Hydrostannierung funktionalisierter Alkine mit gemischten Zinnhalogenidhydriden, Klärung von Struktur und Mechanismus mittels NMR-Spektroskopie

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

vorgelegt von
Christina Marie Thiele
aus Linz a. d. Donau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis Juli 2001 im Bereich Organische Chemie der Universität Dortmund unter Leitung von Prof. Dr. T. N. Mitchell angefertigt.

Herrn Prof. Dr. T. N. Mitchell danke ich für die interessante Themenstellung und die stets wohlwollende Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Lehnig danke ich für die Übernahme des Korreferates.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. T. N. Mitchell

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Lehnig

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 2002

Der andere Zweig der Chemie ist die organische Chemie, die Chemie der Substanzen, welche mit lebenden Dingen zusammenhängen. Für eine Weile glaubte man, daß die mit lebenden Dingen zusammenhängenden Substanzen so wunderbar wären, daß sie nicht aus anorganischen Materialien von Hand gemacht werden könnten.

Richard P. Feynman, Vorlesungen über Physik

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

g	Gramm	AAV	Allgemeine ArbeitsVorschrift
ml	Milliliter	LM	LösungsMittel
mmol	Millimol	Äqu(iv).	Äquivalente
mbar	Millibar	Kap.	Kapitel
h	Stunden	Kat.	Katalysator
d	Tage	sat	gesättigt
°C	Grad Celsius	unsat	ungesättigt
RT	RaumTemperatur	arom	aromatisch
n.b.	nicht bestimmt oder	R_f	Retention factor
	nicht beobachtet	CI	Configuration Interaction
Sdp.	Siedepunkt	NBO	Natural Bond Orbitals
Smp.	Schmelzpunkt	HF-SCF	Hartree Fock Self Consistent Field
eV	Elektronenvolt	DFT	Density Function Theory
M	mol / l (molar)	VB	Valence Bond

Abkürzungen für Substituenten und chemische Verbindungen

R	beliebiger organischer Rest	PMHS	Polymethylhydrogensiloxan
X	Halogen	PPh_3	Triphenylphosphin
Me	Methyl	THF	Tetrahydrofuran
Ph	Phenyl	NMP	N-Methyl-2-pyrrolidinon
Pr	Propyl	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
All	Allyl	nHex	n-Hexan
Bu	n-Butyl	9-BBN	9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan
OAc	Acetat	AIBN	Azobisisobutyronitril
COD	Cyclooctadienyl	Et_2O	Diethylether
acac	Acetylacetonat	OTf	Trifluormethylsulfonyl, Triflat
dba	Dibenzalaceton	Rf	$CF_3(CF_2)_5$
Bz	Benzyl	BuLi	n-Butyllithium
TMS	Trimethylsilyl		

Spektroskopische Abkürzungen

NMR	**Nuclear Magnetic Resonance**		
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer		
COSY	COrrelated SpectroscopY		
COLOC	COrrelation via LOng range Coupling		
HETCOR	HETeronuclear CORrelation		
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation		
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence		
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence		
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY		
TOCSY	TOtal Correlation SpectroscopY		
CP-MAS	Cross-Polarisation Magic Angle Spinning		
δ	chemische Verschiebung in ppm		
ppm	parts per million (Teile pro 10^6)		
$^{x}J^{N1\text{-}N2}$	Kopplungskonstante der Kerne N1 und N2 über x Bindungen in Hz		
Hz	Hertz	sext	Sextett
s	Singulett	m	Multiplett
d	Dublett	dt	Dublett von Triplett
t	Triplett	tt	Triplett von Triplett
q	Quartett	dm	Dublett von Multipletts
quint	Quintett	b	breit
IR	**Infrarotspektroskopie**		
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	s	stark
ν	Valenzschwingung	m	mittel
δ	Deformationsschwingung	w	schwach
1.OS	Erste Oberschwingung	vs	sehr stark
MS	**Massenspektrometrie**		
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung		
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation		
GC	**Gaschromatographie**		

Inhaltsverzeichnis:

1 Einleitung

Während Verbindungen der Hauptgruppenmetalle Lithium und Magnesium die ersten metallorganischen Reagenzien waren, die Einzug in die organische Synthese hielten, so sind es jetzt meist die Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, die die Aufmerksamkeit des Synthetikers auf sich ziehen.

Das Ziel einer C-C-Bindungsknüpfung kann auf viele Arten erreicht werden, wobei Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen weite Verbreitung gefunden haben, da sie auch auf komplexe Moleküle anwendbar sind.
Man geht meist von einer metallorganischen Verbindung aus, die dann mit einem Aryl- oder Alkenylhalogenid oder ähnlichem umgesetzt wird. Man unterscheidet je nach der Ausgangsverbindung zum Beispiel die Heck-Reaktion, die Sonogashira-Kupplung (Organo-Kupfer-Intermediate), die Suzuki-Kupplung (Borsäureester) und schließlich die Stille-Kupplung (Organozinn-Komponenten), wobei meist auch noch eine Insertion von Kohlenmonoxid realisiert werden kann.

Die Stille-Kupplung erfreut sich aufgrund der vergleichsweise hohen Stabilität der verwendeten Organozinn-Verbindungen gegenüber Luft, aufgrund der großen Vielfalt an Funktionalitäten, die sowohl durch das Halogenid als auch durch das Zinn-Reagenz eingebracht werden können, und der guten Zugänglichkeit der verwendeten Zinn-Verbindungen großer Beliebtheit.

Die Anwendung von Zinn-Verbindungen in der Synthese beschränkt sich aber nicht auf die Stille-Kupplung. So sind Zinnhydride aufgrund der hohen mit ihnen erzielten Selektivitäten auch beliebte Reduktionsmittel und werden zum Beispiel in Dehalogenierungen, Cyclisierungen, Ringerweiterungen und Reduktionen von Carbonylverbindungen gerne verwendet.

Ihrer großen Anwendungsbreite steht die teilweise problematische Abtrennung und das daraus resultierende Toxizitätsproblem gegenüber. Eine Weiterentwicklung der Trennstrategien und Synthesemethoden ist deshalb sehr wünschenswert. Die Dialkylzinnhalogenidhydride R_2SnHX sollten sich aufgrund ihres Halogensubstituenten als sehr vielseitig erweisen und könnten aufgrund ihrer höheren Lewis-Acidität neue Wege eröffnen.

2 Problemstellung

Das Problem des stereoselektiven Aufbaus ungesättigter Fragmente kann sehr elegant durch die Stille-Kupplung von Vinylstannanen mit organischen Elektrophilen gelöst werden.

Der direkteste Weg zur Darstellung dieser Vinylstannane ist die Hydrostannierung von Alkinen. Diese wird meist radikalisch oder Übergangsmetall-katalysiert durchgeführt, wobei meistens entweder hohe Regio- und schlechte Stereoselektivitäten (radikalische Reaktionsführung) oder hohe Stereo- und bescheidene Regioselektivitäten (Übergangsmetall-Katalyse) ein Problem bereiten. Das Produkt der *syn*-Addition ist leichter zugänglich als das der *anti*-Addition.

Ein nützlicher Zugang zu *anti*-Hydrostannierungsprodukten wurde von *Yamamoto* geschaffen [1]. Bei der $HfCl_4$- oder $ZrCl_4$-katalysierten Hydrostannierung entsteht bei rein terminalem Angriff ausschließlich das *anti*-Isomer. Diese Reaktionsführung ist aber auf Substrate ohne freie Elektronenpaare limitiert, da es sonst zu einer Blockierung der Lewis-Säure kommt. Eine Anwendung auf Propargylalkohole kommt also nicht in Frage.

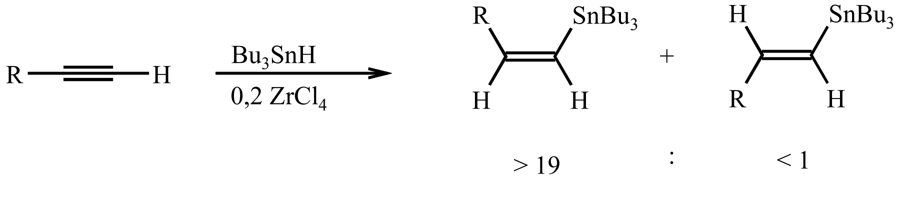


Abbildung 1: Lewissäure-katalysierte Hydrostannierung von Alkinen [1].

Eine hochselektive Methode zur Darstellung der Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ole (*anti*-Hydrostannierungsprodukte von Propargylalkoholen in terminaler Position) ist die Hydroaluminierung mit nachfolgender Transmetallierung vom Aluminium zum Zinn [2].

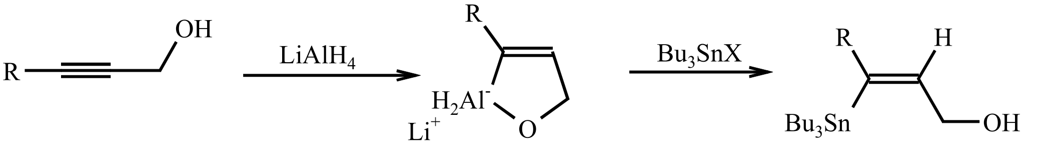


Abbildung 2: Hydroaluminierung mit anschließender Transmetallierung zum Zinn.

Einen einfachen und direkteren Weg fanden *Mitchell und Moschref* [3]. Sie setzten die bisher für Hydrostannierungen wenig verwendeten Dialkylzinnhydridhalogenide in der Addition an Propargylether ein und erzielten damit ausgezeichnete Regio- und Stereoselektivitäten.

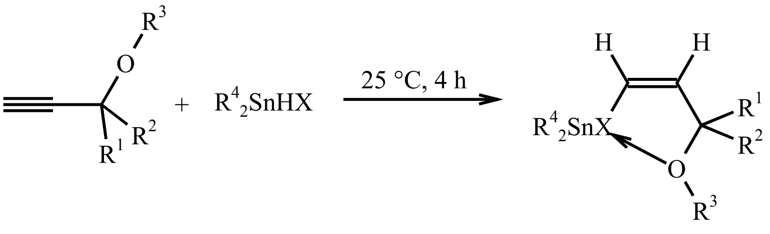


Abbildung 3: Hydrostannierung von Propargylalkoholen durch R_2SnHX

Es soll in dieser Arbeit eine Anwendung dieser Hydrostannierungsreagenzien auf Propargylalkohole untersucht werden. Es soll eine Variation des sterischen und elektronischen Anspruches in der propargylischen Position durchgeführt werden. Der Substituent am von der Alkoholfunktion weiter entfernten Ende der Dreifachbindung (hier als distal bezeichnet) wird ebenso variiert.

Die Strukturen der entstanden Hydrostannierungsprodukte sollen mit NMR-spektroskopischen Mitteln ausführlich untersucht werden, da bei den von *Moschref* [4] untersuchten Verbindungen eine intramolekulare Koordination des Ethersauerstoffes mit dem Zinn beobachtet wurde. Dies soll für die Alkohole verifiziert werden.

Die Reaktionen von Dialkylzinnhalogenidhydriden verlaufen spontan. Sie werden aber auch durch die Zugabe des Radikalstarters AIBN bei Raumtemperatur beschleunigt. Hier besteht großer Klärungsbedarf, da angenommen wird, daß AIBN erst ab 60 °C merklich in Radikale zerfällt. Der Mechanismus der Reaktion soll untersucht werden.

Eine Ausweitung der Hydrostannierung mit Zinnhalogenidhydriden auf andere Substrate soll im Anschluß daran erfolgen:

- Es sollen andere Ethersubstituenten (als die von *Moschref* verwendeten) und eine Erhöhung des Substitutionsgrads in der propargylischen Position bei der Hydrostannierung von Propargylethern untersucht werden.
- Des weiteren soll der Reaktionsverlauf bei Verlängerung der Alkylkette zwischen Dreifachbindung und der für die Koordination nötigen Ankergruppe OH untersucht

werden. Es werden Umsetzungen mit Homopropargylalkoholen (Verlängerungen um ein C-Atom) und mit 4-Pentin-1-olen (Verlängerung um zwei C-Atome) durchgeführt, wobei bei den Homopropargylalkoholen auch unterschiedliche Substitutionsmuster untersucht werden sollen.

- Der Einfluß des Ankeratoms auf den Reaktionsverlauf soll durch Austausch des Sauerstoffs gegen Stickstoff oder Schwefel untersucht werden.

Die Verwendung der Hydrostannierungsprodukte in der Stille-Kupplung soll untersucht werden:

- Die Durchführung der Stille-Kupplung unter den üblichen Bedingungen soll versucht werden. Wenn dies nicht möglich ist, soll durch Zugabe eines Fluorids versucht werden, das Zinn-Zentrum für die Stille-Kupplung zu aktivieren. Die Bedingungen hierfür sollen ermittelt werden.
- Es soll eine Umwandlung der Dibutylhalogenostannyl-alkene in Tributylstannyl-alkene durchgeführt werden, damit die Standard-Reaktionsbedingungen für Stille-Kupplungen Anwendung finden können.

Abschließend sollen noch Methoden zur Vermeidung von Zinn-Kontaminationen entwickelt werden:

- Es soll untersucht werden, ob ein substöchiometrischer Einsatz von Zinn-Verbindungen in Tandem-Hydrostannierungs-Stille-Kupplungs-Reaktionen prinzipiell möglich ist. Dabei soll das Zinnhydrid aus entsprechenden Vorläufern mit einem geeigneten Hydriddonor generiert werden.
- Eine Abtrennung von Zinn-organischen Verbindungen stellt sich auch sehr vereinfacht dar, wenn man ein fluoriges Zweiphasen-System verwendet. Die in der Seitenkette perfluorierten Zinn-Nebenprodukte verbleiben in der fluorigen Phase, die organischen Produkte befinden sich in der organischen Phase. Es soll versucht werden, diese Technik für Dialkylzinnhydridhalogenide zu adaptieren.

3 Hydrostannierung von Propargylalkoholen

3.1 Einleitung

Generell gibt es zur Hydrostannierung von C-C-Mehrfachbindungen mehrere Möglichkeiten. Man unterscheidet nach der Art der Reaktionsführung:

- Radikalische Hydrostannierung
- Polare Hydrostannierung
- Metall-katalysierte Hydrostannierung
- Stannylmetallierung-Protonierung

Je nach Methode entstehen bei der Hydrostannierung von Alkinen unterschiedlich große Anteile der möglichen Regio- und Stereoisomere. So unterscheidet man neben den Regioisomeren auch die Produkte der *syn*- oder *anti*-Addition des Zinnhydrids.

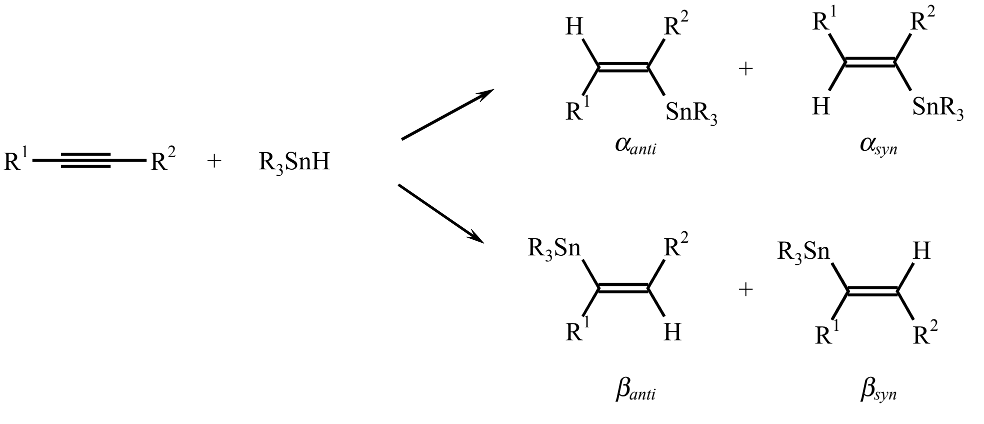


Abbildung 4: Ausbildung der Isomere

Da in dieser Arbeit R^2 meist CH_2X (mit X= OH, OR, NR_2) ist, wird das Kohlenstoffatom neben der Gruppe CH_2X als α-Kohlenstoffatom bezeichnet. So ergeben sich die Produkte α_{anti}, α_{syn}, β_{anti} und β_{syn} aus dem Ort des Angriffs und der Art der Addition (vgl. Abbildung 4).

3.1.1 Radikalische Hydrostannierung

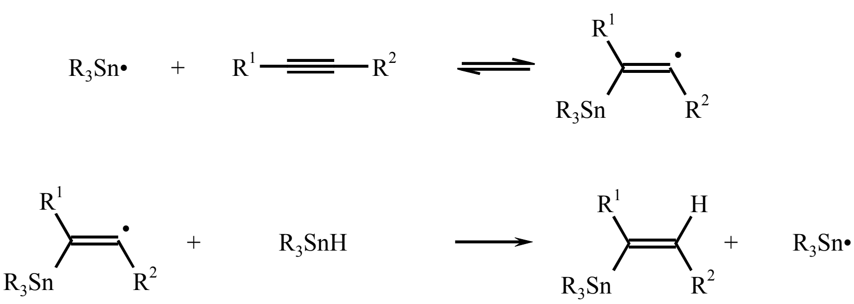
Die Hydrostannierung von Alkinen (und auch von Alkenen und Allenen) unter radikalischen Bedingungen (AIBN, 80-110 °C) ergibt meist nur ein Regioisomer, wobei die Position des Angriffs durch die Stabilität des gebildeten β-Stannylradikals bestimmt wird. Doch ist in

vielen Fällen nur ein Gemisch der Stereoisomere isolierbar, da das kinetisch begünstigte Produkt der Reaktion (*anti*-Additionsprodukt) unter diesen Reaktionsbedingungen, einem Additions-Eliminierungsmechanismus folgend, equilibriert (vgl. Kapitel 3.4).
Hohe *syn*-Selektivitäten können erzielt werden, wenn diese Equilibrierung durch andere Faktoren bedingt zum thermodynamisch stabileren Produkt führt. So können durch entsprechend große Sustituenten am Zinn (z. B. Neophyl) sehr hohe Selektivitäten erreicht werden [5].
Eine Verbesserung auf dem Gebiet der *anti*-Selektivität kann durch den Zusatz von Triethylboran und geringen Mengen Sauerstoff als Radikalinitiator [6] anstelle von AIBN oder durch die Verwendung von Ultraschall [7, 8] erreicht werden. Dabei können wesentlich mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden, was die Equilibrierung zumindest teilweise verhindert.

Mechanistisch handelt es sich bei der radikalischen Hydrostannierung um einen typischen Radikalkettenmechanismus:

Kettenstart: $R_3SnH + I\bullet \longrightarrow R_3Sn\bullet + IH$

Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch (z.B.): $2\ R_3Sn\bullet \longrightarrow R_6Sn_2$

Abbildung 5: Mechanismus der radikalischen Hydrostannierung

Die radikalische Hydrostannierung ist in Anwesenheit anderer ungesättigter Funktionen oder reduzierbarer Funktionen problematisch, da es hier zu Nebenreaktionen kommen kann; so wurde die Möglichkeit der Reduktion von Allylbromid von *van der Kerk* [9] entdeckt, als er versuchte, die Doppelbindung zu hydrostannieren.

3.1.2 Polare Hydrostannierung

Bei der radikalischen Hydrostannierung tritt neben dem Hauptisomer der Reaktion immer auch ein geringer Anteil des anderen Regioisomers als Nebenprodukt auf [10]. Dieser Anteil nimmt unter typisch polaren Bedingungen (elektronenziehende Substituenten am Alkin und polares Lösungsmittel) zu und wird einem, neben der Radikalreaktion ablaufenden, polaren Mechanismus zugeschrieben [11].

Es wird aufgrund des sehr deutlichen Lösungsmittel- und des H/D-Isotopen-Effektes davon ausgegangen, daß eine starke Ladungstrennung im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes vorhanden ist. Es wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:

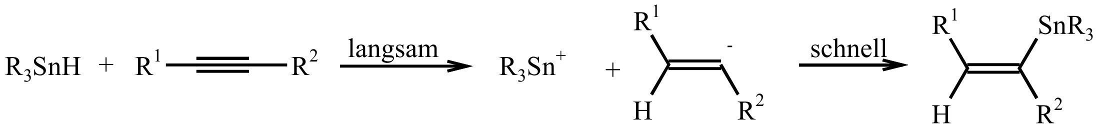


Abbildung 6: Polare Hydrostannierung mit R^2 = elektronenziehender Substituent

Bei der Hydrostannierung von Methylpropiolat gelingt eine vollständige Trennung der beiden Prozesse. Wird die Reaktion in Acetonitril im Dunkeln mit Galvinoxyl als Radikalinhibitor durchgeführt, erhält man reines 2-Trimethylstannylmethylacrylat (rein polar). Mit AIBN als Radikalinitiator in Cyclohexan erhält man ein 4:1-Gemisch aus Z- und E-3-Trimethylstannylmethylacrylat [12] (rein radikalisch, vgl.Abbildung 7).

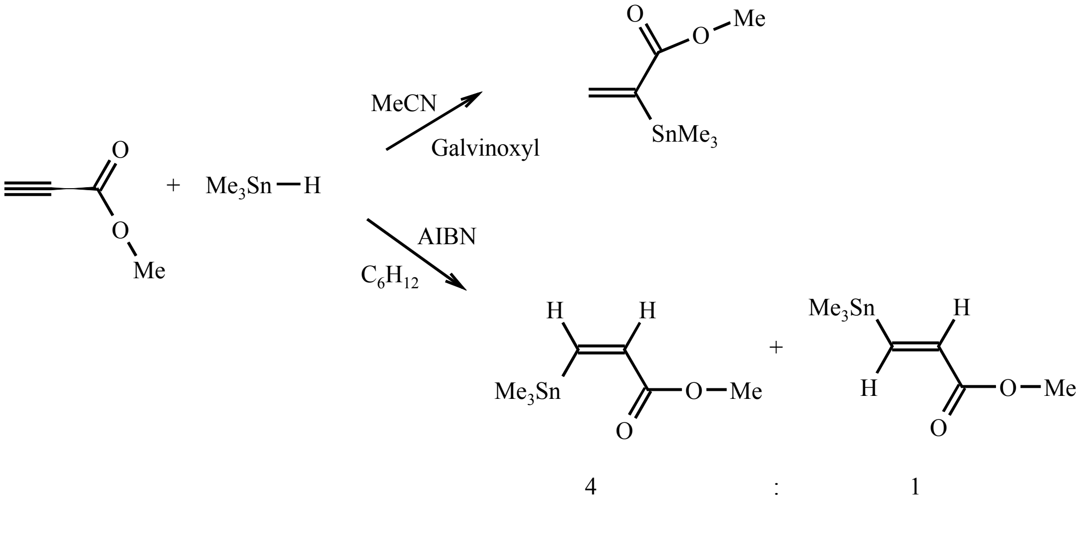


Abbildung 7: Radikalische und polare Hydrostannierung

3.1.3 Metallkatalysierte Hydrostannierungen

Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierungen zeigen aufgrund des Reaktionsmechansimus (s. Abbildung 8) hohe *syn*-Selektivität, doch entsteht meist ein Gemisch der Regioisomere, wobei sehr große Substratabhängigkeiten zu beobachten sind [13].
Das am meisten zur Anwendung gekommene Metall ist Palladium, in Form seiner Komplexe, [z. B. 14, 15], aber es werden auch Rhodium- [16] und Molybdän-Komplexe [17, 18] verwendet. Bei der Verwendung von Rhodium- und Molybdän-Komplexen kann im Vergleich zu Palladium-Komplexen meist höhere α-Selektivität erreicht werden.
Außer durch die hier sehr wichtigen sterischen Faktoren kann bei stark polarisierter π-Bindung (stark elektronenziehende oder -schiebende Substituenten am Alkin) oder über ein passend positioniertes Heteroatom in der Seitenkette zur Chelatisierung des Metalls hohe Regioselektivität erreicht werden.

Nach oxidativer Addition des Zinnhydrids an das Metall-Zentrum des Katalysators, die eine Metall-Hydrido-Trialkylstannyl-Spezies ergibt [für Pd siehe: 19], ist sowohl Hydrometallierung als auch Stannylmetallierung denkbar. Nach reduktiver Eliminierung entsteht das hydrostannierte Alkin und der Katalysator wird zurückgewonnen.

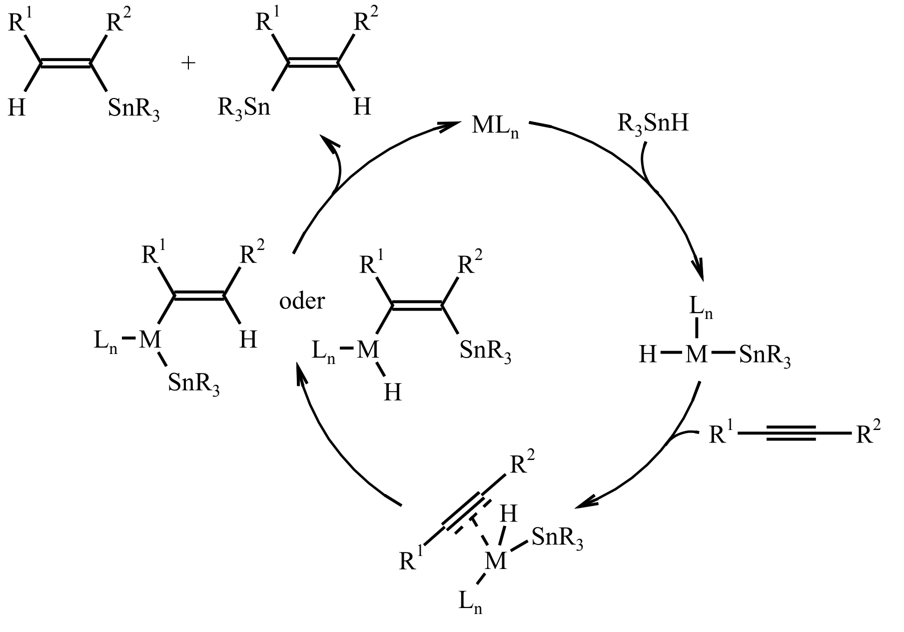


Abbildung 8: Mechanismus der Metall-katalysierten Hydrostannierung

Die Regioselektivität ist sowohl von der Größe der Reste R^1 und R^2 als auch von den Liganden am Metall abhängig, so daß hier durch ein entsprechendes Katalysatordesign eine Umkehr der Regioselektivität erreicht werden kann [vgl. 18].

Eine Umkehr der Stereoselektivität zu reiner *anti*-Addition berichtet *Yamamoto* bei der Lewis-Säure-katalysierten Hydrostannierung [1].

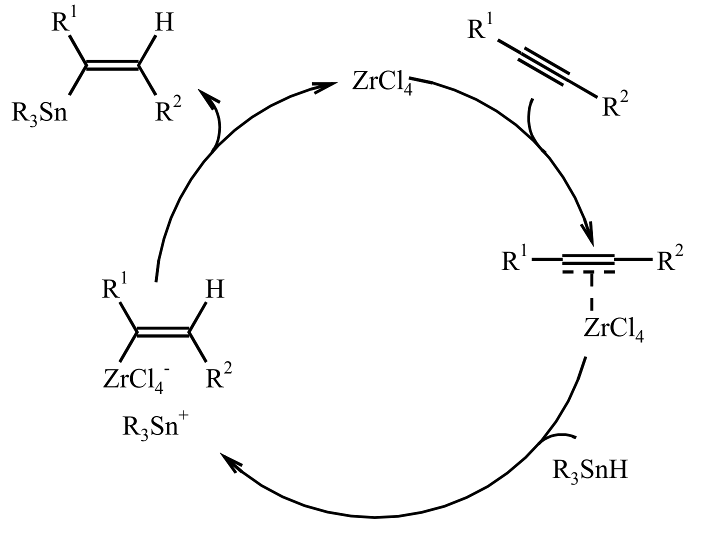


Abbildung 9: Mechanismus der Lewis-Säure katalysierten Hydrostannierung

Es wird von der Bildung eines π-Komplexes der Lewis-Säure ($ZrCl_4$) mit der C-C-Dreifachbindung ausgegangen. Ein Hydrid addiert sich dann von der der Lewis-Säure gegenüberliegenden Seite an die Dreifachbindung, wobei ein at-Komplex gebildet wird. Durch Transmetallierung vom Zirkonium zum Zinn unter Retention erhält man wieder $ZrCl_4$ und das *anti*-hydrostannierte Alkin [20].

Es wurden nur terminale bzw. symmetrisch substituierte Alkine untersucht, wobei hohe Regioselektivitäten erreicht wurden [21]. Die Methode kann auch zur Hydrostannierung von Allenen verwendet werden [22], doch sind in beiden Fällen Substituenten ausgeschlossen, die die Lewis-Säure stärker komplexieren als die C-C-Dreifachbindung (z. B.: Ether, Carbonylfunktionen, etc.).

3.1.4 Stannylmetallierung-Protonierungen

Die Kombination von Stannylcuprierung und Protonierung eröffnet eine weitere Möglichkeit der Hydrostannierung. Zum Beispiel ergibt eine Mischung von Bu_3SnH und $Bu_2Cu(CN)Li_2$ ein Cuprat des Typs "Bu_3Sn-Cu-(Bu)(CN)Li_2“, durch das nach der Stannylcuprierung durch Hydrolyse selektiv das *syn*-Hydrostannierungs-Produkt dargestellt werden kann [23].
Es können aber keine generellen Regeln für die Regioselektivität aufgestellt werden, da auch hier wieder viele Faktoren wie sterischer Anspruch und verwendetes Cuprat miteinbezogen werden müssen. Es kann jedoch gesagt werden, daß bei terminalen Alkinen (R^1 = H) meist eine Bevorzugung für das β_{syn}-Isomer besteht [24].
Auch hier kann in Abhängigkeit vom Substrat meist durch Modifikation der Parameter Cuprat, Protonenquelle, Reaktionstemperatur und Stöchiometrie die Bildung des *anti*-Isomers vollständig unterdrückt werden und eine hohe Regioselektivität erreicht werden [25].

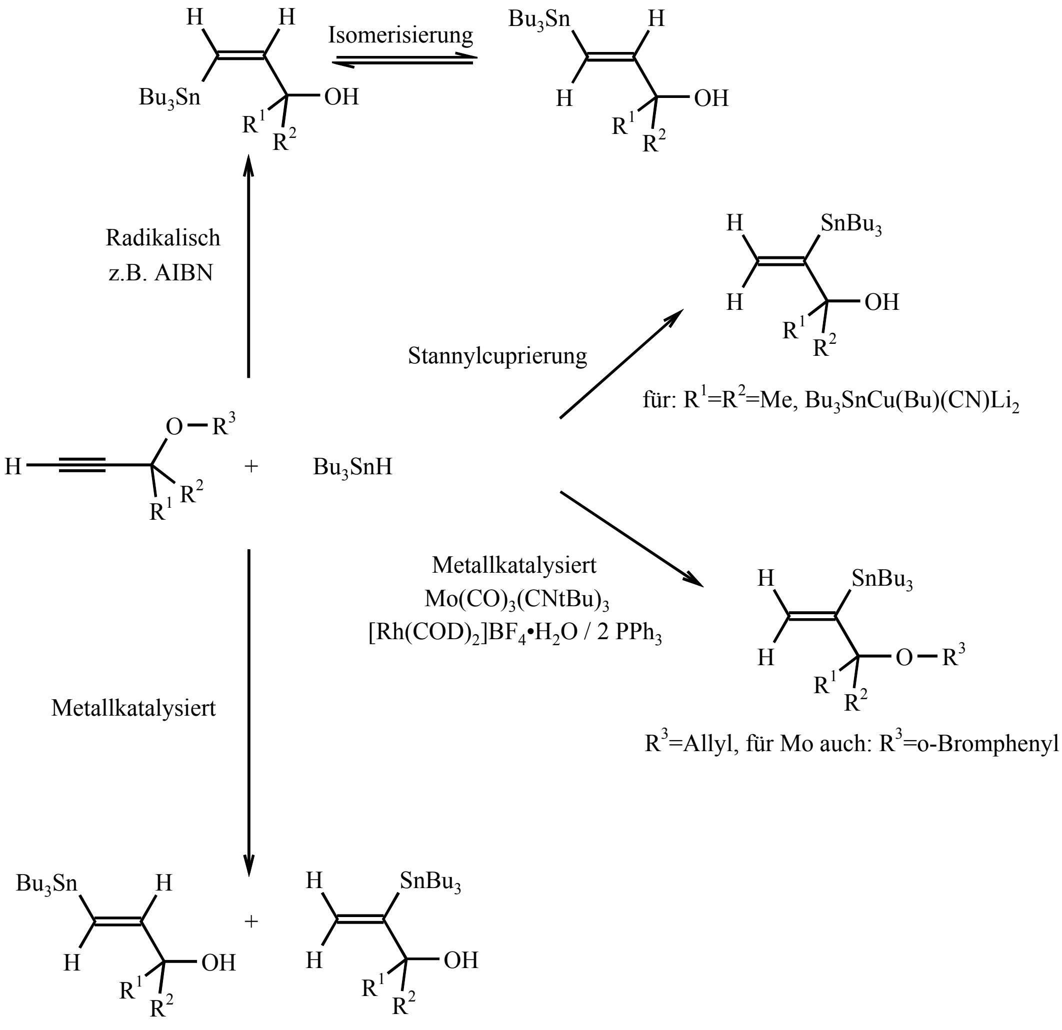
3.1.5 Hydrostannierung von Propargylalkoholen und -Ethern

Generell ist bei der Hydrostannierung von Propargylalkoholen und Ethern die Selektivität nicht besonders hoch. Geringe Veränderungen der sterischen und elektronischen Faktoren verändern die Produktbildung stark, so daß die Produktzusammensetzung meist nicht klar vorraussagbar ist.

3.1.5.1 Terminale Propargylalkohole

Bei der Hydrostannierung terminaler Propargylalkohole kann nur im Falle der radikalischen Hydrostannierung mit rein terminalem Angriff (in β-Position zur Alkoholfunktion) gerechnet werden, wobei sich ein Gemisch der Stereoisomere ergibt.
Bei metallkatalysierten Hydrostannierungen mit Palladium- und sterisch nicht anspruchsvollen Molybdän-Katalysatoren ergibt sich eine leichte Bevorzugung des internen Additionsproduktes (α-ständig zur Alkoholfunktion). Nur bei zunehmendem sterischen Anspruch in der propargylischen Position (R^1, R^2) ist mit hinreichender β_{syn}-Selektivität zu rechnen (vgl. Abbildung 10).
Hervorzuheben ist *Kazmaiers* $Mo(CO)_3(t\text{-}BuNC)_3$ - Katalysator, mit dem unabhängig vom Substitutionsmuster in der propargylischen Position hohe α-Selektivitäten erreicht werden

[18] und das von *Moschref* verwendete Katalysatorsystem $[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ / 2 PPh_3, das bei Allylpropargylethern (R^1=R^2=H) ähnliches vermag [4].



1	:	1,6	für: R^1=R^2=H, $Pd(PPh_3)_4$
3	:	1	für: R^1=C_5H_{11}, R^2=H, $PdCl_2(PPh_3)_2$
2	:	1	für: R^1=R^2=H, Mo(π-allyl)$Br(CO)_2(MeCN)_2$
1,3	:	1	für: R^1=C_5H_{11}, R^2=H, Mo(π-allyl)$Br(CO)_2(MeCN)_2$

Abbildung 10: Reaktionen terminaler Propargylalkohole und -ether

Hohe β_{anti}-Selektivität ist normalerweise über *Yamamoto*s Lewis-Säure-Methode zu erreichen [20], doch müssen hier mindestens 1,2 Äquivalente Lewis-Säure zugesetzt werden, da ein Äquivalent durch Komplexierung am Sauerstoff verloren geht. Verwendet man aber den t-$BuMe_2Si$-Ether, wird eine Komplexierung am Sauerstoff verhindert, eine selektive Reaktion wird möglich. Hierzu ist allerdings nur ein Beispiel bekannt, nämlich die Reaktion von 1-Tertiär-butyl-dimethylsilyloxy-4-pentin mit Bu_3SnH (vgl. Abbildung 11).

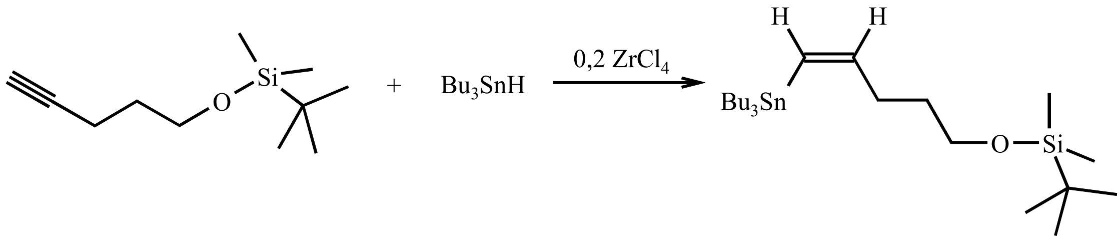


Abbildung 11: Einziges bekanntes Beispiel einer Reaktion eines Alkins mit Sauerstofffunktionalität unter Lewis-Säure Katalyse

3.1.5.2 Nichtterminale Propargylalkohole

Bei der Hydrostannierung interner Propargylalkohole und -ether wird die Regioselektivität vor allem durch den sterischen Anspruch des distalen Substituenten (R^3) dominiert.

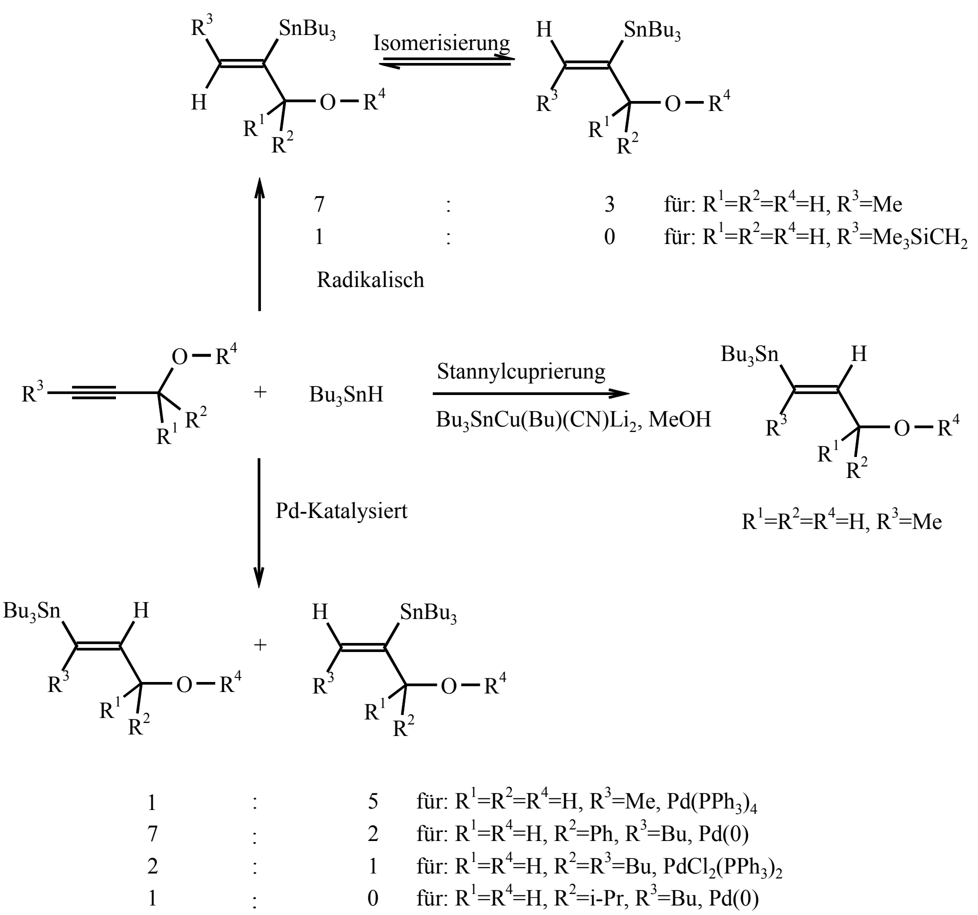


Abbildung 12: Reaktionen interner Propargylalkohole und -ether

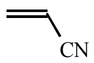
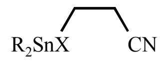
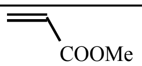
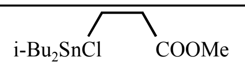
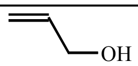
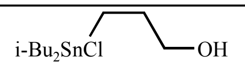
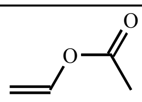
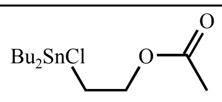
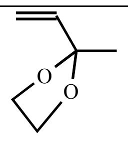
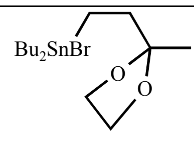
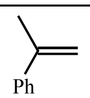
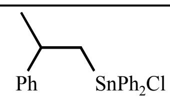
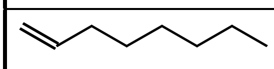
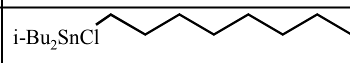
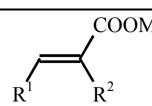
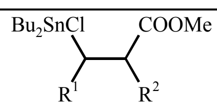
So ist bei der radikalischen Hydrostannierung meist hohe α-Selektivität zu erreichen. Von *Taddei et al.* [26] wurden bei der Hydrostannierung von Me_3SiCH_2-substituierten Propargylalkoholen durch streng kinetische Kontrolle (niedrige Temperatur, kurze Reaktionszeiten, kein Überschuß an Bu_3SnH oder AIBN) sehr gute α_{anti}-Selektivitäten erzielt, wobei der sterische Anspruch der Substituenten in der propargylischen Position aber nicht zu hoch sein durfte.
Auch kann die Selektivität im Fall der Stannylcuprierung sehr hoch sein. So gelang es *Pancrazi et al.* [27] aus 2-Butin-1-ol reines β_{syn}-Produkt herzustellen.
Bei der metallkatalysierten Hydrostannierung wird meist eine geringfügige Bevorzugung für die β-Position beobachtet, reine β_{syn}-Addition kann aber nur bei entsprechend großem sterischen Anspruch der Substituenten in der propargylischen Position erreicht werden [27].

3.1.5.3 Hydrostannierung mit Dialkylzinnhydridhalogeniden

Obwohl die Dialkylzinnhydridhalogenide schon lange bekannt sind, haben sie bisher in der Synthese wenig Anwendung gefunden. Die Forschergruppe um *Shibata* und *Baba* setzt sie erfolgreich für Reduktionen und Cyclisierungen ein [z. B. 28].

Es wurde schon früh über Hydrostannierungen von C-C-Doppelbindungen berichtet. Die Zinnhydridhalogenide konnten sich aber nicht durchsetzen, so daß ihre Bekanntheit die von Tributylzinnhydrid bei weitem nicht erreicht [29].
Besonders leicht scheint eine Addition an Alkene vonstatten zu gehen, wenn die Doppelbindung durch elektronenziehende Substituenten (CN oder COOMe) aktiviert ist. Die Reaktionen werden meist bei 25-60°C mit AIBN oder Et_3B als Initiator, oder unter Bestrahlung durchgeführt, erfolgen manchmal aber auch spontan (z. B. bei Acrylnitril).
Die Regiochemie der Addition an endständige Doppelbindungen ist gut untersucht, es gibt aber nur eine Untersuchung zum stereochemischen Reaktionsverlauf [30]. Auch gibt es Untersuchungen bezüglich der Regiochemie bei mehreren im Molekül vorhandenen Doppelbindungen [31, 32].
In Tabelle 1 sind einige repräsentative Beispiele mit den verschiedenen Dialkyl- und Diphenylzinnhydridhalogeniden aufgeführt. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Ergebnisse mit unterschiedlichen Dialkyl- und Diphenylzinnhydridhalogeniden sich nicht sehr stark unterscheiden.

Tabelle 1: Umsetzung ausgewählter Alkene mit Dialkyl- und Diphenylzinnhydridhalogeniden

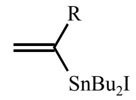
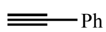
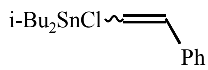
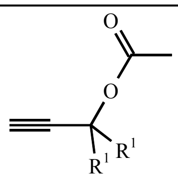
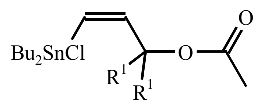
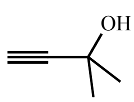
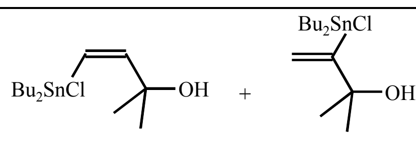
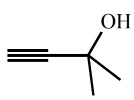
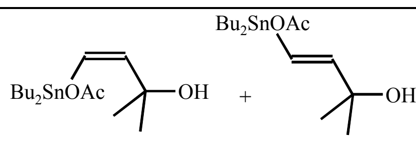
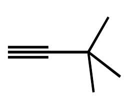
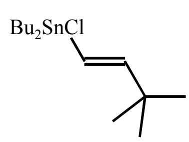
Reaktand	Produkt	Bedingungen	Ausbeute	Lit.
	 R_2SnX= i-Bu_2SnCl, Et_2SnBr, Et_2SnI	R_2SnBr: spontan, exotherm R_2SnCl, I: AIBN, 40 °C	Cl: 89 % Br: 89 % I: 68 %	29
		AIBN, 40 °C	71 %	29
		AIBN, 40 °C	81 %	29
		20 °C, UV, 3 h	quant.	33
		AIBN, versiegelte Ampulle, 30 °C, 36 h	20 %	34
		AIBN, 40 °C	66 %	29
		AIBN, 40 °C	91 %	29
 mit R^1 = Me oder Ph R^2 = Me oder Ph	 mit R^1 = Me oder Ph R^2 = Me oder Ph	1,5 Äquiv. Bu_2SnHCl, 40 °C, AIBN	quant.	35

Die Additionen an C-C-Dreifachbindungen sind sehr wenig untersucht. Die wenigen bisher bekannten Beispiele sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Publikation [36], die sich mit der Hydrostannierung einfacher Alkine beschäftigt, wobei der at-Komplex $Bu_2SnHI \cdot MgBr_2 \cdot OEt_2$ verwendet wird. Es wird Addition in α-Position beobachtet. Mit zunehmendem sterischen Anspruch in der propargylischen Position fallen die Ausbeuten deutlich. Bei R = t-Bu kann kein Produkt isoliert werden.

Die beobachtete Regioselektivität (α) und die polaren Reaktionsbedingungen (Salzzugabe, Ethylacetat als Lösungsmittel) lassen eine Einordnung in die Sektion polare Hydrostannierungen sinnvoll erscheinen.

Tabelle 2: Beispiele der Reaktionen der Zinnhalogenidhydride mit C-C-Dreifachbindungen.

Reaktand	Produkt	Bedingungen	Ausbeute	Lit.
 R= n-Dec, n-Hex, n-Bu, i-Bu.	 R= n-Dec, n-Hex, n-Bu, i-Bu.	RT, 1h, EtOAc $MgBr_2$•OEt_2	61-86 %	36
		spontan, exotherm	76 %	29
	 R^1 = H oder Me	spontan, exotherm	R^1=H: 83 % R^1=Me: 76 % rein cis	37
	 2 : 1	Toluol, AIBN, 25 °C, 2h	n. a.[1]	38
	 2 : 1	n. a.[1]	n. a.[1]	38
		Toluol, 25 °C, 2h	n.a.[1], zusätzlich 10 % Reduktion	38

Zusätzlich zu diesen teils widersprüchlichen Ergebnissen findet sich auch ein Beispiel der Addition an eine P-C-Dreifachbindung [39] in der Literatur:

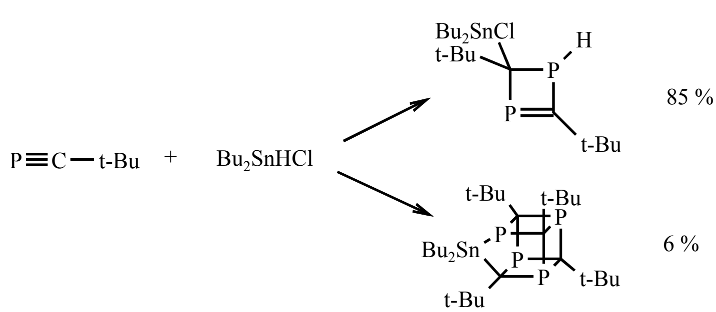


Abbildung 13: Reaktion einer P-C-Dreifachbindung mit Bu_2SnHCl

[1] n. a. = nicht angegeben.

Diese Reaktion findet bei Raumtemperatur ohne Katalysator innerhalb von 2 Wochen statt. Nach der Hydrostannierung der P-C-Dreifachbindung unter intermediärer Ausbildung eines Phosphaalkens kommt es mit einem zweiten Molekül Phosphaalkin zur [2+2]-Cycloaddition. Das Cuban entsteht durch Cyclooligomerisierung des Phosphaalkins im Einflußbereich des Zinns.

3.2 Hydrostannierung terminaler Propargylalkohole

Die wenigen bisher bekannten Beispiele der Hydrostannierung terminaler Propargylalkohole und -ether mit Zinnhalogenidhydriden (vgl. Kapitel 3.1.5.3) sind sehr widersprüchlich. Von reiner $ß_{anti}$-Addition von Bu_2SnHCl an 2-Acetoxy-2-methyl-3-butin ist bei *Massol et al.* [37] die Rede. Entfernt man die Acetoxy-Schutzgruppe und setzt den Alkohol 2-Methyl-3-butin-2-ol um, erhält man laut *Davies et al.* [38] ein 2:1 Gemisch der Regioisomere.
In den Untersuchungen von *Mitchell* und *Moschref* [3] stellte sich heraus, daß bei der Reaktion von Zinnhalogenidhydriden mit verschiedenen Propargylethern nur ein Isomer gebildet wird, nämlich das der *anti*-Addition in *ß*-Position. So ist nun die Frage interessant, inwiefern diese Selektivität auch für Propargylalkohole gilt und wieweit der Substitutionsgrad in der propargylischen Position eine Rolle spielt.

3.2.1 Orientierende Versuche mit 2-Propin-1-ol und Bu_2SnHCl

Für erste orientierende Versuche wurden am einfachsten Propargylalkohol 2-Propin-1-ol verschiedene Reaktionsbedingungen getestet. Die von *Moschref* [3] erfolgreich für die Hydrostannierung mit Dialkylzinnhalogenidhydriden von Propargylethern verwendeten Reaktionsbedingungen (RT, C_6H_6) wurden nur geringfügig abgeändert. Die Reagenzien werden äquimolar eingesetzt, um die Reinigung zu vereinfachen. Um die Toxizität zu vermindern, wurde Toluol oder Cyclohexan statt Benzol als Lösungsmittel verwendet. Ebenfalls wurde der Einfluß verschiedener Reaktionstemperaturen (RT, 0 °C, -78 °C) untersucht. Da dies bei Umsetzungen mit Bu_2SnHCl nicht zum Erfolg führte (Versuch 1 - Versuch 3), wurden typische Radikalreaktionsbedingungen angewendet, wobei jedoch auf das Erhitzen verzichtet wurde, da mit einer Zersetzung des Zinnhydrids bzw. einem Zerfall in die Ausgangsstoffe Dibutylzinnhydrid und Dibutylzinnchlorid gerechnet werden muß [40]. *Neumann* [41] zufolge zersetzen sich Zinnhalogenidhydride schon bei 50-60 °C unter Entweichen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen sowie Zinn-Abscheidung.
Davies et al. [42] berichtet, daß die Homolyse der Sn-H Bindung, und somit auch die Bildung des einzigen hier relevanten Nebenprodukts Tetrabutyldihalogenodistannan auch im Dunkeln, unter Luftausschluß stattfindet (Näheres hierzu in Kapitel 3.4).
Von *Schiesser et al.* [43] wurde über die Verwendung von 9-BBN als Tieftemperatur-Radikalinitiator berichtet. Auch diese Bedingungen wurden einer Prüfung unterzogen.

Schließlich wurden einige Versuche unternommen, einen polaren bzw. Übergangsmetall-katalysierten Reaktionsweg einzuschlagen. Hierzu wurde einerseits die Lewis-Säure Bortrifluorid-Etherat verwendet, zum anderen der von *Takeuchi* [44] entwickelte Rhodium-Katalysator $[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ / 2 PPh_3.

Diese Vorgehensweise wurde sowohl für Bu_2SnHCl als auch für Bu_2SnHBr verfolgt.

Bei allen Umsetzungen, bei denen der Umsatzgrad nicht 100 Prozent erreicht, wird im ^{119}Sn NMR-Spektrum Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid oder seine Zerfallsprodukte Dibutylzinn-halogenid und Dibutylzinnoxid beobachtet. Das eigentliche Nebenprodukt Tetrabutyldihalo-genodistannan wird nur sehr selten beobachtet, da die NMR-Spektren in nicht entgastem $CDCl_3$ und nicht unter Argon-Atmosphäre gemessen werden. Tetrabutyldihalogenodistannan reagiert rasch mit Sauerstoff zu Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid (vgl. Abbildung 14).

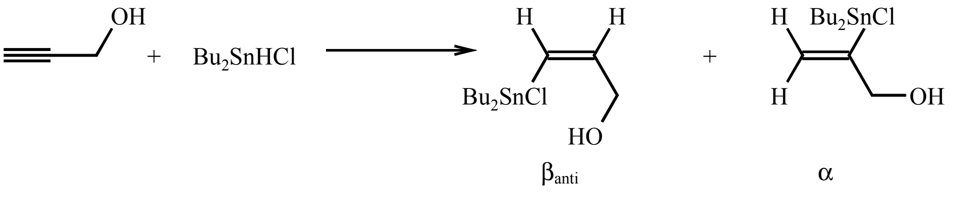
$$Bu_2XSn{-}SnXBu_2 \xrightarrow{O_2} Bu_2XSn{-}O{-}SnXBu_2 \rightleftharpoons Bu_2SnX_2 + Bu_2SnO_2$$

Abbildung 14: Entstehung von $Bu_4Sn_2X_2O$ aus $Bu_4Sn_2X_2$

Die Zersetzung des entstandenen Bis(dibutylhalogenostannyl)oxids in die Dihalogenide und in das Oxid werden sehr selten beobachtet, liegt das Gleichgewicht doch soweit bekannt immer weit auf der linken Seite [45].

Die Ausbeute bestimmt sich durch Auswaage der gereinigten Produkte oder ist als Rohausbeute (ohne Reinigung) angegeben. In diesem Fall erfolgt die Ausbeuteberechnung durch die Multiplikation der Auswaage mit dem Umsatzgrad. Grundsätzlich wird der Umsatz durch Integration der Signale im ^{119}Sn NMR-Spektrum ermittelt. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen, wurden quantitative ^{119}Sn NMR-Spektren aufgenommen, wobei sich herausstellte, daß die Verhältnisse der Isomere zueinander meist innerhalb der Meßgenauigkeit von drei Prozent liegt. Lediglich die Menge an Bis(dibutylhalogenostannyl)-oxid ist in Wirklichkeit (laut quantitativem ^{119}Sn NMR-Spektrum) wesentlich geringer, als dies nach der Integration normaler ^{119}Sn NMR-Spektren scheint. Die hier und im weiteren angegebenen Umsätze und Ausbeuten können somit geringer ausfallen, als sie tatsächlich waren (vgl hierzu Kapitel 10.2).

Tabelle 3: Umsetzungen von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl zu Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) und zu 2-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (α)



Versuch	Bedingungen	Zusatz	Ausbeute an β_{anti}-Produkt	Ausbeute an α-Produkt
Versuch 1	RT, 20 h	-	< 30 %	n. b.
Versuch 2	0 °C, 6h	-	77 %	< 3 %
Versuch 3	- 78 °C, 6h	-	33 %	n. b.
Versuch 4	RT, 20 h	AIBN	68 %	4 %
Versuch 5	RT, 50 mmol, 20 h	AIBN	90 %	6 %
Versuch 6	-78 °C, 6 h	9-BBN	80 %[2]	n. b.
Versuch 7	-78 °C, 6 h, 50 mmol	9-BBN	n. b.	n. b.
Versuch 8	- 78 °C , 6h	$BF_3 \cdot Et_2O$	n. b.	n. b.
Versuch 9	RT, 20 h	$[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ / 2 PPh_3	60 %	n. b.
Versuch 10	-78 °C, 6 h	$[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ / 2 PPh_3	42 %	10 %

Versuch 1 - Versuch 3: Die Durchführung der Reaktion unter den von *Moschref* für die Propargylether erfolgreich verwendeten Reaktionsbedingungen führt nicht zum Erfolg (Versuch 1). Es wird hauptsächlich (ca. 70 %) $Bu_4Sn_2Cl_2O$ isoliert. Da angenommen wird, daß Dibutylchlorostannyl-Radikale schneller mit einem anderen Molekül Dibutylzinnhydridchlorid reagieren als mit Propargylalkohol, werden für die nachfolgenden Reaktionen (Versuch 2 - Versuch 3) tiefere Temperaturen verwendet werden. Führt man die Reaktion erst 6 h bei 0 °C durch und rührt über Nacht bei Raumtemperatur, erreicht man schon zufriedenstellende Umsätze (Versuch 2, 77 % *β*). Die Menge an zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$ zersetztem

[2] Ausbeute nach Destillation

Zinnhydrid sinkt auf ca. 20 Prozent. Führt man eine Destillation durch, kommt es teilweise zur Zersetzung, der Anteil an $Bu_4Sn_2Cl_2O$ steigt.

Versuch 4 - Versuch 5: Die Verwendung von AIBN als Radikalinitiator führt zu zufriedenstellenden Umsätzen und Selektivitäten. Bei Umsätzen im größeren Maßstab (50 mmol) können sehr guten Ausbeuten von bis zu 90 % des β_{anti}-Isomers erreicht werden.

Versuch 6 - Versuch 7: Die Verwendung von 9-BBN als Tieftemperatur-Radikalinitiator führt zu quantitativem Umsatz mit sehr guter Selektivität. Die Kugelrohrdestillation einer kleinen Menge (Versuch 6, 5 mmol) Reaktionsprodukt mit wenig Nebenprodukt ergibt eine Ausbeute von 80 %. Destilliert man jedoch Versuch 7 (50 mmol) so erhält man nach der Destillation hauptsächlich $Bu_4Sn_2Cl_2O$ und Dibutylmaleinat. Eine Einschleppung so großer Mengen Dibutylmaleinat (> 5g) ist ausgeschlossen, aber eine Erklärung für die Entstehung desselbigen kann nicht gefunden werden. Dibutylmaleinat tritt im weiteren Verlauf des öfteren als Zersetzungsprodukt bei Reinigungsoperationen (z. B. bei der Säulenchromatographie auf basischem Aluminiumoxid) auf.

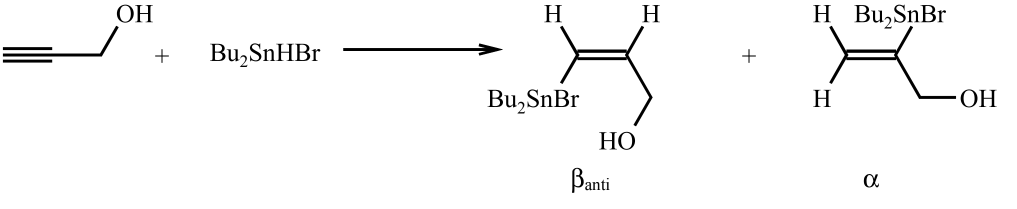
Versuch 8: Die Zugabe der typischen Lewis-Säure Bortrifluorid-Etherat führt bereits bei sehr geringen Mengen (wenige Tropfen) zur vollständigen Zersetzung des Zinnhalogenidhydrids. Die Lösung verfärbt sich grau von metallischem Zinn, im ^{119}Sn NMR-Spektrum ist kein Signal zu erkennen. Die Zugabe von mehr als einem Äquivalent an $BF_3{\bullet}Et_2O$, das mindestens gebraucht würde um den Alkohol-Sauerstoff zu komplexieren und dann einen polaren Mechanismus zu favorisieren, erscheint nicht sinnvoll.

Versuch 9 -Versuch 10: In diesen beiden Umsetzungen wird der Versuch unternommen, mit einem Rhodium-Katalysator den Übergangsmetall-katalysierten Reaktionsweg einzuschlagen. Bei der Umsetzung bei Raumtemperatur zersetzen sich 40 Prozent des Zinnhydridhalogenids zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$, die restlichen 60 Prozent reagieren zu dem auch im radikalischen Reaktionsverlauf isolierten Isomer (β_{anti}). Bei der Reaktion bei -78 °C verändert sich das Isomerenverhältnis geringfügig hin zum α-Additionsprodukt, doch sinkt der Umsatzgrad auf 52 Prozent. Die Selektivität ist zwar wesentlich besser als dies normalerweise bei metallkatalysierten Reaktionen mit Propargylethern der Fall ist, führt aber nicht, wie bei der Hydrostannierung von Allylpropargylethern mit Bu_3SnH, überwiegend zum α-Additionsprodukt. Deshalb wird dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt.

Generell kann bestätigt werden, daß schon bei dem nicht substituierten Propargylalkohol eine hohe Regio- und Stereoselektivität erreicht wird. Es wird hauptsächlich (> 90 Prozent) das Produkt der β_{anti}-Addition isoliert, zusammen mit geringen Mengen des α-Isomers.

Durch eine Austausch des Halogensubstituenten am Zinn wird dessen Lewis-Acidität verändert, wodurch sich auch die Reaktivität und Selektivität ändern könnten. Deshalb werden im folgenden auch Untersuchungen mit Bu_2SnHBr durchgeführt.

Tabelle 4: Umsetzungen von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHBr zu Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) und zu 2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (α)



Versuch	Bedingungen	Zusatz	Ausbeute an β_{anti}-Produkt	Ausbeute an α-Produkt
Versuch 11	RT, 20 h	-	85 %	8 %
Versuch 12	RT, 20 h	AIBN	86 %	8 %
Versuch 13	-78 °C, 6 h	9-BBN	85 %[3]	6 %
Versuch 14	- 78 °C , 6 h	$BF_3 \cdot Et_2O$	65 %	10 %
Versuch 15	RT, 20 h	$[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ / 2 PPh_3	55 %	n. b.
Versuch 16	-78 °C, 6 h	$[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ / 2 PPh_3	58 %	4 %

Versuch 11: Bei der Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Dibutylzinnhydridbromid ohne Radikalstarter ist selbst bei Raumtemperatur ein sehr guter Umsatz zu erreichen.
Versuch 12 - Versuch 13: Auch mit Radikalstarter sind die Umsätze ausgezeichnet, die Regioselektivität ist aber etwas geringer als bei Umsetzungen mit Bu_2SnHCl. Z-3-

[3] Ausbeute nach Chromatographie bei – 78 °C

Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol läßt sich durch Chromatographie bei -78 °C quantitativ rein erhalten.

Versuch 14 - Versuch 16: Der Zusatz von Bortrifluorid-Etherat führt nicht - wie bei der Umsetzung mit Bu_2SnHCl - sofort zur Zersetzung des Zinnhydridbromids, das Verhältnis der Regioisomere ist aber nicht besser als bei den vorhergehenden Versuchen. Auch sind im ^{119}Sn NMR-Spektrum fünf weitere Signale zu sehen, die nicht zugeordnet werden können. Bei der Rhodium-katalysierten Versuchen sind die Umsätze ähnlich niedrig wie im Fall von Bu_2SnHCl, auch das Verhältnis der Isomere entspricht nicht dem erwarteten. Bei der Reaktion bei -78 °C sind im ^{119}Sn NMR-Spektrum noch weitere sieben Signale zu sehen, die nicht zugeordnet werden können.

Generell kann gesagt werden, daß wie erwartet in überwiegendem Maße das Isomer der β_{anti}-Addition isoliert wird. Das Produkt der β_{syn}-Addition wird überhaupt nicht beobachtet, das Produkt der Addition in α-Position meist zu weniger als zehn Prozent der Gesamtproduktmenge.

Die Strukturen und NMR Daten der Produkte werden zusammen mit den anderen Hydrostannierungsprodukten terminaler Propargylalkohole besprochen (vgl. Kapitel 3.2.2.2)

Vergleichend kann gesagt werden, daß Reaktionen mit Bu_2SnHCl meist höhere Regioselektivitäten aufweisen. Das Verhältnis kann bei Bu_2SnHCl im Bereich von $\beta_{anti} : \alpha = 20 : 1$ liegen, bei Umsetzungem mit Bu_2SnHBr erreicht man Verhältnisse von ca. 10 : 1. Die Reaktionen mit Bu_2SnHBr laufen aber meist mit weniger zinnorganischen Nebenprodukten (v. a. $Bu_4Sn_2X_2O$) ab, auch ist die Isolierung der Produkte einfacher als bei den Chloriden.

Da die Umsetzungen mit den Radikalstartern AIBN und 9-BBN (im Falle des Bu_2SnHBr auch ohne Zusatz) besonders vielversprechend sind, wird sich die Reaktionsführung im folgenden meist hierauf beschränken.

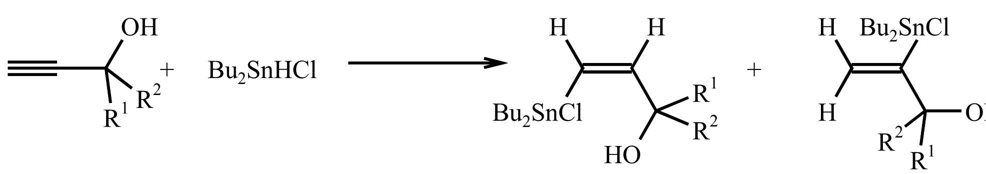
3.2.2 Umsetzung substituierter terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl

Um wirklich breite Anwendbarkeit zu erreichen muß eine Reaktion eine Vielzahl von Funktionalitäten tolerieren und unabhängig vom Substitutionsmuster reproduzierbare Ergebnisse liefern. Hier soll nun der Einfluß von Substituenten in der propargylischen Position bei der Addition von Bu_2SnHCl untersucht werden.

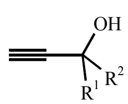
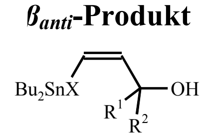
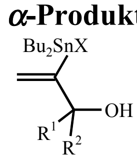
Dazu wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Propargylalkohole synthetisiert (vgl. Kapitel 11) und jeweils den in den orientierenden Versuchen als optimal gefundenen Reaktionsbedingungen unterworfen.

Hierbei wird noch die Auswirkung einer Erhöhung der Menge an Alkohol auf die Ausbeute (bezogen auf Zinnhydrid) bzw. die Regioselektivität untersucht. Auch werden Versuche mit einem Überschuß an Zinnhydrid durchgeführt.

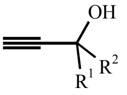
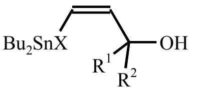
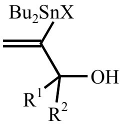
Tabelle 5: Umsetzung terminaler Alkine mit Bu_2SnHCl



β_{anti} α

Versuch	Edukt  R[1]	R[2]	Äquiv. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 17	H	Me	1	9-BBN, -78 °C, 5 h	65 %	9 %
Versuch 18			1,2	AIBN, RT, 20 h	68 % [4]	7 %[4]
Versuch 19			1	0 °C, 6h	47 %[5], 33 %[4]	6 %[5], 4 %[4]
Versuch 20	Me	Me	1,2	9-BBN, -78 °C, 5 h	80 %[4]	<4 %[4]
Versuch 21			1,2	AIBN, RT, 20 h	77 %[4]	8 %[4]
Versuch 22			1	0°C, 6h	39 %[4]	5 %[4]

[4] nach Destillation
[5] vor Reinigung

Versuch	Edukt  R[1]	R[2]	Äquiv. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 23	Cyclohexyl		1,2	AIBN, RT, 60 h	87 %	n. b.
Versuch 24			1,2	9-BBN, -78 °C, 7 h,	>94 %[5], 80 %[4]	< 4 %[5]
Versuch 25			1,2	0 °C, 12 h	85 %	7 %
Versuch 26			1,2	AIBN, RT, 15 h	89 %	8%
Versuch 27	H	Ph	1,2	AIBN, RT, 12 h	79 %	5 %
Versuch 28			1,2	9-BBN, -78 °C, 6 h	64 %[6]	4 %
Versuch 29			1,0	9-BBN, -78 °C, 6 h	83 %[5], 74 %[7]	4 %[5]
Versuch 30			1,0	RT, 20 h	51 %	2 %
Versuch 31	Me	Ph	1,2	9-BBN, -78 °C, 6h	70 %[8]	4 %
Versuch 32			1,2	AIBN, RT, 12 h	85 %	5 %
Versuch 33			1,0	RT, 20 h	57 %	2 %
Versuch 34	Ph	Ph	1,2	9-BBN, -78 °C, 6h	71 %[8]	4 %
Versuch 35			1,2	AIBN, RT, 12 h	66 %	< 4 %
Versuch 36			1,0	RT, 20 h	72 %	< 2 %
Versuch 37			0,6	9-BBN, -78 °C, 6h	> 95 %[9]	n. b.
Versuch 38			0,6	AIBN, RT, 12 h	> 95 %[9]	n. b.

Versuch 17 - Versuch 19: Bei den Umsetzungen von 3-Butin-2-ol mit Bu_2SnHCl fällt auf, daß eine Erhöhung der Alkoholmenge nicht zu einer Ausbeutenerhöhung führt. Über eine Abhängigkeit der Regioselektivität mit der Menge an Alkohol kann hier keine Aussage gemacht werden. Durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position sollte sich das Verhältnis der Isomere zum β_{anti}-Produkt hin verändern, dies kann hier aber nicht beobachtet werden (vgl. orientierende Versuche, Kapitel 3.2.1).

[6] vor Reinigung, ca. 50 % Zersetzung zu Dibutylmaleinat während der säulenchromtatographischen Reinigung
[7] keine merkliche Zersetzung während der säulenchromatographischen Reinigung bei –78 °C
[8] roh, 15 –20 % Zersetzung während der säulenchromatographischen Reinigung
[9] Isolierung aufgrund großer Mengen an zinnorganischen Nebenprodukten und metallischem Zinn unmöglich

Versuch 20 - Versuch 22: Die Umsetzungen von 2-Methyl-3-butin-2-ol mit Bu_2SnHCl in Gegenwart eines Radikalstarters verlaufen mit ausgezeichneten Ausbeuten. Setzt man es in Gegenwart von 9-BBN um, erhält man ein Verhältnis von größer als 20 : 1 zugunsten des β_{anti}-Isomers, das sich bei der Destillation nicht zersetzt und in 80 Prozent Ausbeute gewinnen läßt. Der überschüssige Alkohol wurde schon mit dem Lösungsmittel entfernt. Eine Entfernung des anderen Regiosomers durch Destillation ist aber nicht möglich. Geringfügig schlechtere Regioselektivitäten erreicht man bei Zugabe von AIBN. Ohne Zusatz eines Radikalinitiators reagiert ein großer Teil des Zinnhydrids zu Bis(dibutylchlorostannyl)oxid, welches auch durch Destillation nicht entfernt werden kann. Es wird eher eine Zunahme von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid während der Destillation beobachtet.

Versuch 23 - Versuch 26: Bei den Umsetzungen mit 1-Ethinylcyclohexanol erreicht man sehr gute Umsätze, bei Zusatz von 9-BBN sogar vollständigen Umsatz. Es lassen sich bei Zusatz von 9-BBN oder AIBN sehr gute Regioselektivitäten erzielen. Durch Kugelrohrdestillation kann das β_{anti}-Isomer rein erhalten werden; die Abtrennung überschüssigen Alkins ist ebenso möglich wie die Entfernung der Spuren des α-Isomers. Bei Umsetzungen im größeren Maßstab (50 mmol, Versuch 26) erhält man auch vollständigen Umsatz, wobei jedoch die Regioselektivität etwas abnimmt, was aber wahrscheinlich an zu schnellem Zutropfen oder zu geringer Verdünnung liegt.

Der deutliche Effekt auf die Regioselektivität, der durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position erwartet wurde, bleibt aus.

Versuch 27 - Versuch 30: Setzt man 1-Phenyl-2-propin-1-ol mit Bu_2SnHCl um, so erreicht man geringfügig schlechtere Umsätze als bei 1-Ethinylcyclohexanol, die Regioselektivität hingegen verbessert sich unabhängig von der Reaktionsführung beträchtlich. Die geringeren Ausbeuten deuten auf eine geringere Reaktivität des Alkins gegenüber dem Zinnhydrid hin, es entsteht mehr Bis(dibutylchlorostannyl)oxid aus der Nebenreaktion. Im Gegenzug steigt aber die Regioselektivität.

Hier tritt erstmals ein Problem der Reinigung durch den Überschuß an Alkohol auf, der sich destillativ nicht entfernen läßt. Eine säulenchromatographische Reinigung bei Raumtemperatur bringt ca. 50 % Zersetzung zu Dibutylmaleinat mit sich.

Setzt man die Edukte äquimolar um, so verringert sich weder die Ausbeute (sie steigt in diesem Beispiel sogar), noch ist eine Verschlechterung der Regioselektivität zu beobachten. Führt man die Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur durch, kann das β_{anti}-Isomer vollständig vom α-Isomer abgetrennt werden. Es findet keine Zersetzung auf der Säule statt.

Versuch 31 - Versuch 33: Die Umsetzungen von 2-Phenyl-3-butin-2-ol mit Bu_2SnHCl ergeben ähnliche Umsätze bei Zusatz eines Radikalinitiators (ca. 90 %). Auch hier zersetzen sich ca. zehn Prozent des eingesetzten Zinnhydrids. Die Gründe sind in einer im Vergleich zu aliphatisch substituierten Propargylalkoholen geringeren Reaktivität der C-C-Dreifachbindung zu suchen; dies wird auch durch den geringen Umsatz (60 %) im Falle der „unkatalysierten" Reaktion bestätigt. Die besten Ergebnisse erzielt man mit AIBN bei Raumtemperatur.
Eine Reinigung ist durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur möglich; das β_{anti}-Isomer wird rein erhalten, es kommt jedoch zur Zersetzung von ca. 20 Prozent des Produktes auf der Säule.
Versuch 34 -Versuch 36: Die Umsetzungen mit 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol weisen nur noch einen Umsatzgrad von ca. 70 Prozent auf, wobei bemerkenswert ist, daß kein Einfluß der Reaktionsführung auszumachen ist. Auch hier gelingt eine Reinigung via Säulenchromatographie bei Raumtemperatur. Das β_{anti}-Isomer kann rein gewonnen werden, jedoch treten auch hier wieder ca. 15 Prozent Zersetzung auf der Säule auf.
Versuch 37-Versuch 38: Erhöht man die Menge an Zinnhydrid auf 1,6 Äquivalente, so kann lediglich ein Regioisomer im ^{119}Sn NMR-Spektrum festgestellt werden. Der Umsatzgrad wird aufgrund des Fehlens der Signale des 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol im ^{1}H NMR-Spektrum auf größer als 95 Prozent geschätzt. Es wird keines der üblichen Nebenprodukte festgestellt, der optische Eindruck der Reaktionsmischung nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Ausfallen grauer Partikel vermischt mit weißem Feststoff) deutet aber auf vollständige Zersetzung des überschüssigen Zinnhydrids hin. Eine Reinigung des erhaltenen Produkts scheitert.

3.2.2.1 Zusammenfassung und Diskussion

Die Hydrostannierungen von substituierten terminalen Propargylalkoholen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten und Regioselektivitäten, die Ausbeuten liegen durchwegs bei 90 Prozent.
Es kann keine starke Abhängigkeit der Ausbeuten und Selektivitäten von den Substituenten in der propargylischen Position festgestellt werden. Für den unsubstituierten und den mit zwei Methylgruppen substituierten Propargylalkohol sind sowohl Ausbeute als auch Regioselektivität praktisch gleich groß.
Es handelt sich um reine *anti*-Addition.
Bei Einführung eines oder zweier Phenylringe in der propargylischen Position sinkt die Reaktivität, sodaß nun Unterschiede in der Produktbildung in Abhängigkeit von der

Reaktionsführung auszumachen sind. Die Radikalstarter 9-BBN und AIBN scheinen gleichwertig zu sein, die Abweichungen in den Ausbeuten und Selektivitäten bewegen sich im Bereich statistischer Schwankungen. Deutlich wird der Unterschied bei Fehlen eines Radikalstarters. Hier ist eine deutliche Abnahme der Produktbildung zu beobachten, die Nebenreaktion, die zu Bis(dibutylchlorostannyl)oxid führt, nimmt an Bedeutung zu.

Bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen lassen sich auch bei hohem sterischen oder elektronischen Anspruch Ausbeuten von 75 - 90 Prozent erreichen.

Die Isolierung der Produkte gestaltet sich nicht einfach. Zum einen kann überschüssiger Propargylalkohol nicht immer leicht entfernt werden. Der Einfluß eines Überschußes an Alkohol auf Ausbeute und Selektivität ist aber nicht allzu groß, so daß darauf verzichtet werden kann. Zum anderen entsteht bei den meisten Umsetzungen eine geringe (5 %) bis beträchtliche (40 %) Menge Bis(dibutylchlorostannyl)oxid. Das Erhitzen der Reaktionsmischung zusammen mit diesem, zum Beispiel im Rahmen einer Destillation, führt zu weiterer Zersetzung. Es scheint, als ob Bis(dibutylchlorostannyl)oxid die Zersetzung des Hydrids katalysieren würde. Produkte, die lediglich durch das andere Isomer verunreinigt sind, können meist ohne Zersetzung destilliert werden, eine Auftrennung in die Isomere gelingt aber nur selten. Eine säulenchromatographische Reinigung bei Trockeneistemperatur ermöglich nicht nur eine Entfernung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid, sondern auch eine Auftrennung der Isomere.

Bei Umsetzungen mit Bu_2SnHCl muß immer auf Reinheit und Wasserfreiheit der Reagenzien und der verwendeten Geräte geachtet werden, da sonst die Ergebnisse nicht reproduzierbar sind. Es wurden durchaus Ausbeuteverminderungen von 30 - 40 Prozent beobachtet.

3.2.2.2 Strukturen der Produkte und charakteristische NMR Daten

Die Produkte der β_{anti}-Addition zeigen eine intramolekulare Koordination des freien Elektronenpaares des Alkoholsauerstoffes zum Zinn, dessen Lewis-Acidität durch das Halogenatom erhöht ist. Dieses Isomer wird fast ausschließlich gebildet, da anscheinend der Fünfring die stabilste Konformation ist; seine Ausbildung ist also eine Triebkraft der Reaktion.

Die Ausbildung des Fünfrings geht einher mit einer Aufweitung der Koordinationssphäre am Zinn. Es wird davon ausgegangen, daß es sich bei der pentakoordinierten Zinn-Spezies um eine verzerrte trigonale Bipyramide mit Halogen und Sauerstoff in axialen Positionen handelt, oder daß der Tetraeder zumindest stark in Richtung der trigonalen Bipyramide verzerrt ist.

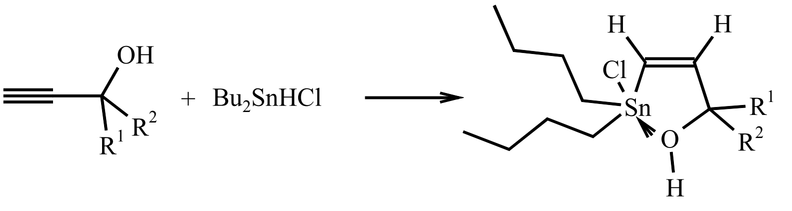


Abbildung 15: Ausbildung einer pentakoordinierten Zinn-Spezies

Die Pentakoordination am Zinn schlägt sich auch in den NMR-Spektren nieder, hier sind $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungen der vinylischen C-Atome mit dem Zinn in einer Größenordnung von 600 Hz zu beobachten, auch die ^{1}J-Kopplungen der Butyl-C-Atome mit dem Zinn sind größer als im Falle von tetraedrischem Zinn (z.B. $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$ = ca. 450 Hz).
Desweiteren ist eine Hochfeldverschiebung um ca. 60 ppm gegenüber den nicht koordinierten Spezies im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten, so daß eine chemische Verschiebung von 0 ppm beobachtet wird.
Eine Erhöhung der ^{1}J-Kopplungskonstanten wird in der Literatur generell als Indiz für eine Erhöhung des *s*-Charakters der Bindung ausgelegt. Diese Annahme wurde von verschiedenen Autoren auch bei $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten als gültig erachtet [46, 47]. Es wird bei dieser Betrachtungsweise das VB-Modell zu Grunde gelegt:

- Durch die Pentakoordination kommt es zu einer Umhybridisierung des Zinn-Zentrums von sp^3 (Tetraeder) zu sp^3d (trigonale Bipyramide). Die äquatorialen Bindungen, über die die organischen Reste gebunden sind, sind starke sp^2-Bindungen. Die axialen Bindungen, über die die anorganischen Reste (Halogen und Sauerstoff) gebunden sind, sind schwächere *p-d*-Bindungen. Der *s*-Charakter der Bindungen zu den organischen Resten steigt also von sp^3 zu sp^2.

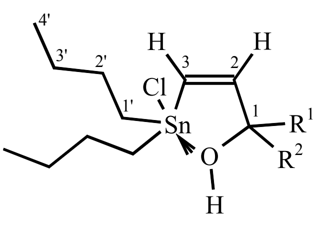
Diese Betrachtungsweise setzt eine strikte Trennung des sp^2- und des *pd*-Hybridorbitals vorraus. Zur Überprüfung der Tragbarkeit dieses Modells werden an dem Beispiel Z-4-Bromodibutylstannyl-2-buten-2-ol, für das auch die Stärke der intramolekularen Koordination durch dynamische NMR-Spektroskopie bestimmt wird, quantenmechanische Berechnungen angestellt (vgl. Kapitel 3.2.3.3 und 3.2.3.4). Die Schlußfolgerungen, die sich daraus ergeben, werden dort vorgestellt.

Ist die propargylische Position unsymmetrisch substituiert, wird aus dem ^{13}C NMR-Spektrum offensichtlich, daß die Pseudorotation am Zinn bzw. intramolekulare Austauschprozesse, die zur Racemisierung von chiralen Zinnhalogeniden führen (für eine Erklärung siehe Kapitel 3.2.3.3), durch die Koordination eingeschränkt sind. Die Butylgruppen sind nicht mehr magnetisch äquivalent, sondern diastereotop. Dies ist nur möglich, wenn das Zinn optisch stabil ist. Die ^{13}C Signale der direkt ans Zinn gebundenen Kohlenstoffatome (in manchen Fällen auch alle C-Atome) der Butylgruppen spalten auf. Eine Übersicht über die Größenordnung der Aufspaltung ebenso wie eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der Verbindungen befinden sich in Tabelle 6 -Tabelle 8.

Bemerkenswert sind außerdem die relativ hohen Werte der $^{2}J^{119Sn\text{-}1H}$- und $^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$-Kopplungen der vinylischen Protonen. Sie sind typisch für diese Verbindungsklasse (Chlorosubstituierte Dibutylvinylstannane), und unterscheiden sich sehr stark von denen der Bu_3Sn-substituierten Alkene (vgl. Kapitel 10.7.4). Ebenso bemerkenswert sind die kleinen $^{2}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungen der vinylischen C-Atome, diese liegen durchwegs unterhalb der Linienbreite.

Sobald einer der Substituenten in der propargylischen Position ein Phenylring ist, unterscheiden sich die Verschiebungen und Kopplungskonstanten von denen der aliphatisch substituierten, deshalb wird hier eine Unterscheidung vorgenommen. Auch sind bei den unsymmetrisch substituierten Propargylalkoholen, bei denen ein Substituent ein Phenylring ist, meist alle Butyl-Kohlenstoffatome aufgespalten. Genaue Charakterisierungen der Verbindungen befinden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 10.7.1.1).

Tabelle 6: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(H_3)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}H3}$	$\delta(H_2)$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H2}$	$^{3}J^{H2\text{-}H3}$	$\delta(^{119}Sn)$
aliphatisch	6,10 - 6,22	97 - 100	6,55 - 6,66	209 - 211	11,6 - 12,0	-1,6 - -5,4
aromatisch	6,28 - 6,40	88 - 95	6,61 - 7,03	203 - 206	11,8 - 12,0	2,0 - -1,2

Tabelle 7: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der vinylischen C-Atome der $ß_{anti}$-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

R^1 o. R^2	$\delta(C_3)$	$^1J^{119Sn\text{-}C3}$	$\delta(C_2)$	$^2J^{119Sn\text{-}C2}$
aliphatisch	128,9 - 130,4	572 - 587	142,1 - 150,6	< 2
aromatisch	127,8 - 131,0	561 - 565	144,6 - 149,8	< 2

Tabelle 8: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der $ß_{anti}$-Isomere und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

R^1 o. R^2	$\delta(C_1')$	$^1J^{119Sn\text{-}C1'}$	$\delta(C_2')$	$^2J^{119Sn\text{-}C2'}$	$\delta(C_3')$	$^3J^{119Sn\text{-}C3'}$	$\delta(C_4')$
aliphatisch	21,0-21,9 Δν=50 Hz	475-477	27,9-28,0	29	26,4-26,6	80	13,4-13,6
aromatisch	20,7-21,2 Δν=8-50 Hz	470-474	27,6-28,0 Δν=7-13 Hz	30-37	26,6-26,7 Δν=5 Hz	80	13,6-13,7 Δν=6-8 Hz

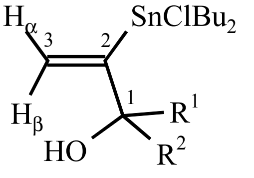
Die oben angesprochene Pentakoordination am Zinn ist nur für die $ß_{anti}$-Isomere möglich, bei den α-Isomeren würde dies die Ausbildung eines Vierringes erfordern, der zu gespannt wäre. Daß sich das Zinnatom bei den α-Isomeren in tetraedrischer Umgebung befindet, ist auch den NMR-spektroskopischen Befunden zu entnehmen. Es ist keine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten.

Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der α-Verbindungen ist in Tabelle 9 zu finden, genaue Charakterisierungen der α-Verbindungen konnten nicht erstellt werden, da bei einem Anteil von weniger als zehn Prozent an der Produktmischung eine Isolation nicht möglich war.

Eine relativ starke Hochfeldverschiebung von ca. 20 ppm ist für das α-Additionsprodukt von Bu_2SnHCl an 1-Ethinylcyclohexanol (1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol) zu beobachten. Dies hängt mit der spezielle Geometrie des Cyclohexanringes zusammen; die ansonsten tetraedrische Koordinationssphäre am Zinn ist dadurch verzerrt.

Tabelle 9: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der α-Isomere

(δ in ppm, J in Hz)



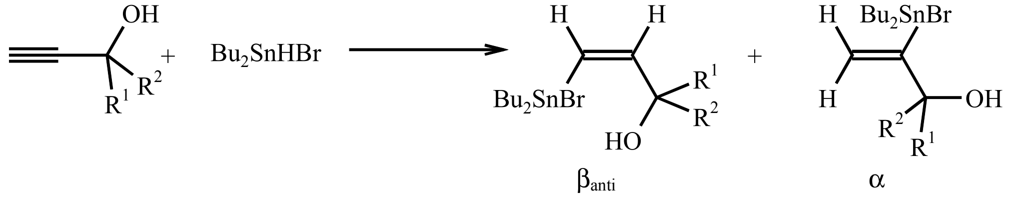
R^1 o. R^2	$\delta(H_{3\alpha})$	$^{3}J_{^{119}Sn\text{-}H3\alpha}$	$\delta(H_{3\beta})$	$^{3}J_{^{119}Sn\text{-}H3\beta}$	$\delta(^{119}Sn)$
aliphatisch	5,54 - 5,67	97 - 102	5,78 - 5,86	196 - 203	43,6 - 69,8
aromatisch	5,75	92	5,69	186	53,1 - 63,6

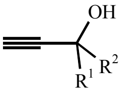
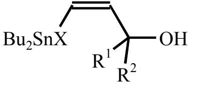
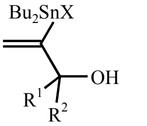
3.2.3 Umsetzungen substituierter terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr

Bei den orientierenden Versuchen (vgl. Kapitel 3.2.1) hat sich herausgestellt, daß eine Veränderung des Halogenatoms vom Chlor zum Brom positive Auswirkungen auf die Ausbeute und Isolierung hat. Es entsteht wesentlich weniger schwer abtrennbares Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid. Die Umsetzungen verlaufen im allgemeinen „glatter“.

Es werden hier beispielhaft einige Reaktionen (vgl. Tabelle 10) mit unterschiedlich substituierten Propargylalkoholen durchgeführt um eine Aussage über die Anwendbarkeit der Addition von Bu_2SnHBr auch an unterschiedlich substituierte Propargylalkohole zu erhalten. Eventuelle Unterschiede zwischen Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr in Bezug auf Reaktivität, Regio- und Stereoselektivität sollten hier zu Tage treten.

Tabelle 10: Umsetzung substituierter terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr



Versuch	Edukt  R1	R2	Äquiv. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 39	H	Me	1	9-BBN, -78 °C, 6 h	91 %[10]	9 %
Versuch 40			1	AIBN, RT, 20 h	85 %	15 %
Versuch 41			1	RT, 20 h	80 %	12 %
Versuch 42	Cyclohexyl		1	9-BBN, -78 °C, 6 h,	90 %	10 %
Versuch 43			1	AIBN, RT, 20 h	92 %[10]	8 %
Versuch 44			1	RT, 20 h	92 %	8 %

[10] Durch Säulenchromatographie bei –78 °C quantitative Reinigung möglich.

Versuch 39 - Versuch 41: Die Umsetzungen von 3-Butin-2-ol mit Bu_2SnHBr verlaufen mit ausgezeichneten Ausbeuten. In den Fällen, in denen ein Radikalstarter zugegeben wird, ist keine Nebenreaktion zu beobachten; es wird vollständiger Umsatz beobachtet. Auch ist eine säulenchromatographische Reinigung des β_{anti}-Isomers quantitativ möglich. Die Regioselektivitäten weichen nicht signifikant von den bei der Bu_2SnHCl-Addition erreichten ab. Interessant ist aber, daß bei der AIBN-„katalysierten" Addition von Bu_2SnHCl das beste Verhältnis der Regioisomere erreicht wird (α : β = 1: 13,6), bei der Addition von Bu_2SnHBr das schlechteste (α:β = 1:5,7). Hier ist das beste Regioisomerenverhältnis mit 9-BBN zu erreichen (α:β =1:10).

Versuch 42 - Versuch 44: Auch die Hydrostannierungen von 1-Ethinyl-cyclohexanol mit Bu_2SnHBr verlaufen mit vollständigem Umsatz. Es wird eine Ausbeute des β_{anti}-Isomer nach Reinigung von 92 % erreicht. Beachtenswert ist auch, daß sogar ohne Zusatz eines Radikalstarters vollständiger Umsatz erreicht wird. Die Regioisomerenverhältnisse sind durchwegs geringfügig schlechter als bei den Additionsreaktionen mit Bu_2SnHCl; die Selektivität ist also geringer, die Reaktivität dafür aber höher (weniger zinnorganische Nebenprodukte). Unterschiede zwischen den verschiedenen Radikalstartern sind auch bei Hydrostannierungen mit Bu_2SnHBr nicht signifikant.

3.2.3.1 Zusammenfassung und Diskussion

Hydrostannierungen von substituierten terminalen Propargylalkoholen mit Bu_2SnHBr verlaufen mit ausgezeichneten Ausbeuten und sehr guten Regioselektivitäten. Es ist meist ein Umsatzgrad von 100 Prozent zu erreichen. Das β_{anti}-Isomer macht meist mehr als 90 Prozent der Mischung aus und ist quantitativ rein zu erhalten.

Vergleicht man Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr, so fällt im Falle der Hydrostannierung von 1-Ethinylcyclohexanols mit Bu_2SnHBr die schlechtere Regioselektivität auf. Hier wird wiederum deutlich, daß höhere Reaktivität mit geringerer Selektivität einhergeht.

Bei weiter zunehmendem Anspruch der Substituenten in der propargylischen Position ist bei Hydrostannierungen mit Bu_2SnHBr mit einer weiteren Zunahme des Regioisomeren-verhältnisses hin zum β_{anti}-Isomer zu rechnen. Dies konnte für Bu_2SnHCl nur bedingt verifiziert werden bzw. wurde mit einer Abnahme der Reaktivität und teilweise erheblichen (20 Prozent) Ausbeuteverlusten bezahlt. Bei Additionen von Bu_2SnHBr werden auch ohne

Zusatz von Radikalstartern vollständige Umsätze erhalten, auch wird eine geringfügige Verbesserung der Regioselektivität mit zunehmendem Substitutionsgrad erreicht.

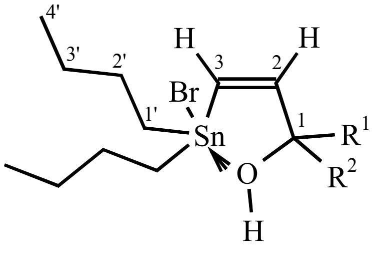
Die Reaktionen verlaufen glatt und meist völlig ohne die Bildung des schwer zu entfernenden Bis(dibutylbromostannyl)oxids; eine Reinigung durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur führt zur quantitativen Gewinnung des erwünschten Regioisomers.

3.2.3.2 Struktur der Produkte und charakteristische NMR Daten

Wie schon im Falle der mit Bu_2SnHCl hydrostannylierten Propargylalkohole zeigen auch die β_{anti}-Additionsprodukte von Bu_2SnHBr intramolekulare Koordination. Auch hier ist die typische Erhöhung der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten und die Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum vorhanden. Es wird also auch hier eine pentakoordinierte Zinn-Spezies ausgebildet, deren Koordinationssphäre als annähernd trigonal-bipyramidal mit Sauerstoff und Brom in axialen Positionen angenommen wird.

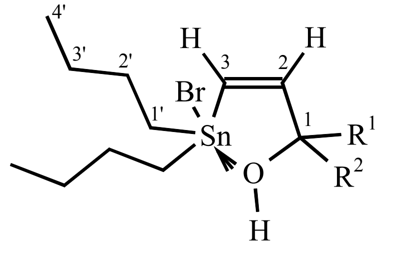
Eine Übersicht mit charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten befinden sich in Tabelle 11 - Tabelle 13. Bezüglich der Größe der Kopplungskonstanten gilt das bei den Bu_2SnCl-substituierten Alkenen (vgl. Kapitel 3.2.2.2) bereits beschriebene. Vollständige Charakterisierungen der Verbindungen befinden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 10.7.1.2).

Tabelle 11: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(H_3)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}H3}$	$\delta(H_2)$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H2}$	$^{3}J^{H2\text{-}H3}$	δ (^{119}Sn)
aliphatisch	6,23 - 6,33	98 - 103	6,54 - 6,63	209 - 210	11,8 - 12,0	-2,8 - -9,5

Tabelle 12: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der vinylischen C-Atome der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(C_3)$	$^1J^{119Sn-C3}$	$\delta(C_2)$	$^2J^{119Sn-C2}$
aliphatisch	130,3 - 130,5	559 - 568	141,7 - 149,7	< 5

Tabelle 13: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der β_{anti}-Isomere und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

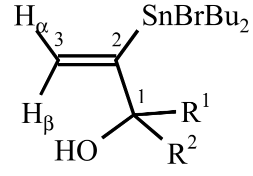
R^1 o. R^2	$\delta(C_{1'})$	$^1J^{119Sn-C1'}$	$\delta(C_{2'})$	$^2J^{119Sn-C2'}$	$\delta(C_{3'})$	$^3J^{119Sn-C3'}$	$\delta(C_{4'})$
aliphatisch	21,5-22,4 Δν=44 Hz	460-464	27,9-29,7	28-30	26,4-26,9	76-79	13,6-14,0

Wie schon bei den β_{anti}-Additionsprodukten von Bu_2SnHCl ist auch bei den β_{anti}-Isomeren der Bu_2SnHBr-Hydrostannierungen die Pseudorotation am Zinn eingeschränkt. Es ist eine Aufspaltung der direkt ans Zinn gebundenen Kohlenstoffe der Butylgruppen zu sehen, wenn die propargylische Position unsymmetrisch substituiert ist. In Tabelle 13 ist wieder die Differenz der chemischen Verschiebung (Δν) zwischen den beiden Butylgruppen mit angegeben.

Pentakoordination am Zinn ist auch hier, wie im Falle der Bu_2SnHCl-Additionsprodukte, nur für die β_{anti}-Isomere möglich. Bei den α-Isomeren würde dies die Ausbildung eines Vierringes erfordern, der zu gespannt wäre. Daß sich das Zinnatom bei den α-Isomeren in tetraedrischer Umgebung befindet, ist ebenfalls den NMR-spektroskopischen Befunden zu entnehmen. Es ist keine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten.

Einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der spektroskopischen Daten der Verbindungen ist in Tabelle 14 zu finden. Genaue Charakterisierungen der Verbindungen konnten nicht erstellt werden, da bei einem Anteil von weniger als zehn Prozent an der Produktmischung eine Isolierung nicht möglich war. Auch sind hier die ^{1}H NMR-spektroskopischen Daten nur von einer Verbindung (nämlich dem 3-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol) verzeichnet, es sollten aber bei aliphatisch substituierten Verbindungen keine großen Unterschiede bestehen.

Tabelle 14: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der *α*-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(H_{3\alpha})$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H3\alpha}$	$\delta(H_{3\beta})$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H3\beta}$	δ (^{119}Sn)
aliphatisch	5,67	97	5,83	198	42,6 - 64,2

3.2.3.3 Bestimmung der Stärke der intramolekularen Koordination bei Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol mittels dynamischer NMR-Spektroskopie

Zusätzlich zu ihrer Verwendung bei der Bestimmung von starren Molekülstrukturen kann die NMR-Spektroskopie auch zur Messung und Evaluierung dynamischer Prozesse eingesetzt werden. Aktivierungenthalpien und -entropien von inter- und intramolekularen Prozessen, zum Beispiel gehinderte Rotationen oder Ringinversionen, können bestimmt werden, wenn die Geschwindigkeitskonstante des Austausches geringer ist als der Unterschied der chemischen Verschiebung der austauschenden Spezies in s^{-1} (Hz).

Im Falle des Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol, welches in propargylischer Position unsymmetrisch substituiert ist und bei optisch stabilem Zinn nicht äquivalente (diastereotope) Butylgruppen besitzen sollte, sind im ^{13}C NMR-Spektrum bei Raumtemperatur keine scharfen Signale für die direkt ans Zinn gebundenen Butyl-Kohlenstoffatome, sondern zwei stark verbreiterte Linien zu sehen. Dies deutet stark darauf hin, daß der hier vorhandene Prozeß in der NMR-Zeitskala im meßbaren Bereich liegt.

Mißt man nun bei verschiedenen Temperaturen ^{13}C NMR-Spektren, so stellt man bei höheren Temperaturen fest, daß die Butylgruppen äquivalent werden. Die Koordination bricht also auf, die intermolekularen Austauschprozesse am nun wieder tetraedrischen Zinn (vgl. Abbildung 16, zum Mechanismus siehe unten) werden möglich, dies führt zu Racemisierung. Bei tieferen Temperaturen erhält man zwei getrennte, scharfe Signale.

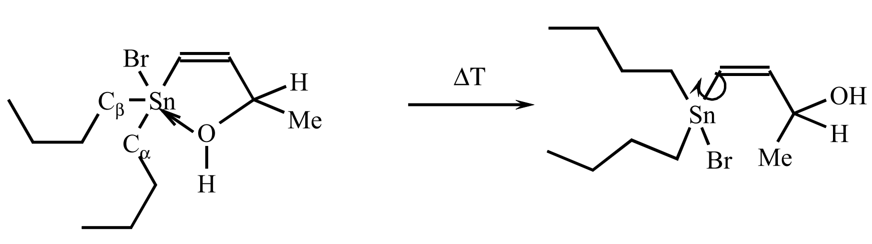


Abbildung 16: Aufbrechen der Koordination in Z-4-Bromodibutyl-3-buten-2-ol

Die Mehrzahl der chiralen tetraedrischen Triorganozinnhalogenide racemisiert in Lösung rasch, ist also optisch instabil [48]. Dies ist auf die hohe Assoziationstendenz von Zinnhalogeniden zurückzuführen (vgl. Abbildung 17).

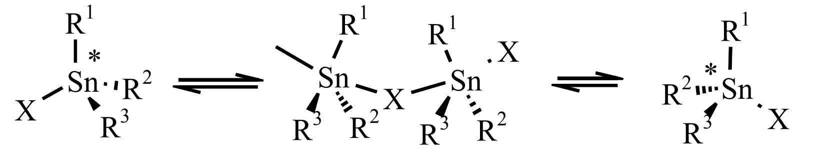


Abbildung 17: Racemisierung chiraler Triorganozinnhalogenide

Dieser Vorgang führt ebenso wie die Pseudorotation nach *Berry* [49] für trigonal-bipyramidale Spezies dazu, daß chirale Zinnhalogenide ihre optische Stabilität verlieren. Eine strikte Trennung dieser beiden Prozesse ist aber sehr wichtig, da es sich um einen intermolekularen und nicht um einen intramolekularen Prozeß handelt.

Die Temperaturabhänigigkeit dieses Phänomens (Aufbrechen der Koordination und Austauschphänomene am tetraedrischen Zinn) kann verfolgt werden (vgl. Abbildung 18).

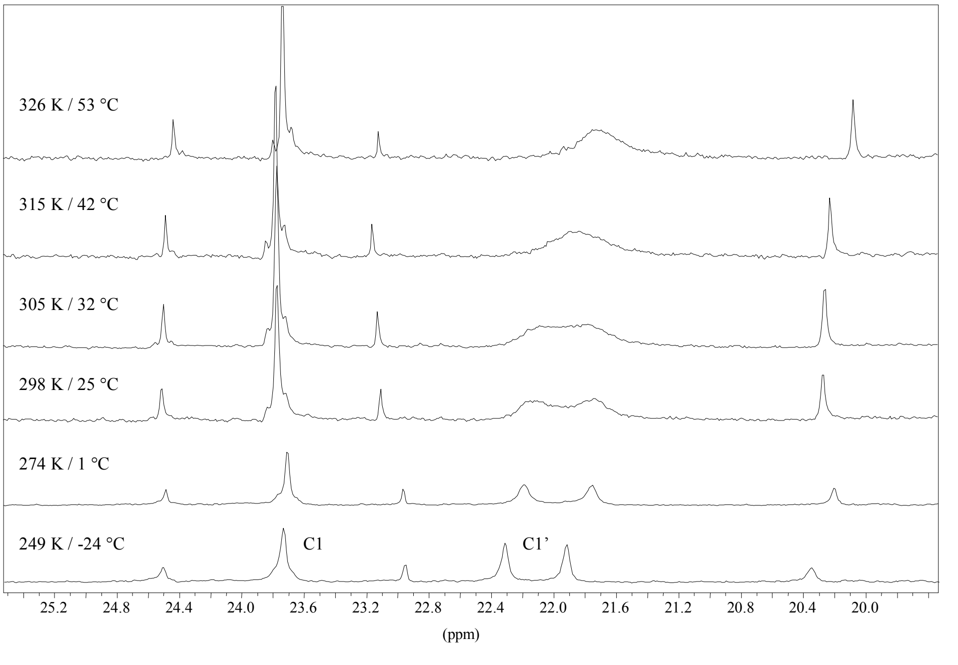


Abbildung 18: Ausschnitt aus den 100 MHz ^{13}C NMR-Spektren von Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol Das Signal bei 23,7 ppm ist C1 zuzuordnen, die Signale bei 22,3 und 21,9 werden bei dieser Messung betrachtet und sind C1' zuzuordnen. Die Signale bei 24,5, 23,0 und 20,3 ppm stammen von Verunreinigungen.

Kennt man die Koaleszenztemperatur (T_C) und die Differenz der chemischen Verschiebungen ($\Delta\nu$) am unteren Temperaturlimit (bei vollständiger Trennung der Signale), so kann man die freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur berechnen. Für diesen Spezialfall, bei dem die Populationen der austauschenden Spezies notwendigerweise gleich sind, kann die vereinfachte Gleichung 1 verwendet werden [50]:

$$\Delta G^{\neq}(T_C) = R \cdot T_C \cdot (22{,}96 + \ln \frac{T_C}{\Delta \nu}) \qquad \text{Gleichung 1}$$

Die Koaleszenztemperatur kann (nach entsprechenden Hoch- und Tieftemperaturkalibrierungen der Meßanordnung [51, 52]) zu T_C = 309 K ± 2 K bestimmt werden (vgl. Abbildung 19).

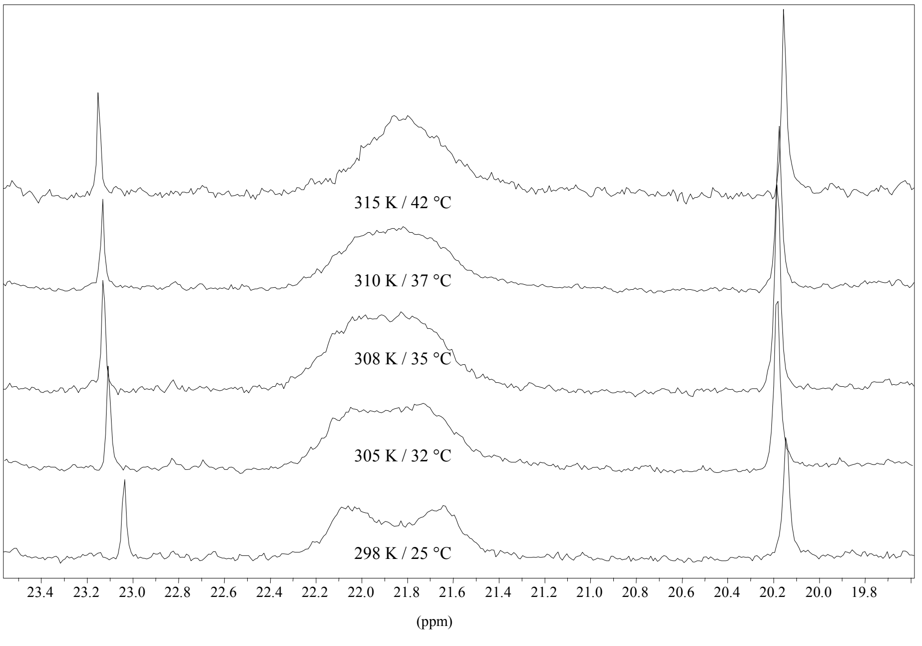


Abbildung 19: Ausschnitt aus den 100 MHz ^{13}C NMR-Spektren von Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol bei Temperaturen in der Nähe von T_C.

Darauf basierend kann die freie Aktivierungsenthalpie der Racemisierung berechnet werden zu:

$$\Delta G^{\neq}(T_C) = 64{,}2 \frac{kJ}{mol} \pm 0{,}4 \frac{kJ}{mol}$$

Der hier bestimmte Wert ist die Summe aus der Energiedifferenz der beiden Konfigurationen und der freien Aktivierungsenthalpie des intermolekularen Austauschprozesses, welche aber vernachlässigt werden kann.[11]

[11] Die Aktivierungsenthalpie eines Prozesses ist umso größer, je stärker seine Temperaturabhängigkeit ist. Der hier beobachtete Prozeß zeigt nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit, sodaß davon augegangen werden kann,

Aufgrund der geringen Größe der Substituenten (H, Me) können andere Prozesse, die auch zu $\Delta G^{\neq}$ beitragen könnten, zum Beispiel gehinderte Rotation der Substituenten in der propargylischen Position oder Verhinderung der Pseudorotation aus sterischen Gründen, ausgeschlossen werden.Die Größenordnung der hier gemessene Energiedifferenz entspricht also dem Unterschied in der Stabilität der zwei Konfigurationen, ist also ein Maß für die Stärke der Koordination.

Eine Koordination dieser Stärke ist für die anderen denkbaren Isomere (β_{syn} und α) nicht möglich; eine Stabilisierung dieser Art ist also nur bei *anti*-Addition in β-Position möglich. Dieser Energiegewinn ist die Triebkraft für die Ausbildung dieses Isomers, also der Grund für die sehr gute Regio- und Stereoselektivität.

Je elektronegativer ein Substituent ist, desto schneller ist die *Berry*-Pseudorotation bei trigonal-bipyramidalen Spezies [49]. Geht man von Brom zum Chlor über, so sollte die Pseudorotation beschleunigt sein. Beim Übergang von den Chloro- zu den Bromoanaloga erwartet man ein Abnehmen der optischen Stabilität. Man beobachtet aber den gegensätzlichen Trend.

Im Bereich der NMR-Zeitskala können bei den pentakoordinierten Chloroanaloga keine dynamischen Phänomene beobachtet werden. Die Signale der ans Zinn gebundenen Kohlenstoffatome der Butylgruppen sind immer scharf und deutlich aufgespalten. Die Differenz der chemischen Verschiebungen ($\Delta\nu$) liegt meist in der selben Größenordnung (ca. 50 Hz) und bei wesentlich höheren Koaleszenztemperaturen kann also laut Gleichung 1 ein höherer Wert für $\Delta G^{\neq}$ erwartet werden. Dies deutet auf eine größere Stärke der Koordination hin. So wird der Effekt größerer Elektronegativität bei der Pseudorotation durch Verstärkung der Koordination durch höhere Lewis-Acidität mehr als aufgehoben.

Dies kann auch den experimentellen Befunden entnommen werden. So sind die Regioselektivitäten bei Umsetzungen mit Bu_2SnHCl höher als bei Umsetzungen mit Bu_2SnHBr. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Stärke der Koordination tatsächlich zunimmt, wenn man vom Brom zum Chlor übergeht.

---

daß die freie Aktivierungsenthalpie des intermolekularen Austauschprozesses sehr gering ist im Vergleich zum Energieunterschied der beiden Konfigurationen.

3.2.3.4 Quantenmechanische Berechnungen

Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol eignet sich sehr gut, um daran Untersuchungen zur Struktur und zum Koordinationsverhalten zu machen. Die in Kapitel 3.2.2.2 bezüglich der Art der Bindungen (*sp*^{2} für organische Reste, *dp* für anorganische Reste) und der beteiligten Orbitale gemachten Aussagen beruhen auf der VB-Theorie und stellen eine sehr starke Vereinfachung da.

Die Aufweitung der Koordinationssphäre am Zinn ist durch die experimentellen Befunde belegt, doch ist die Beteiligung von *d*-Orbitalen, die Ausbildung der für die trigonal-bipyramidalen Verbindungen nötigen *dsp*^{3}-Hybridorbitalen und eine strikte Trennung von *sp*^{2}- und *pd*-Hybridorbitaten seit länger Zeit umstritten.

Es werden deshalb theoretische Methoden zur Diskussion dieses Problems herangezogen. Das Programmpaket GAUSSIAN98 [53] beinhaltet alle für diese Untersuchungen notwendigen Methoden.

Hierzu wird die Verbindung zum einen in „geschlossener" Form **I** (OH-Gruppe zeigt zum Zinn hin) einer dichtefunktionalen Geometrieoptimierung unterzogen. Zum anderen wird die O-H-Gruppe vom Zinn „weggedreht". Auch diese Form (die „offene" Form **II**) wird einer dichtefunktionalen Geometrieoptimierung unterzogen. Aus einem Vergleich der *s* und *p*-Charaktere der Sn-C-Bindungen wird eine Aussage über die Hybridisierung am Zinn-Atom erhofft.

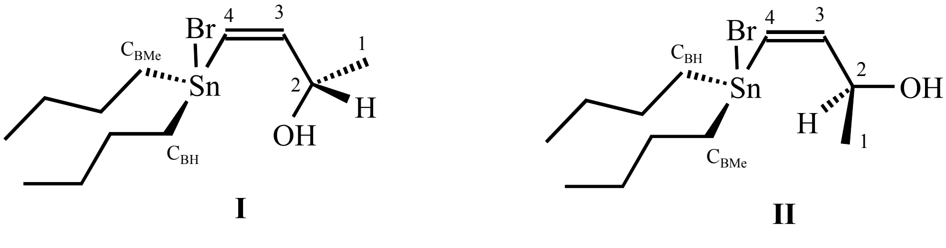


Abbildung 20: Bezeichnung der Atome in der „geschlossenen" **I** und der „offenen" Form **II**.

Die durch DFT ermittelten Geometrien, die als wesentlich verlässlicher angesehen werden als z.B. HF - SCF-Atomorbitale, werden auf Basis der Korrelationsmethode CI diskutiert, wobei der Stuttgarter Basissatz [54] zur Anwendung kommt. Für das Zentralatom Zinn werden durch die Verwendung der Effective Core Potentials [55] relativistische Effekte mitberücksichtigt, für die anderen Atome werden double-ξ-Basissätze verwendet. Eine nachfolgende NBO-Analyse [56] erlaubt Aussagen über die natürlichen Ladungen der Atome, über Bindungsordnungen und Orbitalbeteiligungen. Außerdem wird der Energie-Unterschied zwischen den beiden Formen bestimmt und mit dem durch dynamische NMR-Spektroskopie am Koaleszenzpunkt bestimmten verglichen.

Nach der Geometrieoptimierung ergibt sich für die geschlossene Form **I** ein Diederwinkel Sn-C4-C3-C2 von 0,7 °, die Struktur ist also annähernd planar. Für die offene Form **II** liegt dieser bei 3,7 °. Aus den Bindungswinkeln Br-Sn-C_{BMe}, Br-Sn-C_{BH} und Br-Sn-C4 kann die Koordinationssphäre am Zinn abgeschätzt werden.

Tabelle 15: Bindungswinkel aus der Geometrieoptimierung:

Winkel / °	**Form I**	**Form II**
Br-Sn-C_{BMe}	99 °	109 °
Br-Sn-C_{BH}	101 °	109 °
Br-Sn-C4	96 °	109 °

Die offenen Form **II** hat erwartungsgemäß tetraedrische Bindungswinkel von um 109 °. Bei der geschlossenen Form **I** ergibt sich eine erste Überraschung: für eine trigonale Bipyramide ergäben sich für alle drei Winkel idealerweise 90 °. Es ist hier eine starke Verzerrung des Tetraeders hin zur trigonalen Bipyramide zu sehen („nach unten geklappter Schirm" einer trigonalen Bipyramide). Die Bindungswinkel liegen teils näher am Tetraeder, teils näher an der trigonalen Bipyramide.

Als Energiedifferenz zwischen den beiden Formen wird ΔE = 49,01 kJ/mol berechnet, was den experimentell für den Koaleszenzpunkt bestimmten Wert von 64 kJ/mol relativ gut wiederspiegelt.

Betrachtet man die Beteiligung der Orbitale an den Bindungen, so ist keinerlei Unterschied zwischen den beiden Verbindungen auszumachen, so daß die Zahlenwerte der Übersichtlichkeit halber hier nicht angegeben werden.

Für die geschlossene Form **I** kann eine Beteiligung von d-Orbitalen ausgeschlossen werden. Es ist keine Orbitalüberlappung von Orbitalen des Zinns mit Orbitalen des Sauerstoffs vorhanden.

Es muß somit von einer rein elektronischen Wechselwirkung ausgegangen werden. Es werden deshalb die aus der NBO erhaltenen Ladungen verglichen.

Aus der NBO ergeben sich für die Ladungen der direkt ans Zinn gebunden C-Atome keinerlei Unterschiede (vgl. Tabelle 16). Man sieht aber bei Vergleich der Formen **I** und **II** eine elektronische Wechselwirkung, die das Zinnatom, das Bromatom, den Sauerstoff, sowie das vinylische C-Atom C3 miteinbezieht. So ist das Zinn bei der geschlossenen Form positiver, die Atome C3, Br und O negativer als in der offenen Form. Dies entspricht einem Abzug von Elektronendichte vom Zinn. Dies findet nicht über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs statt (hier würde Elektronendichte übertragen).

Tabelle 16: Ladungen aus der NBO:

Atom / Ladung	**Form I**	**Form II**
Sn	+ 2,00	+ 1,93
Br	-0,62	-0,53
O	- 0,86	- 0,81
C_{BMe}	- 0,92	- 0,92
C_{BH}	- 0,92	- 0,91
C4	- 0,72	- 0, 73
C3	- 0,21	- 0,17
C2	+ 0,17	+ 0,17

Die hier angestellten Berechnungen stützen die nach der VB-Theorie vermutete dsp^3-Hybridisierung für das Sn-Atom nicht. Eine Verzerrung des Tetraeders hin zur trigonalen Bipyramide kann bestätigt werden, sie beruht aber (laut Berechnung) auf elektronischen Faktoren und zeigt keinerlei orbitale Überlappung.

Die Betrachtung der Kombination aus $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebung im ^{119}Sn NMR liefert meistens eine gute Möglichkeit der Zuordnung des Koordinationspolyeders am Zinn. Die in der Literatur postulierte lineare Abhängigkeit der

Größe der Kopplungskonstanten vom *s*- bzw. *p*-Charakter der Bindung ist aber zu sehr vereinfacht. Die Betrachtungsweise mag für leichte Kerne stimmen, bei schwereren Kernen oder freien Elektronenpaaren am Kern müssen auf jeden Fall noch andere Faktoren miteinbezogen werden [57]. Auch ist eine strikte Trennung von sp^2- und *pd*-Hybridorbitalen in einem Gebilde unzulässig.

3.3 Hydrostannierung nichtterminaler Propargylalkohole

Bei Hydrostannierungen interner Propargylalkohle sind nicht mehr - wie bei der Addition in α-Position an terminale Propargylalkohole - 2 mögliche Stereoisomere identisch, es kann theoretisch zur Bildung von 4 verschiedenen Verbindungen kommen (vgl. Kapitel 3.1)
Bei radikalischen Hydrostannierungen von internen Propargylalkoholen (zum Beispiel mit Bu_3SnH) kommt es je nach sterischem Anspruch der Reste an der Doppelbindungen zu meist völliger Umkehr der Regioselektivität. Es wird nun nicht mehr ein Gemisch der Stereoisomeren der Addition in β-Position isoliert, sondern meist ein Gemisch der Stereoisomeren der α-Addition (vgl. Kapitel 3.1.5). Das Gemisch der Stereoisomeren ist durch eine nachträgliche Isomerisierung der ursprünglich gebildeten *anti*-Additionsprodukte in Anwesenheit von Zinn-Radikalen zu erklären (vgl. auch Kapitel 3.4).
Da keine Beispiele der Addition von Zinnhalogenidhydriden an interne Propargylalkohole bekannt sind, treten zwei prinzipielle Fragestellungen auf. Zum einen ist interessant, ob es bei der Addition von Zinnhalogenidhydriden an interne Propargylalkohole zur Umkehr der Regioselektivität kommt (hin zum α-Isomer) oder ob die intramolekulare Koordination des β_{anti}-Isomers ausreicht, um die Additionsrichtung beizubehalten. Zum anderen ist interessant, ob eine ähnlich hohe Stereoselektivität wie bei den terminalen Propargylalkoholen erreicht werden kann.

Das einzig vergleichbare Beispiel ist die Addition von Bu_2SnHCl an 3-Butensäuremethylester [35], wobei es zu reiner Addition in β-Position kommt.

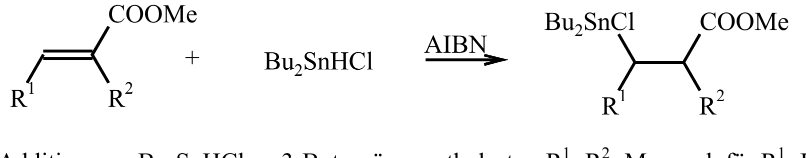


Abbildung 21: Addition von Bu_2SnHCl an 3-Butensäuremethylester, $R^1=R^2=Me$, auch für $R^1=R^2=Ph$ möglich

Ein wirklicher Vergleich ist hier aber nicht möglich, da es sich um eine Addition an eine Doppelbindung handelt, und der elektronische Einfluß der Estergruppe wesentlich größer ist als der einer Alkoholgruppe.

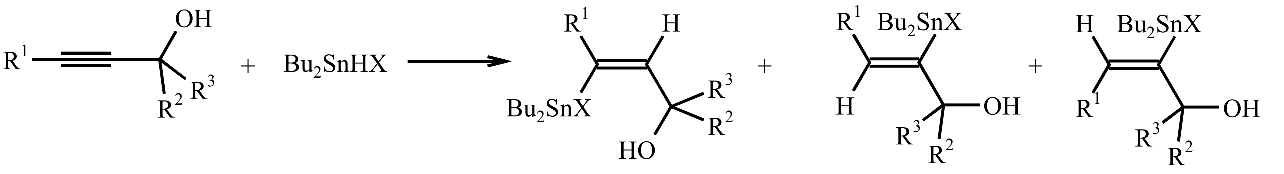
Es werden nun einige interne Propargylalkohole mit unterschiedlichem sterischen und elektronischen Anspruch des distalen Substituenten sowie unterschiedlichen Substituenten in propargylischer Position dargestellt (vgl. Kapitel 11) und mit den Zinnhalogenidhydriden

Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr unter den schon im vorigen Kapitel beschriebenen Bedingungen umgesetzt.

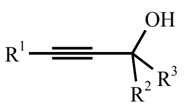
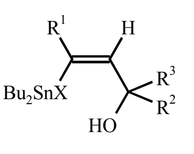
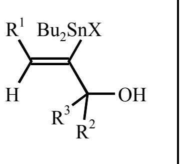
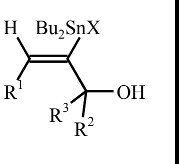
Es ist damit zu rechnen, daß höchstens drei Isomere beobachtet werden, da das β_{anti}-Isomer weiterhin durch intramolekulare Koordination stabilisiert sein müßte, was eine Isomerisierung zum entsprechenden *syn*-Isomer verhindern sollte.

3.3.1 Umsetzungen nichtterminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl

Tabelle 17: Umsetzungen interner Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl (X=Cl)



β_{anti} α_{anti} α_{syn}

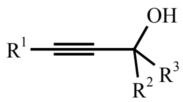
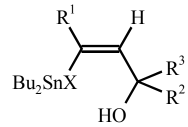
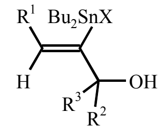
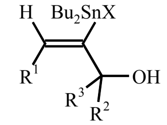
Versuch	Edukt  R1	R2	R3	Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α_{syn}-Produkt 
Versuch 45	Me	H	H	1	9-BBN,-78°C, 6h	8 %	55 %[12], 25 %[13]	16 %[12], 14 %[14]
Versuch 46				1,2	9-BBN,-78°C, 6h	10 %	60 %	20 %
Versuch 47				1,2	AIBN, RT, 20h	n. b.	21 %	70 %[14]
Versuch 48				1,2	RT, 20h	8 %	44 %	21 %
Versuch 49	Me	Me	H	1,2	9-BBN,-78°C, 7h	< 5 %	56 %[12], 30 %[15]	< 5%
Versuch 50				1,2	AIBN, RT, 12h	10 %	49 %	14 %
Versuch 51				1	AIBN, RT, 20h	3 %	24 %	17 %
Versuch 52				1	RT, 20h	< 3 %	38 %	< 3 %

[12] vor Reinigung

[13] nach Säulenchromatographie bei –78 °C

[14] durch Säulenchromatographie bei –78 °C vollständig rein isolierbar

[15] ca. 45 % Zersetzung bei Säulenchromatographie bei Raumtemperatur

Versuch	**Edukt**  R^1	R^2	R^3	**Äqu. ROH**	**Bedingungen**	**Ausbeute an β_{anti}-Produkt** 	**Ausbeute an α_{anti}-Produkt** 	**Ausbeute an α_{syn}-Produkt** 
Versuch 53	Bu	Me	H	1	9-BBN,-78°C, 6h	10 %	85 %[12], 70 %[13]	< 2 %
Versuch 54				1	AIBN, RT, 20h	16 %	75 %	8 %
Versuch 55				1	RT, 20h	9 %	72 %	< 2%
Versuch 56	Bu	Ph	Me	1	9-BBN,-78°C, 6h	12 %	46 %[16]	< 2%
Versuch 57				1	AIBN, RT, 20h	24 %	47 %	4 %
Versuch 58				1	RT, 20h	23 %	48 %	< 2 %
Versuch 59	TMS	H	H	1,2	9-BBN,-78°C, 7h	31 %	6 %	14 %
Versuch 60				1,2	AIBN, RT, 60h	79 %[12],50 %[17]	n. b.	21 %[12], 14 %[17]
Versuch 61				1,2	0°C, 6h	33 %	n. b.	n. b.
Versuch 62	TMS	Me	H	1,2	9-BBN,-78°C, 7h	27 %[17]	12 %[17]	15 %[17]
Versuch 63				1,2	AIBN, RT, 60h	34 %[18]	4 %	27 %[19]
Versuch 64				1,2	0°C, 6h	< 4 %	insgesamt 10 % unbekannter Konfiguration	
Versuch 65	CPh_2 OH	Ph	Ph	1,2	9-BBN, -78°C, 6h	insgesamt ca. 15 %, Isolierung nicht möglich		

Versuch 45 - Versuch 48: Bei Umsetzungen von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl kommt es, wie erwartet, zu einer Umkehr der Regioselektivität (im Vergleich zu terminalen Propargylalkoholen). Daß schon die Einführung eines Methylsubstituenten in *β*-Position zu fast ausschließlichem Angriff in *α*-Position führt, ist jedoch überraschend. Die beste Regioselektivität ($\beta : \alpha = 1 : 9$) erreicht man bei niedrigen Temperaturen mit 9-BBN als Tieftemperaturradikalstarter.

[16] keine Zersetzung auf der Säule bei –78 °C, ca. 90 %ige Reinheit

[17] nach Destillation, keine Trennung der Isomere durch Destillation möglich

[18] durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur in 90 %iger Reinheit erhältlich, keine Zersetzung feststellbar

[19] durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur rein erhältlich, keine Zersetzung feststellbar

Vergleicht man die erreichten Stereoselektivitäten bei Reaktionen in Anwesenheit von 9-BBN (Versuch 45 und Versuch 46) und die in Anwesenheit von AIBN (Versuch 47) so erkennt man, daß bei Reaktionen mit 9-BBN hauptsächlich das α_{anti}-Isomer (das Produkt kinetischer Kontrolle) gebildet wird, in Anwesenheit von AIBN gewinnt die thermodynamische Kontrolle die Oberhand, das α_{syn}-Isomer wird zum Hauptprodukt. Dies ist auf die schon oben erwähnte Isomerisierung des primären *anti*-Additionsproduktes in Gegenwart von Zinn-Radikalen zurückzuführen. Es schließt sich hier noch eine nähere Untersuchung des Sachverhaltes an, die in Kapitel 3.4 vorgestellt wird.

Eine Isolierung des meist unter zehn Prozent in den Reaktionsmischungen enthaltenen β_{anti}-Isomers gelingt nicht, das Produkt der α_{syn}-Addition ist mit ca. zehn Prozent Verlust rein gewinnbar. Bei der Isolation des α_{anti}-Additionsproduktes muß man Ausbeuteverluste hinnehmen. Eine Reinigung ist möglich, doch isoliert man etwa die Hälfte vermischt mit Spuren des anderen Stereoisomers.

Versuch 49 - Versuch 52: Die Umsetzungen von 3-Pentin-2-ol mit Bu_2SnHCl bestätigen die in den vorherigen Versuchen ausgemachte Beobachtung. Es kommt größtenteils zur Addition in α-Position, mit zehn bis 20 Prozent β-Produkt. Eine geringfügige Erhöhung des Substitutionsgrades in der propargylischen Position (H durch Me ersetzt) führt nicht zu einer Veränderung der Regioselektivität, doch sind Ausbeuteverluste von ca. zehn Prozent zu vermerken. Die beste Regio- und Stereoselektivität wird auch hier wieder bei tiefen Temperaturen mit 9-BBN erreicht. Mit AIBN erhält man, wie auch bei den Additionen an 2-Butin-1-ol, schlechtere Regioisomerenverhältnisse und wechselnde Isomerisierungsgrade.

Das Hauptprodukt der Umsetzungen, das α_{anti}-Isomer, ist von den anderen beiden Isomeren abtrennbar. Führt man die Chromatographie jedoch bei Raumtemperatur durch, beobachtet man erhebliche Zersetzung (ca. 45 Prozent). Die beiden anderen Isomere können nicht rein erhalten werden.

Versuch 53 - Versuch 55: Bei Umsetzungen von 3-Octen-2-ol mit Bu_2SnHCl werden ausgezeichnete Ausbeuten und sehr gute Regio- und Stereoselektivitäten erzielt. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs in der distalen Position von Methyl zu Butyl führt zwar zu keiner signifikanten Verbesserung der Regioselektivität, aber die Isomerisierung zum anderen Stereoisomer scheint erschwert, wodurch das α_{anti}-Isomer in großem Überschuß erhalten wird. Das beste Ergebnis (85 % α_{anti}) erzielt man wiederum bei tiefen Temperaturen mit 9-BBN. Die gleichen Isomerenverhältnisse, doch etwa zehn Prozent schlechtere Ausbeuten erhält man auch völlig ohne Zusatz von Radikalstartern bei Raumtemperatur. Die

Beschleunigung, die durch AIBN erzielt wird, wirkt sich auch hier negativ aus. So sinkt nicht nur das Regioisomerenverhältnis von 9 : 1 auf 4 : 1, auch ist das in Versuch 53 nicht vorhandene Isomerisierungsprodukt in Versuch 54 doch immerhin zu acht Prozent in der Mischung enthalten.

Das Hauptisomer (α_{anti}) ist in guter Ausbeute nach Säulenchromatographie rein zu erhalten. Etwa 15 Prozent werden mit den anderen Isomeren verunreinigt unzersetzt zurückgewonnen, eine Gewinnung der beiden anderen Isomere in reiner Form gelingt nicht.

Versuch 56 - Versuch 58: Bei den Umsetzungen von 2-Phenyl-3-octen-2-ol mit Bu_2SnHCl werden mäßige Ausbeuten und Regioselektivitäten erreicht. Es wird deutlich, daß sich eine Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position relativ stark auf die Regioselektivität auswirkt. Sie verschlechtert sich bei Zusatz von 9-BBN bei -78°C, von ca. $\beta : \alpha = 1 : 9$ (bei den vorherigen Versuchen mit sterisch weniger anspruchsvollen Edukten) auf 1 : 4. Außerdem kommt es zu drastischen Ausbeuteverlusten. Von Vorteil ist aber, daß die Isomerisierung zum α_{syn}-Additionsprodukt verhindert wird.

Setzt man die Reagenzien ohne Radikalstarter oder mit AIBN bei Raumtemperatur um, so hat man zwar eine insgesamt höhere Ausbeute, doch bleibt die Menge an gebildetem α_{anti}-Isomer konstant (ca. 50 Prozent), es erfolgt lediglich eine Zunahme des Anteils an β_{anti}-Isomers. Bei Zusatz von AIBN ist dann auch etwas Isomerisierung des α_{anti} zum α_{syn}-Isomer zu beobachten.

Das Hauptisomer (α_{anti}) unterliegt bei Trockeneistemperatur keiner Zersetzung auf der Säule. Eine vollständige Abtrennung des nicht umgesetzten Propargylalkohols sowie der anderen Isomere gelingt jedoch nicht, so daß das Hauptisomer nur in ca. 90 prozentiger Reinheit erhalten wird.

Versuch 59 - Versuch 61: Bei Umsetzung des 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol mit Bu_2SnHCl werden mäßige bis sehr gute Ausbeuten und überraschende Regioselektivitäten erreicht. Bei Austausch der Butylgruppe gegen die sehr große Trimethylsilylgruppe und unsubstituierter propargylischer Position wurde mit sehr guter α-Regioselektivität gerechnet, die zumindest so gut wie die in Versuch 53 bis Versuch 55 beobachtete hätte sein sollen, wenn man rein sterische Effekte betrachtet. Es wird hingegen relativ gute β_{anti}-Selektivität beobachtet. Das als Hauptisomer erwartete α_{anti}-Isomer wird nur in geringen Mengen beobachtet, sein Isomerisierungsprodukt, das α_{syn}-Isomer, in bis zu 20 prozentiger Ausbeute.

Milde Reaktionsbedingungen (9-BBN bei -78°C oder ohne Radikalstarter bei Raumtemperatur) führen zu mäßigen Ausbeuten. Ein Zusatz von AIBN bei Raumtemperatur führt zu vollständigem Umsatz, mit einem Regioisomerenverhältnis von α : β = 1 : 4. Das Produkt der α_{anti}-Addition isomerisiert vollständig zum α_{syn}-Isomer.

Eine Auftrennung der Isomere durch Destillation ist nicht möglich, es ist aber auch keine Zersetzung oder Isomerisierung durch Erhitzen feststellbar.

Der regiochemisch unerwartete Reaktionsverlauf kann auf die Fähigkeit der Trimethylsilylgruppe, Radikale in β-Position zu stabilisieren, zurückgeführt werden (siehe Diskussion, Kapitel 3.3.1.1).

Versuch 62 - Versuch 64: Bei den Umsetzungen von 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol bestätigt sich die in den vorigen Versuchen gemachte Beobachtung. Aufgrund des Einflußes der Trimethylsilylgruppe ist der Anteil an β-Additionsprodukt relativ hoch, doch ist durch die Einführung des relativ kleinen Substituenten Methyl in der propargylischen Position eine sehr deutliche Verschiebung des Regioisomerenverhältnisses (α : β = 1 : 1) zu beobachten. Auch kommt es zu deutlichen Ausbeuteverlusten, die bei Versuch 64 (ohne Radikalstarter bei Raumtemperatur) am stärksten sind; so wird die verminderte Reaktivität von 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol gegenüber Bu_2SnHCl deutlich. Die beste Ausbeute wird wie schon in den vorigen Versuchen unter Zusatz von AIBN erreicht.

Es ist auch hier eine Isomerisierung des primären α_{anti}-Isomers zum α_{syn}-Produkt zu sehen, dessen Anteil bei Umsetzungen in Gegenwart von AIBN erwartungsgemäß am höchsten ist.

Eine Isolierung der Hauptisomere (β_{anti} und α_{syn}) ist durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur möglich, es wird keine Zersetzung beobachtet. Das β_{anti}-Isomer wird mit geringen Mengen des α_{syn}-Isomers verunreinigt erhalten.

Versuch 65: Bei der versuchten Umsetzung des symmetrischen Moleküls 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin-1,4-diol mit Bu_2SnHCl sind im ^{119}Sn NMR-Spektrum Signale zu beobachten, die den beiden möglichen Isomeren (*syn* und *anti*) zugeordnet werden können. Diese zeigen jeweils einen Anteil von ca. 7 Prozent an der Reaktionsmischung; eine Isolierung scheitert. Der sterische und elektronische Anspruch scheint hier wesentlich zu hoch zu sein.

3.3.1.1 Zusammenfassung und Diskussion

Bei Umsetzungen interner Propargylalkohole kommt es, wie bei radikalischen Hydrostannierungen erwartet, zu einer Umkehr der Regioselektivität von überwiegend β-Addition bei terminalen Propargylalkoholen zu überwiegend α-Addition bei internen Propargylalkoholen.

Die Stabilisierung durch die intramolekulare Koordination zur Ausbildung eines Fünfringes bei den β_{anti}-Isomeren, die auch bei internen Propargylalkoholen auftritt, scheint als Triebkraft nicht groß genug zu sein, um den regiochemischen Reaktionsverlauf zu „radikal-untypischen“ Produkten zu verändern.

Bei den terminalen Propargylalkoholen sind keine signifikanten Unterschiede in der Stereoselektivität in Abhängigkeit von der Reaktionsführung zu beobachten; eine Isomerisierung der primären β_{anti}-Additionsprodukte ist durch intramolekulare Koordination verhindert. Bei den Reaktionen der internen Propargylalkohole sind im Gegensatz dazu die primären α_{anti}-Additionsprodukte nicht durch intramolekulare Koordination stabilisiert. Eine Isomerisierung kann aber bis zu einem gewissen Grad über die Reaktionsbedingungen gesteuert werden.

So kann die Isomerisierung durch die Einhaltung von Bedingungen, die eine kinetische Kontrolle begünstigen (kein Überschuß an Bu_2SnHCl, tiefe Temperatur, kurze Reaktionszeit und 9-BBN als Radikalstarter), verhindert oder zumindest stark eingeschränkt werden. Bei Zugabe von AIBN bei Raumtemperatur und längerer Reaktionszeit, also bei thermodynamischer Kontrolle, kann fast vollständige Isomerisierung zum α_{syn}-Additionsprodukt erreicht werden (vgl. Versuch 46 und Versuch 47).

Je höher der Substitutionsgrad in der distalen Position ist, desto weniger empfänglich für Isomerisierungen werden die Produkte; die erwartete signifikante Erhöhung der Regioselektivität hin zum α-Produkt kann aber nicht beobachtet werden.

Die β_{anti}-Produkte isomerisieren auch im Falle der internen Propargylalkohole aufgrund der vorhandenen intramolekularen Koordination nicht zu den entsprechenden β_{syn}-Isomeren.

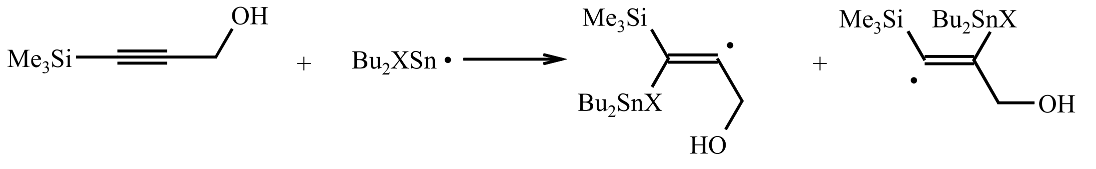
Bei starker Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position kommt es zu einer beträchtlichen Reaktivitätsabsenkung und daraus entstehenden Ausbeuteverlusten, desweiteren nimmt erwartungsgemäß die α-Selektivität ab.

Bei den Versuchen mit Me_3Si-substituierten Propargylalkoholen wird eine wesentlich geringere Reaktivität und ein regiochemisch unerwarteter Reaktionsverlauf beobachtet. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs des Trimethylsilylrestes würde man mit einer Erhöhung der α-Selektivität rechnen. Genau das Gegenteil tritt ein, es wird eine Bevorzugung des β-Produktes beobachtet.

Der regiochemisch unerwartete Reaktionsverlauf bei Versuchen mit trimethylsubstituierten Alkinen kann auf die Fähigkeit der Trimethylsilylgruppe, Radikale in β-Position (zum Me_3Si-

Rest) zu stabilisieren, zurückgeführt werden (zum Einfluß von Me_3Si auf Carbokationen, Carbanionen und Radikale siehe: [58 - 62]).

Nimmt man einen normalen Radikalkettenmechanismus für diese Reaktion an, so ist im ersten Schritt eine Addition eines Bu_2SnCl-Radikales an die Dreifachbindung nötig, einhergehend mit der Ausbildung eines Vinylradikales. Dieses Vinylradikal kann zwei verschiedene Formen annehmen, die sich durch den Angriffsort des Sn-Radikals (proximal (α) oder distal (β)) unterscheiden.



I **II**

Abbildung 22: Ausbildung der beiden möglichen Radikale, Stabilisierung nur bei Addition in distaler Position (β zur CH_2OH-Gruppe, bei Radikal **I**) möglich.

Es ist nur bei einem Angriff in distaler Position (β zur CH_2OH-Gruppe, α zur Me_3Si-Gruppe, Radikal **I**) eine Stabilisierung durch eine zum Radikal β-ständige Trimethylsilylgruppe möglich. Dies sollte zur überwiegenden Ausbildung desselben (distaler Angriff, Radikal **I** in Abbildung 22) führen. Im zweiten Schritt wird durch Abstraktion eines H-Radikales aus einem Bu_2SnHCl-Molekül das Produkt gebildet. Auf den generellen Mechanismus wird in Kapitel 3.4 noch einmal genauer eingegangen. Zusätzlich wird die Ausbildung dieses Regioisomers durch die intramolekulare Koordination begünstigt.

Erhöht man bei Umsetzungen mit den Me_3Si-substituierten Propargylalkoholen den sterischen Anspruch in der propargylischen Position nur geringfügig (um eine Methylgruppe), so kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute.

Eine Deaktivierung der Dreifachbindung durch Me_3Si-Gruppen wurde schon von *Guibé et al.* [63] bei der übergangsmetallkatalysierten Hydrostannierung von Alkinen beobachtet. Dies wurde von *Zweifel et al.* [64] zur Differenzierung zwischen zwei Dreifachbindung (eine davon mit Me_3Si substituiert, die andere ist dann der Hauptangriffsort) in Stannylcuprierungen verwendet.

Eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position wird für nicht sinnvoll erachtet, da hier nur mit zunehmenden Ausbeuteverlusten oder abnehmender Selektivität gerechnet werden muß.

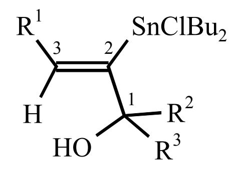
Die Isolierung betreffend ist es in fast allen Fällen möglich, das Hauptisomer rein zu erhalten, meist ist dies auch noch für das zweithäufigste möglich, wobei sich die Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur als die beste Methode herausgestellt hat.

3.3.1.2 Struktur der Produkte und charakteristische NMR-spektroskopische Daten

Bei trisubstituierten Alkenen ergibt sich generell ein Problem der Sicherheit der Zuordnung der Konfiguration der Stereoisomere. Bei organozinn-substituierten Alkenen vereinfacht sich die Sachlage aufgrund der charakteristischen Größe der ${}^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$-Kopplungskonstanten der vinylischen Protonen mit Zinn wesentlich. Sie folgt für eine Verbindungsklasse jeweils der Karplus-Beziehung. Ihre Größe (und die der ${}^{2}J^{119Sn\text{-}1H}$-Kopplung) ist aber stark von den Substituenten am Zinn und auch an der Doppelbindung abhängig, sodaß für Tributylstannyl-substituierte Vinylstannane erhaltenen Ergebnisse nicht auf die hier synthetisierten Dibutylhalogeno-substituierten Vinylstannane übertragen werden können. Deshalb wird hier die Zuordnung der Konfiguration an der Doppelbindung erst auf der Größe der Kopplungskonstante des Wasserstoffes zu Zinn (${}^{3}J^{1H\text{-}119Sn}$) basierend bestimmt, nachdem mindestens zwei der drei Isomere rein isoliert werden können.
Da bei Additionen an 2-Butin-1-ol und 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol zwei der drei gebildeteten Stereoisomere rein erhalten werden, ist eine eindeutige Zuordnung der NMR-Spektren möglich. Durch Analogieschluß für andere Verbindungen dieses Typs erhält man auch hier verläßliche Zuordnungen. Der Versuch, die Zuordnungen durch NOE-Experimente zusätzlich abzusichern, scheitert an der nicht vorhandenen Aussagekraft der erhaltenen NOE-Effekte.
Daß diese Vorgehensweise unerläßlich ist, wird besonders bei der Charakterisierung der Trimethylsilyl-substituierten Verbindungen deutlich; die Größe der Kopplungskonstanten (${}^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$) weichen sehr stark von den bisher beobachteten ab.
Es werden hier (Tabelle 18 - Tabelle 19) die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten der α_{anti}-Isomere vorgestellt. Vollständige Charkterisierungen befinden sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.6.2.1).

Bei den Zinnatomen der α_{anti}-Isomeren handelt es sich eindeutig um nicht intramolekular koordinierte tetraedrische Zinn-Spezies. Dies kann den ${}^{119}Sn$ NMR chemischen Verschiebungen entnommen werden, die keine Hochfeldverschiebung (ca. 60 ppm bei den pentakoordinierten Spezies) aufweisen. Die wesentlichen $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungen der vinylischen (ca. 470 Hz im Vergleich zu ca. 580 Hz) und Butyl-C-Atome (ca. 380 Hz im Vergleich zu ca. 470 Hz) sind ebenfalls kleiner als bei pentakoordinierten Spezies. Desweiteren fällt auf, daß hier nun auch $^{2}J^{119Sn-13C}$-Kopplungen für die vinylischen C-Atome zu beobachten sind. Bei den intramolekular koordinierten Spezies liegt deren Größe unterhalb der Linienbreite.

Tabelle 18: Charakteristische NMR-spektroskopische ^{1}H, ^{119}Sn und ^{13}C (vinylische C-Atome) Daten der α_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1	$\delta(H_2)$	$^{3}J^{119Sn-H3}$	δ(Sn)	$\delta(C_3)$	$^{2}J^{119Sn-C3}$	$\delta(C_2)$	$^{1}J^{119Sn-C2}$
Me, Bu	6,26-6,41	178-188	62,7-79,0	137,5-141,4	25-33	144,9-150,3	462-479
R^2=Ph	6,17	191	44,1		22	152,5	483
TMS	6,50-6,65	247-255	48,7-51,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

Tabelle 19: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der α_{anti}-Isomere und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

R^1	$\delta(C_1')$	$^{1}J^{119Sn-C1'}$	$\delta(C_2')$	$^{2}J^{119Sn-C2'}$	$\delta(C_3')$	$^{3}J^{119Sn-C3'}$	$\delta(C_4')$
Me, Bu	19,3-21,2 Δν=38-62 Hz	380-403	27,5-27,8 Δν=29 Hz	24-28	26,5-26,7	73-76	13,5-13,6

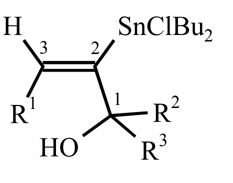
Sehr bemerkenswert ist die Veränderung der spektroskopischen Daten bei Substitution mit der Trimethylsilyl-Gruppe. Die $^{3}J^{119Sn-1H}$-Kopplungen der trans-ständigen H-Atome liegt etwa 70 Hz höher als bei aliphatisch substituierten Verbindungen (also bei ca. 250 Hz im Vergleich zu 180 Hz).

Auch bei den α_{anti}-Isomeren sind die Butyl-Gruppen am Zinn bei in der propargylischen Position unsymmetrisch substituierten Molekülen nicht äquivalent. Das Zinn ist also optisch stabil. Dies ist hier aber nicht auf eine intramolekulare Koordination zurückzuführen, sondern kann vor allem auf strukturelle Aspekte zurückgeführt werden. Bei diesen Molekülen mit tetraedrischem Zinn scheinen die für Triorganozinnhalogenide typischen Racemisierungsprozesse nicht stattfinden zu können.

Zum einen ist der sterischer Anspruch der beiden *cis*-ständigen vinylischen Substituenten R^1 und Bu_2SnCl relativ hoch; zum anderen ist die Elektronegativität des Chloratoms (einhergehend mit kleinerer Größe) relativ hoch. Die Bindung zum Chloratom ist wesentlich stärker im Vergleich zum Bromatom und führt so möglicherweise zu einer Behinderung der intermolekularen Koordination, die für die Racemisierungsprozesse nötig ist. Die entsprechenden bromosubstituierten Spezies (vgl. Kapitel 3.3.2.2) zeigen dieses Phänomen nicht.

In Tabelle 20 und Tabelle 21 sind im Vergleich dazu die charakteristischen NMR Daten der durch Isomerisierung entstanden α_{syn}-Verbindungen dargestellt. Vollständige Charakterisierungen sind im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.1.3) zu finden.

Tabelle 20: Charakteristische NMR-spektroskopische ^1H, ^{119}Sn und ^{13}C (vinylische C-Atome) Daten der α_{syn}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1	$\delta(H_3)$	$^3J_{119Sn-H3}$	$\delta(Sn)$	$\delta(C_3)$	$^2J_{119Sn-C3}$	$\delta(C_2)$	$^1J_{119Sn-C2}$
Me, Bu R^2=Ph	5,88-6,02	98-101	59,2-66,4 29,2	134,0	15	147,1	553
TMS	6,35-6,46	161	51,5-54,4	141,1-141,6	21-24	167,9-171,8	506-511

Tabelle 21: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der α_{syn}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

R^1	$\delta(C_1')$	$^1J_{119Sn-C1'}$	$\delta(C_2')$	$^2J_{119Sn-C2'}$	$\delta(C_3')$	$^3J_{119Sn-C3'}$	$\delta(C_4')$
alle	16,6-20,1	379-403	27,7-27,9	26-28	26,5-26,7	73-79	13,5-13,6

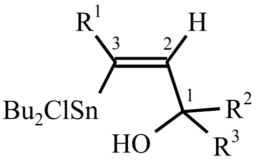
Ebenso wie die Zinnatome der α_{anti}-Isomere befinden sich auch die Zinnatome der α_{syn}-Atome in tetraedrischer Koordinationssphäre. Sowohl die ^{119}Sn NMR chemische Verschiebung als auch die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten der Butylgruppen liegen in der selben Größenordnung wie bei ihren jeweiligen Stereoisomeren. Einzig die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungen der vinylischen C-Atome sind erhöht, dies deutet also auf eine Erhöhung des *s*-Charakters dieser Bindung und somit auf eine Verzerrung des Tetraeders hin.

Bei diesen Spezies treten keine Aufspaltungen der ^{13}C NMR Signale der Butyl-Gruppen auf, sie sind also magnetisch äquivalent (nicht diastereotop). Dies ist nur möglich, wenn das Zinn optisch instabil ist. Eine Erklärung hierfür könnte der im Vergleich zu den *anti*-Isomeren geringere sterische Anspruch sein, da bei *trans*-ständigen Substituenten (R^1 und Bu_2SnCl, vgl. α_{anti}-Isomere: *cis*) ein Angriff eines zweiten Moleküls von oben behindert wird. Die intermolekulare Koordination, die für die Austauschprozesse nötig ist, wird für die *syn*-Isomere vereinfacht. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich um das thermodynamisch stabilere Isomer handelt.

Sehr deutlich ist auch bei den α_{syn}-Isomeren die Vergrößerung der $^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$-*cis*-Kopplungskonstanten bei den Me_3Si-substituierten Alkenen. Eine Kopplung in der Größenordnung von 160 Hz (60 Hz höher als bei nicht Me_3Si-substituierten Alkenen), liegt schon fast im Bereich der $^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$-*trans*-Kopplungskonstanten für nicht Me_3Si-substituierte Alkene ($^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$-*trans* für α_{anti}-Isomere: ca. 180 Hz, bei Bu_3Sn-substituierten Verbindungen sogar nur 120 Hz).

In Tabelle 22 und Tabelle 23 sind die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten der β_{anti}-Isomere zusammengefaßt. Eine Isolation und damit eine vollständige Charakterisierung gelingt jedoch nur für die trimethylsilylsubstituierten Propargylalkohole (vgl. Experimenteller Teil 10.7.1.3). Für die anderen Verbindungen sind somit nur die ^{119}Sn NMR chemische Verschiebung, sowie die ^{1}H NMR Daten der vinylischen Protonen angegeben.

Tabelle 22: Charakteristische NMR-spektroskopische ^{1}H, ^{119}Sn und ^{13}C (vinylische C-Atome) Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1	$\delta(H_3)$	$^{3}J^{119Sn-H3}$	δ(Sn)	$\delta(C_3)$	$^{1}J^{119Sn-C3}$	$\delta(C_2)$	$^{2}J^{119Sn-C2}$
Me, Bu	6,14-6,63	201-210	-19,7 - -7,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
TMS	6,75-6,87	250-251	2,0-6,3	142,0-143,0	537	148,4-153,4	24-26

Tabelle 23: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der β_{anti}-Isomere der trimethylsilyl-substituierten Verbindungen und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

R^1	$\delta(C_1')$	$^{1}J^{119Sn-C1'}$	$\delta(C_2')$	$^{2}J^{119Sn-C2'}$	$\delta(C_3')$	$^{3}J^{119Sn-C3'}$	$\delta(C_4')$
TMS	22,6-23,4 Δν=60 Hz	467	28,0-28,1 Δν=8 Hz	28	26,7	81	13,6-13,7

Soweit dies aus den wenigen Daten der nicht Me_3Si-substituierten Verbindungen geschlossen werden kann, handelt es sich auch in diesem Fall bei den β_{anti}-Isomeren um intramolekular koordinierte Verbindungen mit pentakoordiniertem Zinn. Dies geht vor allem aus der ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung hervor.

Die trimethylsilylsubstituierten β_{anti}-Isomere, bei denen eine Isolierung glückte, entsprechen dem Muster, das sich in den vorigen Kapiteln für intramolekular koordinierte Verbindungen abgezeichnet hat (^{119}Sn NMR chemische Verschiebung, gehinderte Pseudorotation, $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstanten, etc.).

Wie erwartet muß hier wieder eine starke Vergrößerung (ca. 50 Hz) der $^{3}J^{119Sn-1H}$-*trans*-Kopplungskonstante vermerkt werden. Auch sind die $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstanten der vinylischen C-Atome geringfügig niedriger als bei nicht Me_3Si-substituierten Verbindungen mit pentakoordiniertem Zinn (ca. 50 Hz, vgl auch die α_{syn}-Isomere). Die der Butyl-C-Atome liegen aber in der erwarteten Größenordnung. Die Verringerung der $^{1}J^{119Sn-13C}$-

Kopplungskonstante der vinylischen C-Atome zeichnete sich schon bei den anderen Me_3Si-substituierten Isomeren ab.

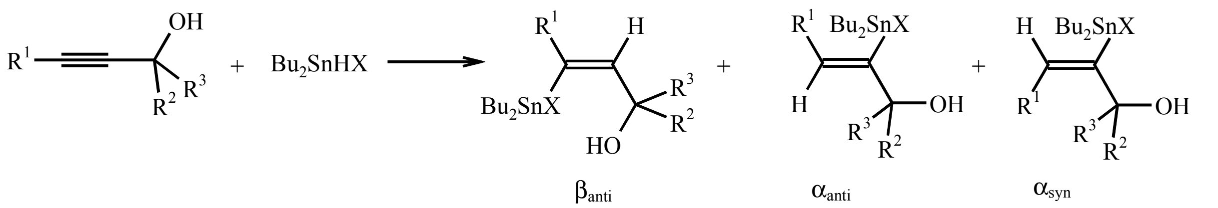
Bemerkenswert ist auch wieder die magnetische Nichtäquivalenz der Butylgruppen am Zinn beim Hydrostannierungsprodukt von 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol; die Pseudorotation bzw. die intermolekularen Austauschprozesse sind aufgrund der intramolekularen Koordination gehemmt.

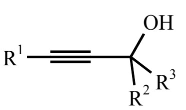
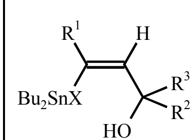
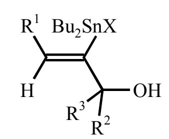
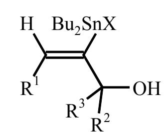
3.3.2 Umsetzungen nichtterminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr

Ausgehend von den sehr viel versprechenden Resultaten der Hydrostannierung interner Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl werden hier nun ausgewählte Beispiele der Hydrostannierung mit Bu_2SnHBr vorgestellt.

Prinzipiell ist ein ähnliches Verhalten wie bei Bu_2SnHCl zu erwarten (vgl. Tabelle 24) . Es sollten sich wieder drei der vier möglichen Regio- und Stereoisomere ausbilden. Eine Isomerisierung des β_{anti}- zum β_{syn}-Isomer ist auch hier aufgrund der intramolekularen Koordination auszuschließen.

Tabelle 24: Umsetzungen interner Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr (X=Br)

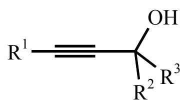
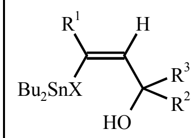
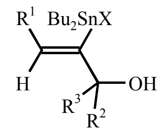
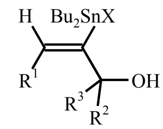


Versuch	Edukt  R1	R2	R3	Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α_{syn}-Produkt 
Versuch 66	Me	H	H	1	9-BBN, -78°C, 6h	13 %[20]	47 %[20]	28 %[20]
Versuch 67				1	AIBN, RT, 20h	18 %	26 %	49 %[21]
Versuch 68				1	RT, 20h	15 %	49 %	24 %
Versuch 69	Me	Me	H	1	9-BBN, -78°C, 7h	< 5%	>95 %, 75 %[22]	n. b.
Versuch 70				1	AIBN, RT, 20h	12 %	64 %[21]	11 %
Versuch 71				1	RT, 20h	8 %	61 %	5 %

[20] 50 % Zersetzung bei Säulenchromatographie bei Raumtemperatur, keine Trennung

[21] vollständige Reinigung durch Säulenchromatographie bei –78 °C möglich, andere Isomere als Gemisch isoliert

[22] 95 % roh, 75 % durch Säulenchromatographie rein isolierbar

Versuch	Edukt 			Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α_{anti}-Produkt 	Ausbeute an α_{syn}-Produkt 
	R^1	R^2	R^3					
Versuch 72	Bu	Me	H	1	9-BBN, -78°C, 6h	10 %	84 %[23]	n. b.
Versuch 73				1	AIBN, RT, 20h	20 %	65 %	10 %
Versuch 74				1	RT, 20h	22 %	71 %	3 %
Versuch 75	Bu	Ph	Me	1	9-BBN,-78°C, 6h	32 %	68 %[24]	n. b.
Versuch 76				1	AIBN, RT, 20h	30 %	50 %	< 3 %
Versuch 77				1	RT, 20h	24 %	50 %	< 3 %

Versuch 66 - Versuch 68: Bei Umsetzungen von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHBr kommt es, wie auch schon bei den Additionen mit Bu_2SnHCl, zu einer Umkehr der Regioselektivität im Vergleich zu den terminalen Propargylalkoholen. Die Regioselektivität ist geringfügig schlechter als bei den Reaktionen mit Bu_2SnHCl ($\alpha : \beta = 6 : 1$ im Vergleich zu 9 : 1), wobei auch hier mildere Reaktionsbedingungen (9-BBN / -78 °C oder RT ohne Radikalstarter) zu höherer Regioselektivität führen. Deutlich ist auch hier wieder der Einfluß thermodynamischer Kontrolle auf die Stereoisomerenverhältnisse. Die Reaktion läßt sich für das α-Regioisomer zwar nicht auf der Stufe des kinetischen *anti*-Produkts anhalten, dies gelingt aber auch bei den Reaktionen mit Bu_2SnHCl für dieses Substrat nicht vollständig. Es sind jedoch akzeptable Stereoisomerenverhältnisse (*anti* : *syn* = 5 : 2) erhältlich. Bei Zusatz von AIBN erhält man hingegen überwiegend das thermodynamische *syn*-Isomerisierungsprodukt.

Eine Isomerisierung des über intramolekulare Koordination stabilisierten β_{anti}-Additionsproduktes wird auch für die Reaktionen mit Bu_2SnHBr nicht beobachtet.

Führt man die Säulenchromatographie bei Raumtemperatur durch, so führt dies zu ca. 50 Prozent Zersetzung, eine Trennung der Isomere mißlingt. Bei Säulenchromatographie auf

[23] vollständig rein gewinnbar durch Säulenchromatographie bei –78 °C

[24] zu 80 % durch Säulenchromatographie bei –78 °C rein erhältlich, β_{anti}-Isomer nur mit diesem verunreinigt erhältlich

Aluminiumoxid[25] bei Trockeneistemperatur kommt es auch zu fast vollständiger Zersetzung. Es werden ca. 20 Prozent stannylierter Produkte ungetrennt zurückgewonnen, desweiteren das schon bei einer Destillation (Versuch 7) erhaltene Dibutylmaleinat. Erst bei Durchführung der Säulenchromatographie auf Kieselgel bei Trockeneistemperatur ist es möglich das Hauptisomer (hier: α_{syn}) rein und unzersetzt zu erhalten, die beiden anderen Isomere werden als Gemisch eluiert, wobei auch bei diesen beiden Isomeren keine Zersetzung feststellbar ist.

Versuch 69 - Versuch 71: Bei der Addition von Bu_2SnHBr an 3-Pentin-2-ol kommt es zu besseren Regioselektivitäten und Ausbeuten als bei der Addition an 2-Butin-1-ol. In Versuch 69, der mit 9-BBN als Radikalstarter bei -78°C durchgeführt wurde, erhält man fast ausschließlich das erwartete α_{anti}-Additionsprodukt. Es ist keine Isomerisierung feststellbar.

Bemerkenswert ist hier, daß ein deutlicher Unterschied zwischen Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr auftritt, der nicht den Erwartungen entspricht. Bei den bisher untersuchten Substraten führt meist Bu_2SnHCl zu höheren Selektivitäten. Bei 3-Pentin-2-ol ist es umgekehrt, hier ist die Selektivität bei der Umsetzung mit Bu_2SnHBr (und 9-BBN) höher.

Bei der Umsetzung ohne Radikalstarter erhält man auch ein sehr hohes Regioisomeren-verhältnis, doch ist hier schon geringfügig Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren *syn*-Additionsprodukt beobachtbar.

Die Reaktion ist prinzipiell auf der Stufe des kinetischen Produkts anhaltbar; eine geringfügige Veränderung des Substitutionsgrades hat also großen Einfluß auf die Stabilität der einzelnen Isomere. Die schlechtesten Regio- und Stereoselektivitäten erhält man mit AIBN als Zusatz.

Das Hauptisomer (α_{anti}) ist durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur vollständig rein gewinnbar, die anderen Isomere werden als Gemisch erhalten.

Versuch 72 - Versuch 74: Bei Umsetzungen von 3-Octin-2-ol mit Bu_2SnHBr erhält man, wie schon bei 3-Pentin-2-ol, ausgezeichnete Ausbeuten und sehr gute Regioselektivitäten. Eine geringfügige Erhöhung des sterischen Anspruchs in der distalen Position führt zwar nicht zu einer Erhöhung der Regioselektivität, doch ist eine geringfügige Erhöhung der Ausbeute bemerkbar; man erhält auch ohne Radikalstarter fast vollständigen Umsatz. Die Isomerisierung des α_{anti}-Isomer zum α_{syn}-Isomer ist, wie schon in den vorigen Versuchen,

[25] Y. Yamamoto berichtete in einer privaten Mitteilung über diese Methode zur Isolierung empfindlicher Vinylstannane; die Verwendung von Aluminiumoxid scheint aber bei diesen Substraten nicht zum Erfolg zu führen.

weitgehend unterdrückbar. Die höchste Ausbeute und Selektivität erhält man wieder bei der Reaktion mit 9-BBN bei Trockeneistemperatur.

Vergleicht man für dieses Substrat die Reaktanden Bu_2SnHBr und Bu_2SnHCl, so ist kein signifikanter Unterschied feststellbar, anders als bei den Umsetzungen von 3-Pentin-2-ol, wo mit Bu_2SnHBr sowohl höhere Ausbeuten als auch bessere Selektivitäten erzielt werden.

Die Isolierung des reinen α_{anti}-Isomers gelingt durch Säulenchromatographie bei -78 °C.

Versuch 75 - Versuch 77: Bei den Additionen von Bu_2SnHBr an 2-Phenyl-3-octin-2-ol erhält man sehr gute Ausbeuten und mäßige Selektivitäten. Aufgrund der sehr drastischen Erhöhung des sterischen und elektronischen Anspruchs in der propargylischen Position kommt es zu einer Verschiebung des Regioisomerenverhältnisses in Richtung des Angriffs in distaler Position. Führte diese Situation bei Additionen von Bu_2SnHCl zu sehr deutlichen Ausbeuten-einbrüchen, so ist das bei Bu_2SnHBr nicht so. Bei Zusatz von 9-BBN erhält man sogar vollständigen Umsatz und eine relativ gute Regioselektivität von $\alpha : \beta = 7 : 3$. Eine Isomerisierung zum α_{syn}-Isomer wird bei 9-BBN-Zusatz überhaupt nicht beobachtet, bei den beiden anderen Reaktionen nur in Spuren.

80 % des α_{anti}-Isomer können durch Säulenchromatographie bei -78 °C rein erhalten werden, das β_{anti}-Isomer wird mit ersterem verunreinigt erhalten. Es ist keine Zersetzung auf der Säule zu beobachten.

3.3.2.1 Zusammenfassung und Diskussion

Bei Reaktionen interner Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr kommt es, wie schon nach den Umsetzungen interner Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl erwartet wurde, überwiegend zur Addition in proximaler Position. Die so entstandenen α-Produkte können sich nicht wie die entsprechenden β-Produkte über die Ausbildung eines Fünfrings stabilisieren.

Es scheint aber so zu sein, daß die sterische Abstoßung durch den distalen Substituenten bei der Ausbildung des β-Isomers größer ist als eine mögliche Stabilisierung über den Fünfring. Das β_{anti}-Produkt wird, wie schon bei den Umsetzungen mit Bu_2SnHCl, nur in geringen Mengen beobachtet.

Durch die nicht vorhandene Stabilisierung über eine Koordination bei den α-Additions-produkten kommt es auch hier zu Isomerisierungen, die nur bei den Additionen an 2-Butin-1-ol nicht komplett vermeidbar sind und mit zunehmendem Anspruch des Substituenten in distaler wie in propargylischer Position abnehmen. Sie können durch typische Bedingungen thermodynamischer Reaktionskontrolle forciert und durch streng kinetische Kontrolle in fast allen Fällen verhindert oder zumindest stark eingeschränkt werden. Die β_{anti}-Additionsprodukte isomerisieren nicht.

Bei Erhöhung des Substitutionsgrades in der propargylischen Position kommt es bei der Addition von Bu_2SnHCl an interne Propargylalkohole zu teilweise sehr deutlichen Ausbeuteverlusten. Bei Additionen von Bu_2SnHBr ist dies nicht zu beobachten. Es wird weiterhin vollständiger Umsatz erreicht bei erwartungsgemäß abnehmender α-Selektivität.

Bei den Umsetzungen terminaler Propargylalkohole geht meist die im Vergelich zu Bu_2SnHCl höhere Reaktivität von Bu_2SnHBr mit einer geringeren Selektivität einher. Dies ist hier nicht so. Teilweise werden sogar bessere Regio- und Stereoselektivitäten erreicht (vgl. Versuch 69, so entsteht hier das erwartete Hauptprodukt, das α_{anti}-Isomer, in 95 % Ausbeute).

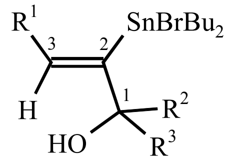
Bei den Hydrostannierungsprodukten terminaler Propargylalkohole ist es meist so, daß der durch die geringere Selektivität von Bu_2SnHBr hervorgerufene Nachteil durch „glattere" Reaktionen und eine wesentlich einfachere Isolation der Produkte und somit leichtere Reinigung aufgehoben wird. Hier muß an einem Beispiel, der Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHBr, festgestellt werden, daß dies nicht generell für Bu_2SnBr-substituierte Alkene gilt. In allen anderen Fällen gelingt eine Reinigung des Hauptisomers quantitativ, doch darf auf die Durchführung der Chromatographie bei Trockeneistemperatur nicht verzichtet werden, da sonst mit teilweise beträchtlicher Zersetzung gerechnet werden muß.

3.3.2.2 Struktur der Produkte und charakteristische NMR-spektroskopische Daten

Das in Kapitel 3.3.1.2 über die Schwierigkeit einer eindeutigen Zuordnung der Stereochemie trisubstituierter Alkene gesagte gilt auch hier. Bei den hier besprochenen Reaktionen entsteht meist genug von jedem der drei möglichen Isomere, so daß eine eindeutige Zuordnung gewährleistet ist bzw. ein Analogieschluß aufgrund nur geringfügiger Änderungen im Molekül zulässig ist.

Es werden in Tabelle 25 - Tabelle 26 die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten der α_{anti}-Isomere vorgestellt, die vollständigen Charakterisierungen der Verbindungen befinden sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.1.4).

Tabelle 25: Charakteristische NMR-spektroskopische ^{1}H, ^{119}Sn und ^{13}C (vinylische C-Atome) Daten der α_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1	$\delta(H_3)$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H3}$	δ(Sn)	$\delta(C_3)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C3}$	$\delta(C_2)$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C2}$
Me, Bu	6,25-6,43	177-188	48,7-64,0	135,6-142,0	26-28	146,6-150,9	456-463
R^2=Ph	6,19	191	34,1		24		482

Tabelle 26: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der α_{anti}-Isomere und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

R^1	$\delta(C_{1'})$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C1'}$	$\delta(C_{2'})$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C2'}$	$\delta(C_{3'})$	$^{3}J^{119Sn\text{-}C3'}$	$\delta(C_{4'})$
Me, Bu	19,8-20,1	388-392	27,1-28,1	25-26	25,6-26,6	77-82	12,6-13,6

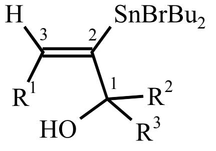
Die α_{anti}-Isomere weisen eindeutig keine intramolekulare Koordination auf. Dies kann zum einen den ^{119}Sn-NMR chemischen Verschiebungen entnommen werden, da keine Hochfeldverschiebung beobachtet wird, zum anderen den $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten der Butyl- wie auch der vinylischen C-Atome, die im Bereich für Zinn in tetraedischer Koordinationssphäre liegen. Auch fällt auf, daß die $^{2}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten der vinylischen C-Atome zu beobachten sind, deren Größe bei den koordinierten Verbindungen unterhalb der Linienbreite lag. Die Strukturen der Br-substituierten α_{anti}-Isomere der Hydrostannierungen entsprechen strukturell denen der Cl-substituierten.

Als Unterschied ist aber zu vermerken, daß die Butylgruppen am Zinn bei den Chloroanaloga nicht äquivalent sind, bei diesen Verbindungen hingegen schon. Dies ist auf die labilere Bindung des Bromatoms im Vergleich zum Chloratom zurückzuführen. So wird eine intermolekulare Koordination erleichtert, das Zinn wird optisch instabil.

In Tabelle 27 und Tabelle 28 sind im Vergleich dazu die charakteristischen ^{1}H und ^{119}Sn NMR Daten der durch Isomerisierung entstanden α_{syn}-Verbindungen dargestellt. Es konnte lediglich eine Verbindung (E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol) rein isoliert werden; die

^{13}C NMR Daten beschränken sich also auf diese eine Verbindung. Die vollständige Charakterisierung ist im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.1.4) zu finden.

Tabelle 27: Charakteristische NMR-spektroskopische ^{1}H, ^{119}Sn und ^{13}C (vinylische C-Atome) Daten der α_{syn}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1	$\delta(H_3)$	$^{3}J^{119Sn-H3}$	$\delta(Sn)$	$\delta(C_3)$	$^{2}J^{119Sn-C3}$	$\delta(C_2)$	$^{1}J^{119Sn-C2}$
Me, Bu R^2=Ph	5,99-6,02	99-107 112	58,0-66,0 34,1	134,6	15	146,4	537

Tabelle 28: ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome des einzig rein isolierten α_{syn}-Isomers: E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (δ in ppm, J in Hz)

R^1	$\delta(C_1')$	$^{1}J^{119Sn-C1'}$	$\delta(C_2')$	$^{2}J^{119Sn-C2'}$	$\delta(C_3')$	$^{3}J^{119Sn-C3'}$	$\delta(C_4')$
Me	19,8	393	28,0	26	26,4	73	13,5

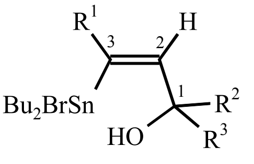
Es ist davon auszugehen, daß sich auch die Zinnatome der α_{syn}-Isomere der Hydrostannierung interner Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr in tetraedrischer Umgebung befinden, da die ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebungen keinerlei Hochfeldshift zeigen, auch liegt die $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstante von E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol im Bereich nicht koordinierter Verbindungen. Bei den Chloroanaloga zeigte sich eine leichte Erhöhung der $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstante der vinylischen C-Atome, dies trifft auch für diese Verbindung zu, was wiederum auf eine Erhöhung des *s*-Charakters der Bindung und somit auf eine Verzerrung des Tetraeders hinweist.

Bei den α_{syn}-Additionsprodukten ist, wie auch schon bei den α_{anti}-Isomeren, die Racemisierung am Zinn-Zentrum nicht eingeschränkt. Es kann also davon ausgegangen, daß bei Bromodibutylstannyl-substituierten Alkenen die intermolekularen Austauschprozesse nicht durch sterische Faktoren und Bindungslängen eingeschränkt werden, sondern nur durch intramolekulare Koordination. Die Bestimmung der Koordinationsstärke der intramolekularen Koordination in Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (vgl. Kapitel 3.2.3.3) ist also zulässig.

Für die Chloroanaloga gilt dies nicht, da auch in nicht koordinierten Verbindungen optisch stabiles Zinn zu beobachten ist.

In Tabelle 29 sind schließlich die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten der β_{anti}-Isomere zusammengefaßt. Eine Isolation und damit eine vollständige Charakterisierung gelingt aufgrund der geringen Mengen nicht; es sind somit nur die ^{119}Sn NMR chemische Verschiebung, sowie die ^{1}H NMR Daten der vinylischen Protonen angegeben.

Tabelle 29: Charakteristische NMR-spektroskopische ^{1}H, ^{119}Sn und ^{13}C (vinylische C-Atome) Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1	δ(H_2)	$^{3}J^{119Sn\text{-}H2}$	δ(Sn)
Me, Bu	6,12-6,28	195-205	-14,4 - -10,3

Soweit dies aus den wenigen erhältlichen Daten geschlossen werden kann, handelt es sich auch im Fall der β_{anti}-Additionsprodukte von Bu_2SnHBr an interne Propargylalkohole um intramolekular koordinierte Verbindungen. Dies kann zum einen aus der im ^{119}Sn NMR beobachteten Hochfeldverschiebung geschlossen werden (Analogieschluß zu den Additionsprodukten von Bu_2SnHCl an terminale und interne Propargylalkohole und von Bu_2SnHBr an terminale Propargylalkohole), zum anderen deutet die Abwesenheit eines *syn*-Isomers darauf hin.

3.4 Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrostannierung der Propargylalkohole

3.4.1 Einleitende Worte über Bu_2SnHX und die Entstehung von $Bu_4Sn_2X_2$

Der erste Bericht über die Entstehung von Dibutylchlorozinnhydrid in einer Gleichgewichtsreaktion zwischen Dibutylzinndichlorid und Dibutylzinndihydrid erschien 1961 [65].

$$Bu_2SnH_2 + Bu_2SnCl_2 \rightleftharpoons 2\ Bu_2SnHCl$$

Abbildung 23: Entstehung von Bu_2SnHCl

Relativ schnell nachfolgend berichtete *Neumann* [29] über die Verwendung dieser Zinnhalogenidhydride in Hydrostannierungen von Doppelbindungen, wobei die Reaktionen spontan und exotherm sind. Die Zugabe von AIBN wirkt sich, soweit überhaupt erforderlich, günstig auf die Ausbeute aus. Hier ist auch erstmalig von der Zersetzung zu Tetrabutyldichlorodistannan die Rede (bei Zugabe von Aminen).
Ein Jahr darauf berichten *Sawyer et al.* [66, 67] über die Ausbildung der anderen Dibutylzinnhalogenidhydride und die Entstehung von Wasserstoff und Tetrabutyldihalogenodistannan beim Erhitzen von Zinnhalogenidhydriden. $Bu_4Sn_2X_2$ wird rasch in Gegenwart von Sauerstoff zu Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid oxidiert.

$$2\ Bu_2SnHCl \longrightarrow H_2 + ClBu_2SnSnBu_2Cl \xrightarrow{O_2} ClBu_2SnOSnBu_2Cl$$

Abbildung 24: Bildung von $Bu_4Sn_2Cl_2$ und $Bu_4Sn_2Cl_2O$

1969 erscheint ein Bericht über die Gleichgewichtslage bei den Austauschreaktionen zwischen Dibutylzinndihydrid und Dibutylzinndihalogeniden, demnach liegen bei der Reaktion von Bu_2SnH_2 mit Bu_2SnCl_2 93 % der Reaktionsmischung als Bu_2SnHCl vor, bei der analogen Reaktion mit Bu_2SnBr_2 87 % als Bu_2SnHBr und bei der Reaktion mit Bu_2SnI_2 85 % als Bu_2SnHI [68].
Bis ins Jahr 1992 gab es bis auf wenige Ausnahmen keine weiteren systematischen Untersuchungen, weder zur Verwendung der Zinnhalogenidhydride noch zum Mechanismus. 1992 berichteten *Shibata* und *Baba* über die Anwendung von Bu_2SnHCl in Reduktionen [69], wobei in nachfolgenden Arbeiten [70 - 77] durch Komplexierung des Zinnhydrids (z. B. mit HMPT) ein polarer Reaktionsweg eingeschlagen wird.

1994 berichtet *Davies* in zwei kurzen Kommunikationen über einige radikalische Hydrostannierungsreaktionen [38] und die Ausbildung von Tetrabutylhalogenodistannan [42]. Da dieses auch in den hier durchgeführten Reaktionen so gut wie immer als Nebenprodukt auftritt, scheint eine nähere Besprechung des Sachverhaltes sinnvoll.

Davies berichtet davon, daß sich aus einer Lösung von Dibutylzinnhydridchlorid bei Zugabe von Pyridin Wasserstoff entwickelt und daß Tetrabutyldichlorodistannan entsteht. Bei Zugabe von 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol stabilisiert sich Bu_2SnHCl und die Entwicklung von Wasserstoff wird gestoppt. Bei Zugabe von 2-Methyl-3-butin-2-ol zu einer sich zersetzenden Bu_2SnHCl-Lösung, unterbleibt ebenfalls die weitere Bildung von Wasserstoff und es bildet sich das Hydrostannierungsprodukt.
Die Homolyse der Sn-H Bindung findet auch in der Dunkelheit und unter Ausschluß von Sauerstoff statt. Aus diesen Beobachtungen zog *Davies* den Schluß, daß es sich um einen bei Raumtemperatur oder darunter spontan initiierten Radikalprozeß handeln muß. Daß man eine Hydrostannierung eines Alkins erreicht, zeigt, daß sich die bei dieser Zersetzung gebildeten Zinn-Radikale in einen normalen Radikalmechanismus einordnen lassen.

Der generelle Mechanismus der radikalischen Hydrostannierung wird im Folgenden vorgestellt (nach [38]). Nach der Initiation der Reaktion (entweder durch den Radikalbildner I oder spontan, vgl. Gleichung 2 oder Gleichung 3), addiert sich das Stannylradikal an die Y-Z-Dreifachbindung, unter Ausbildung eines neuen Radikals (vinylisch für Y und Z = C, vgl. Gleichung 4). Die Hydrostannierung wird durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Zinnhydrid unter Rückbildung eines Stannylradikals abgeschlossen (vgl. Gleichung 5). Zum Abbruch der Reaktion sind mehrere Möglichkeiten denkbar von denen einige in Gleichung 6 - Gleichung 8 dargestellt sind.

Initiation (spontan):

$$\longrightarrow R_2XSn^{\bullet}$$ Gleichung 2

Initiation (bei Reaktionen mit Radikalstarter):

$$R_2XSnH + I^{\bullet} \longrightarrow R_2XSn^{\bullet} + IH$$ Gleichung 3

Kettenfortpflanzung:

$$R_2XSn^{\bullet} + Y{\equiv}Z \longrightarrow R_2XSn\sim Y{=}\dot{Z}$$ Gleichung 4

$$R_2XSn\sim Y{=}Z^{\bullet} + R_2XSnH \longrightarrow R_2XSn\sim Y{=}Z\sim H + R_2XSn^{\bullet}$$ Gleichung 5

Kettenabbruch:

$$2\ R_2XSn^{\bullet} \longrightarrow R_2XSnSnXR_2 \qquad \text{Gleichung 6}$$

$$\text{oder: } R_2XSn\sim Y{=}Z^{\bullet} + R_2XSn^{\bullet} \longrightarrow R_2XSn\sim Y{=}Z\sim SnXR_2 \qquad \text{Gleichung 7}$$

$$\text{oder: } 2\ R_2XSn\sim Y{=}Z^{\bullet} \longrightarrow (R_2XSn\sim Y{=}Z)_2 \qquad \text{Gleichung 8}$$

Als Erklärung für die spontane Bildung von Radikalen und als Mechanismus der Bildung von molekularem Wasserstoff und $Bu_4Sn_2Cl_2$ hat *Davies* ausgehend von weiteren Beobachtungen Vorschläge gemacht, die hier nun erläutert werden, da sie für die Klärung des Mechanismus der Hydrostannierung von entscheidender Bedeutung sind.

Davies beobachtete, daß die Zersetzung von Bu_2SnHCl auch im Dunkeln in der Abwesenheit von Luft stattfindet, womit Photolyse und Autooxidation als Quellen der Stannylradikale ausgeschlossen sind. Er schlägt einen Elektronenübertragungsmechanismus vor, bei dem die mit Bu_2SnHCl im Gleichgewicht stehenden Spezies Bu_2SnCl_2 und Bu_2SnH_2 die Hauptakteure sind. Das durch den Elektronentransfer gebildete Radikalkation und/oder -Anion könnte dann dissoziieren, um ein Stannylradikal zu ergeben (vgl. Abbildung 25).

$$R_2SnX_2 + R_2SnH_2 \longrightarrow R_2SnX_2^{-\bullet} + R_2SnH_2^{+\bullet}$$

$$R_2SnX_2^{-\bullet} \longrightarrow R_2SnX^{\bullet} + X^{-}$$

Abbildung 25: Elektronentransfer zur Ausbildung eines Radikalanions und eines Radikalkations und Dissoziation zum Stannylradikal

Als Mechanismus der Bildung des Distannans schlägt *Davies* einen radikalischen S_H2-Mechanismus vor.

Das bei den Hydrostannierungsreaktionen beobachtete Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid, das Oxidationsprodukt des Tetrabutyldihalogenodistannans, ist also nicht nur das Produkt des Kettenabbruchs (siehe oben), sondern auch das Hauptprodukt einer Nebenreaktion. Bei zu geringer Reaktivität der zu hydrostannierenden Verbindung kann diese Reaktion schnell zur Hauptreaktion werden.

3.4.2 Isomerisierungen

In den Jahren 1967 und 1968 berichteten 3 Forschergruppen fast zeitgleich über die Reversibilität des Angriffs von Stannylradikalen und daraus resultierende Isomerisierung bei radikalischen Hydrostannierungen von Olefinen [78, 79] und Alkinen [80]. Seither ist es allgemein akzeptiert, daß die Hydrostannierung von Alkinen primär das Z-Addukt (das Produkt der *anti*-Addition) ergibt, welches in Gegenwart von Stannylradikalen zum E-Addukt (dem Produkt der *syn*-Addition) isomerisiert [45].
Als Mechanismus hierfür wird die reversible Addition eines Stannylradikals (Sn^{II}) an die Doppelbindung des *anti*-Additionsproduktes angenommen. Das so entstandene Alkylradikal verfügt über freie Drehbarkeit und richtet sich den sterischen Gegebenheiten entsprechend aus. Hierauf dissoziiert das addierte (Sn^{II}), oder auch das den urprünglichen Zinn-Rest (Sn^{I}) enthaltende Stannylradikal vom nun isomerisierten Produkt (vgl. Abbildung 26). Ein Beweis dafür wurde durch Reaktion mit unterschiedlichen Alkylresten am Zinn [80] geführt.

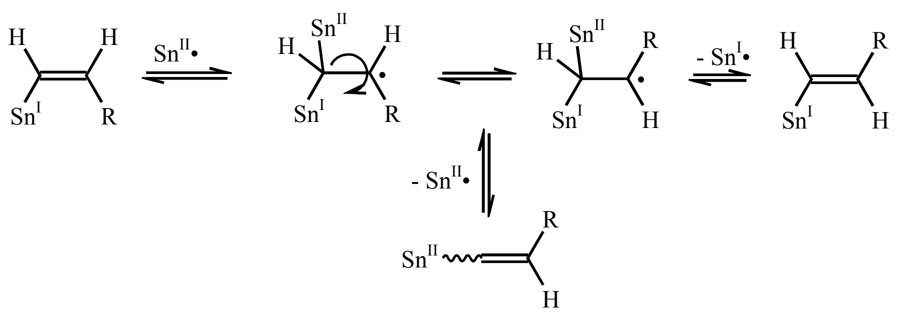


Abbildung 26: Mechanismus der Isomerisierung des primären *anti*-Additionsprodukts zum *syn*-Additionsprodukt (nach [80])

Dies zeigt auch, daß der erste Schritt der Hydrostannierung, die Addition des Stannylradikals, reversibel ist.

3.4.2.1 Eigene Beobachtungen zur Isomerisierung

Ausgehend von den bei der Addition von Bu_2SnHX an interne Alkine gemachten Beobachtungen kann für die in dieser Arbeit durchgeführen Reaktionen eine gute Übereinstimmung mit dem oben dargestellten Mechanismus festgestellt werden.
So kann die Isomerisierung durch die Einhaltung streng kinetischer Kontrolle (kein Überschuß an Bu_2SnHX, tiefe Temperatur, kurze Reaktionszeit und 9-BBN als Radikalstarter)

verhindert oder zumindest stark eingeschränkt werden (je nach Substitutionsgrad in der propargylischen Position). Bei thermodynamischer Kontrolle (Zugabe von AIBN bei Raumtemperatur und längerer Reaktionszeit) kann fast vollständige Isomerisierung zum α_{syn}-Additionsprodukt erreicht werden (vgl. Versuch 45 und Versuch 47, Kapitel 3.3.1). Bei Verwendung eines Überschuß an Bu_2SnHX kann vermutlich sogar eine vollständige Isomerisierung erreicht werden.

3.4.2.2 Gezielte Isomerisierungen

Um zu überprüfen, ob die Isomerisierung hier nur durch Stannylradikale initiiert werden kann, wurde jedes α-Isomer aus der Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl nach der Isolation und Säulenchromatographie mit 10 % AIBN gerührt.

Versuch 78: Das Produkt enthielt ursprünglich 90 % α_{anti}-Isomer (Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol) und 10 % β_{anti}-Isomer (Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol). Durch Lagerung bei Raumtemperatur (unter Luftausschluß aber nicht im Dunkeln, während 6 Monaten) kommt es teilweise zu Zersetzung.

Die Mischung enthält nun vor Beginn der Isomerisierung 20 % α_{anti}-Isomer, 17 % β_{anti}-Isomer und 63 % $Bu_4Sn_2Cl_2O$. Hieran kann man erkennen, daß neben der Abbruchreaktion und der Nebenreaktion (siehe Gleichung 6) auch die Zersetzung der Hydrostannierungsprodukte zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$ führt.

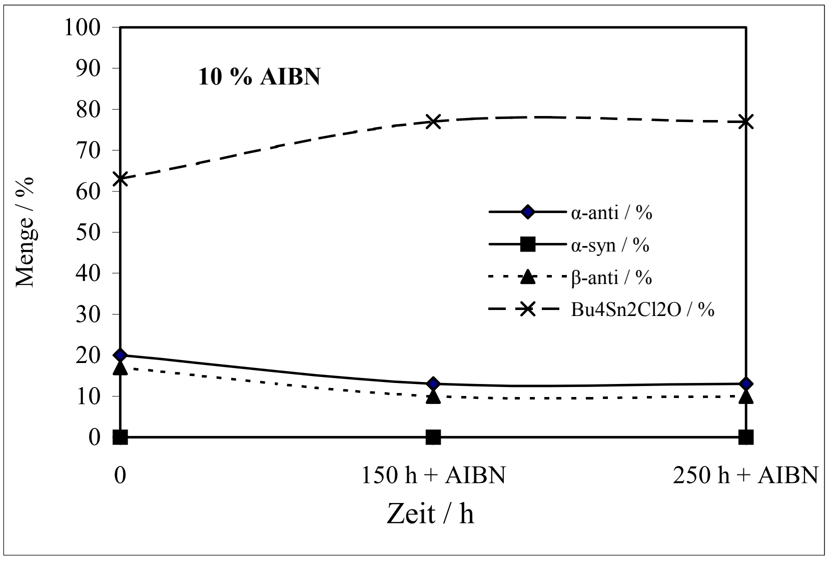


Abbildung 27: Schematische Darstellung der versuchten Isomerisierung von Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti})

Es kann keine Änderung der Produktverhältnisse festgestellt werden, weder eine Isomerisierung innerhalb der α-Addukte noch zwischen den Regioisomeren. Beim Rühren mit AIBN steigt lediglich der Anteil an $Bu_4Sn_2Cl_2O$, es kommt zu geringfügiger Zersetzung der Hydrostannierungsprodukte. Eine Isomerisierung kann nicht festgestellt werden, auch kann hiermit eine Entstehung von Stannylradikalen aus $Bu_4Sn_2Cl_2O$ unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Versuch 79: Nimmt man das reine α_{syn}-Isomer, so ist das Verhalten ähnlich. Es kann lediglich Zersetzung zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$ festgestellt werden.

Nachdem sichergestellt ist, daß mit AIBN alleine keine Isomerisierung erreicht werden kann, werden Umsetzungen von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl gemacht. Da die Hydrostannierungsprodukte von 2-Butin-1-ol besonders empfindlich gegenüber Isomerisierungen sind, bietet sich diese Reaktion als Testreaktion an. Es wird bei diesen Umsetzungen die Menge an AIBN variiert, die als Initiator verwendet wird, da davon ausgegangen werden kann, daß die Menge an Stannylradikalen direkt proportional ist zur Menge an AIBN.

Versuch 80-Versuch 82: Bei diesen Versuchen wurde 2-Butin-1-ol äquimolar mit Bu_2SnHCl und unterschiedlichen Mengen AIBN (1 %, 10 %, 50 %) umgesetzt. Bei den Versuchen mit 10 und 50 Prozent Radikalstarter war die Reaktion bei der ersten Kontrollmessung bereits abgeschlossen. In Abbildung 28 ist schematisch der Reaktionsverlauf für den Zusatz von 10 % AIBN dargestellt, das Bild ist für die Verwendung von 50 % AIBN praktisch identisch.

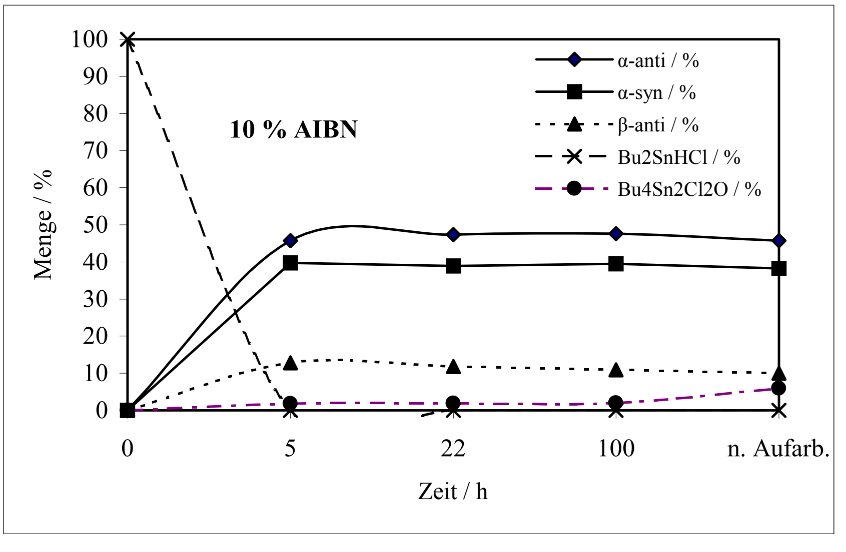


Abbildung 28: Schematische Darstellung der äquimolaren Reaktion zwischen Bu_2SnHCl und 2-Butin-1-ol bei Zugabe von 10 % AIBN (Versuch 81)

Bei Versuch 80 hingegen kann die Isomerisierung sogar beobachtet werden. Die Menge an Stannylradikalen wird durch Zugabe von nur 1 Prozent AIBN gering gehalten, so daß die Reaktion relativ langsam ist. In den ersten beiden Kontrollmessungen ist noch Bu_2SnHCl zu beobachten, es ist also davon auszugehen, daß noch Stannylradikale vorhanden sind oder entstehen können. Die Menge an α_{syn}-Isomer nimmt in dem Maße zu, wie die Menge an α_{anti}-Isomer abnimmt.

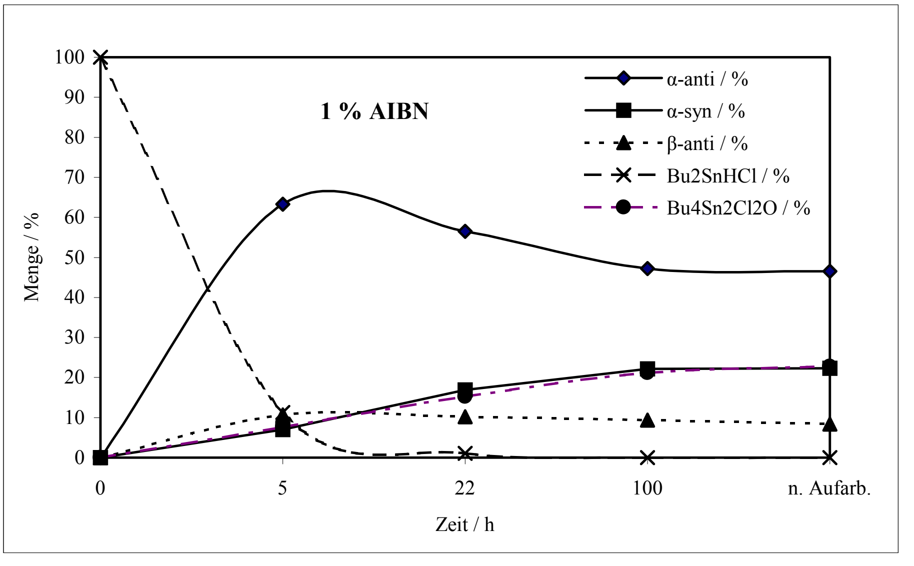


Abbildung 29: Schematische Darstellung der äquimolaren Reaktion von Bu_2SnHCl und 2-Butin-1-ol bei Zugabe von 1 % AIBN (Versuch 80)

Durch die geringe Menge an AIBN wird die Reaktivität gegenüber dem Alkin soweit heruntergesetzt, daß am Reaktionsende 23 Prozent des Zinnhydrids zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$ reagiert haben.

Mit diesen drei Versuchen ist eindeutig gezeigt, daß eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge an AIBN besteht. Es wird eine Proportionalität der Konzentration an Stannylradikalen mit der Menge an AIBN angenommen. Die Meinung, daß AIBN erst ab 80 °C als Radikalstarter fungiert, muß wohl revidiert werden. Erste Hinweise darauf gaben die Veröffentlichungen von *Neumann* [31] und *Davies* [38, 42].

Um sicher zu gehen, daß die intramolekular koordinierten β_{anti}-Additionsprodukte nicht isomerisieren, wird eine ähnliche Vorgehensweise, wie für 2-Butin-1-ol, auch für 2-Propin-1-ol gewählt.

Versuch 83 - Versuch 85: Bei der äquimolaren Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl und ein, zehn bzw. 25 Prozent AIBN ist eindeutig zu erkennen, daß keine Isomerisierung stattfindet. Die Umsetzung ist zwar bei jedem der drei Versuche bei der ersten Messung schon abgeschlossen, doch ist kein anderes *ß*-Isomer zu beobachten. Eine Isomerisierung des *α*-Adduktes kann per se nicht beobachtet werden, da das Isomerisierungsprodukt identisch mit dem ursprünglichen Isomer ist. Auch sind die Regioisomerenverhältnisse in allen drei Fällen nicht signifikant unterschiedlich. Es ist aber auch hier im Laufe der Zeit eine Zunahme der Menge an $Bu_4Sn_2Cl_2O$ zu beobachten.

3.4.3 Einfluß der freien Radikale TEMPO und Galvinoxyl

Nach obigen Beobachtungen und auf *Davies* Beobachtungen gestützt, liegt die Vermutung sehr nahe, daß es sich bei den Hydrostannierungen von Propargylalkoholen unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen um Radikalreaktionen handelt. Auch ohne Zusatz eines Radikalstarters scheint ein Radikalmechanismus abzulaufen, da die Selektivitäten sehr ähnlich zu den mit Radikalstartern durchgeführten sind. Um dies weiter zu untermauern, wurde je ein Versuch der Hydrostannierung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr in Gegenwart des Radikalfängers Galvinoxyl durchgeführt. Dabei werden die Substanzen äquimolar eingesetzt.

Versuch 86 - Versuch 87: Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird in beiden Fällen ein tieffarbiges Öl isoliert. Bei der Umsetzung mit Bu_2SnHCl zeigen sich im ^{119}Sn NMR-Spektrum nur die Signale von $Bu_4Sn_2Cl_2O$. Es ist kein Signal eines Hydrostannierungs-produktes vorhanden, auch im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum sind nur Signale von Butyl-Zinn-Verbindungen und Reste von Galvinoxyl zu sehen. Bei der Umsetzung mit Bu_2SnHBr sind im ^{119}Sn NMR-Spektrum die Hauptsignale (> 80 %) die von $Bu_4Sn_2Br_2O$, doch sind hier auch 5 weitere Signale zu erkennen, die aber nicht zugeordnet werden können. Es handelt sich aber nicht um Signale von Hydrostannierungsprodukten.

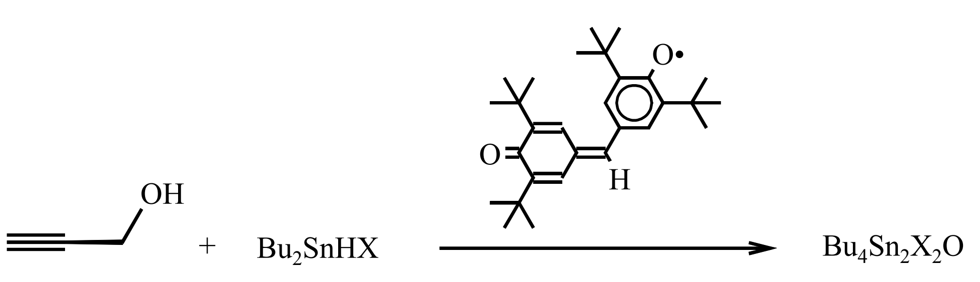


Abbildung 30: Umsetzung von 2-Propin-1-ol in Gegenwart des Radikalfängers Galvinoxyl

Dieser Befund ist eindeutig. In der Gegenwart eines Radikalfängers findet keine Hydrostannierung statt, es muß sich also auch bei den Reaktionen ohne Radikalstarter um eine Radikalreaktion handeln. Für den Prozeß der spontanen Radikalbildung wird der von *Davies* [42] vorgeschlagene Elektronenübertragungsprozeß angenommen (siehe oben (Abbildung 25)).
Schwieriger hingegen wird eine Aussage über die Bildung der Tetrabutyldihalogeno-distannane. Hier hat *Davies* einen S_H2-Mechanismus postuliert. Bei obigen Reaktionen wird die vollständige Bildung des Oxidationsproduktes Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid beobachtet, was darauf hindeutet, daß sich das Zinnhydrid während der Reaktion durchaus vollständig zu Tetrabutylhalogenodistannan umgesetzt hat, was jedoch nicht im Einklang mit dem von *Davies* vorgeschlagenen Radikalmechanismus steht. Es muß also noch einen anderen Weg der Entstehung von $Bu_4Sn_2X_2$ und $Bu_4Sn_2X_2O$ geben als die beiden durch Radikalreaktionen (S_H2 und Kettenabbruch) bedingten.

Da ähnliche Phänomene bei Reaktionen mit Red-Sil auftreten, wird hier vorgegriffen:
In den Reaktionen mit Red-Sil (Red-Sil ist ein „hydriertes“ Silica-Gel, das zur in situ Reduktion des Chlorids zum Hydrids eingesetzt wird; siehe Kapitel 7.1, vgl. auch Gleichung 9) wird festgestellt, daß desöfteren eine Zersetzung des dafür benötigten Ausgangsmaterials $Bu_4Sn_2X_2O$ zu Bu_2SnX_2 und Bu_2SnO auftritt (vgl. Gleichung 10). Dies erscheint angesichts der Gleichgewichtslage dieser Reaktion, die normalerweise weit auf der Seite des Stannoxans liegt, sehr unwahrscheinlich. Möglicherweise wird das $Bu_4Sn_2X_2O$ zwar durch Red-Sil zum entsprechenden Dibutylzinnhydridchlorid umgewandelt, welches mit Bu_2SnX_2 und Bu_2SnH_2 im Gleichgewicht steht, dann tritt aber etwas Unerwartetes ein: Das Dihydrid könnte dann z. B. durch die noch vorhandenen Sauerstoffunktionen des Red-Sil zu Bu_2SnO oxidiert werden.

erwartet:

$$Bu_4Sn_2X_2O \xrightarrow{\text{Red-Sil}} 2\ Bu_2SnHX \qquad \text{Gleichung 9}$$

beobachtet (zumindest teilweise):

$$Bu_4Sn_2X_2O \rightleftharpoons Bu_2SnO + Bu_2SnX_2 \qquad \text{Gleichung 10}$$

$$\begin{array}{l} Bu_4Sn_2X_2O \xrightarrow{\text{Red-Sil}} 2\ Bu_2SnHX \rightleftharpoons Bu_2SnX_2 + Bu_2SnH_2 \\ \qquad Bu_2SnH_2 \xrightarrow{\text{"O"}} Bu_2SnX_2 + Bu_2SnO \end{array} \qquad \text{Gleichung 11}$$

Dies wäre eine Erklärung dafür, warum bei Umsetzungen mit Red-Sil mindestens 2 Äquivalente Red-Sil-„Hydrid“ benötigt werden, um optimale Ausbeuten an Bu_2SnHX zu erreichen (vgl. Kapitel 7.1.2).

Einen Hinweis auf einen derartigen Prozeß gibt auch eine Beobachtung von *de Mayo et al.* [81]. Es wird berichtet, daß bei der Reduktion von Aldehyden mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von Kieselgel keine zinnorganischen Nebenprodukte auftreten. Es bildet sich im Laufe der Reaktion eine kovalente Bindung zwischen Zinn und dem Kieselgel aus, die Stannylierung kann mit Essigsäure aufgehoben werden, es wird Tributylzinnacetat isoliert.

Ein ähnlicher Prozeß wäre auch bei der in der Reaktion mit Galvinoxyl beobachteten Entstehung von $Bu_4Sn_2X_2O$ denkbar. Das Dibutylzinnhalogenidhydrid steht mit dem Dichlorid und dem Dihydrid im Gleichgewicht. Das Dihydrid wird z. B. durch Galvinoxyl zum Oxid oxidiert, welches mit dem Dichlorid zu $Bu_4Sn_2X_2O$ reagiert.

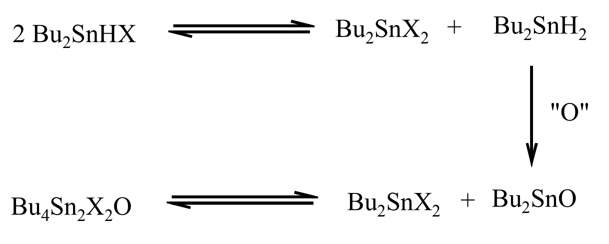


Abbildung 31: Mutmaßung über die Entstehung von $Bu_4Sn_2X_2O$ in Reaktionen mit Radikalfänger (Versuch 86 - Versuch 87).

Um sich völlige Klarheit über den Mechanismus der Hydrostannierung zu verschaffen, wurde versucht bei der Umsetzung von 2-Propin-1-ol und Bu_2SnHBr das bei der Addition des Stannylradikals an das Alkin entstehende Vinylradikal mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl) abzufangen (nach [82], vgl. Abbildung 32).

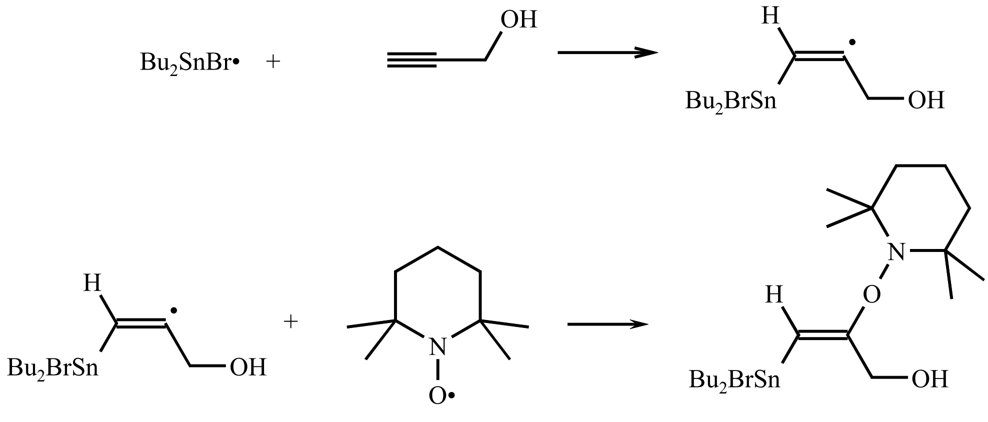


Abbildung 32: Geplante Abfangreaktion des Vinylradikals durch TEMPO

Versuch 88: Bei der Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHBr in Gegenwart von TEMPO gelingt es nicht, das erwartete Addukt zu isolieren. Im ^{1}H NMR Rohproduktspektrum ist auch kein Hinweis auf vinylische Protonen zu erkennen. Eine vollständige Umsetzung des TEMPO ist jedoch daran zu erkennen, daß die starke Verbreiterung der Signale durch das paramagnetische freie Radikal nicht mehr zu beobachten ist.

Beim Entfernen des Lösungsmittels tritt starker Geruch nach Piperidin auf; man gewinnt einen orangenen Feststoff, der teilweise in Chloroform löslich ist. Der zurückbleibende unlösliche Feststoff wird als 2,2,6,6,2',2',6',6'-Octamethyldipiperidin (270 mg, 38%) charakterisiert.

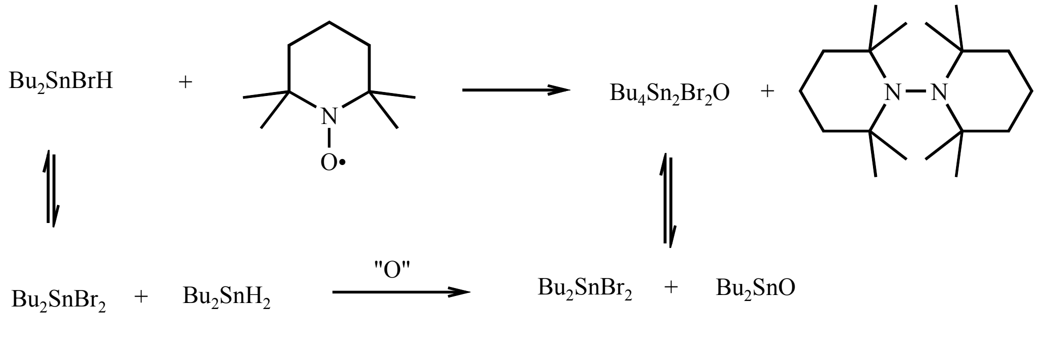


Abbildung 33: Beobachtungen bei der Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHBr in Gegenwart von TEMPO

Das ^{119}Sn NMR-Spektrum des löslichen Teils zeigt Signale wie sie im Bereich für $(Bu_2SnX)_2O$ erwartet werden. Es handelt sich teilweise um $Bu_4Sn_2Br_2O$. Auch wäre eine Verbindung des Typs $Bu_2SnBrOTEMP$ denkbar. Aufgrund der Komplexität der Spektren ist eine genauere Aussage aber nicht möglich.

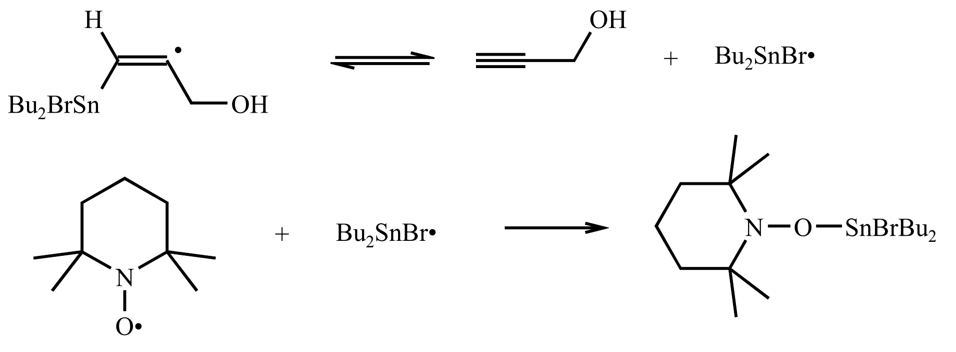


Abbildung 34: Mutmaßung über eine mögliche Ausbildung von $Bu_2SnBrOTEMP$

Es scheint hier also so, daß die Zersetzung des Zinnhydrids schneller vor sich geht, als eine mögliche Addition an die C-C-Dreifachbindung. Der erste Schritt der radikalischen Hydrostannierung ist reversibel. Möglicherweise ist auch das Vinylradikal nicht reaktiv genug und es kommt wieder zur Abspaltung des Bu_2SnBr-Radikals, das dann mit TEMPO zu $Bu_2SnBrOTEMP$ reagiert. Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung von $Bu_4Sn_2Br_2O$ ist in Abbildung 33 gegeben.

Kalveram [83] gelang es, das Abfangprodukt der Cyclisierung von 2-Iodphenyl-allylether mit TEMPO zu isolieren. Die Cyclisierung war durch Bu_2SnHBr initiiert worden. Auch hier waren keinerlei Radikalstarter nötig, was zumindest für diese Reaktion einen klaren Beweis radikalischen Verhaltens darstellt.

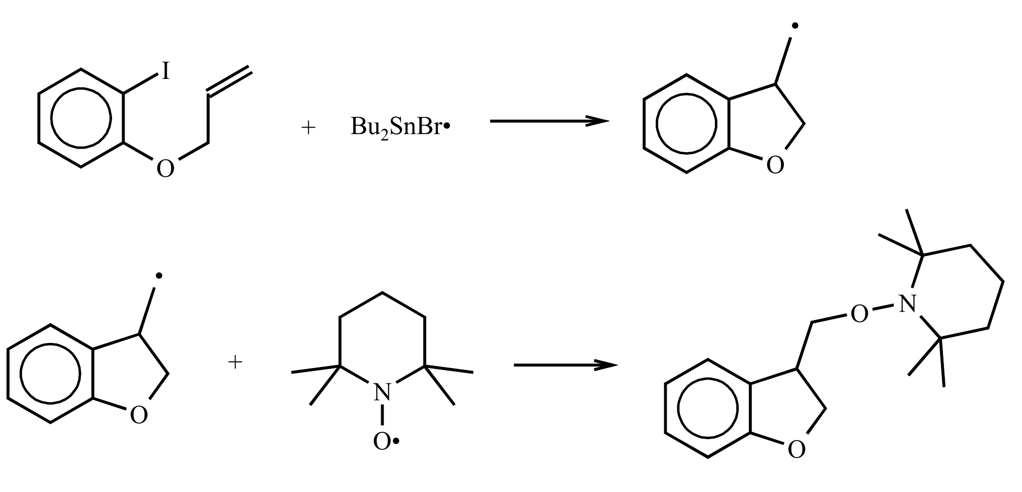


Abbildung 35: Darstellung des Abfangproduktes 3-[(2’,2’,6’,6’-Tetramethylpiperidino)oxy]-methyl-2,3-dihydrobenzofuran durch *Kalveram*

Daß hier das Abfangprodukt isoliert werden kann, ist zum einen darauf zurückzuführen, daß intramolekulare Radikalreaktionen im Normalfall schneller sind als intermolekulare. Es stützt auch die These, daß die Reaktion zwischen dem Vinylradikal und TEMPO langsamer ist (und es deshalb wieder zur Dissoziation kommt) als andere Nebenreaktionen.

3.4.4 Klärung der Funktion von 9-BBN

Für AIBN ist schon lange bekannt, daß es aufgrund einer homolytischen Bindungsspaltung als Radikalinitiator fungiert. Es ist auch allgemein anerkannt, daß Organoborane ausgezeichnete Ausgangsstoffe zur Erzeugung freier Radikale sind. So ist es leicht möglich, Alkylradikale aus einem Organoboran zu verdrängen, wenn man ein Sauerstoff-zentriertes Radikal einsetzt (die Ausbildung der B-O-Bindung scheint die Triebkraft zu sein, ähnliches gilt für Stickstoff und Schwefel) [84].

Auch die Verwendung von Et_3B in Reaktionen mit Bu_3SnH ist inzwischen als radikalische Reaktionsführung anerkannt [85, 86]. 9-BBN hingegen ist bisher vor allem als stereoselektives Hydroborierungsmittel eingesetzt worden [87 - 89].

1998 erschien dann ein Bericht von *Schiesser et al.* [43], in dem 9-BBN als Tieftemperatur-Radikalinitiator in Reaktionen mit Bu_3SnH verwendet wird. Die Autoren führten dann die Reaktion von 6-Brom-1-hexen mit Bu_3SnH / 9-BBN durch und erhielten die relativen Geschwindigkeitskonstanten, die für die Cyclisierung des 5-Hexenylradikals erwartet wurden. Die Autoren sehen keinen Zweifel darin, daß 9-BBN tatsächlich als Radikalinitiator fungiert.

Um sicher zu gehen, daß es sich bei den in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wirklich um Radikalreaktionen handelt und daß die Hydroborierung der Dreifachbindung (mit nachfolgender Transmetallierung von Bor zum Zinn) ausgeschlossen werden kann, wurde die Hydroborierung von 2-Propin-1-ol durchgeführt und das so entstandene Hydroborierungsprodukt wurde hierauf mit Dibutylzinnhydridchlorid umgesetzt.

Versuch 89 - Versuch 91: In Versuch 89 wird versucht mit einem Äquivalent 9-BBN (1/2 Äquiv. 9-BBN-Dimer), einer Vorschrift für die Hydroborierung von Alkinen von *Brown* [87] folgend, die Hydrostannierung zu erreichen, dies scheitert. Das isolierte Produkt ist wahrscheinlich B-(2´-Propinyl-1´-oxy)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan **I**, also der Bor-Ether. Setzt man 2-Propin-1-ol unter den selben Bedingungen mit 2 Äquivalenten 9-BBN (1 Äquivalent 9-BBN-Dimer) um, so erhält man B-(E-3´-(9´´-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-B-oxy)-2´-propen-1´-yl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan **II**, also das *syn*-Hydroborierungsprodukt obigen Bor-Ethers in mehr als 90 Prozent Ausbeute. Eine Destillation scheitert jedoch. In Versuch 91 wird die Hydroborierung wie in Versuch 90 durchgeführt und nach Entfernen des Lösungsmittels wird Bu_2SnHCl zugetropft. Man erhält kein Hydrostannierungsprodukt, es sind lediglich Zersetzungsprodukte von Bu_2SnHCl zu beobachten (mehr als 70 % zersetzen sich zu Bu_2SnCl_2, $Bu_4Sn_2Cl_2O$ und Bu_2SnO).

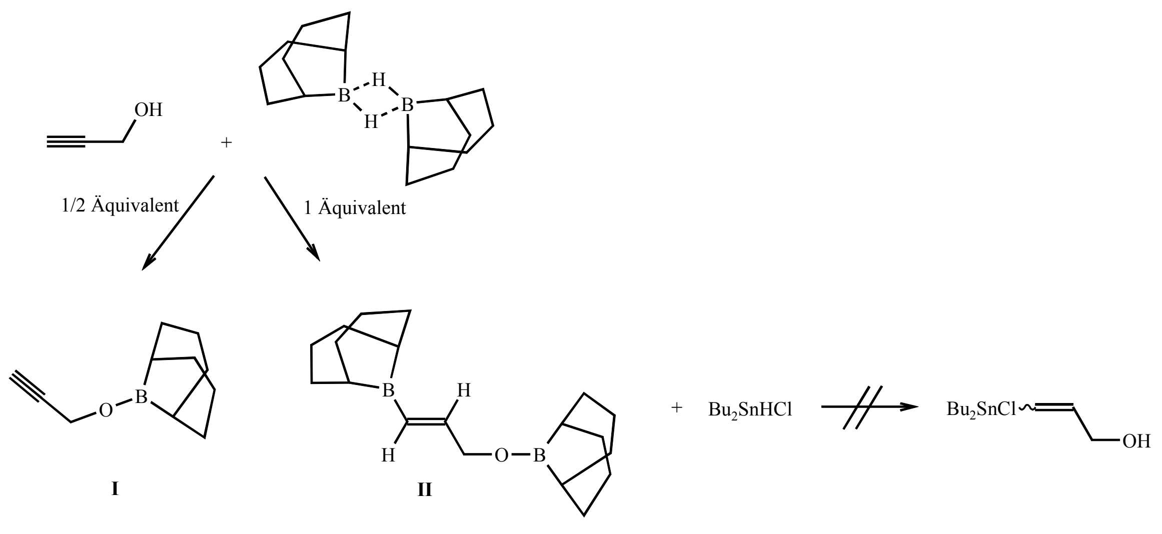


Abbildung 36: Hydroborierung von 2-Propin-1-ol und nachfolgende Umsetzung mit Bu_2SnHCl

Dies erfüllt die Erwartungen, eine Hydroborierung mit nachfolgender Transmetallierung kann somit ausgeschlossen werden. Außerdem ist das Produkt der Hydroborierung das Produkt reiner *syn*-Addition.

Es scheint sich also tatsächlich um die Wirkungsweise als Radikalinitiator zu handeln. Typisch für radikalische Hydrostannierungen ist die Isomerisierung der Produkte in Gegenwart von Stannyl-Radikalen. Um dies zu überprüfen, werden noch einmal drei Versuche zur Isomerisierung der Hydrostannierungsprodukte von 2-Butin-1-ol gemacht mit drei unterschiedlichen Konzentrationen an 9-BBN.

Versuch 92 - Versuch 94: Die Umsetzungen von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl in Gegenwart von 1 %, 10 % und 25 % 9-BBN werden bei -78 °C durchgeführt. Hierauf folgt eine erste Kontrollmessung. Anschließend läßt man langsam auf Raumtemperatur kommen und fertigt im weiteren zeitlichen Verlauf ^{119}Sn NMR-Spektren an.

Bei Versuch 92 (1 % 9-BBN) kann keine Isomerisierung festgestellt werden, die Reaktion ist zu langsam und der Anteil an Zersetzungsprodukt ($Bu_4Sn_2Cl_2O$) ist zu groß, um hier eine

Signifikanz zu erkennen. Setzt man 10 % 9-BBN ein, so ist die Isomerisierung sehr deutlich zu beobachten (vgl. Abbildung 37), wobei hier jedoch die Anwesenheit von nicht umgesetzten Bu_2SnHCl (einer Quelle für Stannylradikale) nicht nötig ist. Das Regioisomerenverhältnis (α : β = 9 : 1) bleibt konstant, das Verhältnis der Stereoisomere (α_{syn} : α_{anti}) verändert sich stark, auch nach dem eigentlichen Ende der Reaktion.

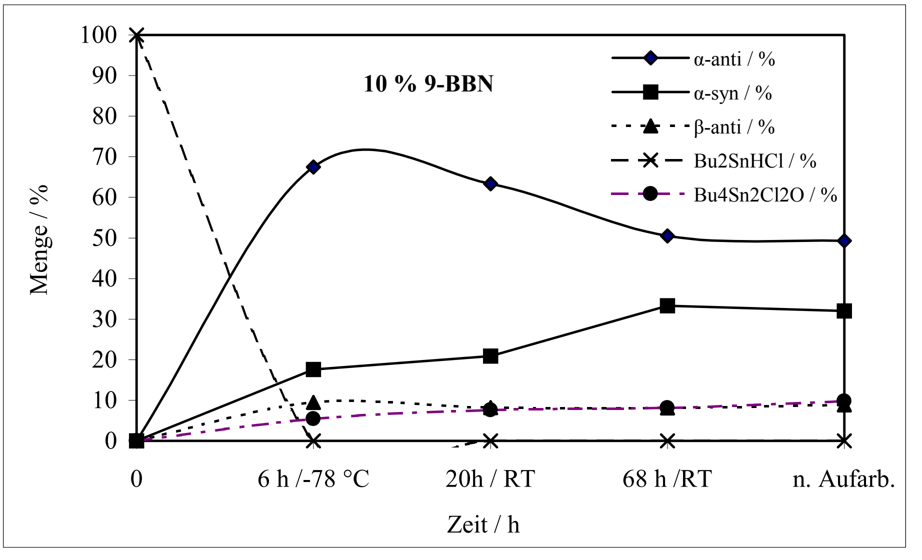


Abbildung 37: Schematische Darstellung der äquimolaren Reaktion zwischen Bu_2SnHCl und 2-Butin-1-ol bei Zugabe von 10 % 9-BBN (Versuch 93)

Daß die Isomerisierung der α_{trans}-Addukte zu den α_{syn}-Addukten nicht unbedingt die Anwesenheit von Stannylradikalen benötigt, deutet sich in Versuch 93 schon an. In Versuch 94 (25 % 9-BBN) wird dies noch deutlicher.

Es wird aus dem α-Isomeren intermediär eine nicht bekannte Verbindung gebildet (δ = 56 ppm im ^{119}Sn NMR), die nach der Aufarbeitung die entsprechenden Verbindungen (also die beiden α-Isomere) aber wieder freisetzt. Die Menge an β_{anti}-Isomer verändert sich nicht. Die Menge an $Bu_4Sn_2Cl_2O$ verändert sich geringfügig und nimmt bei der Aufarbeitung zu, was aber auch schon bei den anderen Isomerisierungen mit steigender Reaktionsdauer beobachtet wurde. Es sind also wirklich nur die beiden Verbindungen beteiligt, die auch isomerisieren.
Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß 9-BBN deutlich in die Isomerisierung eingreift, was wiederum ein Hinweis auf seine Tätigkeit als Radikalbildner hinweist.

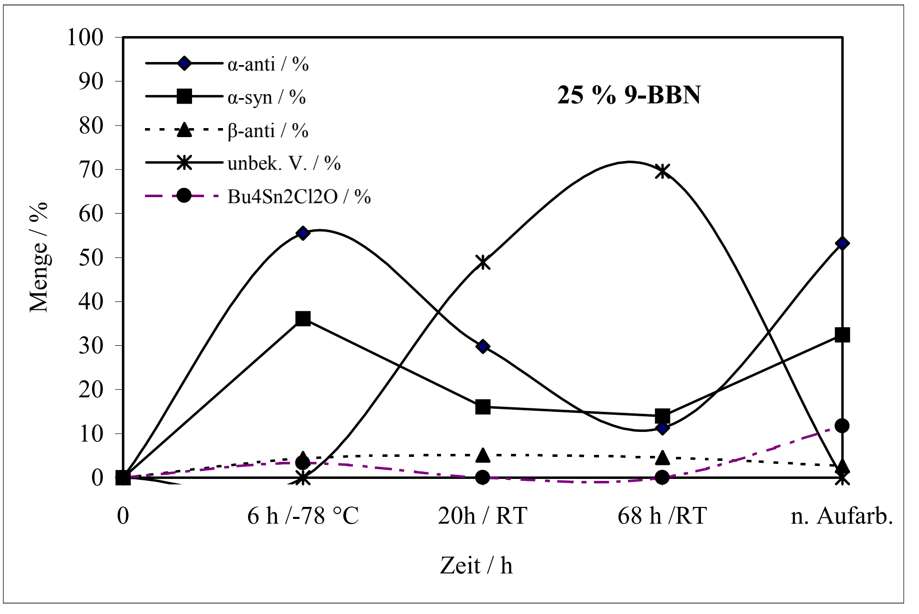


Abbildung 38: Schematische Darstellung der äquimolaren Reaktion zwischen Bu_2SnHCl und 2-Butin-1-ol bei Zugabe von 25 % 9-BBN (Versuch 94)

Die unbekannte Verbindung konnte weder isoliert noch charakterisiert werden. Es kann lediglich ein Vermutung über seine Natur angestellt werden. Es wäre eine Addition eines Bor-Radikals an die Doppelbindung des Vinylstannans denkbar. Die entstehende Einfachbindung erlaubt aufgrund der freien Drehbarkeit eine Isomerisierung. Bei der Aufarbeitung würde sich das Bor-Radikal wieder abspalten.

3.5 Zusammenfassung und Diskussion der Hydrostannierung von Propargylalkoholen

3.5.1 Terminale Propargylalkohole

Die Hydrostannierungen von substituierten terminalen Propargylalkoholen verlaufen sowohl mit Bu_2SnHCl als auch mit Bu_2SnHBr mit sehr guten bis exzellenten Ausbeuten und ausgezeichneten Regio- und Stereoselektivitäten (vgl. Abbildung 39). Man erhält überwiegend das Produkt der *anti*-Addition in der terminalen Position (β_{anti}-Isomer). Dieses ist über die Koordination des freien Elektronenpaars des Alkoholsauerstoffs mit dem Zinnatom stabilisiert. So ergibt sich ein planarer fünfgliedriger Ring mit Pentakoordination am Zinn. Die Größenordnung der Stabilisierung konnte am Beispiel des Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol zu $\Delta G = 64\ kJ \cdot mol^{-1}$ bestimmt werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Stabilisierung die Triebkraft für die bevorzugte Ausbildung dieses Regioisomers ist.

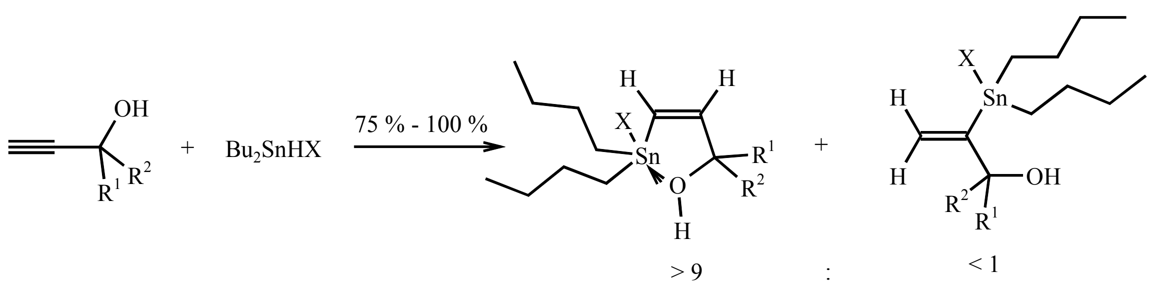


Abbildung 39: Hydrostannierung terminaler Propargylalkohole

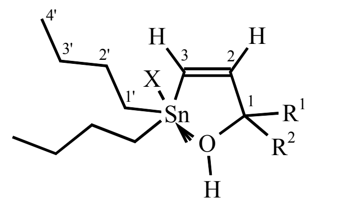
Es kann keine starke Abhängigkeit der Ausbeuten und Regioselektivitäten vom Substitutionsgrad in der propargylischen Position festgestellt werden. Mit zunehmendem sterischen oder elektronischen Anspruch der Reste sinkt aber die Reaktivität der eingesetzten Alkinole gegenüber den Zinnhydriden, so daß bei höherem Substitutionsgrad die Zugabe eines Radikalstarters (AIBN oder 9-BBN) nötig ist.

Vergleicht man die beiden untersuchten Zinnhydride, so kann man sagen, daß Bu_2SnHCl geringfügig weniger reaktiv ist, was sich vor allem bei erhöhtem sterischen Anspruch in der propargylischen Position bemerkbar macht, dafür aber etwas bessere Regioselektivitäten erzielt (Bu_2SnHCl: $\alpha : \beta \geq 1 : 15$; bei Bu_2SnHBr: $\alpha : \beta = 1 : 10$).

Für die Verwendung von Bu_2SnHBr spricht neben höherer Reaktivität in einigen Fällen vor allem die Reinigung der erhaltenen Vinylstannane, die sich für die Bromoanaloga unkomplizierter gestaltet als für die Chloroanaloga. Sollen hohe Selektivitäten erreicht werden, so ist Bu_2SnHCl vorzuziehen.

Die NMR-spektroskopischen Charakteristika der dargestellten Verbindungen sind Tabelle 30 zu entnehmen, wobei vor allem die Vergrößerung der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungen und die Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR die Pentakoordination am Zinn belegt.

Tabelle 30: Charakteristische ^{1}H, ^{13}C und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der *β*$_{anti}$-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



Bu_2SnX	δ (^{119}Sn)	$^{1}J^{119Sn\text{-}C3}$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C2}$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C1'}$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H2}$	$^{2}J^{119Sn\text{-}H3}$
X=Cl	2,0 - -5,4	561-587	< 2	470-477	203-211	88-100
X=Br	-2,8 - -9,5	559-568	< 5	460-464	209 - 210	98-103

3.5.2 Nichtterminale Propargylalkohole

Bei Umsetzung interner Propargylalkohole kommt es, wie von radikalischen Hydrostannierungen erwartet, zu einer Umkehr der Regioselektivität (in Vergleich zu den terminalen Alkoholen), wobei lediglich Trimethylsilyl-substituierte Substrate eine Ausnahme bilden. Die Ausbeuten der Umsetzungen, die Regio- und Stereoselektivitäten sind meist sehr gut (vgl. Abbildung 40).

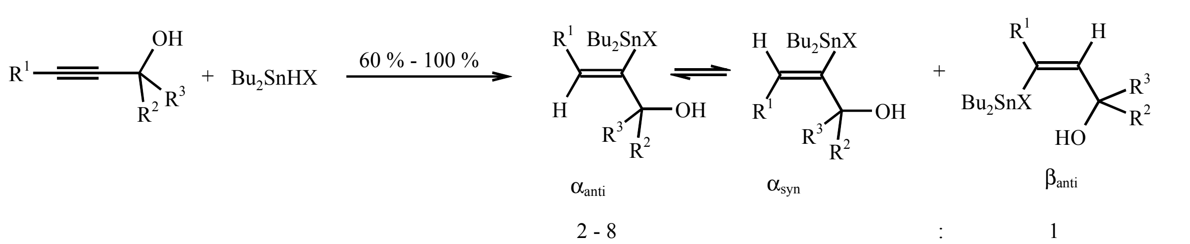
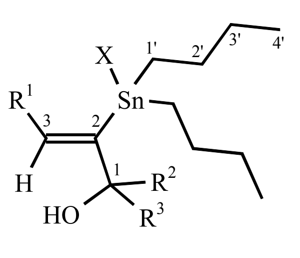


Abbildung 40: Hydrostannierung interner Propargylalkohole

Die Hydrostannierung erfolgt überwiegend in *α*-Position zur Alkoholfunktion. Die nachfolgende Isomerisierung des primären *anti*-Additionsproduktes zum *syn*-

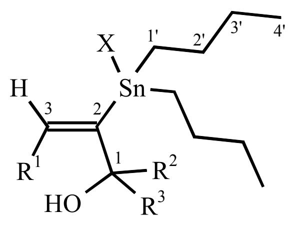
Additionsprodukt kann nur in wenigen Fällen nicht verhindert werden. Mit zunehmendem Substitutionsgrad in der distalen Position sinkt die Empfindlichkeit gegenüber Isomerisierungen und steigt die Regioselektivität. Erhöht man den Substitutionsgrad in der propargylischen Position, so sinkt die Reaktivität, ebenso sinkt der Anteil an α-Addition.
Bei Hydrostannierungen interner Propargylalkohole ist die Zugabe eines Radikalinitiators unerläßlich, vor allem bei weniger reaktiven Alkinen (z. B. TMS-substituiert).
Vergleicht man die Zinnhydride Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr, so kann diesmal kein signifikanter Unterschied in der Selektivität festgestellt werden, teilweise ist hier sogar mit Bu_2SnHBr eine höhere Selektivität zu erreichen. Der Vorteil höherer Reaktivität im Vergleich zu Bu_2SnHCl bleibt bestehen.
Die Hauptprodukte der Reaktion sind die α_{anti}-Isomere. Diese sind nicht durch eine intramolekulare Koordination stabilisiert, die Nebenprodukte (β_{anti}-Isomere) zeigen diese Koordination weiterhin. Die NMR-spektroskopischen Charakteristika der dargestellten Verbindungen sind Tabelle 31 - Tabelle 33 zu entnehmen.
Hier ist deutlich die tetraedrische Koordinationsphäre am Zinn für beide α-Isomere zu sehen. Dies geht aus der Größe der $^1J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstanten sowie aus der Lage der Signale im ^{119}Sn NMR-Spektrum hervor.
Auf Pentakoordination am Zinn der β_{anti}-Isomere kann aufgrund der Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR geschlossen werden. Eine Isolierung in reiner Form gelang meist nicht, so daß hier keine $^1J^{119Sn-13C}$ - Kopplungskonstanten aufgeführt werden können.

Tabelle 31: Charakteristische ^{1}H, ^{13}C und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der α_{anti}-Isomere ($R^1 \neq$ TMS, δ in ppm, J in Hz)



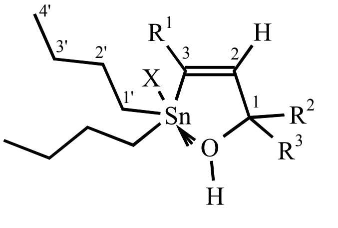
Bu_2SnX	δ (^{119}Sn)	$^1J^{119Sn-C2}$	$^2J^{119Sn-C3}$	$^1J^{119Sn-C1'}$	$^3J^{119Sn-H2}$
X=Cl	44,1-79,0	462-483	22-33	380-403	178-191
X=Br	34,1-64,0	456-482	24-28	388-392	177-191

Tabelle 32: Charakteristische ^{1}H, ^{13}C und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der a_{syn}-Isomere ($R^1 \neq$ TMS, δ in ppm, J in Hz)



Bu$_2$SnX	δ (^{119}Sn)	$^{1}J_{119Sn-C2}$	$^{2}J_{119Sn-C3}$	$^{1}J_{119Sn-C1'}$	$^{3}J_{119Sn-H2}$
X=Cl	29,2-66,4	553	15	379-403	98-101
X=Br	34,1-66,0	537	15	393	99-112

Tabelle 33: Charakteristische ^{1}H, ^{13}C und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der *β*$_{anti}$-Isomere ($R^1 \neq$ TMS, δ in ppm, J in Hz)



Bu$_2$SnX	δ (^{119}Sn)	$^{3}J_{119Sn-H2}$
X=Cl	-19,7 - 6,3	201-210
X=Br	-14,4 - -10,3	195-205

3.5.3 Mechanismus

Mechanistisch ist von einem radikalischen Reaktionsverlauf auszugehen. Hierfür sprechen neben den in Kapitel 3.4 beschriebenen Untersuchungen vor allem auch die anderen experimentellen Befunde. Entscheidend für die Regioselektivität ist bekanntlich die Stabilität des *β*-Stannylvinylradikals, das im Falle der Addition in *β*-Position (zum Alkohol) an terminalen Propargylalkohole über die intramolekulare Koordination stabilisiert ist (vgl. Abbildung 41).

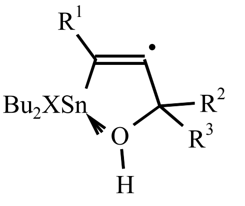


Abbildung 41: Stabilisierung des *β*-Stannylvinylradikals über intramolekulare Koordination

Ob eine Koordination vor dem Angriff des Radikals schon besteht - im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Reaktion von Bu_2SnHCl mit dem Alkohol - kann nicht gesagt werden, doch ist bekanntlich der erste Schritt der Hydrostannierung reversibel.

Für interne Propargylalkohole scheint diese Koordination nicht mehr ausreichend Stabilität zu bieten, um die Additionsrichtung vom *α*-Produkt abzuwenden. Es entsteht also das „radikal-typische" Produkt. Eine Ausnahme bilden die distal Trimethylsilyl-substituierten Propargylalkohole, wo eine Stabilisierung des *β*-Stannylvinylradikals durch die Trimethylsilyl-Gruppe auftritt, was zu einer Erhöhung des Anteiles des *β*-Additionsproduktes führt.

Ein weiterer Beleg für einen radikalischen Reaktionsverlauf ist in den Isomerisierungen der *anti*-Isomere zu sehen, die auch gezielt durchgeführt werden können.

Auch bleibt die Reaktion in Anwesenheit eines Radikalinhibitors aus. Das Zinnhydrid zersetzt sich auf nicht-radikalischem Weg.
Da die Reaktionen aber auch ohne Radikalinitiator statt finden, muß für die Entstehung der Stannylradikale der von *Davies* postulierte Elektronenübertragungsmechanismus angenommen werden.

4 Hydrostannierung von Propargylethern

Die Hydrostannierung von Propargylalkoholen verläuft sehr zufriedenstellend. *Moschref* berichtete über die sehr erfolgreiche Hydrostannierung von Allyl- und Tetrahydrofuryl-propargylethern [3, 4]. Es soll hier nun eine breitere Anwendung der Hydrostannierung auch auf andere Ethersysteme untersucht werden.

Da Zinnhalogenidhydride schon früh auch zur Hydrostannierung von Doppelbindungen verwendet wurden, wird nun untersucht, ob bei Allylpropargyalkoholen sowohl eine Hydrostannierung der Dreifachbindung als auch eine Hydrostannierung der Doppelbindung erreicht werden kann bzw. ob bei der Hydrostannierung einer Dreifachbindung eine Doppelbindung im Molekül toleriert werden.

Es werden einige Trimethylsilyl-propargylether untersucht, wobei auch hier wieder eine Variation der Reste in der propargylischen Position (zunehmender sterischer Anspruch) vorgenommen wird. Die in der organischen Synthese oft verwendete Schutzgruppe TMS bietet sich an, weil sie leicht anzubringen und leicht zu entfernen ist. Eine synthetisch wertvolle Methode sollte auch solche Schutzgruppen akzeptieren. Es soll untersucht werden, ob der relativ große Rest TMS einen Einfluß auf das Reaktionsverhalten der Zinnhydrid-chloride und -bromide in der Hydrostannierung von Propargylethern hat.

Desweiteren ist die strukturelle Veränderung der Verbindungen bei Ersetzen des Alkohol-Wasserstoffes durch den sterisch anspruchsvollen Rest TMS und dessen Einfluß auf die Ausbildung und Stärke der intramolekularen Koordination bei $ß_{anti}$-Addukten interessant.

4.1 Hydrostannierung von Allylpropargylether

Bei der Hydrostannierung von Allylpropargylethern kann die Addition nicht nur an der Dreifachbindung erfolgen und zu schon in den vorherigen Kapiteln besprochenen Produkten führen, sondern auch zur Addition an die Doppelbindung, wobei auch hier wieder zwei Angriffsorte möglich sind. Bei entsprechend prochiraler Substitution läßt sich dann aus den entstandenen Diastereomerengemischen auf die Additionsart rückschließen (*anti* oder *syn*). Hier soll aber fürs Erste nur die Durchführbarkeit untersucht werden. Die Komplexität der Mischung wird auch beim einfachsten Beispiel sehr hoch sein, wie Abbildung 42 zeigt.

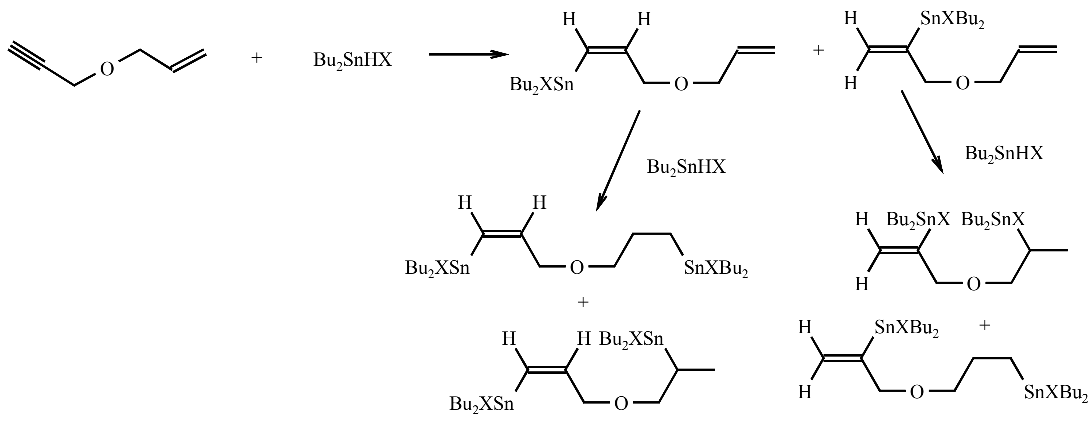


Abbildung 42: Mögliche Reaktionsprodukte von Allylpropargylether mit 2 Äquivalenten Bu_2SnHX

Tabelle 34: Hydrostannierung von Allylpropargylether mit Zinnhalogenidhydriden

Versuch	**Äquivalente Bu_2SnHX**	**X**	**Bedingungen**	**Mono-Add. β_{anti}-Isomer**	**Mono-Add. α_{anti}-Isomer**	**andere Produkte**[26]
Versuch 95	1	Cl	9-BBN, -78°C, 6 h	70 %[27], 54 %[28]	12 %[27]	10 %
Versuch 96	1	Cl	AIBN, RT, 20 h	61 %	11 %	11 %
Versuch 97	1	Cl	RT, 20 h	57 %	8 %	10 %
Versuch 98	1	Br	9-BBN, -78°C, 6 h	42 %	4 %	8 %
Versuch 99	1	Br	AIBN, RT, 20 h	70 %[27], 51 %[28]	9 %[27]	12 %
Versuch 100	1	Br	RT, 20 h	66 %	8 %	12 %
Versuch 101	2	Cl	9-BBN, -78°C, 6 h	46 %[29]	5 %[29]	5%, 22%, 3%
Versuch 102	2	Cl	AIBN, RT, 20 h	32 %[30]	4 %[30]	5%, 29%, 3%
Versuch 103	2	Cl	RT, 20 h	34 %[30]	6 %[30]	4 %, 24 %
Versuch 104	2	Br	9-BBN, -78°C, 6 h	30 %[31]	3 %[31]	5 %, 3 %
Versuch 105	2	Br	AIBN, RT, 20 h	31 %[31]	1 %[31]	4 %
Versuch 106	2	Br	RT, 20 h	65 %[32]	5 %	10 %

26 Der Rest auf 100 Prozent ist jeweils $Bu_4Sn_2X_2O$ bzw. entsprechende Zersetzungsprodukte des Zinnhydrids

27 vor Reinigung

28 nach Säulenchromatographie bei –78 °C

29 bezogen auf das eingesetzte Bu_2SnHX, entspricht vollständigem Umsatz der Dreifachbindung

30 bezogen auf das eingesetzte Bu_2SnHX, entspricht etwa 70 % Umsatz der Dreifachbindung

31 bezogen auf das eingesetzte Bu_2SnHX, entspricht etwa 65 % Umsatz der Dreifachbindung

Versuch 95 - Versuch 97: Die Addition eines Äquivalents Bu_2SnHCl an die Dreifachbindung von Allylpropargylether verläuft mit guten Ausbeuten und guten Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten, allerdings ist hier die Regioselektivität schlechter als für Propargylalkohole. Es wird bei Zusatz von 9-BBN eine Ausbeute von 70 Prozent für das β_{anti}-Isomer erreicht.

Es entsteht bei allen drei Versuchen ein nicht zu identifizierendes Nebenprodukt (δ(^{119}Sn NMR) = 0 ppm), in das jeweils ca. zehn Prozent des eingesetzten Bu_2SnHCl umgewandelt werden. Es werden im ^{1}H NMR-Spektrum keine charakteristischen Signale (außer Butyl) für dieses Nebenprodukt identifiziert, eine Addition an die Doppelbindung kann ausgeschlossen werden. Eine säulenchromatographische Trennung der Substanzen ist möglich. Das Hauptprodukt Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti}) wird annähernd quantitativ rein isoliert, auch das α_{anti}-Isomer wird mit ersterem verunreinigt gewonnen. Auf das nicht identifizierte Nebenprodukt werden keine weiteren Hinweise gefunden.

Versuch 98 - Versuch 100: Die Additionen von einem Äquivalent Bu_2SnHBr an die Dreifachbindung des Allylpropargylethers verlaufen mit ähnlichen Ausbeuten und Selektivitäten wie die Additionen von Bu_2SnHCl. Man erreicht die höchste Ausbeute wieder bei Zusatz von 9-BBN, die Regioselektivitäten gleichen hier den bei Propargylalkoholen erzielten.

Auch bei diesen drei Versuchen entsteht ein nicht zu charakterisierendes Nebenprodukt (δ(^{119}Sn NMR) = - 7 ppm), wobei sich dieses hier in ca. zehn Prozent Ausbeute bildet. Das Hauptprodukt Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}) wird annähernd quantitativ rein isoliert, auch das α_{anti}-Isomer wird mit ersterem verunreinigt gewonnen. Auf das nicht identifizierte Nebenprodukt werden keine weiteren Hinweise gefunden.

Versuch 101 - Versuch 103: Setzt man Allylpropargylether mit 2 Äquivalenten Bu_2SnHCl um, so kommt es im Falle der Zugabe von 9-BBN zu vollständigem Umsatz der Dreifachbindung, in den beiden anderen Fällen zu 70 - 80 Prozent.

Ein Großteil des überschüssigen Bu_2SnHCl zersetzt sich zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$, auch ist die Reaktionsmischung in allen drei Versuchen mit grauen Partikeln von metallischem Zinn durchsetzt. Im ^{119}Sn NMR werden 3 unbekannte Verbindungen festgestellt, mit ^{119}Sn NMR

---

[32] bezogen auf das eingesetzte Bu_2SnHX. Mehr als vollständiger Umsatz der Dreifachbindung ist unmöglich. Es entstand ein weißer Feststoff (möglicherweise Bu_2SnO) während der Reaktion, dieser verfälscht die Umsatzbestimmung.

chemischen Verschiebungen von δ = -1, 90 und 60 ppm. In den ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektren kann weder ein Hinweis auf eine Hydrostannierung der Doppelbindung noch ein anderer Anhaltspunkt für die Identität der unbekannten Verbindungen gefunden werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Menge an Hydrostannierungsprodukt der Doppelbindung, soweit überhaupt vorhanden, unter zehn Prozent liegt.

Versuch 104 - Versuch 106: Bei Umsetzungen von Allylpropargylether mit 2 Äquivalenten Bu_2SnHBr erreicht man zu ca. 65 - 70 % Hydrostannierung der Dreifachbindung. Das überschüssige Zinnhydrid zersetzt sich größtenteils zu $Bu_4Sn_2Br_2O$ und Bu_2SnBr_2, auch sind große Mengen eines weißem Feststoff (wahrscheinlich Bu_2SnO) zu erkennen. Die Menge an unbekannten Verbindungen ist - im Gegensatz zu Umsetzungen mit Bu_2SnHCl - sehr gering, auch sind in den ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf eine Diaddition zu finden. Es kann davon ausgegangen werden, daß der Anteil an hydrostannierter Doppelbindung, soweit überhaupt vorhanden, unter zehn Prozent liegt.

In Versuch 106 ergibt sich aus der Integration der ^{119}Sn NMR-Spektren ein Umsatz des Bu_2SnHCl von 65 Prozent zum β_{anti}-Additionsprodukt. Da dies aufgrund der zugesetzten Menge an Alkohol (0,5 Äquivalente) nicht möglich ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Umsatzbestimmung hier durch den großen Anteil an Zersetzungsprodukten (v. a. aufgrund des entstandenen Bu_2SnO) stark verfälscht wurde. Man kann auch hier von ca. 70 Prozent Hydrostannierung der Dreifachbindung (35 % Umsatz des Bu_2SnHBr) ausgehen (vgl. auch Versuch 100).

Es kann also generell davon ausgegangen werden, daß bei Anwesenheit einer Dreifach- und einer Doppelbindung im selben Molekül bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen selektiv die Dreifachbindung hydrostannyliert wird, so daß sich hier die entsprechenden monohydrostannylierten Produkte bilden. Überschüssiges Zinnhydrid zersetzt sich.

Da aber die Hydrostannierung von Doppelbindungen (auch von Allylalkohol) mit Zinnhalogenidhydriden bei leicht erhöhten Reaktionstemperaturen (40 °C, AIBN, vgl. [29] und die Aufstellung in Kapitel 3.1.5.3) vollständigen Umsatz ergibt, kann hier davon ausgegangen werden, daß eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (und der Menge an AIBN) auch zu vollständigem Umsatz an der Doppelbindung dieses Moleküls führen sollte.

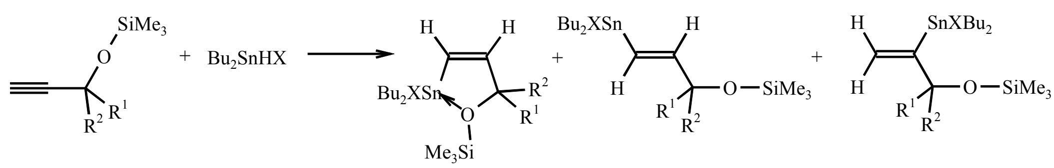
Die Strukturen der erhaltenen Produkte (Z-1-Allyloxy-3-dibutylhalogenostannyl-2-propen und 1-Allyloxy-2-dibutylhalogenostannyl-2-propen) entsprechen denen der Alkohole (mit pentakoordiniertem Zinn für das β_{anti}-Isomer und dem Fehlen dieser Koordination für die α-

Isomere). Dies geht sowohl aus den ^{119}Sn chemischen Verschiebungen als auch aus der Größe der $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstanten hervor. Auch die übrigen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen liegen in dem für diese Verbindungen typischen Bereich (vgl. Kapitel 3.2.2.2).

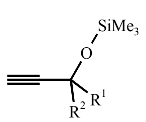
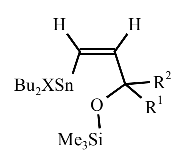
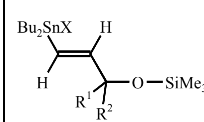
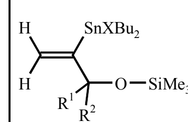
4.2 Hydrostannierung von Trimethylsilyl-propargylethern mit dem Hydridchlorid

Bei der Hydrostannierung von Trimethylsilylpropargylethern ist prinzipiell wieder wie bei den Propargylalkoholen dieselbe Produktverteilung zu erwarten. Abhängig von der Stärke der intramolekularen Koordination des Zinns mit dem Ether-Sauerstoff ist hier aber auch mit einem Anteil an β_{syn}-Produkt zu rechnen, wenn diese das ursprüngliche β_{anti}-Produkt nicht ausreichend stabilisieren kann. Es wird nun erst wieder die Hydrostannierung mit Bu_2SnHCl untersucht, im nachfolgenden Kapitel die mit Bu_2SnHBr.

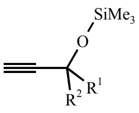
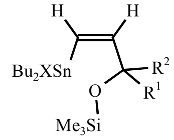
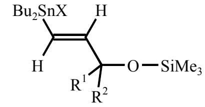
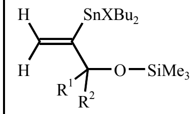
Tabelle 35: Hydrostannierung terminaler Trimethylsilylpropargylether mit Bu_2SnHCl (X=Cl)



β_{anti} β_{syn} α

Versuch	Edukt  R1	R2	Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an β_{syn}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 107	H	H	1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	80 %	-	14 %
Versuch 108			1,0	AIBN, RT, 20h	69 %[33], 60 %[34]	-	16 %[33], 15 %[34]
Versuch 109			1,0	-,RT, 20h	73 %	-	16 %
Versuch 110	H	Me	1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	59 %	-	24 %
Versuch 111			1,0	AIBN, RT, 20h	63 %[33], 23 %[34]	-	25 %
Versuch 112			1,0	-,RT, 20h	70 %	-	23 %
Versuch 113	Cyclohexyl		1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	5 %	42 %	6 %
Versuch 114			1,0	AIBN, RT, 20h	5 %	45 %	5 %
Versuch 115			1,0	-,RT, 20h	8 %	57 %[33], 43 %[34]	6 %

[33] vor Reinigung
[34] rein nach Säulenchromatographie bei –78 °C

Versuch	Edukt  R¹	R²	Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an β_{syn}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 116	Ph	Ph	1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	32 %	-	n. b.
Versuch 117			1,0	AIBN, RT, 20h	16 %	-	n. b.
Versuch 118			1,0	-,RT, 20h	28 %	-	n. b.

Versuch 107 - Versuch 109: Die Umsetzung von 1-Trimethylsilyloxy-2-propin mit Bu_2SnHCl erfolgt unter den drei gewählten Reaktionsbedingungen mit guten Ausbeuten und guten Regioselektivitäten. Beim β-Isomer tritt reine *anti*-Addition auf. Vergleicht man die erreichten Ausbeuten und Regioselektivitäten des Ethers mit denen des Alkohols 2-Propin-1-ol (vgl. Kapitel 3.2.1) kommt man zu dem Schluß, daß im Falle des Alkohols die Regioselektivität wesentlich besser ist ($\alpha : \beta = 1 : 20$ im Vergleich zu $\alpha : \beta = 1 : 5$).

Bei der Reinigung durch Säulenchromatographie tritt ca. 15 Prozent Desilylierung auf.

Versuch 110 - Versuch 112: Bei den Umsetzungen von 2-Trimethylsilyloxy-3-butin mit Bu_2SnHCl erhält man die Reaktionsprodukte in guten Ausbeuten mit mäßigen Regioselektivitäten. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position führt nicht zu einer Erhöhung des Anteils an Addition in β-Position zum Ethersauerstoff, sondern zu einer Erniedrigung. Liegt die Regioselektivität beim entsprechenden Alkohol bei ca. $\alpha : \beta = 1 : 10$, so ist das beim Ether bestenfalls $\alpha : \beta = 1 : 3$.

Bei der Reinigung durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur fällt auf, daß ein Großteil des Produktes (60 %) nur desilyliert zurückgewonnen werden kann.

Versuch 113 - Versuch 115: Setzt man 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan mit Bu_2SnHCl um, so erhält man als Hauptprodukt das β_{syn}-Isomer in mäßigen Ausbeuten. Dies steht im krassen Gegensatz zum entsprechenden Alkohol, bei dem das β_{anti}-Isomer das Hauptprodukt ist. Die Regioselektivität liegt hier allerdings im auch beim Alkohol erhaltenen Bereich ($\alpha : \beta = 1 : 10$).

Bei der Reinigung durch Säulenchromatographie tritt keine Desilylierung auf.

Versuch 116 - Versuch 118: Bei der Umsetzung von 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin mit Bu_2SnHCl erhält man das β_{anti}-Isomer in Ausbeuten um 30 Prozent. Das andere erwartete Isomer (α) wird nicht beobachtet, seine Bildung in Mengen unter 3 Prozent wird aber angenommen.

4.2.1 Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzungen von Trimethylsilylpropargylethern mit Bu_2SnHCl verlaufen teilweise mit ähnlichen, teilweise mit wesentlich schlechteren Ausbeuten als die Hydrostannierungen der entsprechenden nicht veretherten Alkohole. Mit zunehmender Größe der Substituenten in der propargylischen Position sinkt die Ausbeute deutlich ab. Es sind keine Abhängigkeiten von der Reaktionsführung und den zugesetzten Radikalstartern auszumachen.

Die Regioselektivitäten sind in allen Fällen zumindest geringfügig schlechter als bei den entsprechenden Alkoholen, in einem Fall kommt es sogar zur Ausbildung von ca. einem Drittel des α-Isomers. Dies kann einerseits darauf zurückgeführt werden, daß durch die Trimethylsilylgruppe die intramolekulare Koordination des β-Isomers nicht so stark ausgebildet werden kann, wie im Falle der Alkohole. Die Stabilisierung über diese Koordination ist also nicht mehr die alleinige Triebkraft zu Ausbildung des β_{anti}-Produkts. Sie ist aber stark genug um eine Isomerisierung zum *syn*-Produkt zu verhindern.

Andererseits kann auch ein destabilisierender Effekt der O-$SiMe_3$-Gruppe (stärkerer Elektronen-Donor als OH) auf das intermediär gebildeten β-Stannylvinylradikals die Ursache für die unerwartete Regioselektivität sein. Diese Destabilisierung sollte im Falle des zum α-Produkt führenden Radikals aufgrund der großen Entfernung des Radikalzentrums von der O-$SiMe_3$-Gruppe nicht möglich sein (vgl. Abbildung 43).

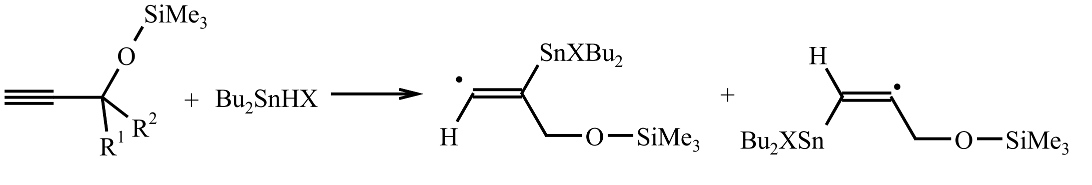


Abbildung 43: Darstellung einer möglichen Destabilisierung des β-Stannylvinylradikals für das zum β-Produkt führende Radikal (rechts); X=Cl

Setzt man 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan mit Bu_2SnHCl um, so erhält man nicht wie beim entsprechenden Alkohol als Hauptprodukt das $ß_{anti}$-Isomer, sondern überwiegend das $ß_{syn}$-Isomer.

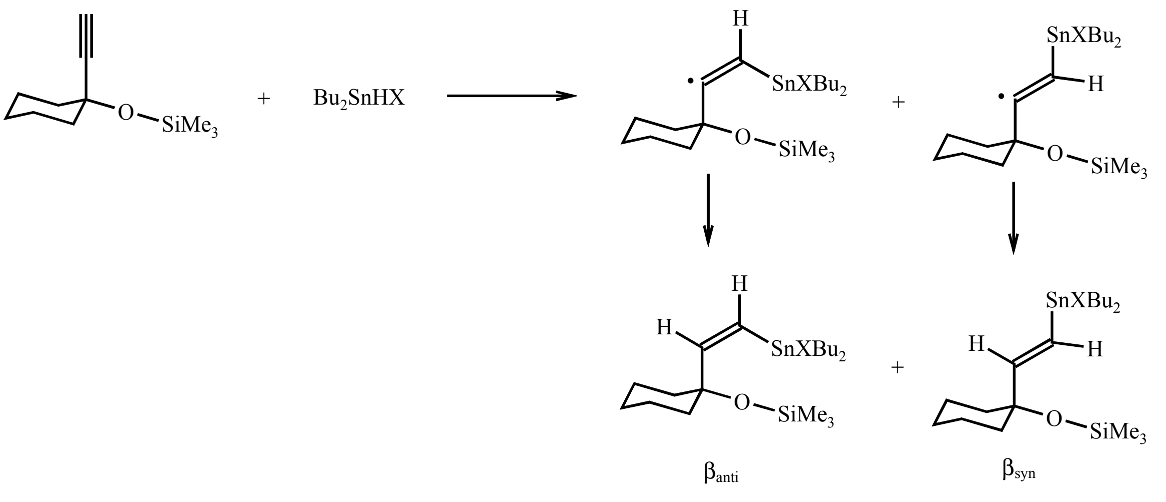


Abbildung 44: Darstellung der Verankerung des O-$SiMe_3$-Gruppe in der äquatorialen Position, Ausbildung des *exo*-Radikals und des entsprechenden Produkts; X=Cl

Es kann davon ausgegangen werden, daß die O-$SiMe_3$-Gruppe - im Gegensatz zur OH-Gruppe - als sterischer Anker fungiert, wobei sie eine äquatoriale Position im Cyclohexan-Ring einnimmt. Die Ethinylgruppe wird somit in axialer Position verankert. Der Ethenylrest des durch die Addition von Bu_2SnHX gebildeten Radikals sollte den allgemeinen Regeln entsprechend die *exo*-Konfiguration einnehmen (vgl. Abbildung 44). Aufgrund der sterischen Begebenheiten scheint es dann nicht zur Koordination zwischen den freien Elektronenpaaren des O-$SiMe_3$-Sauerstoffes und des Zinnatoms kommen, sondern zu einer Abstoßung. Das „*syn*-Radikal" scheint stabiler zu sein, wodurch sich hauptsächlich das $ß_{syn}$-Produkt ausbildet.

Zur Reinigung der Produkte empfiehlt sich auch hier die Säulenchromatographie auf Kieselgel bei Trockeneistemperatur um eine Destannylierung auf der Säule zu verhindern. Die Substanzen werden aber nicht immer unzersetzt von der Säule eluiert, da teilweise beträchtliche Desilylierung eintritt.

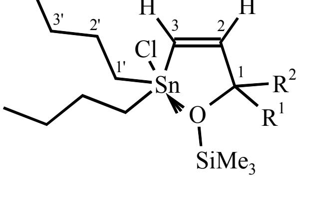
4.2.2 Struktur der Produkte und charakteristische NMR-spektroskopische Daten

Die Strukturen der Produkte entsprechen in etwa denen der Alkohole. So ist auch hier bei den $ß_{anti}$-Isomeren eine intramolekulare Koordination vorhanden. Dies ist aus der Größe der $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungen zu entnehmen. Die ^{119}Sn chemischen Verschiebungen sind eher untypisch für diese Verbindungsklasse und zeigen im Vergleich zu den nicht koordinierten Verbindungen keinen Hochfeldshift von 60 ppm, sondern lediglich von 10-30 ppm.

Im Falle des unsymmetrisch substituierten Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-butens ist auch hier wieder die Pseudorotation am Zinn eingeschränkt, was sich in einer Aufspaltung der Butyl-C-Atome bemerkbar macht. Bemerkenswert ist hier die unterschiedliche Größe der $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstante an den beiden Signalen. Dies deutet darauf hin, daß es sich nicht mehr um einen planaren Fünfring handelt (wie bei den Alkoholen, bei denen die Kopplungskonstanten an beiden C-Atomen gleich groß sind), sondern daß aufgrund des sterischen Anspruchs der Trimethylsilylgruppe der Sauerstoff aus dem Ring herausragt. Dadurch verändern sich die Bindungsverhältnisse der beiden Butylgruppen. Dies kann auch als Erklärung für die untypische ^{119}Sn chemische Verschiebung dienen, da die trigonale Bipyramide um das Zinn durch diesen Effekt wahrscheinlich stark verzerrt ist.

Es werden hier nun im folgenden die NMR-spektroskopischen Daten der $ß_{anti}$-Isomere vorgestellt (vgl. Tabelle 36 - Tabelle 38), die denen der Alkohole (vgl. Kapitel 3.2.2.2) sehr stark gleichen. Es wird hier auf eine genauere Diskussion verzichtet. Vollständige Charakterisierungen befinden sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.2.2).

Tabelle 36: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der $ß_{anti}$-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(H_3)$	$^{2}J^{119Sn-H3}$	$\delta(H_2)$	$^{3}J^{119Sn-H2}$	$^{3}J^{H2-H3}$	$\delta(^{119}Sn)$
beliebig	5,99-6,22	67-86	6,64-7,18	199-207	12,2-12,5	28,9-60,6

Tabelle 37: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der vinylischen C-Atome der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

R^1 o. R^2	$\delta(C_3)$	$^1J^{119Sn\text{-}C3}$	$\delta(C_2)$	$^2J^{119Sn\text{-}C2}$
beliebig	124,7-129,1	515-542	142,3-153,5	<7

Tabelle 38: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der β_{anti}-Isomere und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

R^1 o. R^2	$\delta(C_1')$	$^1J^{119Sn\text{-}C1'}$	$\delta(C_2')$	$^2J^{119Sn\text{-}C2'}$	$\delta(C_3')$	$^3J^{119Sn\text{-}C3'}$	$\delta(C_4')$
beliebig, ohne H+Me	21,3-21,4	431-456	27,7-29,7	30-31	26,5-27,8	80-83	13,6-13,7
H + Me	19,9+21,3 Δν=140 Hz	423+469	27,0 Δν=4 Hz	31	25,9	81	13,6

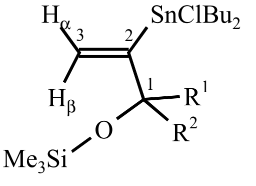
Beim einzigen bisher beobachteten β_{syn}-Isomer wird der Unterschied zwischen tetraedrischem und pentakoordiniertem, trigonal-bipyramidalem Zinn (beim β_{anti}-Isomer) besonders deutlich. Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn NMR liegt bei δ = 93 ppm, die des entsprechenden *anti*-Isomers liegt bei δ = 45 ppm. Die $^1J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten für die vinylischen C-Atome konnten auch für beide Isomere bestimmt werden, sie liegt bei $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 449 Hz für das sich in tetraedrischer Koordinationssphäre am Zinn befindliche β_{syn}-Isomer und bei $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 532 Hz für das β_{anti}-Isomer mit pentakoordiniertem Zinn. Auch die $^1J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstante der Butyl-C-Atome liegt mit 384 Hz im erwarteten Bereich. Die $^3J^{H3\text{-}H2}$-Kopplungskonstante liegt mit 18,9 Hz eindeutig im Bereich einer *trans*-Kopplungskonstante für vinylische Protonen. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung befindet sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.2.2).

Bei den *α*-Isomeren befindet sich das Zinnatom erwartungsgemäß in tetraedrischer Umgebung, die spektroskopischen Daten gleichen denen der entsprechenden Alkohole.

Bei der einzigen isolierten Verbindung dieses Typs (2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyl-oxy-2-propen) finden sich die schon von den Alkoholen bekannten Größenordnungen der $^1J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten für die Butyl-C-Atome. Es wird auch keine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum beobachtet. Es fällt jedoch ein relativ hoher Wert für die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstante des vinylischen C-Atoms auf ($^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$= 553 Hz) auf.

Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der *α*-Verbindungen ist in Tabelle 39 zu finden, genaue Charakterisierungen der *α*-Verbindungen konnten nicht erstellt werden, da bei einem Anteil von ca. zehn Prozent an der Produktmischung eine Isolation nicht möglich war.

Tabelle 39: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der *α*-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

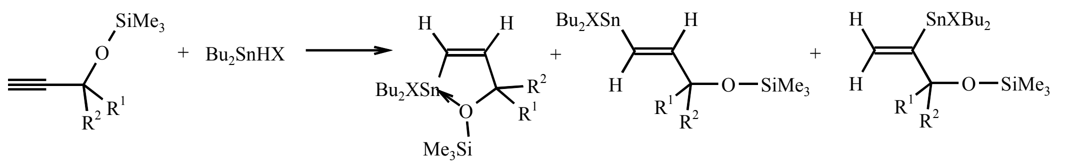


R^1 o. R^2	$\delta(H_{3\alpha})$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H3\alpha}$	$\delta(H_{3\beta})$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H3\beta}$	$\delta(^{119}Sn)$
beliebig	5,67-5,70	94 - 115	5,78 - 6,09	196 - 198	36,6-59,0

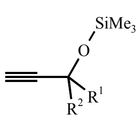
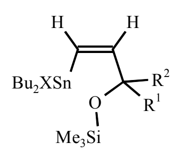
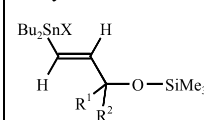
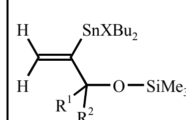
4.3 Hydrostannierung von Trimethylsilyl-propargylethern mit dem Hydridbromid

Die Hydrostannierungen von Trimethylsilyl-propargylethern mit Bu_2SnHCl sind nicht immer befriedigend. Vor allem bei Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position sinkt die Ausbeute. Eine ähnliche Beobachtung macht man bei internen Propargylalkoholen, wobei eine deutliche Verbesserung eintritt, wenn man von Bu_2SnHCl zu Bu_2SnHBr wechselt. Es ist nun interessant, ob diese Verbesserung auch bei Trimethylsilyl-propargylethern auftritt; deshalb werden diese Umsetzungen nun mit Bu_2SnHBr wiederholt.

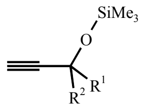
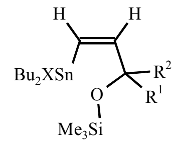
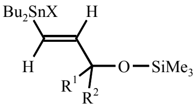
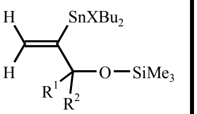
Tabelle 40: Hydrostannierung terminaler Trimethylsilylpropargylether mit Bu_2SnHBr (X=Br)



β_{anti} β_{syn} α

Versuch	Edukt  R¹	R²	Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an β_{syn}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 119	H	H	1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	75 %	-	15 %
Versuch 120			1,0	AIBN, RT, 20h	77 %[35], 68 %[36]	-	16 %[37]
Versuch 121			1,0	-,RT, 20h	72 %	-	17 %
Versuch 122	H	Me	1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	53 %	-	27 %
Versuch 123			1,0	AIBN, RT, 20h	67 %[33], 31 %[36]	-	23 %[37]
Versuch 124			1,0	-,RT, 20h	55 %	-	20 %
Versuch 125	Cyclohexyl		1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	7 %	74 %	4 %
Versuch 126			1,0	AIBN, RT, 20h	7 %[35]	65 %[35], 21 %[38]	7 %[35]
Versuch 127			1,0	-,RT, 20h	< 5%	> 90 %	< 5%

[35] vor Reinigung
[36] nach Säulenchromatographie bei –78 °C, keine Desilylierung
[37] vor Reinigung, nach Säulenchromatographie bei –78 °C im Gemisch mit dem Rest des anderen Isomer isolierbar
[38] nach Säulenchromatographie bei –78 °C, der Rest ist mit Dibutylmaleinat verunreinigt. Die anderen Isomere werden als Gemisch isoliert.

Versuch	Edukt  R^1	R^2	Äqu. ROH	Bedingungen	Ausbeute an β_{anti}-Produkt 	Ausbeute an β_{syn}-Produkt 	Ausbeute an α-Produkt 
Versuch 128	Ph	Ph	1,0	9-BBN, -78 °C, 6h	18 %[39]	-	n. b.
Versuch 129			1,0	AIBN, RT, 20h	10 %	-	n. b.
Versuch 130			1,0	-,RT, 20h	14 %	-	n.b.

Versuch 119 - Versuch 121: Die Umsetzungen von 1-Trimethylsilyloxy-2-propin mit Bu_2SnHBr erfolgen mit guten Ausbeuten und Regioselektivitäten. Vergleicht man die erhaltenen Ausbeuten und Regioselektivitäten mit denen der Hydrostannierung mit Bu_2SnHCl, so kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Vergleicht man die Ausbeuten jedoch mit denen der entsprechenden Alkohole, so kann festgestellt werden, daß die Ausbeuten zwar nicht dramatisch sinken, doch liegt hier kein vollständiger Umsatz mehr vor. Bei den Regioselektivitäten ist die Veränderung nicht so deutlich wie bei der Hydrostannierung mit Bu_2SnHCl. Hier ist nur eine geringfügige Verschlechterung des Regioisomerenverhältnisses im Vergleich zu den Alkoholen zu beobachten.
Bei der Reinigung tritt keine Desilylierung auf.
Versuch 122 - Versuch 124: Bei den Umsetzungen von 2-Trimethylsilyloxy-3-butin mit Bu_2SnHBr erhält man die Produkte - wie bei den Hydrostannierungen mit Bu_2SnHCl - in guten Ausbeuten mit mäßigen Regioselektivitäten. Beim entsprechenden Alkohol wurden Isomerenverhältnisse von $\alpha : \beta = 1 : 9$ erreicht, so liegen sie hier bei $\alpha : \beta = 1 : 2$ (mit Ausnahme der Umsetzung in Gegenwart von AIBN, hier wird $\alpha : \beta = 1 : 7$ erreicht).
Bei der Reinigung durch Säulenchromatographie ist es möglich, das β_{anti}-Isomer rein zu erhalten, das andere Isomer wird mit ersterem verunreinigt gewonnen. Es wird - im Gegensatz zu den Hydrostannierungsprodukten mit Bu_2SnHCl - keine Desilylierung beobachtet.
Versuch 125 - Versuch 127: Setzt man 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan mit Bu_2SnHBr um, erhält man - wie bei den Umsetzungen mit Bu_2SnHCl - das unerwartete β_{syn}-Isomer in sehr guten Ausbeuten. Bei der Umsetzung ohne Radikalstarter erhält man sogar

[39] nach Säulenchromatographie in ca. 90 %iger Reinheit erhältlich

vollständigen Umsatz, es wird zu weniger als fünf Prozent Addition in α-Position beobachtet, auch das β_{anti}-Isomer wird in weniger als fünf Prozent beobachtet.
Bei der Reinigung durch Säulenchromatographie bei -78 °C tritt etwas Zersetzung auf; ein Teil des Hauptisomers wird mit Dibutylmaleinat verunreinigt zurückgewonnen. Die beiden anderen Isomere werden als Gemisch isoliert. Es tritt keine Desilylierung auf.
Versuch 128 - Versuch 130: Ähnlich wie bei den Umsetzungen von Bu_2SnHCl mit 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin kann auch bei der Verwendung von Bu_2SnHBr nur wenig Hydrostannierung festgestellt werden. Es werden zwischen zehn und 18 Prozent des Hauptisomers (β_{anti}) gebildet, der Rest des Zinnhydrides zersetzt sich. Meist werden noch andere Signale im ^{119}Sn NMR-Spektrum festgestellt, die aber nicht zugeordnet werden können. Das andere Isomer (α) wird nicht beobachtet, seine Anwesenheit wird aber nicht ausgeschlossen. Im Vergleich zur Verwendung von Bu_2SnHCl sinken die Ausbeuten bei Verwendung von Bu_2SnHBr noch weiter ab, so verwundert es nicht, daß das β_{anti}-Isomer bei der Säulenchromatographie nur in ca. 90 %iger Reinheit erhalten wird.

4.3.1 Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzungen von Trimethylsilylpropargylethern mit Bu_2SnHBr verlaufen mit ähnlichen Ausbeuten wie die der entsprechenden Alkohole, wobei die Regioselektivitäten teilweise wesentlich schlechter sind.

Bei dem mit zwei Phenylringen in der propargylischen Position substituierten Trimethylsilyl-propargylether fällt die Ausbeute im Vergleich zu mit kleineren Resten substituierten Ethern sehr deutlich ab.

Es können keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Reaktionsführungen ausgemacht werden.

Im Vergleich zu den Umsetzungen mit Bu_2SnHCl sind hier die Ausbeuten durchwegs besser, die Regioselektivitäten aber ähnlich schlecht (für eine Erklärungsmöglichkeit: siehe Kapitel 4.2.1). Es ist nicht - wie bei den entsprechenden Alkoholen - eine Verschlechterung der Regioselektivität von Bu_2SnHCl zu Bu_2SnHBr zu beobachten.

Bei der Umsetzung von 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan mit Bu_2SnHBr tritt - wie bei der Verwendung von Bu_2SnHCl - das unerwartete β_{syn}-Isomer auf. Die Erklärung sollte für beide Zinnhydride die selbe sein, nämlich das Fungieren der Trimethylsilyloxy-Gruppe als sterischer Anker (vgl. Kapitel 4.2.1).

Bei der Reinigung der erhaltenen Produkte ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Zinnhydriden zu beobachten. Die Hydrostannierungsprodukte von Bu_2SnHBr werden - anders als die von Bu_2SnHCl - auf der Säule bei Trockeneistemperatur nicht desilyliert. Die Bromoanaloga sind also stabiler.

4.3.2 Struktur der Produkte und charakteristische NMR-spektroskopische Daten

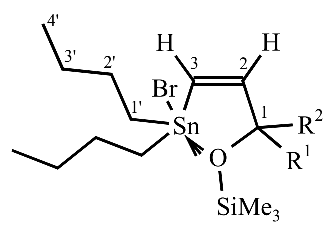
Die Strukturen der Produkte entsprechen denen der Hydrostannierungsprodukte von Bu_2SnHCl. Bei den β_{anti}-Isomere ist erwartungsgemäß eine intramolekular Koordination vorhanden, was aus der Größe der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungen zu entnehmen ist. Die ^{119}Sn chemischen Verschiebungen sind eher untypisch für diese Verbindungsklasse und zeigen im Vergleich zu den nicht koordinierten Verbindungen keinen Hochfeldshift von 60 ppm, wie dies bei den entsprechenden Alkoholen der Fall ist, sondern ebenso wie die Chloroanaloga lediglich von 10-30 ppm.

Im Falle des unsymmetrisch substituierten Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-butens wird auch hier wieder deutlich, daß die Pseudorotation am trigonal-bipyramidalen Zinn eingeschränkt ist. Dies macht sich in einer Aufspaltung der ^{13}C NMR Signale der diastereotopen Butyl-C-Atome bemerkbar. Für den entsprechenden Alkohol ist die Größe der durch die Koordination hervorgerufenen Stabilisierung bestimmt worden (vgl. Kapitel 3.2.3.3). Die Aufspaltung ist beim Ether offensichtlicher, die Signale sind schon bei Raumtemperatur scharf und nicht stark verbreitert wie beim entsprechenden Alkohol. Die Koaleszenztemperatur sollte demnach wesentlich höher liegen, die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\nu$ ist hingegen etwa dreimal so groß.
Es kann hieraus leider kein direkter Vergleich der Koordinationsstärke gemacht werden, da $\Delta\nu$ im Nenner der entsprechenden Gleichung (vgl. Gleichung 1, Seite 39) steht und den Effekt der wesentlich höheren Koaleszenztemperatur, die im Zähler steht, wahrscheinlich mehr als aufhebt.

Bemerkenswert ist die unterschiedliche Größe der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstante an den beiden Signalen der Butyl-C-Atome. Dies deutet - wie bei den Chloroanaloga - darauf hin, daß es sich nicht mehr um einen planaren Fünfring handelt, sondern daß aufgrund des sterischen Anspruchs der Trimethylsilylgruppe der Sauerstoff aus dem Ring herausragt. Dies kann auch als Erklärung für die untypische ^{119}Sn chemische Verschiebung angesehen werden.

Es werden im folgenden die NMR-spektroskopischen Daten der β_{anti}-Isomere vorgestellt (vgl Tabelle 41 - Tabelle 43), die denen der Alkohole und Chloroanaloga (vgl. Kapitel 3.2.3.2 und 4.2.2) sehr stark gleichen. Es wird hier deshalb auf eine genauere Diskussion verzichtet. Vollständige Charakterisierungen befinden sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.2.3).

Tabelle 41: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(H_3)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}H3}$	$\delta(H_2)$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H2}$	$^{3}J^{H2\text{-}H3}$	$\delta(^{119}Sn)$
beliebig	6,04-6,30	72-89	6,60-7,15	199-207	12,0-12,4	26,3-59,4

Tabelle 42: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der vinylischen C-Atome der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

R^1 o. R^2	$\delta(C_3)$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C3}$	$\delta(C_2)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C2}$
beliebig	124,6-129,3	498-525	142,0-153,5	< 6 - 12

Tabelle 43: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der Butyl-C-Atome der β_{anti}-Isomere und Aufspaltungen der C-Atome als Δν in Hz (δ in ppm, J in Hz)

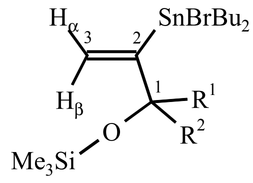
R^1 o. R^2	$\delta(C_{1'})$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C1'}$	$\delta(C_{2'})$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C2'}$	$\delta(C_{3'})$	$^{3}J^{119Sn\text{-}C3'}$	$\delta(C_{4'})$
beliebig, ohne H+Me	21,5-21,7	418-445	28,0-28,2	31-32	26,4-26,7	81-84	13,5-13,6
H + Me	20,9+22,4 Δν=154 Hz	414+458	28,1	26	26,5	81	13,5

Der Unterschied zwischen tetraedrischem (beim β_{syn}-Isomer) und pentakoordiniertem, trigonal-bipyramidalem Zinn (beim β_{anti}-Isomer) wird auch hier - wie im Falle des Chloroanalogons - bei den Additionsprodukten an 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin besonders deutlich. Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn NMR liegt bei $\delta = 75$ ppm für das *syn*-Isomer, die des entsprechenden *anti*-Isomers liegt bei $\delta = 44$ ppm. Die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten für die vinylischen C-Atome konnten auch für beide Isomere bestimmt werden, sie liegt bei $^{1}J^{119Sn\text{-}13C} = 434$ Hz für das sich in tetraedrischer Koordinationssphäre am Zinn befindliche β_{syn}-Isomer und bei $^{1}J^{119Sn\text{-}13C} = 514$ Hz für das β_{anti}-Isomer mit pentakoordiniertem Zinn. Auch die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstante der Butyl-C-Atome liegt mit 373 Hz im erwarteten Bereich. Die $^{3}J^{H3\text{-}H2}$-Kopplungskonstante kann mit 18,9 Hz eindeutig in den Bereich einer *trans*-Kopplungskonstante für vinylische Protonen eingeordnet werden. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung befindet sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.2.3).

Bei den α-Isomeren ist das Zinnatom erwartungsgemäß tetraedrisch umgeben, die spektroskopischen Daten gleichen denen der entsprechenden Alkohole.
Es ist keine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten.
Bei der einzigen isolierten Verbindung dieses Typs (3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten) finden sich die schon von den Alkoholen bekannten Größenordnungen der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten für die Butyl-C-Atome. Es wird auch keine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum beobachtet. Es fällt jedoch ein relativ hoher Wert für die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstante des vinylischen C-Atoms auf ($^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$= 522 Hz) auf. Auch sind die Butylgruppen am Zinn nicht äquivalent, das Zinn ist optisch stabil. Es wird davon ausgegangen, daß die intermolekulare Koordination, die für die Racemisierungsprozesse nötig ist, aufgrund des relativ sperrigen Etherrestes verhindert wird.

Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der α-Verbindungen ist in Tabelle 44 zu finden. Genaue Charakterisierungen der α-Verbindungen konnten nicht erstellt werden, da bei einem Anteil von ca. zehn Prozent an der Produktmischung eine Isolation nicht möglich war.

Tabelle 44: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der α-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



R^1 o. R^2	$\delta(H_{3\alpha})$	$^{3}J^{119Sn-H3\alpha}$	$\delta(H_{3\beta})$	$^{3}J^{119Sn-H3\beta}$	δ (^{119}Sn)
beliebig	5,68-5,76	99-116	5,80-6,12	200-216	41,2-55,4

4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Hydrostannierung von Propargylethern

Bei der Hydrostannierung von Allylpropargylethern (vgl. Kapitel 4.1) zeigt sich eine sehr große Toleranz gegenüber der im Molekül befindlichen Doppelbindung. Die Addition sowohl von Bu_2SnHCl als auch von Bu_2SnHBr an die Dreifachbindung erfolgt selektiv. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Zinnhydrid kann eine Hydrostannierung von mehr als zehn Prozent der Doppelbindung unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.
Es kann aber davon ausgegangen werden, daß durch Veränderung der Reaktionsbedingungen eine Dihydrostannierung erzielt werden kann.

Die Hydrostannierung von Trimethylsilylpropargylethern (vgl. Kapitel 4.2 und 4.3) verlaufen für beide Zinnhydride mit geringfügig schlechteren Ausbeuten und teilweise gleichen, teilweise auch wesentlich schlechteren Regioselektivitäten als bei den entsprechenden Alkoholen.

Bei den Umsetzungen von 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan kommt es zur völligen Umkehr der Stereoselektivität. Hier wird statt dem erwarteten β_{anti}-Isomer das β_{syn}-Isomer als Hauptprodukt isoliert.

Wie schon bei den entsprechenden terminalen Alkoholen kann auch hier kein signifikanter Unterschied im Reaktionsverhalten in Abhängigkeit vom Radikalstarter festgestellt werden.

Strukturell entsprechen die Hydrostannierungsprodukte der Ether denen der Alkohole. Bei den β_{anti}-Isomeren wird lediglich ein Herausragen eines Substituenten aus dem Fünfring angenommen, der bei den Alkoholen planar ist.

Vergleicht man die beiden verwendeten Zinnhydride, so ist wieder festzustellen, daß Bu_2SnHBr reaktiver ist als Bu_2SnHCl und so teilweise zu höheren Ausbeuten führt. Bei der Reinigung der Substanzen ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Bromo- und den Chloroanaloga auszumachen. Bei der Säulenchromatographie bei -78 °C kommt es bei den Chloroanaloga zu Desilylierung, dies tritt bei den Bromoanaloga nicht auf.

5 Anwendung der Hydrostannierung auf andere Substrate

Die Hydrostannierung von Propargylalkoholen und -ethern erfolgt mit sehr guten Selektivitäten und Ausbeuten. Die Ausweitung der Reaktion auf andere Substrate steht im Vordergrund dieses Kapitels. Bei der Hydrostannierung von terminalen Propargylalkoholen und -ethern kann meist ein Reaktionsprodukt über eine intramolekulare Koordination des Alkohol- bzw. Ethersauerstoffs mit dem Zinnatom stabilisiert werden. Die Ausbildung dieses Fünfrings mit pentakoordiniertem Zinn scheint eine Triebkraft der Reaktion zu sein und ist verantwortlich für die guten Selektivitäten.

Es soll in diesem Kapitel nun untersucht werden, ob bei Verlängerung der Alkylkette zwischen dem Anker OH und der Dreifachbindung eine Veränderung der Selektivitäten beobachtet wird.

Auch soll bei gleichbleibender Kettenlänge eine Veränderung des Ankeratoms vorgenommen werden, indem die Alkoholfunktion gegen eine Aminofunktion ausgetauscht wird.

5.1 Hydrostannierung von Homopropargylalkoholen

Verlängert man die Alkylkette um ein C-Atom, so kommt man zu Homopropargylalkoholen als Substrate für die Hydrostannierungen. Als mögliche Produkte kommen wieder die beiden Additionsrichtungen mit den jeweiligen Stereoisomeren in Frage. Der bisherigen Nomenklatur in dieser Arbeit folgend wird das Produkt der Addition in *β*-Position zur Alkoholfunktion als *β*-Produkt, die Produkte der Addition in *γ*-Position zur Alkoholfunktion als *γ*-Produkte bezeichnet.

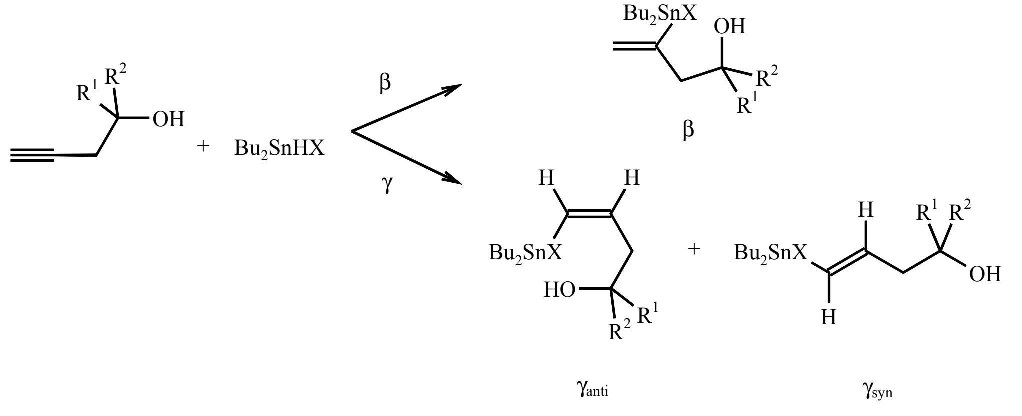
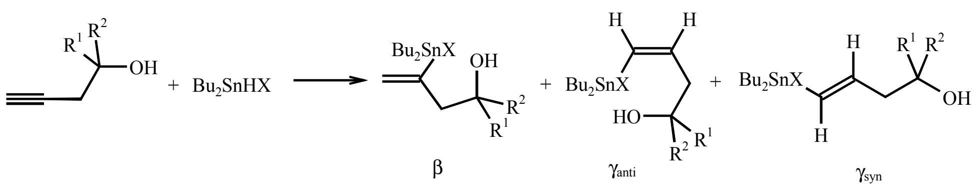
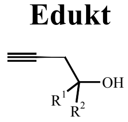
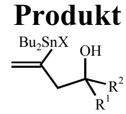
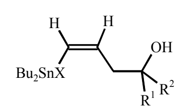
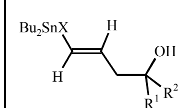


Abbildung 45: Mögliche Produkte der Hydrostannierung von Homopropargylalkoholen

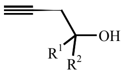
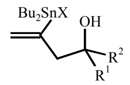
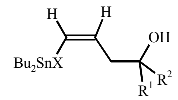
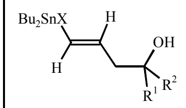
Bei Addition in *ß*-Position wäre die Ausbildung eines Fünfringes mit intramolekularer Koordination möglich, doch ist dies die interne Seite der Dreifachbindung, so daß sich zeigen muß, ob die Stabilisierung durch Ausbildung der intramolekularen Koordination ausreicht, um die Additionsrichtung zum „radikal-untypischen“ internen Additionsprodukt zu lenken.
Beim *γ*-Produkt ist bei *anti*-Addition die Ausbildung eines Sechsringes möglich.

Tabelle 45: Hydrostannierung von Homopropargylalkoholen



Versuch	Edukt  R1	R2	Äqu. ROH	X	Bedingungen	Ausbeute an *ß*-Produkt 	Ausbeute an γ_{anti}-Produkt 	Ausbeute an γ_{syn}-Produkt 
Versuch 131	H	H	1,0	Cl	9-BBN, -78 °C, 6h	n. b.	8 %[40]	6 %[40]
Versuch 132			1,0		AIBN, RT, 20 h	n. b.	36 %[41]	22 %[41]
Versuch 133			1,0		RT, 20 h	n. b.	41 %[42], 38 %[43]	22 %
Versuch 134	Me	Ph	1,0	Cl	9-BBN, -78 °C, 6h	ca. 14 %[44]	40 %[44]	28 %[44]
Versuch 135			1,0		AIBN, RT, 20 h	n. b.	38 %[45]	46 %[46],19 %
Versuch 136			1,0		RT, 20 h	ca. 12 %[47]	29 %[47]	30 %[47]
Versuch 137	H	H	1,0	Br	9-BBN, -78 °C, 6h	n. b.	9 %[40]	11 %[40]
Versuch 138			1,0		AIBN, RT, 20 h	n. b.	42 %[46], 23 %[48]	58 %
Versuch 139			1,0		RT, 20 h	n. b.	40 %	56 %

[40] zusätzlich ca. 80 % einer unbekannten Verbindung (nur Butyl im ^{1}H und ^{13}C NMR)
[41] zusätzlich 42 % einer unbekannten Verbindung (nur Butyl im ^{1}H und ^{13}C NMR)
[42] vor Reinigung, zusätzlich 30 % einer unbekannten Verbindung (nur Butyl im ^{1}H und ^{13}C NMR)
[43] nach Säulenchromatographie bei –78 °C, das andere Isomer wird mit der unbekannten Verbindung zusammen isoliert
[44] zusätzlich 14 % einer unbekannten Verbindung (nur Butyl im ^{1}H und ^{13}C NMR)
[45] durch Säulenchromatographie bei –78 °C quantitativ rein gewinnbar, das andere Isomer ist in 19 % Ausbeute rein gewinnbar
[46] vor Reinigung
[47] zusätzlich 10 % einer unbekannten Verbindung (nur Butyl im ^{1}H und ^{13}C NMR)
[48] nach Säulenchromatographie bei –78 °C

Versuch	Edukt  R1	R2	Äqu. ROH	X	Bedingungen	Ausbeute an *ß*-Produkt 	Ausbeute an γ_{anti}-Produkt 	Ausbeute an γ_{syn}-Produkt 
Versuch 140	Me	Ph	1,0	Br	9-BBN, -78 °C, 6h	n.b.	33%[49]	33%[49]
Versuch 141			1,0		AIBN, RT, 20 h	n. b.	40 %[46], 36 %[48]	49 %[46], 35 %[48]
Versuch 142			1,0		-, RT, 20 h	n. b.	40 %	55 %

Versuch 131 - Versuch 133: Bei der Umsetzung von 3-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl erhält man weniger als 70 Prozent Ausbeute mit einer leichten Bevorzugung des γ_{anti}-Isomers über das γ_{syn}-Isomer. Das *ß*-Isomer wird gar nicht beobachtet. Zusätzlich zu den Hydrostannierungsprodukten entsteht eine unbekannte Verbindung in 30 - 80 Prozent Ausbeute, die aber nicht isoliert werden konnte. Im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum sind nur Signale für Butyl-Gruppen zu erkennen. Es ist deshalb davon auszugehen, daß es sich um eine Verbindung der Klassen $(Bu_{3-n}Cl_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Cl_nSn)_x$ handelt.

Am schlechtesten ist die Ausbeute für die Umsetzung in Gegenwart von 9-BBN, am besten in Versuch 133, der völlig ohne Radikalstarter durchgeführt wird. Ein Zusatz von AIBN führt zu einer ähnlichen Ausbeute und Stereoselektivität.

Das γ_{anti}-Isomer kann durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur fast quantitativ rein isoliert werden. Das γ_{syn}-Isomer wird mit der unbekannten Verbindung zusammen gewonnen.

Versuch 134 - Versuch 136: Auch bei den Umsetzungen von 2-Phenyl-4-pentin-2-ol mit Bu_2SnHCl liegen die Ausbeuten zwischen 70 und 80 Prozent. Die Stereoisomere des γ-Additionsproduktes bilden sich in gleichem Maße aus, das *ß*-Additionsprodukt kann im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum in Spuren beobachtet werden. Da im ^{119}Sn NMR zwei Signale auftreten, die nicht zugeordnet werden können, kann davon ausgegangen werden, daß eines davon zum *ß*-Additionsprodukt gehört (δ = 87 ppm). Das andere gehört wahrscheinlich wieder einer Verbindung, aus einer der oben genannten Klassen $(Bu_{3-n}Cl_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Cl_nSn)_x$.

[49] zusätzlich je 10 Prozent von 2 unbekannten Verbindungen

Hier ist - im Gegensatz zu Versuch 131 bis Versuch 133 - bei der Ausbeute kein Unterschied zwischen den verschiedenen Reaktionsführungen zu erkennen, lediglich die Selektivitäten unterscheiden sich.

Das γ_{anti}-Isomer kann durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur quantitativ rein gewonnen werden, das entsprechende *syn*-Isomer ist in ca. 80 %iger Reinheit (mit $Bu_4Sn_2Cl_2O$ verunreinigt) erhältlich.

Versuch 137 - Versuch 139: Bei der Umsetzung von 3-Butin-1-ol mit Bu_2SnHBr erreicht man in zwei von drei Fällen vollständigen Umsatz zu den γ-Additionsprodukten mit geringfügiger Bevorzugung des *syn*-Isomers. Das β-Isomer wird - wie bei den Umsetzungen mit Bu_2SnHCl - nicht beobachtet.

Bei Versuch 137 erhält man lediglich 20 Prozent Umsatz zu den Produkten, man erhält zu 80 Prozent eine unbekannte Verbindung, die im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum nur Signale für Butylgruppen zeigt. Es ist wieder davon auszugehen, daß sie den Verbindungsklassen $(Bu_{3-n}Br_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Br_nSn)_x$ angehört. Ein weiterer Anhaltspunkt für diese Behauptung ist auch die Beobachtung, daß man in den beiden anderen Versuchen vollständigen (zumindest mehr als 96 %) Umsatz zu den Produkten erhält. Bei den milden Bedingungen in diesem Versuch (-78 °C, 9-BBN) ist die Reaktivität anscheinend zu gering. Es muß sich bei der unbekannten Verbindung also um ein Zersetzungsprodukt des Zinnhydrids handeln.

Das γ_{anti}-Isomer kann durch Säulenchromatographie rein gewonnen werden, zersetzt sich aber beim Stehen an Luft merklich. Es tritt Graufärbung durch metallisches Zinn ein, desweiteren werden nicht unerhebliche Mengen $Bu_4Sn_2Br_2O$ im ^{119}Sn Spektrum beobachtet. Das γ_{syn}-Isomer kann nur mit dem *anti*-Isomer verunreinigt eluiert werden.

Versuch 140 - Versuch 142: Die Umsetzungen von 2-Phenyl-4-pentin-2-ol mit Bu_2SnHBr verlaufen in zwei von drei Fällen mit Ausbeuten um 90 Prozent. Man beobachtet eine leichte Bevorzugung des γ_{syn}-Additionsproduktes gegenüber dem γ_{anti}-Produkt. Das β-Isomer wird nicht beobachtet.

Bei den Versuchen bei Raumtemperatur ist kein Einfluß durch den Zusatz des Radikalinitiators AIBN festzustellen, bei Versuch 140 (bei -78 °C mit 9-BBN als Zusatz) sinkt sogar die Ausbeute.

Bei diesem Versuch sind im ^{119}Sn NMR-Spektrum wieder zwei unbekannte Verbindungen zu erkennen, die jeweils 10 Prozent der Mischung ausmachen. Im ^{1}H NMR-Spektrum sind aber nur Signale für Butylgruppen zu erkennen, so daß auch hier davon ausgegangen werden kann, daß es sich um Zersetzungsprodukte des Zinnhydrids handelt.

Beide Isomere können durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur rein erhalten werden.

5.1.1 Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzungen von Homopropargylalkoholen mit den Zinnhydriden Bu_2SnHBr und Bu_2SnHCl verlaufen mit mäßigen bis sehr guten Ausbeute, aber ohne bemerkenswerte Selektivität.
Das *ß*-Isomer, bei dem durch intramolekulare Koordination ein günstiger Fünfring gebildet werden könnte, entsteht gar nicht, oder nur in sehr geringer Ausbeute. Dies ist auf die ungünstige Additionsrichtung zurückzuführen. Die Stabilisierung, die über die Ausbildung eines Fünfringes erreicht werden könnte, reicht nicht aus um das „radikal-untypische“ interne Additionsprodukt zu bilden. Eine Isolierung gelingt nicht.
Die beiden stereoisomeren *γ*-Additionsprodukte entstehen meist in ungefähr gleicher Menge, wobei bei Bu_2SnHCl ein leichte Bevorzugung des *anti*-Isomers vorhanden ist, bei Bu_2SnHBr eine leichte Bevorzugung des *syn*-Isomers.
Senkt man die Reaktionstemperatur (mit zusätzlicher Verwendung von 9-BBN als Tieftemperaturradikalstarter), so kann man bei internen Propargylalkoholen (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) die Isomerisierung des primär entstehenden *anti*-Additionsproduktes zum *syn*-Additionsprodukt verhindern. Dies gelingt hier nicht. Die Anwendung dieser Reaktionsbedingungen führt bei gleichem Isomerenverhältnis lediglich zu wesentlich niedrigeren Ausbeuten.
Dies ist sehr erstaunlich, da beim γ_{anti}-Additionsprodukt - ähnlich wie bei den kürzerkettigen Homologen - eine intramolekulare Koordination des lewissauren Zinns mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffes zu beobachten ist (vgl. Kapitel 5.1.2). Anscheinend geht die Ausbildung eines Sechsringes nicht mit einer derartigen Stabilisierung wie die Ausbildung eines Fünfringes einher, so daß hier keine starke Bevorzugung eines Stereoisomers beobachtet wird.
Im Vergleich zu den Propargylalkoholen und -ethern fällt auf, daß eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Alkohol-Kohlenstoff nicht zu einer Absenkung der Reaktivität - und damit der Ausbeute- führt, sondern zu einer Erhöhung.

5.1.2 Strukturen des Produkte und charakteristische NMR-spektroskopische Daten

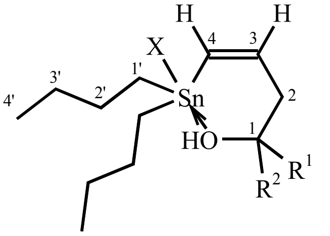
Für die ß-Isomere können keine Aussagen getroffen werden, da sie nur in einem Fall beobachtet werden können. Eine Isolierung gelingt nicht.

Für die γ_{anti}-Additionsprodukte der Homopropargylalkohole wird, wie bei den $ß_{anti}$-Isomeren der Propargylalkohole und -ether, intramolekulare Koordination des lewissauren Zinnatoms mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffes beobachtet. Dies führt zur Bildung eines (wahrscheinlich nicht planaren) Sechsringes und zu Pentakoordination am Zinn. Es wird wieder eine trigonale Bipyramide, mit Halogen und Sauerstoff in axialen Positionen, als Koordinationssphäre für Zinn angenommen.

Das oben gesagte geht aus den NMR Daten hervor. Es ist, wie bei den entsprechenden kürzerkettigen Homologen, eine Hochfeldverschiebung von ca. 60 - 80 ppm im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten. Desweiteren wird eine Vergrößerung der $^{1}J^{119Sn-13C}$-Kopplungskonstanten festgestellt.

Die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten der γ_{anti}-Verbindungen sind in Tabelle 46 und Tabelle 47 zusammengefaßt. Auf eine Auflistung der nicht direkt ans Zinn gebunden Kohlenstoffatome wird verzichtet, da diese denen der hydrostannierten Propargylalkohole entsprechen und keine zusätzliche Information enthalten. Vollständige Charakterisierungen der Verbindungen befinden sich im Experimentellen Teil (vgl. Kapitel 10.7.3.1 und 10.7.3.2).

Tabelle 46: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der γ_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



X	δ(H_4)	$^{2}J^{119Sn-H4}$	δ(H_3)	$^{3}J^{119Sn-H3}$	$^{3}J^{H3-H4}$	δ (^{119}Sn)
Cl o. Br	6,08-6,17	94-100	6,38-6,76	205-212	12,2-12,8	-14,7 - 23,5

Tabelle 47: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der γ_{anti}-Isomere
(δ in ppm, J in Hz)

X	δ(C_4)	$^1J^{119Sn\text{-}C4}$	δ(C_3)	$^2J^{119Sn\text{-}C3}$	δ($C_{1'}$)	$^1J^{119Sn\text{-}C1'}$
Cl o. Br	134,7-136,6	479-535	143,7-145,8	< 10	19,6-20,8	402-437

Interessanterweise ist das koordinierte Zinn hier nicht optisch stabil. Die Butylgruppen am Zinn sind im ^{13}C NMR-Spektrum immer äquivalent, auch wenn sich der Sauerstoff in chiraler Umgebung (R^1=Me, R^2=Ph) befindet. Dies ist nur möglich, wenn die Koordination extrem schwach ist oder es zu *Berry*-Rotation am Zinn kommt.

Im Gegensatz dazu ist das nicht koordinierte Zinn bei einigen γ_{syn}-Isomeren optisch stabil. Anders ist es nicht zu erklären, daß im Falle der γ_{syn}-Additionsprodukte an 3-Butin-1-ol, die Wasserstoffatome an C1 diastereotop sind ($R^1 = R^2$ = H: diastereotop).

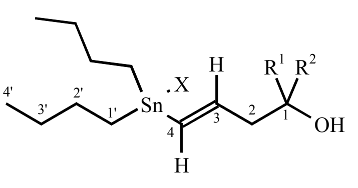


Abbildung 46: Nummerierung der C-Atome bei den γ_{syn}-Isomeren

Das Fehlen der Koordination ist ganz eindeutig an den vergleichsweise kleinen $^1J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten zu erkennen. Auch fehlt eine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 48 und Tabelle 49).

Durch die Nichtäquivalenz der beiden Wasserstoffatome an C1 (für unsubstituierte Homopropargylalkohole) bzw. C2 (für substituierte Homopropargylalkohole) ergibt sich mit den beiden vinylischen Protonen ein Spektrum höherer Ordnung. Die Signale der vinylischen Protonen sind so stark verzerrt, daß sie wie ein Singulett (H4) und ein Triplett (H3) erscheinen, bei genauerer Betrachtung kann aber ein Kopplungsmuster erkannt werden.

Man kann für alle Verbindungen durch Simulation Spektren erzeugen, die mit den gemessenen Spektren deckungsgleich sind.

Es ergeben sich dann $^3J^{H4\text{-}H3}$-Kopplungskonstanten von ca. 19 Hz, die eindeutig im Bereich für *trans*-Kopplungskonstanten für vinylische Protonen liegen. Dies soll hier am Beispiel von

E-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol demonstriert werden (für die anderen Verbindungen: siehe Experimenteller Teil, Kapitel 10.7.3.1 und 10.7.3.2). Die Kopplungen zu Zinn werden bei der Simulation vernachlässigt.

In Simulationsprogramm [90] werden folgende Parameter eingegeben:

Frequenz: 400 MHz, starke Kopplungen, 4 Gruppen a 1 Proton

δ = 6,005 ppm	δ = 6,052 ppm	δ = 2,73 ppm	δ = 2,595 ppm
	18,8 Hz	6,3 Hz	7,3 Hz
		-1,0 Hz	-1,2 Hz
			14,1 Hz

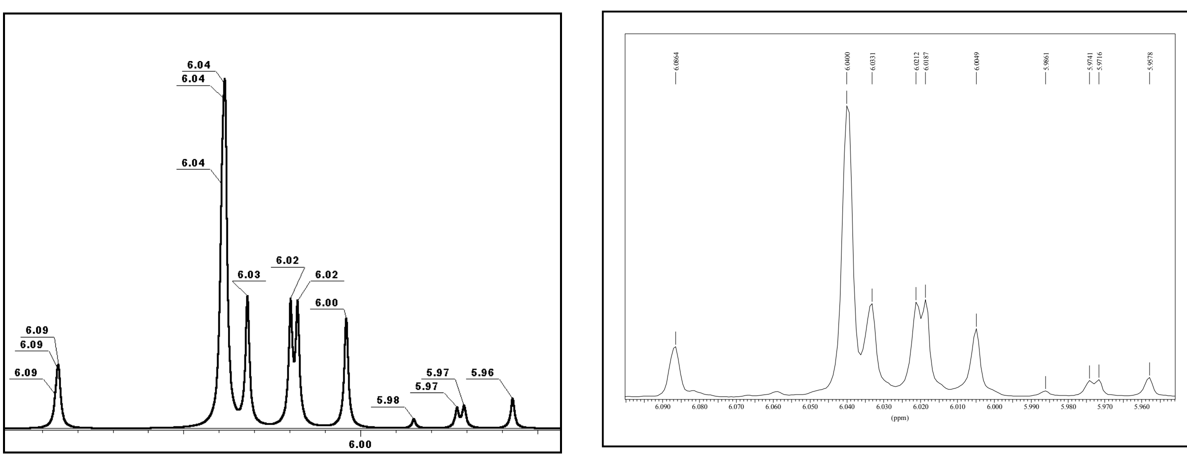
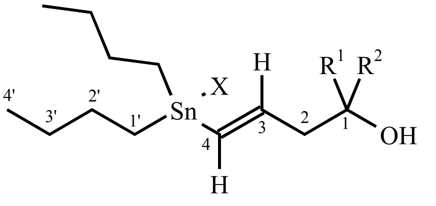


Abbildung 47: Simulation des vinylischen Bereichs des ^{1}H NMR-Spektrums (links) und gemessenes Spektrum (rechts)

Ein ähnliche gute Übereinstimmung ergibt sich für die diastereotopen Protonen an C2 (für diese Verbindung bzw. C1 für unsubstituierte). Bei den γ_{syn}-Additionsprodukten an 2-Phenyl-4-pentin-1-ol (E-5-Dibutylhalogenostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol) ist das Zinn nicht zwingend optisch stabil. Die Diastereotopie der Protonen wird hier durch die unterschiedlichen Substituenten an C1 hervorgerufen (R^1 und R^2: Me und Ph).

Die übrigen NMR Daten sind charakteristisch für nicht koordinierte Verbindungen mit tetraedrischem Zinn (vgl. Tabelle 48 und Tabelle 49).

Tabelle 48: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der γ_{syn}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



X	δ(H_4)	$^{2}J^{119Sn\text{-}H4}$	δ(H_3)	$^{3}J^{119Sn\text{-}H3}$	$^{3}J^{H3\text{-}H4}$ aus Simulation	δ (^{119}Sn)
Cl o. Br	6,05-6,06	115-119	6,00-6,17	87-102	18,8	64,0-84,3

Tabelle 49: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der γ_{syn}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

X	δ(C_4)	$^{1}J^{119Sn\text{-}C4}$	δ(C_3)	$^{2}J^{119Sn\text{-}C3}$	δ($C_{1'}$)	$^{1}J^{119Sn\text{-}C1'}$
Cl o. Br	130,3-132,7	430-448	147,3-148,2	10-14	17,4-17,6	374-385

5.2 Hydrostannierung von 4-Pentin-1-ol

Eine weitere Verlängerung der Kettenlänge zwischen dem Anker (OH) und der Dreifachbindung führt zu 4-Pentin-1-ol als Edukt für Hydrostannierungen. Hier sind Additionen in *γ*- und *δ*-Position zur OH-Gruppe möglich, wobei sich in der *γ*-Position nur ein Isomer ergibt, bei der Addition in *δ*-Position wieder die Produkte von *syn*- und *anti*-Addition.

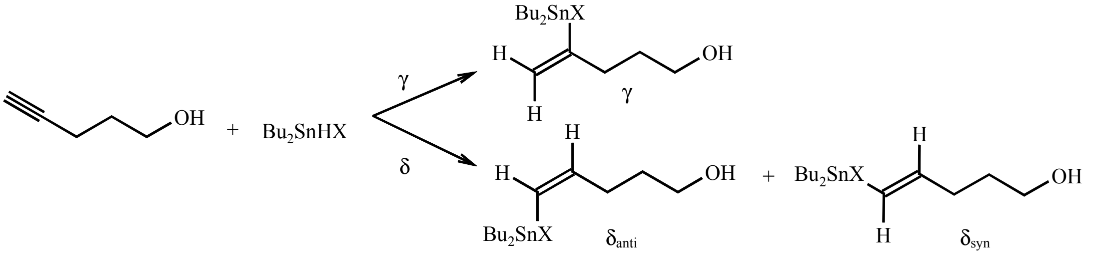
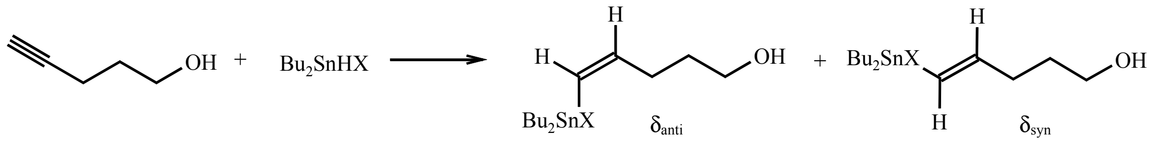
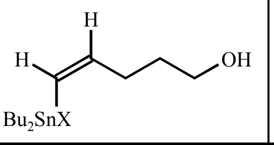
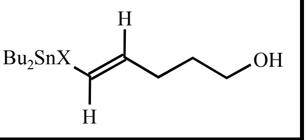


Abbildung 48: Ausbildung möglicher Additionsprodukte an 4-Pentin-1-ol

Bei der Addition in *γ*-Position ist prinzipiell eine Koordination der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem lewissauren Zinn unter Ausbildung eines Sechsringes möglich. Diese (interne) Additionsrichtung ist aber ungünstig. Auch ist schon bei den kürzeren Homologen (vgl. Kapitel 5.1) diese Stabilisierung nicht ausreichend um die Ausbildung von Stereoisomeren zu verhindern (γ_{syn}- und γ_{anti}-Isomer bei Homopropargylalkoholen). Die Ausbildung des γ-Additionsprodukt erscheint also unwahrscheinlich.

Tabelle 50: Hydrostannierung von 4-Pentin-1-ol mit Bu_2SnHX.



Versuch	**Äqu. ROH**	**X**	**Bedingungen**	**Ausbeute an δ_{anti}-Produkt** 	**Ausbeute an δ_{syn}-Produkt** 
Versuch 143	1,0	Cl	9-BBN, -78 °C, 6h	5 %	20 %
Versuch 144	1,0		AIBN, RT, 20 h	18 %	61 %
Versuch 145	1,0		RT, 20 h	19 %[50]	61 %[50]
Versuch 146	1,0	Br	9-BBN, -78 °C, 6h	15 %	64 %
Versuch 147	1,0		AIBN, RT, 20 h	17 %[51], 11 %[52]	68 %[50]
Versuch 148	1,0		RT, 20 h	20 %	63 %

Versuch 143 - Versuch 145: Bei den Umsetzungen von 4-Pentin-1-ol mit Bu_2SnHCl erhält man die δ-Hydrostannierungsprodukte in mäßigen bis guten Ausbeuten. Das γ-Isomer wird überhaupt nicht beobachtet. Das Verhältnis der Stereoisomere ist mit 1 : 3 bis 1 : 4 besser als erwartet.

Bei den internen Propargylalkoholen kann die Isomerisierung des primär gebildeten *anti*-Isomers zum *syn*-Isomer durch Durchführen der Reaktionen bei tiefen Temperaturen zumindest stark eingeschränkt werden. Dies gelingt hier nicht. Bei Verwendung von 9-BBN als Tieftemperaturradikalstarter sinkt lediglich die Ausbeute.

---

[50] durch Säulenchromatographie bei –78 °C quantitativ rein gewinnbar

[51] vor Reinigung

Das nicht umgesetzte Zinnhydrid zersetzt sich zu $Bu_4Sn_2Cl_2$, das hier erstmals auch im ^{119}Sn NMR-Spektrum beobachtet werden kann, und weiter zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$.

Es ist durch Säulenchromatographie bei Trockeneistemperatur möglich beide Stereoisomere quantitativ rein zu gewinnen. Es tritt aber relativ schnell Destannylierung auf. Dies macht sich durch das Auftreten von $Bu_4Sn_2Cl_2O$ im ^{119}Sn NMR-Spektrum bemerkbar. Nach einer Woche sind etwa 5 Prozent des δ_{anti}-Isomers destannyliert, beim δ_{syn}-Isomer sind es sogar 30 Prozent.

Versuch 146 - Versuch 148: Bei der Umsetzung von 4-Pentin-1-ol mit Bu_2SnHBr erreicht man gute Ausbeuten (80 % - 85 %) und mäßige Stereoselektivitäten. Wie schon bei den Additionen mit Bu_2SnHCl erhält man kein γ-Additionsprodukt, das Verhältnis der δ-Isomere liegt bei 1 : 3.

Bei der Verwendung von 9-BBN bei -78 °C kommt es nicht zu so dramatischen Ausbeuteeinbrüchen wie bei Bu_2SnHCl, eine Verbesserung des Stereoisomerenverhältnisses kann aber auch hier nicht beobachtet werden.

Auch bei diesen Versuchen ist es erstmals möglich, das primäre Zersetzungsprodukt des Zinnhydrids ($Bu_4Sn_2Br_2$) im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten.

Durch Säulenchromatographie kann das δ_{syn}-Additionsprodukt quantitativ rein gewonnen werden. Dies gelingt auch größtenteils für das δ_{anti}-Isomer. Es tritt im Gegensatz zu den Chloroanaloga keine Destannylierung auf.

5.2.1 Diskussion und Zusammenfassung

Die Hydrostannierung von 4-Pentin-1-ol verläuft ohne signifikante Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit 80 bis 85 Prozent Ausbeute. Das γ-Isomer wird nicht beobachtet. Die δ-Isomere werden im Verhältnis *anti* : *syn* = 1 : 3 gebildet. Die Verwendung von 9-BBN als Tieftemperaturradikalstarter hat auf das Verhalten keinen Einfluß.

In den Strukturen der Produkte (siehe Kapitel 5.2.2) ist keine intramolekulare Koordination erkennbar.

Moschref [4] beobachtete bei der Hydrostannierung von 1-Hexin ein 1:1-Gemisch der möglichen Stereoisomere. Hätte die Alkoholfunktion keinen Einfluß auf die Stereoselektivität, so müßte auch hier ein 1:1-Gemisch entstehen. Es muß also ein gewisser Einfluß des Ankers vorhanden sein, sei es auch nur, daß er das zum δ_{syn}-Isomer führende Vinyl-Radikal thermodynamisch stabiler macht.

---

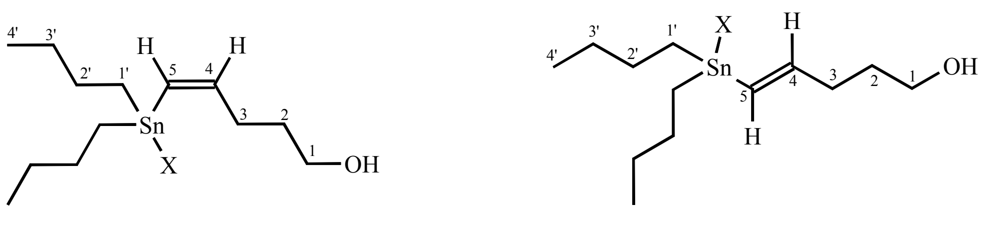
[52] nach Säulenchromatographie bei –78 °C

Die Hydrostannierungsprodukte von Bu_2SnHCl sind wesentlich instabiler als die von Bu_2SnHBr. Die Isomere lassen sich säulenchromatographisch gut trennen.

5.2.2 Strukturen der Produkte und charakteristische NMR-spektroskopische Daten

Beide Isomere zeigen keinerlei intramolekulare Koordination. Die $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten haben die für tetraedrisches Zinn typische Größe. Auch ist keine Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu sehen. In Tabelle 51 und Tabelle 52 werden nun die spektroskopischen Daten der beiden Isomere verglichen.

Tabelle 51: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der δ-Isomere; X=Cl und Br (δ in ppm, J in Hz)



Isomer	$\delta(H_5)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}H5}$	$\delta(H_4)$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H4}$	$^{3}J^{H4\text{-}H5}$	$\delta(^{119}Sn)$
syn X=Cl	6,02	122	6,22	87	18,5	83,6
X=Br	6,06	121	6,23	100	18,5	69,6
anti X=Cl	5,99	105	6,62	197	11,7	69,4
X=Br	6,02	106	6,59	196	11,8	51,6

Tabelle 52: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der δ-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

Isomer	$\delta(C_5)$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C5}$	$\delta(C_4)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C4}$	$\delta(C_{1'})$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C1'}$
syn X=Cl	127,7	460	151,7	9	17,6	388
X=Br	127,1	441	152,0	10	17,4	373
anti X=Cl	129,8	460	149,8	8	19,2	391
X=Br	129,2	443	149,8	8	19,0	377

Man kann sehr gut erkennen, daß es sich bei allen vier Spezies um nicht koordinierte Verbindungen handelt. Auch ist ein guter Vergleich der Größen der Kopplungskonstanten für Chloro- und Bromospezies möglich. Diese Werte sind typisch.

5.3 Hydrostannierung von Propargylamin

Um synthetisch breite Anwendung zu finden, ist die Beschränkung auf sauerstoffhaltige Ankersubstituenten nicht wünschenswert. Eine denkbare Erweiterung wäre der Übergang vom Sauerstoff zum Stickstoff, der aufgrund seines freien Elektronenpaares auch als Anker dienen kann. Es wird deshalb versucht, von Propargylalkoholen auf Propargylamine überzugehen.
Davies berichtete [42], daß die Zersetzung von Bu_2SnHCl zu $Bu_4Sn_2Cl_2$ durch Amine (z. B. Pyridin) katalysiert wird. *Kalveram* [83] konnte aber mit Zinnhalogenidhydriden die reduktive Aminierung verschiedener Substrate mit Anilin durchführen. Das entscheidende Kriterium scheint hier die Basizität zu sein.
Es wird daher das im Vergleich zu Propargylamin weniger basische N,N-Dimethylpropargylamin eingesetzt.

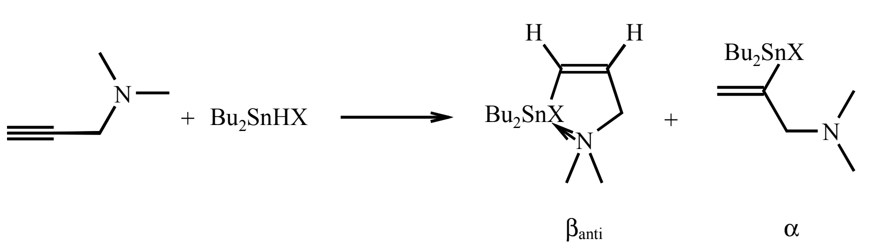
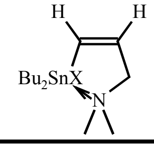


Abbildung 49: Mögliche Produkte bei der Hydrostannierung von N,N-Dimethylpropargylamin

Die Umsetzungen werden erst mit Bu_2SnHCl unter den üblichen Reaktionsbedingungen (-78 °C, 9-BBN oder AIBN, RT oder ohne Zusatz, RT) durchgeführt. Die besten Reaktionsbedingungen werden dann bei der Hydrostannierung mit Bu_2SnHBr verwendet.

Tabelle 53: Umsetzungen von N,N-Dimethylpropargylamin mit Bu_2SnHX

Versuch	**Äqu. Amin**	**X**	**Bedingungen**	**Ausbeute an β_{anti}-Produkt** 	**andere Produkte[53]**
Versuch 149	1,0	Cl	9-BBN, -78 °C, 6h	22 %	2 weitere, 6 % und 9 %
Versuch 150	1,0		AIBN, RT, 20 h	Spur (ca.2 %)	1 weitere, 5 %
Versuch 151	1,0		RT, 20 h	n. b.	4 weitere, insges. 15 %
Versuch 152	1,0		-78 °C, 6 h	n. b.	4 weitere, insges. 15 %
Versuch 153	1,0	Br	9-BBN, -78 °C, 6h	24 %	10 weitere, insges. 23 %
Versuch 154	1,0		-78 °C, 6 h	n. b.	14 Signale gleicher Intensität

Versuch 149 - Versuch 152: Es führt nur die Umsetzung in Gegenwart von 9-BBN bei -78 °C zum Erfolg. Das β_{anti}-Hydrostannierungsprodukt wird in 22 % Ausbeute gebildet, 57 % des Zinnhydrids zersetzen sich zu $Bu_4Sn_2Cl_2$ (detektiert wird $Bu_4Sn_2Cl_2O$). Außerdem werden 2 weitere Verbindungen gebildet, die nicht identifiziert werden können.

Auf eine Isolierung wird aufgrund der vielen Nebenprodukte verzichtet.

Die Anwesenheit des Radikalstarters 9-BBN ist essentiell, wie Versuch 152 zeigt.

Bei allen Versuchen ist ein mehr oder weniger starkes Schäumen zu beobachten, wenn das Amin zugegeben wird, das durch die Entstehung von H_2 zu erklären ist.

Versuch 153 - Versuch 154: Bei der Umsetzung von N,N-Dimethylpropargylamin mit Bu_2SnHBr erreicht man unter Zusatz von 9-BBN bei -78 °C die selbe Ausbeute wie bei Verwendung von Bu_2SnHCl. Auch hier ist ohne Radikalstarter keine Produktbildung zu beobachten.

Bei beiden Versuchen ist Schäumen (Entstehung von H_2) zu beobachten, wenn das Amin zugegeben wird.

[53] Der Rest auf 100 Prozent ist jeweils $Bu_4Sn_2X_2O$ oder andere Zersetzungsprodukte des Zinnhydrids

5.3.1 Zusammenfassung und Diskussion

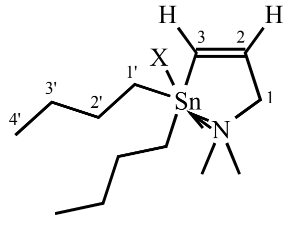
Die Hydrostannierung von N,N-Dimethylpropargylamin ist nur zu beobachten, wenn 9-BBN als Tieftemperaturradikalstarter verwendet wird. Die Ausbeute an β_{anti}-Produkt liegt bei ca. 20 Prozent. Andere Isomere können nicht beobachtet werden. Vergleicht man die Zinnhydride Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr, so stellt man fest, daß die Ausbeuten gleich sind. Bei Bu_2SnHBr entstehen hingegen wesentlich mehr zinnorganische Nebenprodukte.
Diese nicht sehr erfreulichen Ergebnisse können darauf zurückgeführt werden, daß die Nebenreaktion, die zur Zersetzung des Zinnhydrides zu $Bu_4Sn_2X_2$ und zur Ausbildung von molekularem Wasserstoff führt, schneller ist als die Hydrostannierung. Die Beobachtung von Schaumbildung während der Aminzugabe deutet darauf hin, daß diese Zersetzung tatsächlich durch Amine katalysiert wird.

5.3.2 Struktur der Produkte

Zunächst muß erwähnt werden, daß die Charakterisierung der Hydrostannierungsprodukte hier lediglich aus den Gemischspektren erfolgt. Die Substanzen werden nicht isoliert. Auch ist die Zuordnung der Z-Konfiguration bei der Bromverbindung nur durch Analogieschluß mit der Chlorverbindung möglich (aufgrund der ^{119}Sn chemischen Verschiebung und der Multiplizität der ^{13}C NMR-Spektren und der Größe der Kopplungskonstanten zum Zinn). Die Auswertung des vinylischen Bereichs des ^{1}H NMR-Spektrums gelingt nicht.

Es ist anzunehmen, daß es sich bei den N,N-Dimethyl-3-dibutylhalogenostannyl-2-propenyl-1-aminen - ebenso wie bei den entsprechenden Alkoholen - um intramolekular koordinierte Verbindungen mit pentakoordiniertem Zinn handelt. Als Kriterien sind hier wieder die Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR-Spektrum, ebenso wie die Größe der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten zu nennen.

Tabelle 54: Charakteristische ^{1}H und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)



X	$\delta(H_3)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}H3}$	$\delta(H_2)$	$^{3}J^{119Sn\text{-}H2}$	$^{3}J^{H2\text{-}H3}$	$\delta\,(^{119}Sn)$
Cl	6,45	ca. 114	6,51	ca. 220	11,3	-45,6
Br	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-46,2

Tabelle 55: Charakteristische ^{13}C NMR-spektroskopische Daten der β_{anti}-Isomere (δ in ppm, J in Hz)

X	$\delta(C_3)$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C3}$	$\delta(C_2)$	$^{2}J^{119Sn\text{-}C2}$	$\delta(C_{1'})$	$^{1}J^{119Sn\text{-}C1'}$
Cl	137,2	516	140,0	n. b.	17,9	486
Br	137,9	462	138,7	n. b.	18,1	476

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Anwendung der bei Propargylalkoholen und -ethern sehr erfolgreichen Hydrostannierung auf andere Substrate untersucht.

Dabei wurde eine Verlängerung der Alkylkette zwischen dem Anker OH und der Dreifachbindung vorgenommen. Es zeigt sich, daß die Hydrostannierung weiterhin am terminalen Ende der Dreifachbindung stattfindet. Die Stereoselektivität ist aber bei weitem nicht so gut wie bei den Propargylalkoholen. Die Stereoisomere bilden sich bei den Homopropargylalkoholen in Verhältnissen von *anti* : *syn* = 2 : 1 bis 2 : 3, bei 4-Pentin-1-ol erhält man *anti* : *syn* = 1 : 3.

Beim *anti*-Additionsprodukt der Hydrostannierung der Homopropargylalkohole ist, wie bei Propargylalkoholen, eine intramolekulare Koordination des freien Elektronenpaares am

Sauerstoff vorhanden. Das ausgebildete Produkt ist ein Sechsring. Dieser scheint aber nicht über eine derartige Stabilisierung zu verfügen wie der Fünfring der Propargylalkohole [siehe dazu auch: 91], da dieses Isomer dann generell das Hauptisomer sein sollte. Dies trifft jedoch nur auf die Chlorospezies zu, nicht aber auf die Bromospezies. Aufgrund der im Vergleich zu den Bromoanaloga höheren Lewis-Acidität ist die Koordination bei den Chlorospezies stärker und das *anti*-Additionsprodukt das Hauptprodukt der Reaktion. Genau das Gegenteil ist bei den Bromospezies der Fall, das Hauptprodukt der Reaktion ist das *syn*-Additionsprodukt. Dieses scheint das thermodynamisch stabilere Stereoisomer zu sein.

Einen weiteren Hinweis darauf, daß die Stabilisierung durch Ausbildung eines Fünfringes größer ist als bei Sechsringen, zeigt auch ein Experiment, das von *Hosomi* durchgeführt wurde [32]. In der Hydrostannierung von 1,5-Hexadien-3-ol mit Bu_2SnHCl bildet sich überwiegend das Produkt, bei dem sich intermediär ein Fünfring ausbilden kann. Die Produkte werden nicht isoliert sondern direkt mit BuLi in die entsprechenden Tributylzinn-Komponenten umgewandelt.

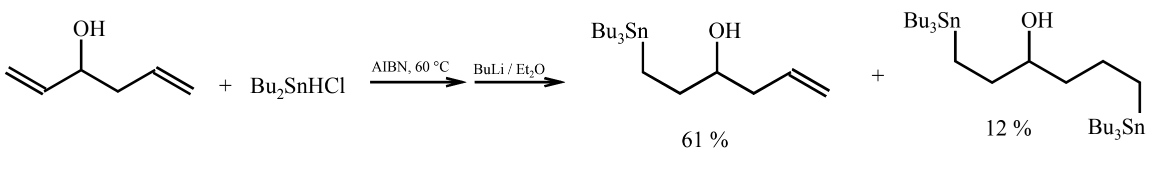


Abbildung 50: Umsetzung von 1,5-Hexadien-3-ol mit Bu_2SnHCl

Eine weitere Verlängerung der Kohlenstoffkette führt dazu, daß nun unabhängig vom Zinnhydrid (Bu_2SnHCl oder Bu_2SnHBr) das terminale δ_{syn}-Isomer das Hauptisomer wird. Eine intramolekulare Koordination unter Ausbildung eines Siebenringes erscheint ungünstig. Beide Hydrostannierungsprodukte enthalten tetraedrisches Zinn. Die Alkoholfunktion hat einen Einfluß auf die Stereoselektivität, es scheint als ob das *syn*-Isomer das thermodynamisch stabilere wäre. Im Gegensatz dazu hat *Moschref* [4] bei der Hydrostannierung von 1-Hexin ein 1:1 - Gemisch der Stereoisomere beobachtet.

Neben der Verlängerung der Kettenlänge wurde auch der Einfluß eines anderen Ankeratoms untersucht. Statt Propargylalkohol wurde N,N-Dimethylpropargylamin eingesetzt. Hier ist nur Produktbildung (ca. 20 %) zu beobachten, wenn die Reaktion bei -78 °C in Gegenwart von 9-BBN durchgeführt wird. Es wird ausschließlich das β_{anti}-Isomer beobachtet. Der Rest des

Zinnhydrids zersetzt sich. Dies überrascht nicht, so beobachtete *Davies* [42] doch die Beschleunigung der Zersetzung von Bu_2SnHCl zu $Bu_4Sn_2Cl_2$ und H_2 bei Zusatz von Aminen.

Aufgrund dieser Erfahrungen und der Beobachtung von *Kalveram* [83], daß sich Bu_2SnHCl auch in CS_2 sehr schnell zersetzt, wurde auf die Anwendung von Thiopropargylethern in der Hydrostannierung verzichtet.

6 Anwendung der Hydrostannierungsprodukte in Reaktionen

Als eine der leistungsfähigsten Methoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen hat sich in den letzen Jahrzehnten die als Stille-Kupplung bezeichnete Palladium-katalysierte Kreuzkupplung organischer Elektrophile mit Tetraorganostannanen herausgestellt [92 - 94].
Ein besonderer Vorteil der Stille-Reaktion liegt darin, daß die Einführung eines vinylischen Restes definierter Konfiguration möglich ist, was bei Verwendung anderer organometallischer Reagenzien erhebliche Probleme oder zumindest präparative Unwegbarkeiten mit sich bringt.

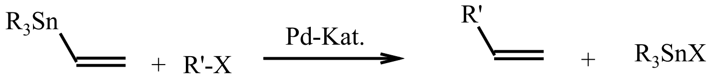


Abbildung 51: Stille-Kupplung eines Vinylstannans mit einem organischen Elektrophil

Die große Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen und die neutralen Reaktionsbedingungen haben ebenso wie die Beibehaltung der Olefin-Geometrie bei Kupplungen von Vinylstannanen sehr zu ihrer Beliebtheit beigetragen.
Als Elektrophile finden zum einen Alkylhalogenide und -triflate Verwendung. Zum anderen ist durch den Einsatz eines Säurechlorids als Elektrophil die Darstellung von Ketonen möglich [95].
Ein wichtiger Faktor bei der Durchführung der Stille Kupplung ist die Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems, wobei die Auswahl groß ist. Auch werden Zusätze von Kupfer(I)-iodid, Lithiumchlorid und Silber(I)-oxid zur Beschleunigung der Reaktion verwendet [96 - 98].
Der Erfolg der Stille-Kupplung hängt stark von der Reaktivität der verwendeten Zinn-Verbindung ab. Triorganozinnhalogenide werden aufgrund der deaktivierenden Natur des Halogensubstituenten als einer Stille-Reaktion nicht zugänglich angesehen.

Aufgrund dieser Beobachtungen wird angenommen, daß die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Dibutylhalogenostannyl-alkene, und hierbei besonders die intramolekular koordinierten Spezies, unter den üblichen Stille-Kupplungs-Bedingungen nicht reagieren. Dies wird zunächst anhand verschiedener Katalysatoren und Katalysatormengen überprüft.

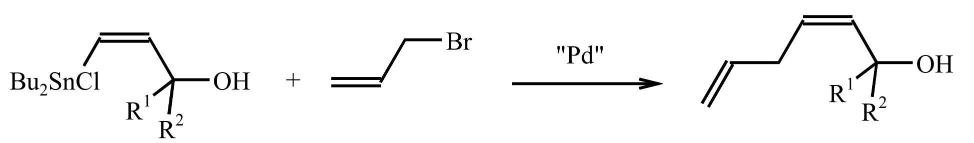
Hierauf wird untersucht, ob durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen eine Stille-Kupplung erzielt werden kann. Es soll die nucleophile Unterstützung durch Fluorid erprobt werden.

Schließlich wird ein Austausch des Halogensubstituenten durch Butyl mittels organometallischer Reagenzien überprüft. Dies würde den Vorteil hoher Selektivität der Dibutylzinnhalogenidhydride mit der Anwendbarkeit von Standard-Reaktions-Bedingungen für die so entstandenen Tributylvinylstannane vereinen.

6.1 Versuchte Stille-Kupplung der Dibutylhalogenostannyl-substituierten Alkene

Die Stille-Kupplung wird unter den üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es werden Umsetzungen der zweier Modellverbindungen (Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol und Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol) mit Allylbromid unter Verwendung der beiden Katalysatoren durchgeführt, die sich in den Stille-Kupplungen von 3-Tributylstannyl-2-trimethylsilyl-1-alkoxy-2-propenen mit Allylbromid und anderen Halogenalkanen bzw. Säurechloriden bewährt haben [99]. Da die Umsetzungen ohne Lösungsmittel ohne Erfolg verlaufen, wird NMP als Lösungsmittel zugegeben.

Tabelle 56: Geplante Umsetzung der Modellverbindungen mit Allylbromid



Versuchsnr.	Edukt R^1	Edukt R^2	Katalysator	Lösungsmittel	Umsatz
Versuch 155	H	H	1 % $Pd(OAc)_2$	-	-
Versuch 156	H	H	1 % $Pd(dba)_2$	-	-
Versuch 157	H	H	1 % $Pd(OAc)_2$	NMP	-
Versuch 158	H	H	1 % $Pd(dba)_2$	NMP	-
Versuch 159	Cyclohexyl		1 % $Pd(OAc)_2$	NMP	-
Versuch 160	Cyclohexyl		1 % $Pd(dba)_2$	NMP	-

Versuch 155 - Versuch 160: Die Umsetzungen verlaufen sowohl in Gegenwart von $Pd(OAc)_2$ als auch in Gegenwart von $Pd(dba)_2$ nicht erfolgreich. Bei den zwischenzeitlich durchgeführten Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) kann kein Umsatz festgestellt werden. Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert. Auch eine Variation des Substrats führt zu keiner Änderung.

Da die Umsetzungen unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht zum Erfolg führen, wird eine Abänderung der Reaktionsbedingungen vorgenommen.

6.2 Stille-Kupplung unter nucleophiler Unterstützung durch Fluorid

Es ist schon länger bekannt, daß die der Stille-Kupplung entsprechenden Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen von Organosilizium-Verbindungen in Gegenwart von Fluorid-Ionen eine deutliche Beschleunigung erfahren [100, 101].
Auch wird von *Fouquet et al.* [102] über die Stille-Kupplung von Monoorganostannanen in Gegenwart von Fluorid-Ionen berichtet. Es bildet sich eine pentakoordinierte difluorierte Zinn-Spezies aus, die dann offen für eine Stille-Reaktion ist.

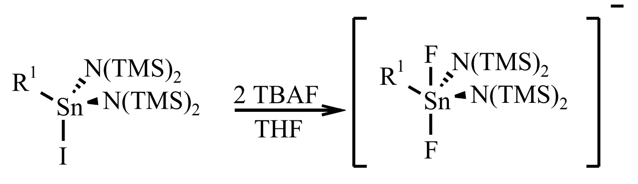
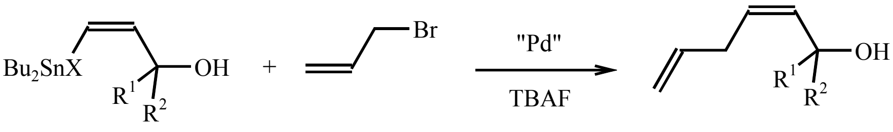


Abbildung 52: Ausbildung einer pentakoordinierten Difluorozinn-Spezies.

Aufgrund dieser Beobachtungen kann vermutet werden, daß auch bei der Stille-Kupplung der Dibutylhalogenostannyl-alkenen eine Aktivierung durch Fluorid erreicht werden kann, wobei zum einen das Halogenid durch Fluorid substituiert werden könnte. Zum anderen ist ein Austausch der intramolekularen Koordination durch Fluorid denkbar. Es werden wiederum die Modellverbindungen Z-3-Dibutylhalogenostannyl-2-propen-1-ol und Z-1-(2'-Dibutylhalogenostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid und den Katalysatoren $Pd(OAc)_2$ und $Pd(dba)_2$ umgesetzt, wobei unterschiedliche Mengen an TBAF zugesetzt werden.

Tabelle 57: Umsetzung der Dibutylhalogenostannylalkene mit Allylbromid und TBAF



Versuchsnr.	Edukt R^1	Edukt R^2	X =	Menge an TBAF	Katalysator	Lösungs-mittel	Umsatz[54]
Versuch 161	H	H	Cl	5 %	1 % $Pd(OAc)_2$	-	-
Versuch 162	H	H	Cl	5 %	1 % $Pd(OAc)_2$	NMP	-
Versuch 163	H	H	Cl	3 Äquiv.	1 % $Pd(OAc)_2$	-	< 10 %
Versuch 164	H	H	Cl	3 Äquiv.	1 % $Pd(OAc)_2$	NMP	< 10 %
Versuch 165	H	H	Br	3 Äquiv.	3 % $Pd(OAc)_2$	NMP	ca. 70 %
Versuch 166	H	H	Br	3 Äquiv.	5 % $Pd(OAc)_2$	NMP	quant.[55]
Versuch 167	H	H	Br	3 Äquiv.	3 % $Pd(dba)_2$	NMP	quant.[55]
Versuch 168	H	H	Br	3 Äquiv.	5 % $Pd(dba)_2$	NMP	quant.
Versuch 169	Cyclohexyl		Cl	1 Äquiv.	5 % $Pd(OAc)_2$	-	-
Versuch 170	Cyclohexyl		Cl	1 Äquiv.	5 % $Pd(OAc)_2$	NMP	ca. 5 %
Versuch 171	Cyclohexyl		Cl	3 Äquiv.	5 % $Pd(OAc)_2$	-	31 %[56]
Versuch 172	Cyclohexyl		Cl	3 Äquiv.	5 % $Pd(OAc)_2$	NMP	quant., 54 %[56]
Versuch 173	Cyclohexyl		Cl	1 Äquiv.	3 % $Pd(dba)_2$	NMP	ca. 5 %
Versuch 174	Cyclohexyl		Cl	3 Äquiv.	3 % $Pd(dba)_2$	NMP	26 %[56]
Versuch 175	Cyclohexyl		Cl	1 Äquiv.	3 % $BzPd(PPh_3)Cl$	NMP	-
Versuch 176	Cyclohexyl		Cl	3 Äquiv.	3 % $BzPd(PPh_3)Cl$	NMP	ca. 5 %
Versuch 177	Cyclohexyl		Cl	1 Äquiv.	3 % $Pd(PPh_3)_4$	NMP	-
Versuch 178	Cyclohexyl		Cl	3 Äquiv.	3 % $Pd(PPh_3)_4$	NMP	-
Versuch 179	Cyclohexyl		Br	3 Äquiv.	3 % $Pd(OAc)_2$	NMP	quant., 24 %[57]
Versuch 180	Cyclohexyl		Br	3 Äquiv.	5 % $Pd(OAc)_2$	NMP	quant., 24 %[57]
Versuch 181	Cyclohexyl		Br	3 Äquiv.	3 % $Pd(dba)_2$	NMP	quant., 27 %[57]
Versuch 182	Cyclohexyl		Br	3 Äquiv.	5 % $Pd(dba)_2$	NMP	quant., 27 %[57]

[54] bezogen auf das eingesetzte Hydrostannierungsprodukt
[55] Isolierung scheitert aufgrund Umlagerung / Polymerisation
[56] isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie
[57] isolierte Ausbeute nach Kugelrohrdestillation

Versuch 161 - Versuch 162: Der Zusatz von lediglich 5 % TBAF ist bei der Reaktion von Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-propen-1-ol mit Allylbromid nicht ausreichend. Es kann kein Umsatz festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, daß dies allgemein gilt.

Versuch 163 - Versuch 168: Die Stille Kupplung der Bromospezies ist bei Zusatz von drei Äquivalenten TBAF quantitativ. Es scheint aber so, als ob ein Zusatz von 5 % $Pd(OAc)_2$ bzw. 3 % $Pd(dba)_2$ nötig ist, um die Umsetzung vollständig ablaufen zu lassen. Senkt man die Katalysatormenge, so nimmt der Umsatzgrad deutlich ab. Darauf ist auch der geringe Umsatz der Chloroanaloga bei Versuch 163 und Versuch 164 zurückzuführen. Diese Umsetzungen sollten bei Zusatz von 5 % Katalysator vollständig ablaufen.

Die Isolierung des 2,5-Hexadien-1-ols scheitert. In den ^1H NMR-Spektren vor der Reinigung kann es eindeutig identifiziert werden, nach der Säulenchromatographie kann aber lediglich ein nicht näher identifizierbares Umlagerungs- und Polymerisationsprodukt isoliert werden. Bei der unbekannten Verbindung handelt es sich um einen substituierten Diallylether mit der Masse 279. Es findet anscheinend erst eine Umlagerung des 2,5-Hexadien-1-ols zum Diallylether statt. Dieser ist an einer Doppelbindung weiter substituiert, so daß von nachfolgender Polymerisation ausgegangen werden kann.

Versuch 169 - Versuch 178: Bei der Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid zeigt sich, daß die optimalen Bedingungen für die Stille-Kupplung die Verwendung von 5 % Katalysator und 3 Äquivalenten TBAF einschließt. Ebenso ist die Verwendung eines Lösungsmittels nötig um vollständigen Umsatz zu erreichen. Zwar findet auch eine Reaktion statt, wenn die Menge an Katalysator oder TBAF gesenkt wird oder das Lösungsmittel weggelassen wird, die Reaktion ist dann aber nicht mehr vollständig. Die Verwendung der Katalysatoren $BzPd(PPh_3)Cl$ und $Pd(PPh_3)_4$ führt nicht zum Erfolg. Eine Isolierung des Produktes Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexenyl-1,4-pentadien gelingt durch Säulenchromatographie in 54 % Ausbeute.

Versuch 179 - Versuch 182: Bei der Umsetzung des Bromoanalogons mit Allylbromid zeigt sich, daß hier schon 3 % Katalysator ausreichen um vollständigen Umsatz zu erreichen. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Bromoanaloga geringfügig reaktiver sind als die entsprechenden Chlor-substituierten Verbindungen. Eine Isolierung des Produktes Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexenyl-1,4-pentadien gelingt durch Kugelrohrdestillation. Die hohen Ausbeuteverluste bei der Aufarbeitung sind auf die kleine Ansatzgröße zurückzuführen.

Um den Einfluß des TBAF zu klären werden zusätzlich Komplexierungsversuche durchgeführt (**Versuch 183** und **Versuch 184**). Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol wird mit unterschiedlichen Mengen (ein, zwei und drei Äquivalente) über Nacht gerührt und durch ^{119}Sn NMR-Spektroskopie untersucht. Es ist zwar in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem Fluorid eine starke Hochfeldverschiebung zu erkennen, ^{119}Sn-^{19}F-Kopplungen können jedoch nicht beobachtet werden, weshalb ein Austausch des Bromids durch Fluorid ausgeschlossen werden kann. Es wird davon ausgegangen, daß es sich lediglich um elektrostatische Wechselwirkungen handelt, die aber auch zu einer Aufweitung der Koordinationssphäre am Zinn führen. Es fällt auf, daß die ^{119}Sn chemische Verschiebung beim Übergang von zwei nach drei Äquivalenten TBAF nicht in dem Maße ansteigt, wie bei den Übergängen kein nach ein und ein nach zwei Äquivalente. Es kann also davon ausgegangen werden, daß lediglich 2 Äquivalente TBAF an der Reaktion beteiligt sind.

Um einen Austausch des Bromids gegen Fluorid zu erreichen, werden die Lösungen noch über Nacht erhitzt. Dies führt lediglich zu einer Verbreiterung der Signale, ^{119}Sn-^{19}F-Kopplungen können wieder nicht beobachtet werden, so daß eine kovalente Sn-F-Bindung ausgeschlossen werden kann.

6.3 Darstellung von 3-Tributylstannyl-2-propen-1-olen

Um die Vielseitigkeit der Reagenzien zu erhöhen wird überprüft, ob ein Austausch des Halogens gegen eine Butylgruppe mittels organometallischer Reagenzien (BuLi oder BuMgBr) möglich ist. Die so entstehenden Tributylvinylstannane sollten dann unter den üblichen Stille-Kupplungs-Bedingungen umsetzbar sein.

Versuch 185: Die Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit einem Äquivalent BuMgBr ergibt Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ol in 90 prozentiger Reinheit (Rest: Bu_4Sn) und 44 Prozent Ausbeute. Der Versuch, das bei der Reaktion entstandene Bu_4Sn durch Säulenchromatographie zu entfernen, scheitert und führt zur Destannylierung des Produktes.

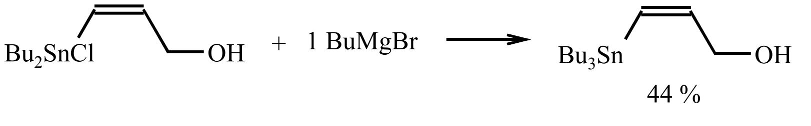


Abbildung 53: Darstellung von Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ol aus der Chlorospezies

Versuch 186: Die Umsetzung des entsprechenden Bromoanalogons (Z-3-Bromodibutyl-stannyl-2-propen-1-ol) führt nicht zum erwarteten Produkt, Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ol, sondern zum Butylether, Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen, in 60 Prozent Ausbeute.

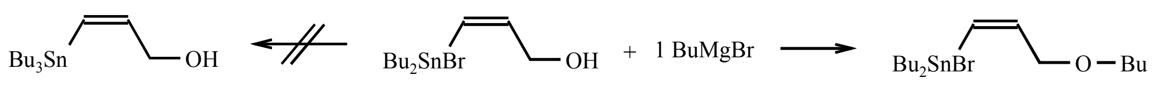


Abbildung 54: Umsetzung der Bromospezies mit einem Äquivalent Grignard-Reagens

Versuch 187: Führt man die Reaktion wie bei Versuch 186 durch, erhitzt aber nach beendeter Zugabe des Grignardreagenzes eine Stunde zum Rückfluß, so erhält man eine Mischung, die zu 75 % den Ether und zu 25 % Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen enthält.

Versuch 188: Bei der Umsetzung des Bromoanalogons mit 2 Äquivalenten BuMgBr (unter den Bedingungen von Versuch 187) erhält man als Hauptprodukt Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen in 67 Prozent Ausbeute.

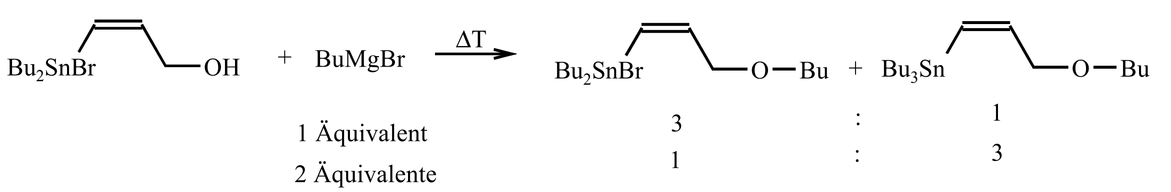


Abbildung 55: Darstellung von Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen

Eine vollständige Ausbildung des Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen sollte bei Verwendung eines geringen Überschusses (2,2 Äquivalente o. ä.) möglich sein.

Es zeigt sich also, daß der Austausch des Halogenatoms gegen eine Butylgruppe möglich ist: Bei der Chloro-Verbindung wird aussschließlich das Chlor ersetzt, beim Bromoanalogon kommt es erst zu einer Veretherung der Alkoholfunktion, erst mit einem zweiten Äquivalent BuMgBr erreicht man die Umsetung zur Bu_3Sn-Verbindung.

6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Stille-Kupplung unter den für sie typischen Reaktionsbedingungen scheitert aufgrund der Deaktivierung des Zinnreagenzes durch den Halogensubstituenten.

Es ist aber möglich vollständigen Umsatz zum Stille-Kupplungsprodukt zu erreichen, wenn man die Reaktion unter den folgenden Bedingungen durchführt, wobei sich diese Reaktionsbedingungen als optimal herausgestellt haben:

- Zinnverbindung und Halogenalkan im Verhältnis 1:1
- 3 Äquivalente TBAF
- 3-5 % Katalysator ($Pd(OAc)_2$ oder $Pd(dba)_2$)
- NMP als Lösungsmittel

Es kann für die Bromoanaloga eine geringfügig höhere Reaktivität als für die Chloroanaloga beobachtet werden.

Dieser Reaktionsweg hat den Vorteil, daß als zinnorganisches Nebenprodukt Bu_2SnF_2 entsteht, welches wesentlich schwerer löslich ist als Bu_3SnF und somit wesentlich leichter zu entfernen ist.

Es ist auch möglich, aus den Dibutylhalogenovinylstannanen die entsprechenden Tributylstannyl-Verbindungen darzustellen. Dies hat den Vorteil, daß man die Reaktion unter den üblichen Stille-Bedingungen durchführen kann.
Dieser Reaktionsweg hat aber den Nachteil, daß man zum einen einen Syntheseschritt mehr benötigt um zum Zielmolekül zu kommen. Zum anderen entsteht (nach Aufarbeitung mit wässriger KF-Lösung) Bu_3SnF, welches weniger schwer löslich ist als Bu_2SnF_2.

Es ergeben sich also zwei Wege um die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Dibutylhalogenostannyl-Verbindungen in die Stille Kupplung einzubringen (vgl. Abbildung 56).

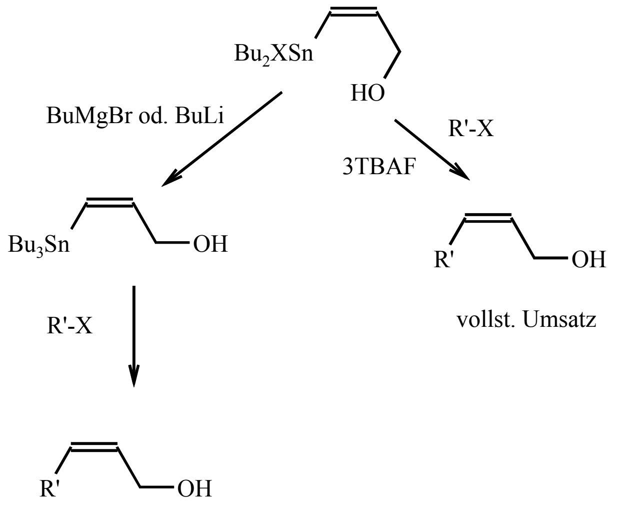


Abbildung 56: Anwendung der Hydrostannierungsprodukte in der Stille-Kupplung

Die Funktion des TBAF in der Stille-Kupplung der Dibutylhalogenostannyl-Verbindungen konnte nicht geklärt werden. Es wird davon ausgegangen, daß das koordinierte Fluorid durch Aufweitung der Koordinationssphäre am Zinn eine Aktivierung hervorruft. Hierbei können keine kovalenten Bindungen des Fluors zum Zinn beobachtet werden, so daß davon ausgegangen wird, daß lediglich die Koordination des Sauerstoffes aufgehoben wird und durch Fluorid ersetzt wird. Das Halogen wird hierbei nicht substituiert, so daß es sich also um rein elektrostatische Wechselwirkungen handelt. Eine Beteiligung von zwei Fluorid-Ionen wird vermutet.

Bei den Grignard-Reaktionen von BuMgBr mit den Dibutylhalogenostannyl-Verbindungen wird ein drastischer Unterschied zwischen den Bromo- und Chloroanaloga beobachtet. Bei den Chloroanaloga wird direkt das Chlor am Zinn substituiert, bei den Bromoanaloga kommt es erst zu einer Veretherung des Alkohols, bevor mit einem zweiten Äquivalent Grignard-Reagenz eine Substitution des Broms am Zinn erfolgt.

7 Alternative Synthesemethoden

Die Giftigkeit von Tributylzinnverbindungen und ihr Einsatz als Stabilisator in Kunststoffen vor allem in der Bekleidungsindustrie ist in letzter Zeit in die Aufmerksamkeit der Medien gerückt.
Ihr Einfluß auf das Fortpflanzungsvermögen und ihre Verstoffwechselung bei Meereslebewesen ist Ziel verschiedenster Untersuchungen jüngerer Zeit [103, 104]. Tributylzinnverbindungen sind in den vergangenen Jahrzehnten in großem Ausmaß als „antifouling“ Anstriche von Schiffen willkürlich den Meeren zugeführt worden. Bisher war aber immer davon ausgegangen worden, daß ein genügend großer Unterschied zwischen dem Organismus von Meereslebewesen und dem des Menschen besteht.

1997 gelang es *Kannan und Falandysz* Butylzinnverbindungen in der Leber von an der polischen Küste der baltischen See lebenden Menschen nachzuweisen [105]. Diese ernährten sich unter anderem von in diesem stark mit Butylzinnverbindungen kontaminiertem Gewässer lebenden Fischen. Die bei diesen Menschen festgestellten Konzentrationen liegen wesentlich unter den bei Fischen festgestellten. Es kann deshalb zwar davon ausgegangen werden, daß Butylzinnverbindungen im menschlichen Körper relativ schnell abgebaut werden, ihre Wirkung, der Metabolismus, sowie mögliche Akkumulationsmechanismen im menschlichen Körper sind aber noch nicht genau geklärt. *Kannan und Falandysz* nehmen eine den Methylquecksilberverbindungen ähnliche Wirkung an [105,106].

Eine größtmögliche Vermeidung von Butylzinnverbindungen bzw. eine möglichst effektive Abtrennung erscheint also sinnvoll.

Dies ist nicht immer einfach, da eines der größten Probleme bei der Stille-Kupplung nach wie vor die vollständige Entfernung der zinnorganischen Nebenprodukte ist. Hierzu wurden von einzelnen Forschergruppen verschiedene Strategien erwickelt. Diese beruhen entweder auf besserer Abtrennbarkeit der Zinnreagenzien oder auf der Verwendung möglichst kleiner Mengen. Einige Beispiele sind:

- Katalytische Verwendung von Zinnverbindungen, Regenerierung durch Hydrid-Donoren
- Verwendung von perfluorierten Zinnhydriden und perfluorierten Lösungsmitteln
- Verwendung polymerer Träger für das Zinnhydrid

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige Versuche zu den beiden erstgenannten Strategien gemacht. Zum einen wird eine Regeneration des Zinnhydrids durch den Hydriddonor Red-Sil untersucht, zum anderen wird die Synthese eines perfluorierten Zinnhydrids versucht.

7.1 Regenerierung von Zinnhydriden durch Hydriddonoren

Aufgrund der nicht unbegrenzten Lagerbarkeit von Bu_3SnH wurden verschiedene Methoden entwickelt um das Zinnhydrid *in situ* aus dem entsprechenden Zinnhalogenid Bu_3SnCl oder -oxid $(Bu_3Sn)_2O$ herzustellen.

Einige Methoden, zum Beispiel die Darstellung von Bu_3SnH aus Bu_3SnCl und Et_3SiH [107], zielen lediglich darauf ab, das Bu_3SnH *in situ* darzustellen und als Edukt zu vermeiden, andere Methoden jedoch lassen auch einen substöchiometrischen Einsatz des Zinnhalogenids zu. Hier ist als eines der ersten Beispiele die Dehalogenierung unter Verwendung von Bu_3SnCl und $NaBH_4$ zu nennen [108]. Breitere Verwendung in „klassischen Zinnhydrid-Reaktionen" hat allerdings die Reduktion von Zinnoxiden mit PMHS gefunden, da PMHS wesentlich weniger Nebenreaktionen mit funktionellen Gruppen eingeht als die Hydriddonoren $NaBH_4$ oder $LiAlH_4$ [109].

Terstiege et al. [110, 111] haben eine Methode entwickelt, um Stille-Reaktionen mit „katalytischen" Mengen Zinnhalogenid (5 - 20 %) durchzuführen. Eine Turn-over-Number von 5 ist in Stille-Reaktionen beachtlich, wenn man bedenkt, daß zunächst das Zinnhydrid gebildet werden muß, dieses dann an eine C-C-Mehrfachbindung addiert und dann eine Stille-Kupplung eingeht. Das bei dieser Methode entstandene Zinnhalogenid muß noch in das entsprechende Oxid oder Fluorid überführt werden (mit wässriger Na_2CO_3-Lösung und/oder KF oder TBAF) um wieder zum Einsatz zu kommen. Dies umfaßt also vier Schritte.

Es wurden unterschiedliche Hydriddonoren untersucht, wobei PMHS und Red-Sil die gebräuchlichsten sind. PMHS hat den Nachteil, bei der basischen Aufarbeitung teilweise einen weißen plastischen Feststoff zu ergeben, aus dem das Produkt nicht isoliert werden kann. Bei der Verwendung von Red-Sil, einem Oberflächen-immobilisierten Silylhydrid auf Kieselgel, fällt dieses Problem weg, da es nach erfolgter Reaktion abfiltriert werden kann. Die Autoren berichten aber davon, daß vier Hydrid-Äquivalente Red-Sil benötigt werden um vollständigen Umsatz in der Stille-Kupplung zu erreichen [112].

Aufgrund der Einfachheit der Aufarbeitung fällt für die Untersuchungen zur Regenerierung von Bu_2SnHX die Entscheidung auf Red-Sil als Hydriddonor. Es werden erst einige Versuche zur *in situ* Darstellung des Zinnhydrids aus den entsprechenden Halogeniden Bu_2SnX_2 bzw. Stannoxanen $(Bu_2SnX)_2O$ durchgeführt. Es ist allgemein bekannt, daß die Zinn-Halogen-Bindung durch so milde Hydrid-Donoren wie PMHS oder Red-Sil nicht angegriffen wird. Dies soll hier überprüft werden, da das zinnorganische Nebenprodukt der Stille-Kupplung ein Halogenid und kein Oxid ist. Eine Umwandlung des Halogenids in das entsprechende Zinnhydrid würde für die Tandem-Hydrostannierung-Stille-Kupplung einen Reaktionsschritt sparen.

Hierauf werden einige Versuche zur Hydrostannierung von Propargylalkoholen mit den so generierten Zinnhydriden durchgeführt. Bei Erfolg könnte hiervon ausgehend eine Reaktionsführung für Stille-Kupplungen (Zinnhydrid-Generierung, Hydrostannierung, Stille-Kupplung) mit katalytischen Mengen an Zinn ausgearbeitet werden.

Sollte diese Methode der Zinnhydridherstellung sich aber als brauchbar herausstellen, so würde einerseits die relativ aufwendige Herstellung von Bu_2SnH_2 wegfallen. Andererseits wird erwartet, daß weniger $Bu_4Sn_2X_2O$ als Nebenprodukt der Hydrostannierung entsteht, da dieses sofort wieder in das Zinnhydrid umgewandelt wird. Dies würde allerdings die Anwesenheit geringer Mengen an Sauerstoff erfordern.

7.1.1 Darstellung des Zinnhydrids

Es wird untersucht, ob eine Darstellung von Bu_2SnHX aus Bu_2SnX_2 oder $Bu_4Sn_2X_2O$ möglich ist, hierbei werden unterschiedliche Mengen Red-Sil verwendet (ein, zwei oder drei Hydrid-Äquivalente pro Sn-Atom).[58]

Tabelle 58: Darstellung der Zinnhydride Bu_2SnHX aus Bu_2SnX_2 bzw. $Bu_4Sn_2X_2O$

$$Bu_2SnX_2 \xrightarrow{\text{Red-Sil}} Bu_2SnHX$$

bzw.

$$Bu_4Sn_2X_2O \xrightarrow{\text{Red-Sil}} 2\ Bu_2SnHX$$

Versuchsnr.	**Bu_2SnX-Komp**	**Äquiv. Red-Sil / Sn**	**Bu_2SnHX**	**Bu_2SnX_2**	**Bu_2SnO**	**$Bu_4Sn_2X_2O$**
Versuch 189	Bu_2SnCl_2	1	-	100 %	-	-
Versuch 190	Bu_2SnBr_2	1	-	100 %	-	-
Versuch 191	Bu_2SnBr_2	2	-	100 %	-	-
Versuch 192	$Bu_4Sn_2Cl_2O$	1	14 %	28 %	28 %	28 %
Versuch 193	$Bu_4Sn_2Cl_2O$	2	27 %	32 %	32 %	9 %
Versuch 194	$Bu_4Sn_2Cl_2O$	3	14 %	34 %	34 %	17 %
Versuch 195	$Bu_4Sn_2Br_2O$	1	10 %	32 %	32 %	26 %
Versuch 196	$Bu_4Sn_2Br_2O$	2	16 %	42 %	42 %	-
Versuch 197	$Bu_4Sn_2Br_2O$	3	7 %	46 %	46 %	-

Versuch 189 - Versuch 191: Eine Darstellung von Bu_2SnHX aus den entsprechenden Halogeniden ist - wie erwartet - nicht möglich. Es ist kein Umsatz feststellbar.

Versuch 192 - Versuch 194: Die Darstellung von Bu_2SnHCl aus $Bu_4Sn_2Cl_2O$ ist prinzipiell möglich, doch treten unerwartete Komplikationen auf. Die Ausbeute an Hydridchlorid ist am höchsten bei der Umsetzung mit 2 Äquivalenten Red-Sil (pro Sn-Atom). Auch bleiben hier lediglich 9 % Stannoxan unumgesetzt. Es treten aber große Mengen an Bu_2SnCl_2 und Bu_2SnO auf. Der Umsatz zum Hydridchlorid sinkt wieder bei der Anwendung von 3 Äquivalenten

[58] Diese Untersuchungen entstanden in enger Zusammenarbeit mit *S. Kalveram* [83].

Red-Sil, ebenso ist ein Anstieg der Mengen an Dihalogenid und Oxid und nicht umgesetztem Stannoxan zu verzeichnen.

Versuch 195 - Versuch 197: Auch bei der Darstellung von Bu_2SnHBr aus $Bu_4Sn_2Br_2O$ ist der Umsatz zum Hydridbromid am größten bei der Anwendung von 2 Äquivalenten Red-Sil. Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent werden 26 Prozent des Stannoxans nicht umgesetzt. Bei der Verwendung von mehr Red-Sil kann vollständiger Umsatz des Stannoxans festgestellt werden, jedoch werden steigende Mengen an Dibromid und Oxid isoliert.

Aus diesen Befunden muß der Schluß gezogen werden, daß das Zinnhydrid zwar aus dem Stannoxan gebildet wird, aber sich in der Anwesenheit von Red-Sil schnell wieder zersetzt. Das Hydridchlorid steht mit den Dihydrid und dem Dihalogenid im Gleichgewicht. Es muß vermutet werden, daß das Dihydrid durch das Kieselgel oxidiert wird.

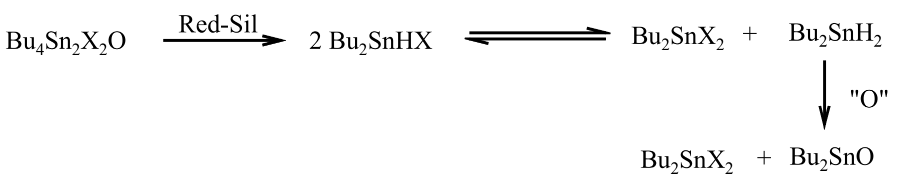


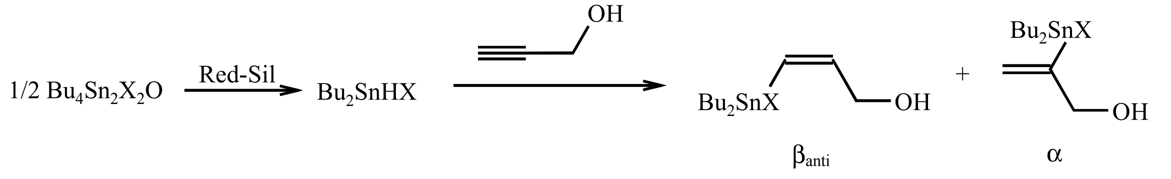
Abbildung 57: Zersetzung des Zinnhydrids durch RedSil

Prinzipiell wäre auch eine Zersetzung des Stannoxans zum Dihalogenid und Oxid denkbar, doch ist das Gleichgewicht bei dieser Reaktion weit auf der Seite des Stannoxans. Dieses wird aus dem Oxid und Dihalogenid dargestellt (vgl. hierzu auch Kapitel 3.4).

7.1.2 Verwendung des Zinnhydrids in Reaktionen

Da davon ausgegangen werden kann, daß das Zinnhydrid intermediär gebildet wird, ist nun zu untersuchen, ob ein Abfangen desselben mit einem Alkin möglich ist, bevor sich dieses zersetzt. Dies würde zu den gewünschten Hydrostannierungsprodukten führen.

Tabelle 59: Hydrostannierung von 2-Propin-1-ol mit aus Red-Sil generiertem Bu_2SnHX



Versuchsnr.	Radikal-starter	X	Äquiv. Red-Sil	β_{anti}	α	Bu_2SnHX	Bu_2SnX_2	Bu_2SnO	$Bu_4Sn_2X_2O$
Versuch 198	AIBN	Br	1	14 %	-	-	21 %	21 %	43 %
Versuch 199	AIBN	Br	2	37 %	-	-	31 %	31 %	-
Versuch 200	AIBN	Br	3	33 %	3 %	11 %	26 %	26 %	-
Versuch 201	9-BBN	Br	2	32 %	3 %	6 %	29 %	29 %	-
Versuch 202	9-BBN	Br	3	23 %	-	10 %	28 %	28 %	10 %
Versuch 203	-	Br	1	12 %	-	-	23 %	23 %	41 %
Versuch 204	-	Br	2	31 %	2 %	6 %	28 %	28 %	6 %
Versuch 205	-	Br	3	16 %	-	30 %	27 %	27 %	-
Versuch 206	AIBN	Cl	2	40 %	-	12 %	24 %	24 %	-
Versuch 207	9-BBN	Cl	2	28 %	-	11 %	25 %	25 %	10 %

Versuch 198 - Versuch 200: Bei der Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus $Bu_4Sn_2Br_2O$ generiertem Bu_2SnHBr mit AIBN als Radikalstarter erhält man bei der Verwendung von 2 Äquivalenten Red-Sil die höchste Ausbeute an Hydrostannierungsprodukten (37 % an β_{anti}-Additionsprodukt). Es sind aber auch wieder die Zersetzungsprodukte des Zinnhydrids Bu_2SnO und Bu_2SnBr_2 in nicht unerheblichen Mengen vorhanden.

Versuch 201 - Versuch 202: Der Einsatz von 9-BBN als Tieftemperaturradikalstarter bei ansonsten gleichen Bedingungen führt nicht zu einer Verbesserung.

Versuch 203 - Versuch 205: Der Verzicht auf einen Radikalstarter bringt keine Verbesserung. Die größte Menge an Hydrostannierung (insgesamt 33 %) ist wieder bei Einsatz von 2 Äquivalenten Red-Sil zu beobachten.

Versuch 206 - Versuch 207: Die Umsetzungen von 2-Propin-1-ol mit aus $Bu_4Sn_2Cl_2O$ generiertem Bu_2SnHCl werden nur unter den für das Hydridbromid erfolgreichsten Bedingungen durchgeführt. Die Verwendung von 2 Äquivalenten Red-Sil und AIBN als Radikalstarter führt zur höchsten hier beobachteten Ausbeute von 40 Prozent Hydrostannierungsprodukt. Die Nebenprodukte Bu_2SnCl_2 und Bu_2SnO sind in nicht unerheblicher Menge vorhanden.

Um zu belegen, daß es sich bei einem der Nebenprodukte tatsächlich um Bu_2SnO handelt, wird das abfiltrierte Red-Sil aus einigen Umsetzungen mit Iodwasserstoffsäure am Wasserabscheider erhitzt um das Oxid in das Iodid zu überführen. Es wird Bu_2SnI_2 isoliert (**Versuch 208**).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die höchsten Ausbeuten an Hydrostannierungsprodukten beim Einsatz von 2 Äquivalenten Red-Sil zu erreichen sind. Die hier beobachteten 35 - 40 Prozent übersteigen bei weitem die in den orientierenden Versuchen erzeugten Mengen an Zinnhydridhalogenid. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Zersetzung des Zinnhalogenids tatsächlich auf eine Reaktion mit dem Red-Sil zurückzuführen ist. Darauf deutet auch die Beobachtung hin, daß unter milderen Reaktionsbedingungen (9-BBN bzw. ohne Radikalstarter) die Ausbeuten niedriger sind als bei Verwendung von AIBN. Es kann also davon ausgegangen werden, daß das Abfangen des Zinnhydrids mit Propargylalkoholen tatsächlich funktioniert, doch können hier keine Bedingungen gefunden werden, die diese Reaktion im Vergleich zur Zersetzung ausreichend beschleunigen. Dies wird dadurch bestätigt, daß es *Kalveram* [83] gelang, vollständigen Umsatz in einer reduktiven Aminierung von Salicylaldehyd mit Anilin zu erhalten. Die Reaktionsbedingungen beinhalten aber einen 2,5-fachen Überschuß an Zinn (Salicylaldehyd:Anilin:$Bu_4Sn_2X_2O$:Red-Sil = 1:1:1,25:6,25).

Aufgrund der niedrigen Ausbeuten (Anteil des α-Isomers an der Bestimmungsgrenze durch ^{119}Sn NMR) können keine Aussagen über die Regioselektivitäten gemacht werden. Es könnte aber vermutet werden, daß durch die langsame Generierung des Zinnhydrids und die somit geringere Konzentration des Zinnhydrids in der Reaktionsmischung in einigen Reaktionen höhere Selektivitäten erreicht werden können.

7.2 Synthese eines „fluorigen“ Zinnhydrids

Es ist schon lange bekannt [113], daß sich niedrig-siedende perfluorierte Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur nicht mit nichtfluorierten Kohlenwasserstoffen vermischen und ein Zwei-Phasen-System mit zwei flüssigen organischen Phasen ergeben. Dies wurde aber erst 1993 erstmals in der organischen Synthese ausgenutzt [114]. *Horváth* [115] synthetisierte kurz darauf einen „fluorigen“ Katalysator zur Hydroformylierung von Olefinen, wodurch das Problem der Abtrennung des Katalysators nach erfolgter Reaktion gelöst wurde. Er systematisierte diese Methode, deren besonderer Reiz auf Vermischung der Phasen bei Reaktionstemperatur und Entmischung bei Raumtemperatur beruht.

Curran et al. [116] haben sich zum Ziel gesetzt, diese Methode in der Zinn-organischen Synthese anzuwenden. Es wurden verschiedene Zinnhydride mit einer unterschiedlichen Anzahl an perfluorierten Seitenketten (mit unterschiedlichen Kettenlängen) synthetisiert. Diese finden in unterschiedlichsten Reaktionen - Stille-Kupplungen [117 - 119], Dehalogenierungen (und nachfolgende Cyclisierungen) [120, 121], Allylierungen [122] und Synthese von organometallischen Komplexen [123] - Anwendung.

Als für die Hydrostannierung und viele andere Reaktionen am geeignetsten hat sich Tris-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinnhydrid erwiesen. Der perfluorierte Hexylrest ist gut geeignet um einen ausreichenden Verbleib in der fluorigen Phase zu garantieren, der Ethyl-Spacer sorgt für eine elektronische Abschirmung des perfluorierten Restes vom Zinn, so daß dessen Reaktivität nicht beeinflußt wird. Es reagiert - ähnlich wie Bu_3SnH - aber eher unselektiv mit Propargylalkohol.

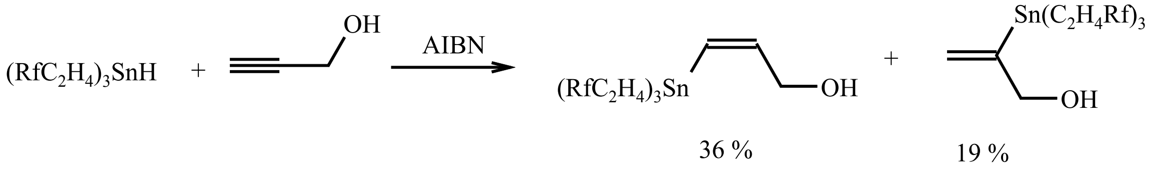


Abbildung 58: Reaktion von Tris-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinnhydrid mit Propargylalkohol (Rf = $CF_3(CF_2)_5$).

Um nun die Vorteile der leichteren Abtrennbarkeit der perfluorierten Zinn-organischen Nebenprodukte mit dem Vorteil wesentlich höherer Selektivität von gemischten Zinnhalogenidhydriden zu vereinbaren, wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, ein Zinnhydrid zu synthetisieren, das diese Bedingungen erfüllt. Dies wäre bei Bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinnhydridhalogeniden gegeben.

Die Synthese ist wie folgt geplant[59]: Umsetzung von Diphenylzinndichlorid (**I**) mit zwei Äquivalenten (2-Perfluorhexyl)-ethyl-Grignard (**II**) führt zum Bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-diphenylstannan (**III**). Dieses wird mit Brom behandelt und ergibt so das Bis-(2-(perfluor-hexyl)-ethyl)-zinndibromid (**IV**), welches mit $LiAlH_4$ zum Dihydrid (**V**) reduziert wird. Die Darstellung des Zinnhydridbromides (**VI**) würde dann wieder über die Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Dibromid (**IV**) und dem Dihydrid (**V**) erfolgen.

$$\underset{\mathbf{I}}{Ph_2SnCl_2} + 2\ \underset{\mathbf{II}}{RfC_2H_4MgI} \longrightarrow \underset{\mathbf{III}}{Ph_2Sn(C_2H_4Rf)_2}$$

$$\underset{\mathbf{III}}{Ph_2Sn(C_2H_4Rf)_2} + 2\ Br_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{IV}}{(RfC_2H_4)_2SnBr_2}$$

$$\underset{\mathbf{IV}}{(RfC_2H_4)_2SnBr_2} + LiAlH_4 \longrightarrow \underset{\mathbf{V}}{(RfC_2H_4)_2SnH_2}$$

$$\underset{\mathbf{IV}}{(RfC_2H_4)_2SnBr_2} + \underset{\mathbf{V}}{(RfC_2H_4)_2SnH_2} \rightleftharpoons 2\ \underset{\mathbf{VI}}{(RfC_2H_4)_2SnHBr}$$

Abbildung 59: Geplante Synthese von Bis-(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinnhydridbromid.

Versuch 209: Das Grignard Reagenz wird nach einer Literaturvorschrift hergestellt [141], und wie von *Curran et al.* [118] für Phenylzinntrichlorid beschrieben mit Diphenylzinn-dichlorid umgesetzt. Es wird zu 80 % das Wurtz-Kupplungsprodukt (1,4-Bis(perfluorhexyl)-butan) isoliert. Die Ausbeute an Produkt (Diphenyl-bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinn) beträgt 11 Prozent.

$$Ph_2SnCl_2 + 2\ RfC_2H_4MgI \longrightarrow \underset{11\ \%}{Ph_2Sn(C_2H_4Rf)_2} + \underset{80\ \%}{(RfC_2H_4)_2}$$

Abbildung 60: Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit 2-(Perfluorhexyl)-ethyl-Magnesiumiodid

[59] Diese Reaktionen wurden wieder zusammen mit *S. Kalveram* durchgeführt [83].

Es geht klar aus den Beobachtungen in der Literatur [118] hervor, daß die Bildung des Wurtz-Kupplungsproduktes eine nicht unbedeutende Nebenreaktion ist. Bei der Reaktion des Grignard-Reagenzes mit Phenylzinntrichlorid werden weniger als 15 Prozent Wurtz-Kupplungsprodukt beobachtet. Es wird also davon ausgegangen, daß möglicherweise das Diphenylzinndichlorid nicht reaktiv genug ist, und somit eine Wurtz-Kupplung mit noch nicht in das Grignard-Reagenz umgewandelten 2-(Perfluorhexyl)-ethyliodid bevorzugt ist. Der Versuch 209 wird deshalb mit Diphenylzinndibromid und Diphenylzinndiiodid wiederholt.

Versuch 210 - Versuch 211: Die Umsetzungen von Diphenylzinndibromid und Diphenylzinndiiodid mit dem Grignard-Reagenz sind ebenso wenig erfolgreich. Man erhält 13 bzw. 12 Prozent Ausbeute an Bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-diphenylstannan. Das Hauptprodukt der Reaktion ist wieder das Wurtz-Kupplungsprodukt.

Es kann davon ausgegangen werden, daß durch Variation des Zinnhalogenides keine weitere Verbesserung erzielt werden kann. Es wird deshalb ein Blick auf die Herstellung des Grignard-Reagenzes geworfen[60]. Die Aktivierung des Grignard-Reagenzes wird nicht durch die Zugabe von Iod erreicht, sondern durch Ultraschall.

Versuch 212: Der Grignard wird wie von *Curran et al.* beschrieben zubereitet, wobei auch besonderer Wert auf die Einhaltung der Reaktionstemperatur gelegt wird. Nach Aufarbeitung erhält man ca. 35 Prozent Ausbeute. Die Ausbeute ist somit unter diesen Bedingungen dreimal so hoch wie unter den in Versuch 209 - Versuch 211 verwendeten.

Es kann aber davon ausgegangen werden, daß eine Vervollständigung des Umsatzes nicht erreicht werden kann. Dies kann zum einen an der Reinheit der Reagenzien liegen, zum anderen ist ein Reaktivitätsunterschied zwischen Phenylzinntrichlorid und Diphenylzinndichlorid nicht zu leugnen.

Dieser Reaktionsweg wird somit als gescheitert angesehen. Es wird deshalb noch ein anderer Weg der Bildung des Bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinndihalogenids untersucht. Hierbei wird ausgehend von Zinntetrachlorid, welches auf jeden Fall reaktiver ist als Diphenylzinndi-

[60] Auf Anfrage an Herrn Curran wurde ein Reprint einer noch nicht veröffentlichten Publikation erhalten, der eine nähere Beschreibung der Darstellung des Grignard-Reagenzes unter Mikrowelleneinwirkung enthält [142].

chlorid, mit vier Äquivalenten Grignard-Reagenz zum Tetrakis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinn umgesetzt.

$$SnCl_4 + 4\ RfC_2H_4MgI \longrightarrow (RfC_2H_4)_4Sn$$

$$(RfC_2H_4)_4Sn + SnCl_4 \rightleftharpoons 2\ Ph_2Sn(C_2H_4Rf)_2$$

Abbildung 61: Geplante Umsetzung von Zinntetrachlorid.

Dieses sollte in einer Gleichgewichtsreaktion mit Zinntetrachlorid das Bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-zinndichlorid ergeben.

Versuch 213: Auch die Umsetzung von 2-(Perfluorhexyl)-ethyl-magnesiumiodid mit Zinntetrachlorid ist nicht erfolgreich. Der Umsatzgrad kann aus den ^{1}H und ^{19}F NMR-Spektren zu weniger als 20 Prozent abgeschätzt werden. Das Wurtz-Kupplungsprodukt wird in ungefähr der selben Menge erzeugt.

Bei einigen der Versuche tritt bei der Aufarbeitung ein grüner polymerer („teflonartiger") Feststoff auf, so daß auch davon ausgegangen werden kann, daß teilweise Polymerisation des Iodids statt findet.

Bei Ausbeuten von um die 30 Prozent in der ersten Stufe einer Synthese ist die Fortführung derselben wenig sinnvoll. Dies gilt vor allem für Substanzen, die - wie das hier verwendete perfluorierte Iodid - relativ teuer sind.

Das Scheitern muß zum einen darauf zurückgeführt werden, daß Iodide per se schon sehr anfällig für Wurtz-Kupplungen sind. Eine Wiederholung der Versuche mit 2-(Perfluorhexyl)-ethylbromid oder -chlorid zur Herstellung des Grignard-Reagenzes wird nicht in Betracht gezogen, da diese nicht kommerziell erwerblich sind.

Zum anderen ist wahrscheinlich der Reaktivitätsunterschied zwischen Diphenylzinndichlorid und Phenylzinntrichlorid zu groß, sodaß zu großer Anfälligkeit des Grignard-Reagenzes zur Wurtz-Kupplung noch ein Reaktionspartner geringerer Reaktivität kommt.

Da die Versuche streng nach Literaturvorschrift durchgeführt wurden, muß auch davon ausgangen werden, daß die Reinheit der verwendeten Chemikalien nicht der der von *Curran et al.* verwendeten entspricht.

7.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Versuche dieses Kapitels hatten die Entwicklung einer Methodik zum Ziel, die eine Vermeidung oder bessere Abtrennung Zinn-organischer Nebenprodukte gewährleisten sollte.

Im ersten Teil wurde die Generierung des Zinnhydrids aus dem entsprechenden Stannoxans mittels Red-Sil untersucht, womit möglicherweise ein in Zinn katalytisches Tandem-Hydrostannierungs-Stille-Kupplungs-Protokoll entwickelt werden könnte.

Es ist prinzipiell möglich, das Zinnhydrid aus dem Stannoxan zu generieren, doch muß festgestellt werden, daß die generierten Zinnhydride nicht schnell genung einer Umsetzung (Hydrostannierung) zugeführt werden können, um nicht der Zersetzung zu unterliegen. Es wird vermutet, daß das Kieselgel, auf dem das Silan fixiert ist, zur Oxidation des Hydrids führt. Es können Ausbeuten von bis zu 40 Prozent an Hydrostannierungsprodukten erreicht werden. Eine weitere Verfolgung dieser Strategie zu substöchiometrischen Mengen an Zinn-Verbindungen wurde nicht unternommen.

Interessant wäre, ob in Gegenwart eines anderen Hydriddonors (z. B. PMHS) die Hydrostannierungen erfolgreicher wären, und ob in diesem Falle ein in Zinn katalytisches Hydrostannierungs-Stille-Kupplungs-Protokoll entwickelt werden könnte.

Im zweiten Teil wurde versucht ein fluoriges Zinnhydrid darzustellen, wodurch nach erfolgter Stille-Kupplung eine Abtrennung der Zinn-organischen Nebenprodukte erleichtert würde. Dies scheitert schon an der ersten Stufe. Es können lediglich 35 Prozent Ausbeute bei der Darstellung von Bis-(2-(perfluorhexyl)-ethyl)-diphenyl-zinn erreicht werden.

Könnte das Problem der über die Grignard-Reaktion überwiegenden Wurtz-Kupplung vermieden werden, z.B. durch Verwendung von 2-(Perfluorhexyl)-ethylbromid oder -chlorid, so wäre hiermit eine gute Ergänzung zu den Methoden von *Curran et al.* geschaffen. Man könnte somit möglicherweise die hohe Selektivität in Hydrostannierungen von Propargyl-alkoholen und -ethern mit gemischten Zinnhydridhalogeniden mit guter Abtrennbarkeit vereinen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Hydrostannierungen von terminalen Propargylalkoholen verlaufen sowohl mit Bu_2SnHCl als auch mit Bu_2SnHBr mit sehr guten bis exzellenten Ausbeuten und ausgezeichneten Regio- und Stereoselektivitäten, wobei die Reaktion relativ unempfindlich gegenüber einer Erhöhung des sterischen Anspruchs in der propargylischen Position ist.

Man erhält meist zu mehr als 90 Prozent das Isomer der *anti*-Addition in *ß*-Position zur Alkoholfunktion, welches durch intramolekulare Koordination stabilisiert ist. Es bildet sich ein planarer Fünfring aus. Die Größenordnung der intramolekularen Stabilisierung konnte durch dynamische NMR-Spektroskopie für ein Beispiel zu $\Delta G^{\neq} = 64$ kJ / mol bestimmt werden.

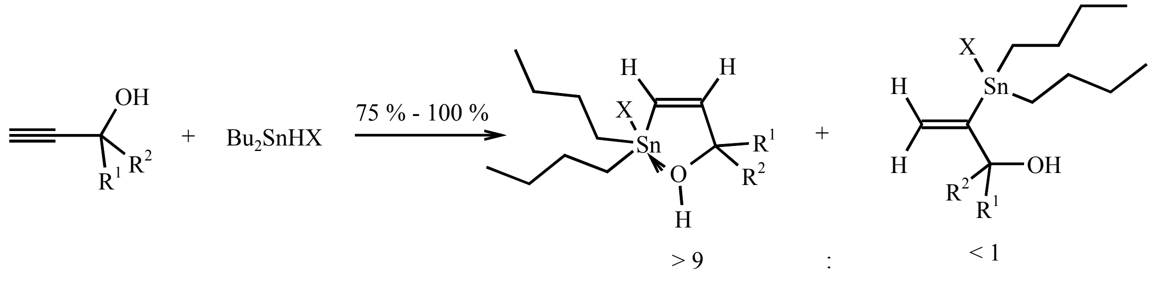


Abbildung 62: Hydrostannierung terminaler Propargylalkohole

Bei Umsetzungen interner Propargylalkohole kommt es - wie erwartet - zu einer Umkehr der Regioselektivität. Die Hydrostannierung erfolgt überwiegend in *α*-Position, wobei die nachfolgende Isomerisierung des primären *anti*-Additionsproduktes zum *syn*-Additionsprodukt durch Wahl der Reaktionsbedingungen meist verhindert werden kann. Bei den β_{anti}-Isomeren der Addition an interne Propargylalkohole ist ebenfalls eine intramolekulare Koordination vorhanden.

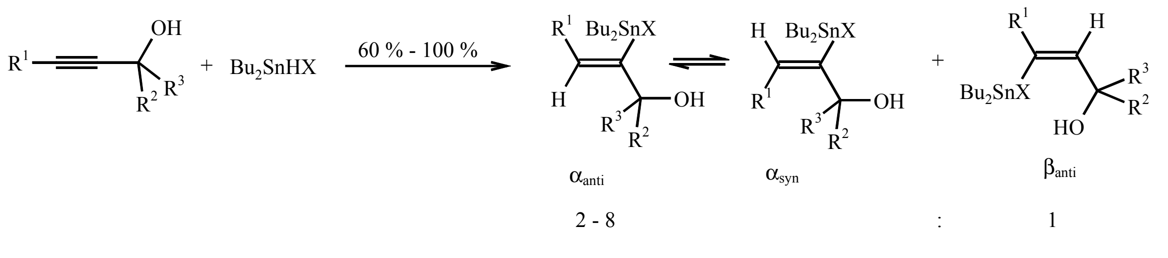


Abbildung 63: Hydrostannierung interner Propargylalkohole

Die Hydrostannierung von Propargylethern ist sehr erfolgreich. Die Selektivitäten und Ausbeuten sind teilweise gleich, teilweise aber auch schlechter als bei den entsprechenden Alkoholen. Die β_{anti}-Isomere zeigen auch bei diesen Substraten intramolekulare Koordination, wobei der ausgebildete Fünfring teilweise nicht planar ist. Bei Allylpropargylether zeigt sich eine sehr große Toleranz gegenüber der im Molekül befindlichen Doppelbindung, die unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen keiner Hydrostannierung unterliegt.

Bei Verlängerung der Alkylkette zwischen der Alkoholfunktion und der C-C-Dreifachbindung erfolgt die Hydrostannierung weiterhin am terminalen Ende der Dreifachbindung. Die Stereoselektivität hingegen nimmt deutlich ab. Hier zeigt sich, daß die Stabilisierung über die Ausbildung von Fünfringen mit intramolekularer Koordination am stärksten ist. Bei den Homopropargylalkoholen (Ausbildung eines Sechsringes) ist bei den γ_{anti}-Isomeren auch intramolekulare Koordination vorhanden, diese reicht aber nicht aus um eine Isomerisierung zum *syn*-Additionsprodukts zu verhindern. Bei weiterer Verlängerung der Kette (4-Pentin-1-ol) ist das thermodynamische *syn*-Additionsprodukt das Hauptprodukt der Reaktion.

Neben der Verlängerung der Kette wurde auch der Einfluß eines anderen Ankeratoms untersucht. Die Hydrostannierung von N,N-Dimethylpropargylamin erfolgt nur in ca. 20 Prozent Ausbeute. Es wird neben den Zersetzungsprodukten des Zinnhydrids ausschließlich das intramolekular koordinierte β_{anti}-Additionsprodukt beobachtet.

Generell gilt bei den meisten Hydrostannierungsreaktionen: Vergleicht man die Zinnhydride Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr, so zeigt Bu_2SnHBr eine höhere Reaktivität. Mit Bu_2SnHCl können hingegen meist höhere Selektivitäten erreicht werden.

Mechanistisch ist von einem radikalischen Reaktionsverlauf auszugehen, wofür die gezielt durchgeführten Isomerisierungen sprechen, ebenso wie die über die Stabilität des intermediär gebildeten β-Vinylstannylradikal erklärbaren Selektivitäten in den Reaktionen.

Bei sämtlichen Additionsprodukten, bei denen eine intramolekulare Koordination zu beobachten ist, (β_{anti}-Additionsprodukte an Propargylalkohole und -ether, γ_{anti}-Additionsprodukte der Homopropargylalkohole) sind **alle** der folgenden Kriterien erfüllt:

- Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn NMR
- Hohe $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstanten sowohl für die vinylischen als auch für die Butyl-C-Atome
- Diastereotope Butyl-C-Atome bei unsymmetrischer Substitution in der propargylischen Position

Bei einigen Substanzen wird eines der obigen Kriterien erfüllt, aufgrund dessen ist aber nicht von intramolekularer Koordination auszugehen. Einen Beleg hierfür liefert auch die quantenmechanische Berechnung, die klar belegt, daß der allgemein angenommene lineare Zusammenhang der $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$-Kopplungskonstante mit dem *s*- und *p*-Charakter der Bindung zu stark vereinfacht ist.

Die Stille-Kupplung unter den für sie typischen Reaktionsbedingungen scheitert. Sie kann aber durch nucleophile Unterstützung mittels Fluorid erzielt werden. Man erhält vollständigen Umsatz. Die Bromoanaloga sind in der Stille-Kupplung geringfügig reaktiver als die Chloroanaloga. Das Verwenden von Fluorid hat den Vorteil, daß als zinnorganisches Nebenprodukt Bu_2SnF_2 entsteht, welches sehr schwer löslich ist und sich somit gut abtrennen läßt.

Das Ersetzen des Halogensubstituenten am Zinn durch eine Grignardreaktion mit BuMgBr gelingt, so daß eine Tributylstannyl-Verbindung dargestellt wird, mit der die Stille Reaktion unter den üblichen Kupplungsbedingungen möglich sein sollte.

Die Entwicklung einer Methodik, die das Einsetzen substöchiometrischer Mengen an Zinn-Verbindungen zum Ziel hat, scheitert. Die Hydrostannierung durch mittels Red-Sil generiertem Zinnhydrid gelingt zwar, doch sind die Ausbeuten zu gering, um ein Tandem-Hydrostannierungs-Stille-Kupplungs-Protokoll zu entwickeln.

Die Darstellung eines „fluorigen“ Zinnhydrids, dessen zinnorganischen Nebenprodukte nach erfolgter Stille-Reaktion besser abtrennbar sein sollten, scheitert an der ersten Stufe. Es sind lediglich Ausbeuten um 35 Prozent zu erreichen. Die Wurtz-Kupplung des Grignard-Reagenzes überwiegt.

Eine Anwendung der Hydrostannierung mit gemischten Zinnhalogenidhydriden auf Allene bliebe noch zu untersuchen, ebenso die Verwendung von Carbonyl-, Ester- oder Nitrilfunktionen als Anker. Bei der versuchten Giese-Reaktion mit Methacrylnitril bzw. dem entsprechenden Carbonsäure-methylester beobachtete *Kalveram* [83] selektive Hydrostannierungen der Doppelbindung, wobei in den Produkten intramolekulare Koordination auftritt. Diese Hydrostannierung wurde vorher schon von *Podesta et al.* [35] in einer gezielten Synthese verwendet. Es erscheint nun logisch, die Doppelbindung gegen eine Dreifachbindung auszutauschen und das Reaktionsverhalten zu untersuchen.

Interessant wäre auch, ob eine Verwendung von Stickstoff als Anker-Molekül nicht doch möglich wäre, wenn man ein aromatisches Propargylamin statt des N,N-Dimethyl-propargylamins verwenden würde. *Kalveram* gelang mit Bu_2SnHCl die reduktive Aminierung von aromatischen Aminen [83], so daß zumindest eine gewisse Stabilität der Zinnhydridhalogenide gegenüber aromatischen Aminen besteht. Sollte eine Hydrostannierung aromatischer Propargylamine möglich sein, ergäbe sich zum einen eine wesentlich breitere Anwendbarkeit der Reaktion, zum anderen könnten aufgrund des anderen Ankers möglicherweise noch bessere Selektivitäten erreicht werden.

Bei der Regenerierung des Zinnhydrides könnte man versuchen, ob mit anderen Hydrid-donoren (z. B. PMHS) bessere Ausbeuten erreicht werden können und somit ein substöchiometrischer Einsatz von Zinnorganylen in diesen hochselektiven Reaktionen möglich wäre. Durch die geringere Konzentration an in der Reaktionslösung vorhandenem Zinnhydrid könnte es auch zu einer weiteren Verbesserung der Selektivitäten kommen.

9 Dank

Ich danke folgenden Damen und Herren für gewissenhafte Durchführung der Analytik und Spektroskopie und ihre stete Hilfsbereitschaft:

Flüssigkeits NMR-Spektren	Herrn Dr. B. Costisella, Frau A. Danzmann, Herrn F. Ardjmandian
Festkörper NMR-Spektren	Herrn Dr. R. Große
Elementaranalysen	Herrn M. Hüffner
Gaschromatogramme	Frau A. Bokelmann
GC-MS-Spektren	Herrn D. Köpke
Massenspektren	Frau S. Marzian, Herrn P. Urschel

Für die stets sehr gute Zusammenarbeit, die fruchtbaren Diskussionen und für Unmengen an kleinen und größeren Aufmunterungen sowie für viel Spaß geht mein besonderer Dank an Frau Dipl.-Chem. S. Kalveram. Herr Dipl-Chem. K. Jakobi hat auch großen Anteil daran, daß das Arbeiten im Labor 779 sehr angenehm war.

Herzlichen Dank an Frau U. Hoffmann, die immer um unser leibliches und seelisches Wohl bemüht war.

Für das Wecken der Leidenschaft für die NMR-Spektroskopie sowie für die Einweisung an den NMR-Spektrometern danke ich Herrn Dr. M. Schütze, Herrn Dr. K. Schürmann sowie Herrn Dr. B. Costisella.
Ebenso danke ich Herrn Dr. U. C. König und Frau S. Thangarajah für gute Zusammenarbeit.
Für das stets fordernde Arbeitsklima im Labor 777 danke ich Frau C. Nettelbeck und Herrn Dipl.-Chem. R. Böduel.

Des weiteren danke ich den Mitarbeitern von Prof. Eilbracht, Prof. Lehnig, Prof. Bleckmann, Prof. Kreiser und Prof. Krause für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Leihgabe von Chemikalien.
Besonders hervorheben möchte ich Herrn PD Dr. B. Schmidt, der immer ein offenes Ohr für mich hatte und durch sein großes Wissen viel zur Lösung einiger Probleme beigetragen hat und Herrn Dipl.-Chem. Tobias Brüggemann, der die quantenmechanischen Rechnungen in Kapitel 3.2.3.4 durchgeführt hat.

Zu guter Letzt möchte ich den Menschen danken, ohne deren große moralische und finanzielle Unterstützung und ohne deren Verständnis für meine Wünsche und Probleme das Erstellen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Frau Dr. H. Thiele, Herrn Dipl.-Ing. F. Thiele und Herrn Dr. S. Luge

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeine Arbeits- und Analysenmethoden

Alle Reaktionen wurden in Normschliffapparaturen aus Glas durchgeführt. Wegen der Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit der verwendeten Reagenzien (v. a. bei den Umsetzungen mit Dibutylzinndihydrid) wurden die Apparaturen evakuiert, durch Befächeln mit nichtleuchtender Flamme eines Bunsenbrenners und anschließendem Belüften mit Argon (Qualität mindestens 4.6) getrocknet, bevor die Umsetzungen unter Argon durchgeführt wurden.

Zur Erzeugung von Ultraschall (35 kHZ) wurde ein Sonorex Super RK 106 der Firma Bandelin, Berlin, verwendet.

Zur Strukturaufklärung wurden folgende NMR-Geräte verwendet (Meßfrequenzen in MHz):

Gerät, Kern	^{1}H	^{11}B	^{13}C	^{19}F	^{29}Si	^{119}Sn
Varian Mercury 200	200,13		50,32	188,29		
Bruker Avance DPX 300	300,13				59,63	111,92
Bruker Avance DRX 400	400,13	128,38	100,61		79,49	149,21
Bruker Avance DRX 500	500,13		125,76			
Varian Inova AS 600	599,83					

Die Messung der ^{1}H, ^{19}F und ^{13}C NMR-Spektren erfolgte in ca. 5 prozentiger Lösung in $CDCl_3$, die Messung der ^{11}B, ^{29}Si und ^{119}Sn Spektren erfolgte in 20 prozentiger Lösung in $CDCl_3$, falls kein anderes Lösungsmittel angegeben ist.

Die chemische Verschiebung (δ in ppm) der ^{1}H-Signale sind gegen das Lösungsmittelsignal ($CDCl_3$, 7.27 ppm) kalibriert und werden in der Form δ_H (Integration, Multiplizität (s, d, t, q, quint, sext, dt, tt, etc.), Kopplungskonstante ($^{x}J^{N1\text{-}N2}$ in Hz), Zuordnung) angegeben. Für ^{13}C chemische Verschiebungen erfolgt die Kalibrierung ebenfalls gegen das Lösungsmittelsignal ($CDCl_3$, 77.0 ppm), sie sind in der Form δ_C (Multiplizität (s, d, t, q, tt), Kopplungskonstante ($^{x}J^{N1\text{-}N2}$ in Hz), Zuordnung) angegeben. Für ^{11}B, ^{19}F, ^{29}Si und ^{119}Sn erfolgt die

Kalibrierung extern (BF_3, 0 ppm, $CFCl_3$, 0 ppm, Me_4Si, 0 ppm, Me_4Sn (intern und extern), 0 ppm).
Die Multiplizitäten in den ^{13}C NMR-Spektren wurden durch DEPT-Experimente [124] bestimmt und können auch eine Folge einer Kopplung zu ^{19}F sein (z. B. tt, CH_2 mit 2 F als Kopplungspartnern). Wenn zusätzliche Strukturaufklärung nötig war, wurden ^1H-^1H-COSY [125], ^1H-^{13}C-COSY (HETCOR) [126], COLOC [127], HMQC (gradient selected) [128] oder HSQC [129], HMBC (gradient selected) [128], TOCSY (1D) [130] und NOE (Differenz [131] und 2D [132]) Experimente durchgeführt.

Festkörper NMR ^{29}Si-CP-MAS-Experimente wurden an einem Bruker MSL 400 bei einer Meßfrequenz von 79,49 MHz durchgeführt, wobei cross polarisation contact times von 10 ms und pulse repetition times von 1 s verwendet wurden.

IR- Spektren wurden an einem Nicolet Impact 400D entweder als Lösungen in $CDCl_3$ oder unverdünnt zwischen KBr-Platten aufgenommen. Schwingungsfrequenzen sind in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$ /cm^{-1}) angegeben, die Banden werden als ν und δ benannt; für Valenz- bzw. Deformationsschwingungen. Ihre Intensität wird mit s, m und w für stark, mittel und schwach angegeben.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden entweder an einem Fisons GC8130 (Säule: CP-SIL 5CB, 25 m) oder an einem Fisons GC9130 (Säule. CP-SIL 19, 15 m) durchgeführt.

Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 8200 (Electron Impact) aufgenommen, wobei eine typische Beschleunigungsspannung von 70 eV verwendet wurde.

Untersuchungen mittels GC-MS-Kopplung wurden entweder an einem Finnigan MAT IT800 mit Dani GC 8521A Gaschromatograph, oder an einem Finnigan Polaris mit Trace GC aufgenommen. Beide Gaschromatographen enthalten als Säule eine CP-SIL 5CB (25 m).

Elementaranalyen wurden an einem LECO CHNS 932 angefertigt.

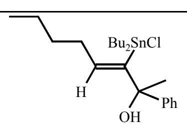
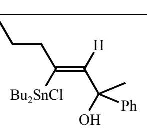
10.2 T_1-Zeit Bestimmung und quantitative ^{119}Sn NMR-Spektren

Um die Genauigkeit der Umsatzbestimmung durch Integration der Signale im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu gewährleisten, wurden die T_1-Zeiten der entsprechenden Spezies an je einem

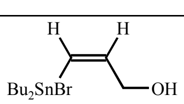
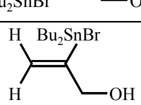
Beispiel für Umsetzungen mit Bu_2SnHCl und Bu_2SnHBr (durch die inversion recovery Methode [133]) bestimmt und die Integrationen von quantitativen ^{119}Sn NMR-Spektren ($D1 = 250$ s $> 5 \cdot T_1$ der am langsamsten relaxierenden Spezies, 90°- Puls) und „normalen“ ^{119}Sn NMR-Spektren (D1 = 2,5 s, 30°-Puls) verglichen.

Die Vorgehensweise ist für beide Beispiele gleich:
Aus der Reaktionsmischung wird direkt nach dem Entfernen des Lösungsmittels eine 20 prozentige Lösung in $CDCl_3$ hergestellt (wie zur gewöhnlichen Umsatzbestimmung auch). Innerhalb von 2 Tagen wird erst eine normale ^{119}Sn Messung, dann die T_1-Messung, dann die quantitative ^{119}Sn Messung und dann eine weitere normale ^{119}Sn-Messung durchgeführt, damit Ungenauigkeiten, die durch Konzentrationsänderungen bzw. Zersetzung entstehen können, ausgeschlossen sind.

Umsetzung von 2-Phenyl-3-octen-2-ol mit Bu_2SnHCl:

Spezies	T_1/s	Int	Int (quant. Spektrum)
	1,3	1	1
	6,3	0,70	0,57
$Bu_4Sn_2Cl_2O$ $\delta = 91$ ppm	< 200 ms	3,52	2,46
$\delta = 138$ ppm	1,4	3,41	2,36

Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHBr:

Spezies	T_1/s	Int	Int (quant. Spektrum)
	3,0	12,2	10,47
	7,1	1	1

Die Abweichungen im Bereich der Produkte (Verhältnis der Isomere) ist gering, im zweiten Fall sogar bei nur 1,1 Prozent, was wesentlich unter der angenommenen Genauigkeit (eine Abweichung von ± drei Prozent für Integrationen von NMR-Spektren wird angenommen) liegt. Das Verhältnis der Produkte wird auch bei jeder Messung mit der Integration der

entsprechenden Signale (vinylische Protonen) in ^{1}H-NMR-Spektrum verglichen, diese stimmen meist gut mit den aus den ^{119}Sn NMR-Spektren erhaltenen überein.
Ein Vergleich der Integration der Signale für $Bu_4Sn_2Cl_2O$ in nach beiden Methoden erhaltenen Spektren ergibt erhebliche Unterschiede (im Vergleich zur Produktmenge). Die Menge an Nebenprodukt ($Bu_4Sn_2Cl_2O$) ist jedoch ca. 30 Prozent geringer, als dies aus der Integration der normalen ^{119}Sn NMR-Spektren hervorgeht. Es kann also von geringerer Nebenproduktbildung als bei den Versuchen angegeben ausgegangen werden. Im zweiten Beispiel entstand nicht genug $Bu_4Sn_2Br_2O$ um eine Bestimmung durchzuführen.

10.3 Chromatographie

Für säulenchromatographische Trennungen wurde MN Kieselgel 60 der Firma Macherey und Nagel, 70-230 mesh, verwendet.
Es wurde grundsätzlich nach der flash Technik [134] gearbeitet, soweit dies nicht anders angegeben ist. Trennung, die einer Kühlung auf -78 °C bedurften, wurden mit einer speziell für diese Zwecke entwickelten, doppelwandigen (innerhalb der inneren Wand: Säulenmaterial; zwischen den Wandungen: Kühlung durch Trockeneis) Chromatographiesäule aus Glas [135] durchgeführt.
Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfertigplatten der Firma Merck, Kieselgel 60 F_{254} und Aluminiumoxid 60 F_{254} neutral, verwendet.

10.4 Lösungsmittel und Reagenzien

Diethylether, THF, Benzol und Toluol wurden über Natrium / Benzophenonketyl getrocknet, unter Argonatmosphäre abdestilliert und bis zur Verwendung unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Methanol wurde über Magnesiumspänen zum Rückfluß erhitzt und unter Argonatmosphäre destilliert und aufbewahrt.

Dichlormethan wurde durch Erhitzen über Phosphorpentoxid getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und aufbewahrt.

N-Methylpyrollidin-2-on wurde über gemischtem Molsieb (3A und 4A) vorgetrocknet, auf gemischtes Molsieb destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Flüssiger Ammoniak wurde vor dem Einkondensieren über eine mit KOH gefüllte Säule getrocknet.

Acetylen wurde durch Einleiten in konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und eventuell vorhandenes Aceton in einer mit Trockeneis gekühlten Kühlfalle ausgefroren.

n-Butyllithium wurde als Lösung in n-Hexan erworben und nach *Whitesides et al.* [136] doppeltitriert.

$[Rh(COD)_2]$•BF_4 wurde aus $[Rh(COD)Cl]_2$, COD und $AgBF_4$ nach [137] hergestellt.

$Pd(dba)_2$ wurde aus $PdCl_2$, Dibenzalaceton und Natriumacetat nach [138] hergestellt.

$Pd(PPh_3)_4$ wurde aus $Pd(acac)_2$, PPh_3 und $AlEt_3$ nach [139] hergestellt.

Bz-$Pd(PPh_3)_2Cl$ wurde aus $Pd(PPh_3)_4$ und BzCl nach [140] hergestellt.

2-Phenyl-4-pentin-2-ol war eine freundliche Schenkung von Dr. B. Schmidt.

Alle anderen Chemikalien (außer die in Kapitel 11 aufgeführten) sind handelsübliche Produkte. Flüssigkeiten wurden unter Argonatmosphäre oder unter vermindertem Druck destilliert und unter Argonatmosphäre im Kühlschrank aufbewahrt.

10.5 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1): Addition von Bu_2SnHX an Propargylalkohole (oder andere Substrate) unter Verwendung von 9-BBN

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur wird die angegebene Menge Dibutylzinndihalogenid (meist 2,5 mmol) vorgelegt, 10 ml Toluol (oder die entsprechend Menge) zugegeben und die entsprechende Menge Dibutylzinndihydrid (meist 2,5 mmol) zugegeben. Man läßt bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten rühren und kühlt dann auf -78 °C. Danach wird die entsprechende Menge Propargylalkohol (meist 5 mmol) zugegeben, gefolgt von 3 mol-Prozent 9-BBN als Lösung in Toluol (0,3 ml einer 0,7 M Lösung für Umsetzungen mit 5 mmol Bu_2SnHX). Nach 6 h bei -78 °C kondensiert man das

Lösungsmittel über eine Luftbrücke ab und erhält das Rohprodukt. Eine Reinigung ist meist durch flash column Chromatographie möglich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2): Addition von Bu_2SnHX an Propargylalkohole (oder andere Substrate) unter Verwendung von AIBN

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur wird die angegebene Menge Dibutylzinndihalogenid (meist 2,5 mmol) vorgelegt, 10 ml Toluol (oder die entsprechende Menge) zugegeben und die entsprechende Menge Dibutylzinndihydrid (meist 2,5 mmol) zugegeben. Man läßt bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten rühren und gibt die entsprechende Menge Propargylalkohol (meist 5 mmol) zu, gefolgt von einer Spatelspitze AIBN. Man läßt über Nacht rühren und kondensiert das Lösungsmittel über eine Luftbrücke ab. Eine Reinigung des Rohprodukts ist meist durch flash column Chromatographie möglich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3): Addition von Bu_2SnHX an Propargylalkohole (oder andere Substrate) ohne Verwendung eines Radikalinitiators

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur wird die angegebene Menge Dibutylzinndihalogenid (meist 2,5 mmol) vorgelegt, 10 ml Toluol (oder die entsprechende Menge) zugegeben und die entsprechende Menge Dibutylzinndihydrid (meist 2,5 mmol) zugegeben. Man läßt bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten rühren und gibt die entsprechende Menge Propargylalkohol (meist 5 mmol) zu. Man läßt über Nacht rühren und kondensiert das Lösungsmittel über eine Luftbrücke ab. Eine Reinigung des Rohprodukts ist meist durch flash column Chromatographie möglich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4): Addition von Bu_2SnHX an Propargylalkohole unter Verwendung von $[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur werden 20 mg $[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 mol Prozent) und 26 mg PPh_3 ($1 \cdot 10^{-1}$ mmol, 2 mol Prozent) in 3 ml Toluol vorgelegt. Nach zehn Minuten rühren bei Raumtemperatur wird ggf. auf Reaktionstemperatur gekühlt und 2,5 mmol Dibutylzinndihalogenid zugegeben. Nach der Zugabe von 2,5 mmol Dibutylzinndihydrid (0,60 g, 0,51 ml) läßt man etwa 30 Minuten rühren und gibt 5 mmol Propargylalkohol (0,28 g, 0,29 ml) zu. Man läßt über Nacht (RT) bzw. 6h (-78 °C) rühren und kondensiert das Lösungsmittel über eine Luftbrücke ab.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5): Addition von Bu_2SnHX an Propargylalkohole unter Verwendung von $BF_3 \cdot Et_2O$

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur werden 2,5 mmol Dibutylzinndihalogenid vorgelegt, 10 ml Toluol zugegeben und 2,5 mmol Dibutylzinndihydrid (0,60 g, 0,51 ml) zugegeben. Man läßt bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten rühren und kühlt dann auf -78 °C ab. Nach der Zugabe von 5 mmol Propargylalkohol (0,28 g, 0,29 ml) und 2 Tropfen $BF_3 \cdot Et_2O$ läßt man 6 h bei -78 °C rühren und kondensiert das Lösungsmittel über eine Luftbrücke ab.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV 6): Addition von Bu_2SnHX an Propargylalkohole unter Verwendung von Galvinoxyl

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur werden 1,25 mmol Dibutylzinndihalogenid vorgelegt, 10 ml Toluol zugegeben und 1,25 mmol Dibutylzinndihydrid (0,30 g, 0,26 ml) zugegeben. Man läßt bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten rühren und gibt dann 5 mmol Galvinoxyl (1,05 g) zu. Nach der Zugabe von 5 mmol

Propargylalkohol (0,28 g, 0,29 ml) läßt man über Nacht bei RT rühren und kondensiert das Lösungsmittel über eine Luftbrücke ab.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV 7): Umsetzungen unter Verwendung von Red-Sil

Apparatur: 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur wird das entsprechende Zinnhalogenid (Bu_2SnCl_2 bzw. Bu_2SnBr_2) oder Bis(dibutylhalogenostannyl)oxid ($Bu_4Sn_2Cl_2O$ bzw. $Bu_4Sn_2Br_2O$) in Toluol vorgelegt, sodaß eine etwa 0,5 M (im Falle der Halogenide) bzw. 0,25 M (im Falle der Oxide) Lösung entsteht. Hierzu wird durch einen Feststofftrichter die entsprechende Menge Red-Sil und eventuell zusätzliches Lösungsmittel gegeben, auf Reaktionstemperatur gebracht, der entsprechende Zusatz (AIBN bzw. 9-BBN) zugegeben und zum Schluß das entsprechende Alkinol zugetropft. Man läßt über Nacht rühren, filtriert, und engt die Lösung ein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV 8): Stille Kupplung

Apparatur: 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer

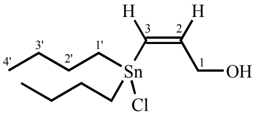
In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur werden 2,5 mmol des Dibutylhalogenostannyl-substituierten Propenols vorgelegt. Bei Versuchen mit Lösungsmittel wird dieses zugegeben (5-30 ml NMP), anschließend werden 2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml) und der Katalysator (meist 1 mol Prozent $Pd(dba)_2$ (23 mg) oder 1 mol Prozent $Pd(OAc)_2$ (6 mg)) zugegeben. Bei Versuchen mit TBAF wird dieses in der entsprechenden Menge ($2{,}5\cdot10^{-2}$ mmol - 7,5 mmol, 39 mg - 2,36 g) zugegeben und es wird auf Reaktionstemperatur erhitzt (40 - 80 °C). Nach 1 bis 5 d läßt man abkühlen, verdünnt mit 30 ml Et_2O und gießt auf 20 ml KF-Lösung (10 g KF / 100 g H_2O, 0,17 M). Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit weiteren 20 ml KF-Lösung ausgeschüttelt und mit 20 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wird über eine Luftbrücke abkondensiert.

10.6 Umsetzungen

10.6.1 Propargylalkohole

10.6.1.1 Orientierende Versuche mit 2-Propin-1-ol

Versuch 1: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**



$C_{11}H_{23}ClOSn$
MW: 325,47

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)

Durchführung: AAV 3

Umsatz: < 30 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}).
> 70 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 2: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)

Durchführung: AAV 3, Reaktionstemperatur: 0°C / 6h.

Umsatz (Ausbeute): 1,4 g gelbes Öl.
Aus dem ^{119}Sn NMR-Spektrum ist ein Umsatz von mehr als 85 % zu Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 77%) bestimmbar. Nach einer Kugelrohrdestillation ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 230 °C) verschlechtert sich das Verhältnis von β_{anti}:α:$(Bu_2SnCl)_2O$ von 20:1:2 auf 12:1:3.

Versuch 3: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)

Durchführung: AAV 3, Reaktionstemperatur:-78 °C / 6h, RT / 12 h.

Umsatz (Ausbeute): 1,4 g gelbes Öl.
39 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 33 %)
36 % Bu_2SnCl_2
25 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 4: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 1,5 g gelbes Öl.
76 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (68 %, β_{anti})
5 % 2-Dibutylchlorostannyl-3-propen-1-ol (4 %, α)
22 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 5: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
25 mmol Bu_2SnCl_2 (7,6 g)
25 mmol Bu_2SnH_2 (6,0 g, 5,1 ml)
50 mmol 2-Propin-1-ol (2,8 g, 2,9 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2

Umsatz (Ausbeute): 15,8 g gelbliches Öl.
94 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 90 %)
6 % 2-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (α, 6%).

Versuch 6: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
0,2 mmol 9-BBN (4 mol-%) als 0,7 M-Lösung in Benzol (0,3 ml)

Durchführung: AAV 1, Kugelrohrdestillation bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ergibt 1,30 g gelbes Öl mit einem Siedepunkt von 240 °C.

Ausbeute: 1,30 g (80 %) Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}).

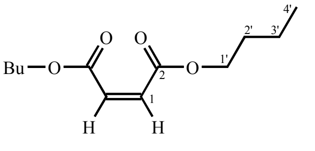
Versuch 7: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
25 mmol Bu_2SnCl_2 (7,6 g)
25 mmol Bu_2SnH_2 (6,0 g, 5,1 ml)
50 mmol 2-Propin-1-ol (2,8 g, 2,9 ml)
2 mmol 9-BBN (3 ml einer 0,7 M Lösung in Toluol)

Durchführung: AAV 1, Destillation bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Sdp.: 112 °C (Belüften der noch heißen Distille)

Ausbeute: 14,3 g einer flüssig-fest Mischung. Die flüssige Phase enthält größtenteils Dibutylmaleinat, geringe Mengen 3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol, Dibutylzinndichlorid und Bis(dibutylchlorostannyl)oxid. Die feste Phase enthält Dibutylzinndichlorid.

Charakterisierung: Dibutylmaleinat: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,19 (2H, s, H1), 4,14 (4H, t, 6,8 Hz, H1'), 1,61 (4H, quint, 7,2 Hz, H2'), 1,35 (4H, sext, 7,2 Hz, H3') und 0,89 (6H, t, 7,2 Hz, H4'); δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 165,2 (s, C2), 129,6 (d, C1), 65,0 (t, C1'), 30,3 (t, C2'), 18,9 (t, C3') und 13,5 (q, C4'); $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2966+ 2876 ($\nu(CH_{sat})$, s), 1729 (ν(C=O), s), 1653 (ν(C=C), m) und 1266+1169 (ν(C-O-C), s); m/z 229 (0,5 %, M^+), 173 (13 %, M^+ - Bu), 155 (14 %, M^+ - O-Bu), 126 (3 %, M^+- O=C-O-Bu), 117 (43 %, Bu-OOC-CH_3), 99 (100 %, COOBu), 75 (4 %, BuOH) und 57 (62 %, Bu), CH-Analyse $C_{12}H_{20}O_4$ (soll: 63,1 % C, 8,8 % H), gefunden: 61,0 % C, 8,8 % H.



$C_{12}H_{20}O_4$
MW: 228,29

Versuch 8: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
3 Tropfen $BF_3{\cdot}Et_2O$

Durchführung: AAV 5.

Umsatz: 0,9 g gelbliches Öl, das von metallischem Zinn grau verfärbt ist. Im ^{119}Sn NMR ist kein Sn zu sehen, auch im ^{1}H und im ^{13}C NMR sind nur geringste Mengen Produkt zu erkennen.

Versuch 9: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
$5{\cdot}10^{-2}$ mmol $Rh[(COD)_2]BF_4{\cdot}H_2O$ (1 Mol-%, 20 mg)
$10{\cdot}10^{-2}$ mmol PPh_3 (2 Mol-%, 26 mg)

Durchführung: AAV 4, RT.

Umsatz (Ausbeute): 1,61 g gelbes Öl.
60 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 60 %)
40 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

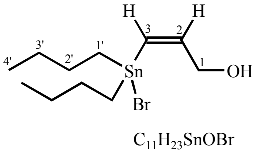
Versuch 10: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
$5{\cdot}10^{-2}$ mmol $Rh[(COD)_2]BF_4{\cdot}H_2O$ (2 Mol-%, 20 mg)
$10{\cdot}10^{-2}$ mmol PPh_3 (4 Mol-%, 26 mg)

Durchführung: AAV 4, -78 °C.

Umsatz (Ausbeute): 0,9 g gelbes Öl.
42 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 42 %)
10 % 2-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (α, 10 %)
48 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 11: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol**



$C_{11}H_{23}SnOBr$
Mw: 369,92

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,9 g klares Öl.
85 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 85 %)
8 % 2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (α, 8 %)
7 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Versuch 12: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.
Umsatz (Ausbeute): 1,9 g weißes Öl.
86 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 86 %)
8 % 2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (α, 8 %)
6 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Versuch 13: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
0,2 mmol 9-BBN (4 mol-%) als 0,7 M-Lösung in Benzol (0,3 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=2:1) erhält man reines Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}).

Umsatz (Ausbeute): 1,78 g weißes Öl.
89 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 85 %)
6 % 2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (α, 6 %)
5 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung von 420 mg des Gemisches erhält man 380 mg reines Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}), das sich also auf der Säule nicht zersetzt.

Versuch 14: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
3 Tropfen $BF_3{\cdot}Et_2O$

Durchführung: AAV 5.
Umsatz (Ausbeute): 0,9 g weißes Öl
65 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 65 %)
10 % 2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (α, 10 %)
Das ^{119}Sn Spektrum zeigt weiter 5 Signale, die nicht zugeordnet werden können.

Versuch 15: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
$5 \cdot 10^{-2}$ mmol $[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ (20 mg)
0,1 mmol PPh_3 (26 mg)

Durchführung: AAV 4, RT.

Umsatz (Ausbeute): 1,92 g gelb-braunes Öl
55 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 55 %)
45% Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Versuch 16: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol**

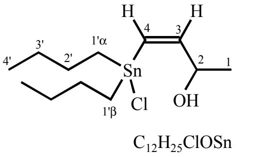
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
$5 \cdot 10^{-2}$ mmol $[Rh(COD)_2]BF_4 \cdot H_2O$ (20 mg)
0,1 mmol PPh_3 (26 mg)

Durchführung: AAV 4, -78 °C.
Ausbeute: 1,0 g gelbes Öl.
58 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 58 %)
4 % 2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (α, 4%)
24 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Im ^{119}Sn Spektrum sind noch sieben andere Signale zu erkennen, deren Zuordnung nicht möglich ist.

10.6.1.2 Umsetzung terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl

Versuch 17: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Butin-2-ol (0,35 g, 0,37 ml)
0,2 mmol 9-BBN (4 mol-%) als 0,7 M Lösung in Benzol (0,3 ml)



$C_{12}H_{25}ClOSn$
MW: 339,49

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,59 g weißes Öl.
65 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 65 %)
9 % 3-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (α, 9 %)
26 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 18: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Butin-2-ol (0,35 g, 0,37 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, Kugelrohrdestillation bei 180 °C bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Umsatz (Ausbeute): 1,01 g weißes Öl.
91 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 68 %)
9 % 3-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (α, 7 %).

Versuch 19: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol**

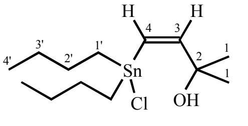
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 3-Butin-2-ol (0,42 g, 0,44 ml)

Durchführung: AAV 3, Kugelrohrdestillation bei 175-200 °C bei $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Umsatz (Ausbeute): 1,6 g grünes Öl (vor der Destillation).
47 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 47 %)
6 % 3-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (α, 6 %)
30 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
17 % Dibutylzinndichlorid
Nach der Destillation erhält man 1,10 g weißes Öl. Durch die Destillation hat sich das Verhältnis zwischen den Produkten nicht geändert, jedoch ist jetzt mehr Dibutylzinndichlorid enthalten.

Versuch 20: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 2-Methyl-3-butin-2-ol (0,50 g, 0,59 ml)
0,2 mmol 9-BBN (4 mol-%) als 0,7 M Lösung in Benzol (0,3 ml)



$C_{13}H_{27}ClOSn$
MW: 353,52

Durchführung: AAV 1, Kugelrohrdestillation bei 180 °C bei $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Umsatz (Ausbeute): 1,58 g farbloses Öl.
> 95 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 80 %)
< 5 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (α, 4 %).

Versuch 21: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 2-Methyl-3-butin-2-ol (0,50 g, 0,59 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, Kugelrohrdestillation bei 180 °C bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Umsatz (Ausbeute): 1,52 g weißer Feststoff.
91 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 77 %)
9 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (α, 8 %).

Versuch 22: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol**

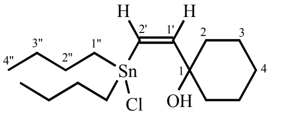
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Methyl-3-butin-2-ol (0,42 g, 0,49 ml)

Durchführung: AAV 3, Kugelrohrdestillation bei 175 - 200 °C bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Umsatz (Ausbeute): 1,34 g weißer Feststoff.
51 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 39 %)
7 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (α, 5 %)
42 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 23: **Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (0,75 g)
1 Spatelspitze AIBN



$C_{16}H_{31}OSnCl$
MW: 393,58

Durchführung: AAV 2.

Ausbeute: 1,74 g Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 87%).

Versuch 24: **Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (0,75 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Benzol

Durchführung: AAV 1, Kugelrohrdestillation bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar bei 240 °C

Umsatz (Ausbeute): 2,09 g farbloses Öl (roh).
> 95 % Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-cyclohexanol (β_{anti}, 94 %)
< 5 % 1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-cyclohexanol (α, <4%).
Nach der Kugelrohrdestillation erhält man 1,58 g reines Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 80 %).

Versuch 25: **Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (0,75 g)

Durchführung: AAV 3, 12 h bei 0 °C.

Umsatz (Ausbeute): 1,88 g farbloses Öl.
93 % Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 85 %)
7 % 1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (α, 7 %)

Versuch 26: **Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol**

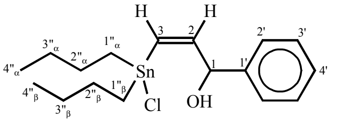
Ansatz:
25 mmol Bu_2SnCl_2 (7,6 g)
25 mmol Bu_2SnH_2 (6,0 g, 5,1 ml)
60 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (7,45 g)

Durchführung: AAV 3.

Ausbeute: 19,2 g farbloses Öl.
92 % Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 89 %)
8 % 1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (α, 8 %)

Versuch 27: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1-Phenyl-2-propin-1-ol (0,79 g)
1 Spatelspitze AIBN



$C_{17}H_{27}ClOSn$
MW: 401, 56

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 1,90 g eines orangenen Öls.
84% Z-1-Dibutylchlorostannyl-3-phenyl-1-propen-3-ol (β_{anti}, 79 %),
6 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (α, 5 %)
10 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 28: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1-Phenyl-2-propin-1-ol (0,79 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,3 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash columnChromatographie (n-Hexan: Et_2O = 4:1) erhält man Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}).

Umsatz (Ausbeute): 2,1 g eines gelben Öls.
78 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 64 %)
6 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (α, 4 %)
16 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im Rahmen der säulenchromatographischen Aufarbeitung (1 g eingesetzt) zersetzt sich ein Teil (ca. 50 %) des Produkts zu Dibutylmaleinat, so daß keine vollständige Reinigung möglich ist.

Versuch 29: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1-Phenyl-2-propin-1-ol (0,33 g)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O = 3:1) bei -78 °C erhält man reines Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}).

Umsatz (Ausbeute): 1,0 g eines gelben Öls.
83 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 74 %)
5 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (α, 4 %)
12 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im Rahmen der säulenchromatographischen Aufarbeitung (500 mg eingesetzt) wird keine Zersetzung beobachtet und man erhält 370 mg reines Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 74 %).

Versuch 30: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol**

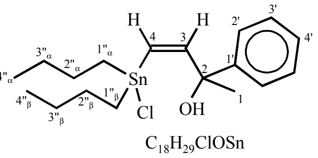
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1-Phenyl-2-propin-1-ol (0,33 g)

Durchführung: AAV 3.

Ausbeute: 1,0 g eines weißen Öls.
51 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 51 %)
3 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (α, 2 %)
9 % Dibutylzinnchlorid
34 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 31: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 2-Phenyl-3-butin-2-ol (0,88 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,3 ml)



$C_{18}H_{29}ClOSn$
MW: 415,59

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=4:1) kann Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (β_{anti}) rein gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 2,1 g eines gelben Öls.
70 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 70 %)
4 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (α, 4 %)
26 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im Rahmen der säulenchromatographischen Reinigung zersetzt sich ein Teil des Produktes (ca. 20 %).

Versuch 32: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-phenyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 2-Phenyl-3-butin-2-ol (0,88 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g eines gelben Öls.
85 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 85 %)
5 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (α, 5 %)
10 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

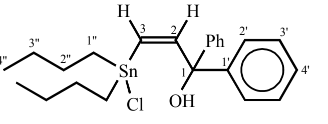
Versuch 33: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-3-butin-2-ol (0,36 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,0 g eines weißen Öls.
57 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 57 %)
2 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (α, 2 %)
10 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
23 % Dibutylzinnchlorid

Versuch 34: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol**



$C_{23}H_{31}SnClO$
MW: 477,66

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (1,24 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,3 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie(nHex:Et_2O=4:1) kann Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) rein gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 2,6 g eines orangefarbigen Öls.
71 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1 diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 71 %)
4 % 2-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (α, 4 %)
25 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im Rahmen der säulenchromatographischen Reinigung zersetzt sich ein Teil des Produktes (ca. 15 %).

Versuch 35: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol**

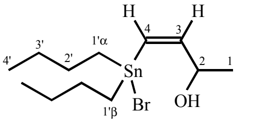
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (1,05 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute):	2,3 g eines gelben Öls. 66 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 66%) 4 % 2-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (α, 4 %) 30 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Versuch 36:	**Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol**
Ansatz:	1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g) 1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml) 2,5 mmol 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (0,52 g)
Durchführung:	AAV 3.
Umsatz (Ausbeute):	1,2 g eines gelben Öls. 72 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 72 %) 2 % 2-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (α, < 2 %) 22 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid 6 % Dibutylzinndihydrid bleiben unumgesetzt.
Versuch 37:	**Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol**
Ansatz:	5 mmol Bu_2SnCl_2 (1,52 g) 5 mmol Bu_2SnH_2 (1,20 g, 1,02 ml) 6 mmol 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (1,25 g) 0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,3 ml)
Durchführung:	AAV 1.
Umsatz (Ausbeute):	4,1 g eines grauen Feststoffs, der sehr viel metallisches Zinn enthält. 95 % in Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 95 %, aus ^{1}H-NMR). Eine Reinigung des Produktes 3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) gelang nicht.
Versuch 38:	**Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol**
Ansatz:	5 mmol Bu_2SnCl_2 (1,52g) 5 mmol Bu_2SnH_2 (1,20 g, 1,02 ml) 6 mmol 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (1,25 g) 1 Spatelspitze AIBN
Durchführung:	AAV 2.
Ausbeute:	4,0 g eines grauen Feststoffs, der sehr viel metallisches Zinn enthält. 95 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 95 %, aus ^{1}H-NMR). Eine Reinigung des Produktes Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) gelang nicht.

10.6.2 Umsetzungen terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr

Versuch 39: **Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol**



$C_{12}H_{25}OSnBr$
MW: 383,94

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Butin-2-ol (0,35 g, 0,37 ml)
0,2 mmol 9-BBN (4 mol-%) als 0,7 M Lösung in Benzol (0,3 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=3:1) erhält man reines Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}).

Umsatz (Ausbeute): 1,8 g weißes Öl
91 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 91 %)
9 % 3-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (α, 9 %)
Es ist keine Zersetzung auf der Säule zu beobachten.

Versuch 40: **Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Butin-2-ol (0,35 g, 0,37 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

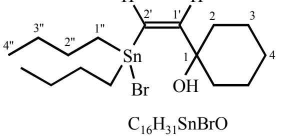
Umsatz (Ausbeute): 1,8 g weißes Öl.
85 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 85 %)
15 % 3-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (α, 15 %)

Versuch 41: **Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Butin-2-ol (0,35 g, 0,37 ml)

Durchführung: AAV 3.
Umsatz (Ausbeute): 1,8 g weißes Öl.
80 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 80 %)
12 % 3-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol (α, 12 %)
8 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid (4 %)

Versuch 42: **Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-2-cyclohexanol**



$C_{16}H_{31}SnBrO$
MW: 438,03

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (0,62 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 2,2 g weißes Öl
90 % Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 90 %)
10 % 1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (α,10 %)

Versuch 43: **Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol**
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (0,62 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2=2:1) erhält man reines Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}).

Umsatz (Ausbeute): 2,2 g weißes Öl
92 % Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 92 %)
8 % 1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (α, 8%)
Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung von 1080 mg des Gemisches erhält man 960 mg reines Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}).

Versuch 44: **Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol**

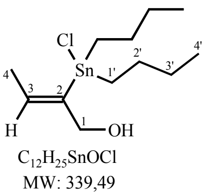
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 1-Ethinyl-cyclohexanol (0,62 g)

Durchführung: AAV 3.
Umsatz (Ausbeute): 2,2 g weißes Öl
92 % Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti}, 92 %)
8 % 1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (α, 8 %)

10.6.2.1 Umsetzung nicht terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl

Versuch 45: **Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Butin-1-ol (0,17 g, 0,19 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)



$C_{12}H_{25}SnOCl$
MW: 339,49

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=4:1) sind Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}) und E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) rein zu gewinnen.

Umsatz (Ausbeute): 0,8 g weißes Öl.
55 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 55%)
16 % E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 16 %)
8 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, 8 %)
20 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Es ist keine Zersetzung auf der Säule festzustellen. E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) ist vollständig rein zu gewinnen (110 mg, 14 %), von Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}) sind 200 mg (25 %) rein zu gewinnen.

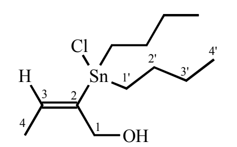
Versuch 46: **Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 2-Butin-1-ol (0,42 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,30 ml)

Durchführung: AAV 1, 6 h bei -78 °C, danach 48 h bei RT.

Umsatz (Ausbeute): 1,72 g weißes Öl.
60 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 60 %)
20 % E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 20 %)
10 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, 10 %)

Versuch 47: **E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol**



$C_{12}H_{25}SnOCl$
MW: 339,49

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 2-Butin-1-ol (0,42 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, 20 h bei RT, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=4:1) kann reines E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) erhalten werden.

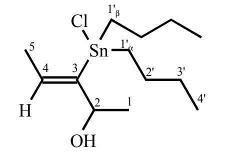
Umsatz (Ausbeute): 1,62 g weißes Öl
22 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 21 %)
74 % E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 70 %)
< 5 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, <5 %)
E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) kann nach Säulenchromatographie vollständig rein gewonnen werden (70 %).

Versuch 48: **Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Butin-1-ol (0,18 g, 0,19 ml)

Durchführung: AAV 3

Umsatz (Ausbeute): 0,83 g weißes Öl.
44 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 44 %)
21 % E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 21 %)
8 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, 8 %)
25 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid



$C_{13}H_{27}SnOCl$
MW: 353,52

Versuch 49: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 4-Pentin-2-ol (0,50 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=4:1) läßt sich reines Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}) gewinnen.

Umsatz (Ausbeute): 1,60 g gelbes Öl.
56 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 56 %)
30 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{1}H NMR sind Spuren von E-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}, < 5 %) zu erkennen und im ^{119}Sn sind Spuren von Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, <5 %) zu erkennen. Durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=4:1) kann man 690 mg reines Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 30 %) gewinnen. Es findet somit erhebliche (ca. 45 %) Zersetzung auf der Säule statt.

Versuch 50: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 4-Pentin-2-ol (0,50 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 1,72 g weißes Öl.
50 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 49 %)
14 % E-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}, 14 %)
10 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, 10 %)
26 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 51: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-2-ol (0,21 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 0,9 g weißes Öl.
24 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 24 %)
17 % E-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}, 17 %)
3% Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, 3 %)
44 % Dibutylzinndichlorid
10 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

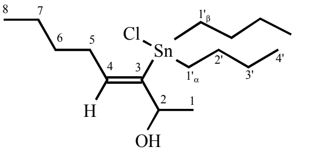
Versuch 52: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-2-ol (0,21 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 0,9 g weißes Öl
47 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 38 %)
2 % E-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}, 2 %)
2 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, 2 %)
25 % Dibutylzinndichlorid
19 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 53: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol**



$C_{16}H_{33}OSnCl$
MW: 395,60

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Octin-2-ol (0,63 g)
0,2 mol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=9:1) kann reines Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}) gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl
85 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 85 %)
10 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 10 %)
3 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{119}Sn Spektrum sind Spuren von E-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{syn}, < 2%) zu erkennen. Durch die säulenchromatographische Reinigung können ca. 80 % (1,2 g) des Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 70 %) rein gewonnen werden.

Versuch 54: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Octin-2-ol (0,63 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl
75 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 75 %)
16 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 16 %)
8 % E-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{syn}, 8 %)

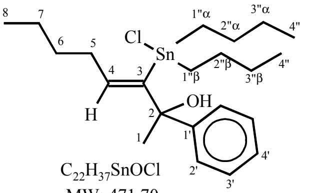
Versuch 55: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Octin-2-ol (0,63 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,9 g weißes Öl
75 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 72 %)
9 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 9 %)
< 2 % E-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{syn}, < 2 %)

Versuch 56: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol**



$C_{22}H_{37}SnOCl$
MW: 471,70

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-3-octin-2-ol (0,51 g)
0,1 mol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=9:1) kann reines Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}) gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 1,2 g weißes Öl.
46 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 46 %)
12 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 12 %)
38 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{119}Sn Spektrum sind Spuren von E-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{syn}, < 2 %) zu erkennen. Durch die säulenchromatographische Reinigung kann Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 46 %) in etwa 90 prozentiger Reinheit gewonnen werden.

Versuch 57: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Phenyl-3-octin-2-ol (1,01 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 2,3 g grauer Feststoff.
47 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 47 %)
24 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 24 %)
4 % E-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl- 3-octen-2-ol (α_{syn}, 4 %)
15 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

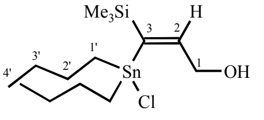
Versuch 58: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Phenyl-3-octin-2-ol (1,01 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 2,3 g gelber Feststoff.
48 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 48 %)
23 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 23 %)
14 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{119}Sn NMR sind auch Spuren (< 2 %) von E-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl- 3-octen-2-ol (α_{syn}, < 2 %) zu erkennen.

Versuch 59: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol**



$C_{14}H_{31}SnSiClO$
MW: 397,65

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol (0,77 g, 0,89 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Benzol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O = 2:1) läßt sich Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn}) rein gewinnen; Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) wird durch ersteres verunreinigt in ca. 80 prozentiger Reinheit erhalten.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl mit geringer Menge an grauen Partikeln (metallisches Zinn) durchsetzt.
31 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 31)
14% Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn},14%)
6% E-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{anti},6%)
47 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
E-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{anti}) kann nach der Säule nicht isoliert werden, die beiden anderen Produkte unterliegen keiner merklichen Zersetzung auf der Säule.

Versuch 60: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol (0,77 g, 0,89 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch Kugelrohrdestillation bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar läßt sich keine Trennung von Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn}) und Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti}) erzielen.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl
79 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 79%)
21% Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn},21%)
Bei der Destillation bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar erhält man bei 180 °C 1,30 g eines Gemisches, das die selbe Zusammensetzung hat, wie das Rohprodukt: 80 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 50 %) und 20 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn}, 14 %).

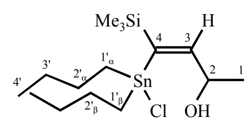
Versuch 61: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol (0,77 g, 0,89 ml)

Durchführung: AAV 3, Zugabe des Propinols bei 0°C, dann weitere 6 h bei 0°C.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g farbloses Öl.
33 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti}, 33%)
66 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Von Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn}) und E-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{anti}) sind keine Signale (weder im ^{1}H noch im ^{119}Sn NMR-Spektrum) zu erkennen.

Versuch 62: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol**



$C_{15}H_{33}SnSiClO$
MW: 411,67

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol (0,85 g)
0,2 mmol 9-BBN also 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV1, durch Kugelrohrdestillation bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erhält man bei 180 °C ein Gemisch aus Z-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{syn}), Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (β_{anti}) und E-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{anti}). Bis(dibutylchlorostannyl)oxid läßt sich abtrennen.

Umsatz (Ausbeute): 1,99 g weißes Öl mit grauen Partikeln.
28 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 27 %)
15 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{syn}, 15 %)
12 % E-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{anti},12 %)
14 % Dibutylzinndichlorid
31 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 63: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol (0,85 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=4:1) läßt sich Z-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{syn}) rein gewinnen; Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (β_{anti}) wird durch ersteres verunreinigt in 90 %iger Reinheit erhalten.

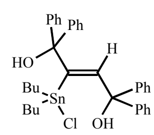
Umsatz (Ausbeute): 2,1 g weißes Öl.
34 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, 34 %)
27 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{syn},27 %)
4 % E-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{anti},4 %)
16 % Dibutylzinndichlorid

19 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

E-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (α_{anti}) kann nach der Säule nicht isoliert werden, die beiden anderen Produkte unterliegen keiner merklichen Zersetzung auf der Säule.

Versuch 64: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6,0 mmol 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol (0,85 g)

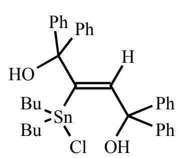


Durchführung: AAV 3, Zugabe des Alkohols bei 0 °C, dann 6 h bei 0°C.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g graues Öl.
< 5% Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (β_{anti}, < 4 %)
Spuren eines 3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ols, nicht bestimmbarer Konfiguration.
66 % Dibutylzinndichlorid
20 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Versuch 65: **Versuchte Darstellung von Z-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol**

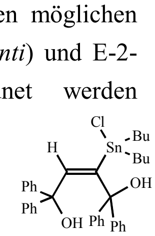
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
6 mmol 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin-1,4-diol (2,34 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)



Durchführung: AAV 1

Umsatz (Ausbeute): 3,0 g gelbes Öl.
50 % Dibutylzinndichlorid
36 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Eine Produktbildung von jeweils 7 % für Z-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (*anti*) und E-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (*syn*) wird angenommen, jedoch gelang eine Isolierung nicht.

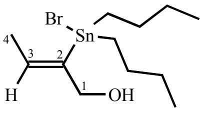
Charakterisierung: Es sind Signale im ^{119}Sn NMR-Spektrum zu beobachten, die den beiden möglichen Produkten Z-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (*anti*) und E-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (*syn*) zugeordnet werden können.



Z-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (*anti*) δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 4,3;

E-2-Dibutylchlorostannyl-1,1,4,4-tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (*syn*) δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 53,5.

10.6.2.2 Umsetzung nicht terminaler Propargylalkohle mit Bu_2SnHBr



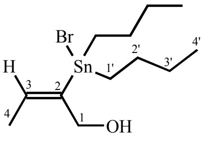
$C_{12}H_{25}SnOBr$
MW: 383,94

Versuch 66: **Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei RT (nHex:Et_2O=4:1) ist keine Trennung der Produkte Z-3-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}), Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}) und E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) zu erreichen, auch tritt merklich Zersetzung (rund 50 %) ein.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl.
47 % Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 47 %)
28 % E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 28 %)
13 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, 13 %)
12 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid



$C_{12}H_{25}SnOBr$
MW: 383,94

Versuch 67: **E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, bei flash column Chromatographie von 0,9 g des Gemisches bei -78 °C (nHex:Et_2O=4:1) auf neutralem Aluminiumoxid wird größtenteils Dibutylmaleinat isoliert, lediglich 20 % an stannylierten Produkten können (nicht getrennt) zurückgewonnen werden.
Durch flash column Chromatographie (900 mg Mischung eingesetzt) bei - 78°C auf Kieselgel (nHex:Et_2O =4:1) kann E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) rein gewonnen werden. Die beiden anderen Produkte (Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}) und Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti})) können nur als Mischung isoliert werden. Merkliche Zersetzung (etwa 20 Prozent) tritt ein.

Umsatz (Ausbeute): 1,9 g weißes Öl.
26 % Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 26 %)
49 % E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 49 %)
18 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, 18 %)

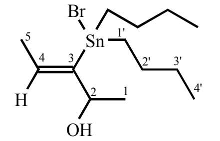
Versuch 68: **Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Butin-1-ol (0,18 g, 0,19 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,0 g weißes Öl.
49 % Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 49 %)
24 % E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 24 %)
15 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}, 15 %)
14 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Versuch 69: **Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol**



$C_{13}H_{27}SnOBr$
MW: 397,97

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 4-Pentin-2-ol (0,42 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=4:1) bei -78 °C läßt sich reines Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}) gewinnen, wobei jedoch etwa 20 Prozent Zersetzung eintritt.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl.
95 % Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 95 %)
Im ^{1}H NMR sind Spuren von Z-2-Bromodibutylstannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, <5 %) zu erkennen. E-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}) wird weder im ^{1}H noch im ^{119}Sn NMR-Spektrum beobachtet. Durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O = 4:1) bei -78 °C kann man 1,5 g reines Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 75 %) gewinnen.

Versuch 70: **Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 4-Pentin-2-ol (0,42 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=2:1) bei -78 °C läßt sich Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}) rein gewinnen.

Umsatz (Ausbeute): 2,0 g weißes Öl.
64 % Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 64 %)
11 % E-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}, 11 %)
12 % Z-2-Bromodibutylstannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, 12 %)
Durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O = 2:1) bei -78 °C kann man 1,1 g reines Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 55 %) gewinnen. Z-2-Bromodibutylstannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}) und E-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}) können nicht getrennt werden.

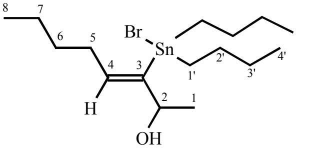
Versuch 71: **Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 4-Pentin-2-ol (0,42 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,9 g weißes Öl.
61 % Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti}, 61 %)
5 % E-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}, 5 %)
8 % Z-2-Bromodibutylstannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}, 8 %)
10 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Versuch 72: **Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol**



$C_{16}H_{33}OSnBr$
MW: 440,05

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Octin-2-ol (0,63 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=4:1) kann reines Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}) gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 2,2 g weißes Öl.
84 % Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 84 %)
10 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 10 %)
6 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Durch die säulenchromatographische Reinigung kann Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 84 %) quantitativ rein gewonnen werden.

Versuch 73: **Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Octin-2-ol (0,63 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 2,2 g weißes Öl.
65 % Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 65 %)
10 % E-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2ol (α_{syn}, 10 %)
21 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 20 %)
6% Bis(bromodibutylstannyl)oxid

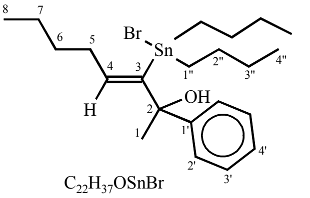
Versuch 74: **Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 3-Octin-2-ol (0,63 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 2,2 g weißes Öl.
72 % Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 71 %)
3 % E-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2ol (α_{syn}, 3 %)
22 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 22 %)
3 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Versuch 75: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol**



$C_{22}H_{37}OSnBr$
MW: 516,15

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Phenyl-3-octin-2-ol (1,01 g)
0,2 mol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C ($nHex:Et_2O$=4:1) kann reines Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}) gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 2,6 g gelbes Öl
68 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 68 %)
32 % Z-4-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 32 %)
Weder im ^{1}H noch im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind Signale von E-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{syn}) zu erkennen. Durch die säulenchromatographische Reinigung können 80 % des Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}) rein gewonnen werden, Z-4-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-propen-2-ol (β_{anti}) kann nur mit ersterem verunreinigt gewonnen werden.

Versuch 76: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-3-octin-2-ol (0,51 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 1,3 g gelbes Öl.
50 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 50 %)
30 % Z-4-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 30 %)
20 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Sowohl im ^{1}H als auch im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind Spuren von E-3-Bromodibutyl-stannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{syn}) zu erkennen.

Versuch 77: **Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol**

Ansatz: 1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-3-octin-2-ol (0,51 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,3 g weißer Feststoff in gelbem Öl.
50 % Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti}, 50 %)
24 % Z-4-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}, 24 %)
25 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Sowohl im ^1H als auch im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind Spuren von E-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{syn}) zu erkennen.

10.6.2.3 Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrostannierung

Versuch 78: **Umsetzung von Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}) mit 10 % AIBN**

Ansatz: 0,6 mmol Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}, 200 mg)
0,06 mmol AIBN (10 mg)

Durchführung: Eine Mischung aus 90 % Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}) und 10 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}) wird nach sechs Monaten einer Kontrolle der Zusammensetzung unterworfen. Dabei ist eine deutliche Veränderung der Zusammensetzung zu bemerken (s. u.). Diese Mischung wird in 2 ml Toluol gelöst und mit 10 mg AIBN unter Argonatmosphäre gerührt. Die nach 150 h und 250 h durchgeführten Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) führen zu unten stehenden Ergebnissen.

Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
Ursprünglich	90	-	10	-
6 Monate	20	-	17	63
(6 Monate +) 150 h + AIBN	13	-	10	77
(6 Monate +) 250 h + AIBN	13	-	10	77

Versuch 79: **Umsetzung von E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) mit 10 % AIBN**

Ansatz: 0,3 mmol E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}, 100 mg)
0,03 mmol AIBN (5 mg)

Durchführung: E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}) wird in 2 ml Toluol gelöst und mit 5 mg AIBN unter Argonatmosphäre gerührt. Die nach 100 h, 300 h und 400 h durchgeführten Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) ergaben keine Änderung, lediglich geringfügige Zersetzung zu $Bu_4Sn_2Cl_2O$ wird beobachtet.

Versuch 80: **Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 1 % AIBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
$5\cdot10^{-2}$ mmol AIBN (8 mg)

Durchführung: AAV 2, zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	Bu_2SnHCl / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
5	63,3	7,0	10,7	11,3	7,6
22	56,5	16,9	10,2	1,1	15,2
100	47,2	22,2	9,4	-	21,2
n. Aufarb.	46,5	22,3	8,4	-	22,8

Versuch 81: **Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 10 % AIBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
0,5 mmol AIBN (82 mg)

Durchführung: AAV 2, zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	Bu_2SnHCl / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
5	45,7	39,7	12,8	-	1,8
22	47,4	38,9	11,8	-	1,9
100	47,6	39,5	10,9	-	2,0
n. Aufarb.	45,7	38,3	10,0	-	5,9

Versuch 82: **Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 50 % AIBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
2,5 mmol AIBN (410 mg)

Durchführung: AAV 2, zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	Bu_2SnHCl / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
5	51,0	33,7	13,3	-	2,0
22	54,6	35,5	12,0	-	-
100	53,2	35,1	11,7	-	-
n. Aufarb.	51,5	36,6	11,8	-	-

Versuch 83: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 1 % AIBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
$5\cdot10^{-2}$ mmol AIBN (8 mg)

Durchführung: AAV 2, zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	β_{anti} / %	α / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
5	92,7	4,9	2,2
20	89,2	5,4	5,4
68	88,2	5,5	6,3

Versuch 84: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 10 % AIBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
0,5 mmol AIBN (82 mg)

Durchführung: AAV 2, zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	β_{anti} / %	α / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
5	89,7	6,0	4,2
20	85,0	5,5	9,4
68	85,7	4,0	10,1

Versuch 85: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 25 % AIBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Propin-1-ol (0,28 g, 0,29 ml)
1,25 mmol AIBN (205 mg)

Durchführung: AAV 2, zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	β_{anti} / %	α / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
5	88,7	6,1	5,4
20	87,7	5,1	7,1
68	85,1	5,7	9,12

Versuch 86: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHCl in Gegenwart von Galvinoxyl**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
2,5 mmol Galvinoxyl (1,05 g)

Durchführung: AAV 6.

Umsatz (Ausbeute): 1,71 g gelb-lila Öl.
100 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid.

Versuch 87: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHBr in Gegenwart von Galvinoxyl**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
2,5 mmol Galvinoxyl (1,05 g)

Durchführung: AAV 6.

Umsatz (Ausbeute): 1,88 g gelb-braunes Öl, dessen Hauptbestandteil Bis(bromodibutylstannyl)oxid ist, daneben finden sich noch 7 weitere Signale im ^{119}Sn Spektrum, die nicht zugeordnet werden können. Es ist kein Hydrostannierungsprodukt gebildet worden.

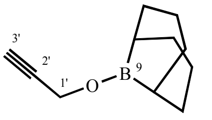
Versuch 88: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit Bu_2SnHBr in Gegenwart von TEMPO**

Ansatz:
3 mmol Bu_2SnBr_2 (1,18 g)
3 mmol Bu_2SnH_2 (0,72 g, 0,61 ml)
5 mmol 2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl, Radikal (TEMPO) (0,78 g)
1 mmol 2-Propin-1-ol (0,06 g, 0,06 ml)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer; 25 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück.

Durchführung: TEMPO und 2-Propin-1-ol werden in 15 ml trockenem Benzol vorgelegt, es bildet sich eine blutrote Färbung. Man gibt etwa ein Drittel, der in einem separaten Kolben hergestellten Lösung von Dibutylzinnhydridbromid in Benzol zu, wobei die Lösung geringfügig heller wird und sich ein wenig weißer Schaum bildet. Man läßt ca. 30 Minuten rühren und gibt dann ein weiteres Drittel der Bu_2SnHBr-Lösung zu, wobei ein deutlicher Farbumschwung nach orange zu sehen ist und das Schäumen deutlich stärker wird. Nach weiteren 30 Minuten gibt man den Rest der Bu_2SnHBr-Lösung zu, wobei keine Veränderung der Reaktionsmischung mehr erkennbar ist. Man entfernt das Lösungsmittel über eine Luftbrücke, wobei ein deutlicher Geruch nach Piperidin auftritt, und erhält einen orangenen Feststoff, der teilweise in Chloroform löslich ist. Der zurückbleibende weiße Feststoff (270 mg, 38 %), läßt sich als 2,2,6,6,2',2',6'6'-Octamethyldipiperidin charakterisieren. Der lösliche Anteil besteht größtenteils aus Verbindungen des Typs $(Bu_2SnX_n)_mO_l$, wie aus Ihrer ^{119}Sn chemischen Verschiebung (δ = -83, -148 $(Bu_2SnBr)_2O$, -150, -175, -167, -183 ppm) hervorgeht. Es wird vermutet, daß eine davon $Bu_2SnBrOTEMP$ ist, aufgrund der Komplexität der Spektren, ist jedoch eine genauere Aussage nicht möglich.

Versuch 89: **B-(2'-Propinyl-1'-oxy)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan**



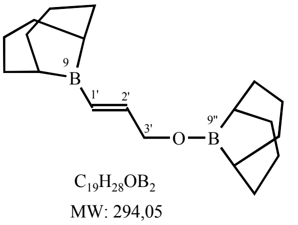
$C_{11}H_{15}OB$
MW: 174,05

Ansatz: 5 mmol 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (0,61 g)
10 mmol 2-Propin-1-ol (0,56 g, 0,58 ml)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: 2-Propin-1-ol wird in 5 ml trockenem THF gelöst, auf 0°C gekühlt und das in einem separaten Kolben (schäumt !) in THF gelöste 9-BBN wird unter Eiskühlung zugetropft. Man rührt über Nacht nach und entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges Propinol über eine Luftbrücke.
In den direkt nach dem Entfernen des Lösungsmittels aufgenommenen ^1H, ^{13}C und ^{11}B NMR-Spektren ist zu erkennen, daß eine neue Verbindung entstanden ist, bei der es sich vermutlich um B-(2'-Propinyl-1'-oxy)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan handelt. Ein Teil des 9-BBNs bleibt unumgesetzt. Innerhalb von 2 Stunden ist die Zersetzung schon merklich (Ausscheidung von weißem Feststoff, rauchen an der Luft, etc....), sodaß keine eindeutige Charakterisierung vorgenommen werden kann.

Versuch 90: **B-(E-3'-(9"-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-B-oxy)-2'-propen-1'-yl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan**



$C_{19}H_{28}OB_2$
MW: 294,05

5 mmol 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (0,61 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei Versuch 89 und erhält B-(E-3'-(9"-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-B-oxy)-2'-propen-1'-yl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan in ca. 90%iger Reinheit. Ein Versuch der Reinigung durch Kugelrohrdestillation scheitert und führt zu Zersetzung.

Versuch 91: **Umsetzung von B-(E-3'-(9"-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-B-oxy)-2'-propen-1'-yl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan mit Dibutylzinnhydridchlorid**

5 mmol 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (0,61 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,14 g, 0,15 ml)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Argon-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer, 50 ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück.

Durchführung: Man stellt B-(E-3'-(9"-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-B-oxy)-2'-propen-1'-yl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan wie in Versuch 89 dar, entfernt das Lösungsmittel über eine Luftbrücke und tropft unter Eiskühlung die in einem separaten Kolben hergestellte

Dibutylzinnhydridchlorid-Lösung zu. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und erhitzt für 3 h auf 40 °C. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man kein identifizierbares Produkt, sondern lediglich Zersetzungsprodukte des Hydridchlorides (mehr als 70 % des Bu_2SnHCl zersetzen sich zu Bu_2SnCl_2, Bu_2SnO und $Bu_4Sn_2Cl_2O$).

Versuch 92: **Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 1 % 9-BBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
$5 \cdot 10^{-2}$ mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,07 ml)

Durchführung: AAV 1, nach 6 h bei -78 °C (und der ersten Reaktionskontrolle) läßt man auf Raumtemperatur kommen. Zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	Bu_2SnHCl / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
6 h /-78 °C	29,4	-	14,1	47,8	8,6
20 h / RT	47,4	-	14,7	28,4	9,5
68 h /RT	58,5	6,4	11,7	-	23,4
n. Aufarb.	58,1	7,0	11,6	-	23,2

Versuch 93: **Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 10 % 9-BBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
0,5 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,72 ml)

Durchführung: AAV 1, nach 6 h bei -78 °C (und der ersten Reaktionskontrolle) läßt man auf Raumtemperatur kommen. Zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen.

Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	Bu_2SnHCl / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
6 h /-78 °C	67,5	17,6	9,5	-	5,4
20 h / RT	63,3	20,9	8,2	-	7,6
68 h /RT	50,5	33,3	8,1	-	8,1
n. Aufarb.	49,3	32,0	8,9	-	9,8

Versuch 94: **Umsetzung von 2-Butin-1-ol mit Bu_2SnHCl mit 50 % 9-BBN**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 2-Butin-1-ol (0,35 g, 0,37 ml)
2,5 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (3,5 ml)

Durchführung: AAV 1, nach 6 h bei -78 °C (und der ersten Reaktionskontrolle) läßt man auf Raumtemperatur komme. Zur Durchführung von Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) wird ein Teil der Lösung (1 ml) abgenommen, mit 2 ml Toluol verdünnt, sofort vermessen und danach verworfen. Es tritt im Versuchsverlauf eine unbekannte Verbindung mit einer ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ= 56,5 ppm (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) auf, die aber nach dem Einengen wieder verschwunden ist.

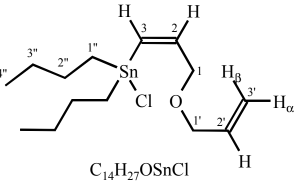
Umsatz:

Zeit/h	α_{anti} / %	α_{syn} / %	β_{anti} / %	unbek. V. / %	$Bu_4Sn_2Cl_2O$ / %
6 h /-78 °C	55,5	36,1	4,4	-	3,3
20 h / RT	29,8	16,1	5,1	48,9	-
68 h /RT	11,3	14,0	4,6	69,6	-
n. Aufarb.	53,2	32,4	2,7	-	11,7

10.6.3 Propargylether

10.6.3.1 Umsetzung von Allylpropargylether

Versuch 95: **Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen**



$C_{14}H_{27}OSnCl$
MW: 365,53

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 4:1) erhält man reines Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti}); 1-Allyloxy-2-dibutylchloro-stannyl-2-propen (α) wird mit ersterem verunreinigt gewonnen.

Umsatz (Ausbeute): 0,91 g graues Öl.
70 % Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti}, 70 %)
12 % 1-Allyloxy-2-dibutylchlorostannyl-2-propen (α, 12 %)
7 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
10 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 0 ppm
500 mg Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti}, 54 %) werden rein erhalten.

Versuch 96: **Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 0,90 g graues Öl.
62 % Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti}, 61 %)
11 % 1-Allyloxy-2-dibutylchlorostannyl-2-propen (α, 11 %)
16 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
11 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -1 ppm.

Versuch 97: **Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen**

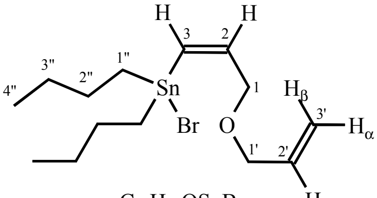
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 0,92 g graues Öl.
57 % Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti}, 57 %)
8 % 1-Allyloxy-2-dibutylchlorostannyl-2-propen (α, 8 %)
25 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
10 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 0 ppm.

Versuch 98: **Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)



$C_{14}H_{27}OSnBr$
MW: 409,98

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,05 g farbloses Öl mit weißen Partikeln.
42 % Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}, 42 %)
4 % 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α, 4 %)
15 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
15 % Dibutylzinnbromid
15 % Dibutylzinnoxid
8 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -6 ppm.

Versuch 99: **Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 4:1) erhält man reines Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}); 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α) wird mit ersterem verunreinigt gewonnen.

Umsatz (Ausbeute): 1,04 g farbloses Öl.
70 % Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}, 70 %)
9 % 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α, 9 %)
9 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
12 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -7 ppm
520 mg Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}, 51 %) werden rein erhalten.

Versuch 100: **Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,02 g farbloses Öl.
66 % Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}, 66 %)
8 % 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α, 8 %)
14 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
12 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -7 ppm.

Versuch 101: **Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz: 1,60 g graues Öl, mit grauen Partikeln (metallisches Zinn)
46 % Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti})
5 % 1-Allyloxy-2-dibutylchlorostannyl-2-propen (α)
18 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
5 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -3 ppm
22 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 90 ppm

3 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = 60$ ppm

Ausbeuten können aufgrund des ausgefallenen metallischen Zinns nicht angegeben werden. Ein Menge von mehr als zehn Prozent an Diadditionsprodukt kann aufgrund fehlender Signale im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum ausgeschlossen werden.

Versuch 102: **Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz:
1,58 g graues Öl, mit grauen Partikeln (metallisches Zinn)
32 % Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti})
4 % 1-Allyloxy-2-dibutylchlorostannyl-2-propen (α)
27 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
5 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = -3$ ppm
29 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = 90$ ppm
3 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = 60$ ppm

Ausbeuten können aufgrund des ausgefallenen metallischen Zinns nicht angegeben werden. Ein Menge von mehr als zehn Prozent an Diadditionsprodukt kann aufgrund fehlender Signale im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum ausgeschlossen werden.

Versuch 103: **Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz:
1,62 g graues Öl, mit grauen Partikeln (metallisches Zinn)
34 % Z-1-Allyloxy-3-dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti})
6 % 1-Allyloxy-2-dibutylchlorostannyl-2-propen (α)
32 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
4 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = -1$ ppm
24 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = 90$ ppm

Ausbeuten können aufgrund des ausgefallenen metallischen Zinns nicht angegeben werden. Ein Menge von mehr als zehn Prozent an Diadditionsprodukt kann aufgrund fehlender Signale im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum ausgeschlossen werden.

Versuch 104: **Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,30 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz:
1,82 g graues Öl mit weißem Feststoff.
30 % Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti})
3 % 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α)
14 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
21 % Dibutylzinnbromid
21 % Dibutylzinnoxid
5 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -5 ppm
3 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 52 ppm
Ausbeuten können aufgrund der Bildung von Bu_2SnO nicht angegeben werden. Die Bildung von mehr als zehn Prozent Diadditionsprodukt kann aufgrund fehlender Signale im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum ausgeschlossen werden.

Versuch 105: **Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz:
1,84 g Öl mit viel weißem Feststoff.
31 % Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti}, 31 %)
1 % 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α, 1 %)
12 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
26 % Dibutylzinnbromid
26 % Dibutylzinnoxid
4 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -5 ppm
Ausbeuten können aufgrund der Bildung von Bu_2SnO nicht angegeben werden. Die Bildung von mehr als zehn Prozent Diadditionsprodukt kann aufgrund fehlender Signale im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum ausgeschlossen werden.

Versuch 106: **Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen**

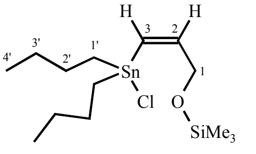
Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
2,5 mmol Allylpropargylether (0,24 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz: 1,83 g Öl mit viel weißem Feststoff.
65 % Z-1-Allyloxy-3-bromodibutylstannyl-2-propen (β_{anti})
5 % 1-Allyloxy-2-bromodibutylstannyl-2-propen (α)
20 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
10 %einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -5 ppm
Ausbeuten können nicht angegeben werden; bei dem weißen Feststoff handelt es sich vermutlich um Bu_2SnO. Die Bildung von mehr als zehn Prozent Diadditionsprodukt kann aufgrund fehlender Signale im ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektrum ausgeschlossen werden.

10.6.3.2 Umsetzungen von TMS-Propargylethern mit Bu_2SnHCl

Versuch 107: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**



$C_{14}H_{31}OSnSiCl$
MW: 397,46

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol Trimethylsilylpropargylether (0,64 g, 0,76 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1

Umsatz (Ausbeute): 1,88 g graues Öl.
85 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 80 %)
15 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 14 %)
Bis(dibutylchlorostannyl)oxid ist im ^{119}Sn NMR-Spektrum nur in Spuren (<2 %) zu erkennen.

Versuch 108: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Trimethylsilylpropargylether (0,32 g, 0,38 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 9:1) läßt sich Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}) in mehr als 95 %iger Reinheit gewinnen, 2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α) wird in mehr als 90 %iger Reinheit gewonnen.

Umsatz (Ausbeute): 0,96 g weißes Öl.
72 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 69 %)
17 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 16 %)
10 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
600 mg Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 60 %) und 150 mg 2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 15 %) können nach der chromatographischen Trennung isoliert werden. Desweiteren werden ca. 100 mg Z-3-

Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol isoliert, so daß von 15 % Desilyierung auf der Säule ausgegangen werden kann.

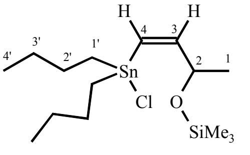
Versuch 109: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,36 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Trimethylsilylpropargylether (0,32 g, 0,38 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 0,97 g graues Öl.
75 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 73 %)
17 % 2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 16 %)
7 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid.

Versuch 110: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten**



$C_{15}H_{33}OSnSiCl$
MW: 411,67

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Trimethylsilyloxy-3-butin (0,36 g, 0,44 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,01 g graues Öl.
61 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 59 %)
25 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 24 %)
5 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
8 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ=92 ppm.

Versuch 111: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Trimethylsilyloxy-3-butin (0,36 g, 0,44 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 4:1) läßt sich ein geringer Teil von Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}) rein gewinnen, 3-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α) wird nur verunreinigt erhalten. Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten kann rein isoliert werden.

Umsatz (Ausbeute): 1,02 g graues Öl.
64 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 63 %)
25 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 25 %)
11 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 92 ppm.
240 mg Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 23 %) können nach der säulenchromatographischen Trennung isoliert werden. 3-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α) kann nur mit ersterem und dem Desilylierungsprodukt

verunreinigt erhalten werden. Des weiteren werden ca. 100 mg Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol isoliert, so daß von 60 % Desilylierung auf der Säule ausgegangen werden muß.

Versuch 112: **Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten**

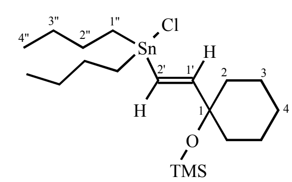
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Trimethylsilyloxy-3-butin (0,36 g, 0,44 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,04 g graues Öl.
70 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 70 %)
23 % 3-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 23 %)
7 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 92 ppm.

Versuch 113: **E-1-(2’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxycyclohexan**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5 mmol 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (0,98 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,3 ml)



$C_{19}H_{39}OSnSiCl$
MW: 465,77

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 2,30 g farbloses Öl.
42 % E-1-(2’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 42 %)
5 % Z-1-(2’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}, 5 %)
6 % 1-(1’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α, 6 %)
47 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid.

Versuch 114: **E-1-(2’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxycyclohexan**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (0,49 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 1,15 g farbloses Öl.
45 % E-1-(2’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 45 %)
5 % Z-1-(2’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}, 5 %)
5 % 1-(1’-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α, 5 %)
45 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid.

Versuch 115: **E-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxycyclohexan**

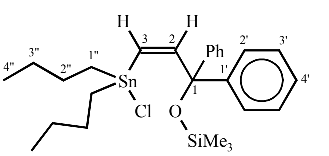
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (0,49 g)

Durchführung: AAV 3, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 9:1 und 4:1) läßt sich E-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}) rein erhalten; Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}) und 1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α) lassen sich als Gemisch isolieren.

Umsatz (Ausbeute): 1,16 g farbloses Öl.
57 % E-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 57 %)
8 % Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}, 8 %)
6 % 1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α, 6 %)
29 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
500 mg E-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 43 %) können nach der Säule rein erhalten werden, weitere 160 mg durch die beiden anderen Isomere (β_{anti} und α) verunreinigt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß keine Zersetzung auf der Säule erfolgt. Die beiden anderen Isomere (β_{anti} und α) werden als Gemisch isoliert.

Versuch 116: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin (1,40 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)



$C_{26}H_{39}OSnSiCl$
MW: 549,84

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=6:1) läßt sich Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}) in etwa 80 %iger Reinheit erhalten.

Umsatz (Ausbeute): 2,7 g graues Öl.
32 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 32 %)
15 % Dibutylzinndichlorid
45 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{119}Sn NMR sind weitere 2 Signale zu sehen, deren Integration jeweils 6 % Anteil an der Mischung entspricht, die aber nicht zugeordnet werden können.

Versuch 117: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin (0,70 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 1,3 g graues Öl.
16 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 16 %)
8 % Dibutylzinndichlorid
72 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{119}Sn NMR sind weitere 2 Signale zu sehen, deren Integration 1 % bzw. 3 % Anteil an der Mischung entspricht, die aber nicht zugeordnet werden können.

Versuch 118: **Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

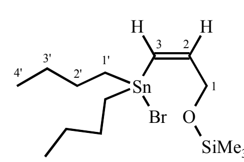
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin (0,70 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,3 g graues Öl.
28 % Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 28 %)
5 % Dibutylzinndichlorid
56 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
Im ^{119}Sn NMR sind weitere 2 Signale, deren Integration 8 % bzw. 3 % Anteil an der Mischung entspricht, zu sehen, die aber nicht zugeordnet werden können.

10.6.3.3 Umsetzungen von TMS-Propargylethern mit Bu_2SnHBr

Versuch 119: **Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**



$C_{14}H_{31}OSnSiBr$
MW: 442,10

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol Trimethylsilylpropargylether (0,64 g, 0,76 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1

Umsatz (Ausbeute): 2,30 g graues Öl.
75 % Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 75 %)
15 % 2-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 15 %)
6 % Dibutylzinndibromid
4 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid.

Versuch 120: **Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,50 mmol Trimethylsilylpropargylether (0,32 g, 0,38 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 19:1) läßt sich Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}) in mehr als 90 %iger Reinheit gewinnen, 2-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α) kann nur mit ersterem verunreinigt gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 1,1 g weißes Öl.
77 % Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 77 %)
16 % 2-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 16 %)
5 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
750 mg Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 68 %) können nach der Säule isoliert werden, außerdem werden 220 mg einer Mischung aus β_{anti} und 2-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-1-propen(α) isoliert. Es tritt keine Desilylierung auf der Säule auf.

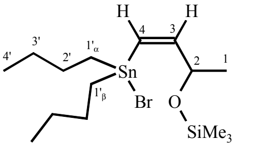
Versuch 121: **Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol Trimethylsilylpropargylether (0,32 g, 0,38 ml)

Durchführung: AAV 3

Umsatz (Ausbeute): 1,1 g weißes Öl.
72 % Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 72 %)
17 % 2-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (α, 17 %)
11 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = -7,6 ppm.

Versuch 122: **Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten**



$C_{15}H_{33}OSnSiBr$
MW: 456,13

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Trimethylsilyloxy-3-butin (0,36 g, 0,44 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,15 g graues Öl.
53 % Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 53 %)
27 % 3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 27 %)
16 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
4 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 74 ppm.

Versuch 123: **Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,50 mmol 2-Trimethylsilyloxy-3-butin (0,36 g, 0,44 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 4:1) lassen sich Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}) in mehr als 95 % Reinheit und 3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α) rein gewinnen.

Umsatz (Ausbeute): 1,17 g graues Öl.

67 % Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 67 %)
23 % 3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 23 %)
10 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ=74 ppm.

350 mg Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 31 %) und 140 mg 3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 10 %) können rein isoliert werden, weitere 450 mg sind ein Gemisch beider Isomere. Es wird keine Desilylierung auf der Säule festgestellt.

Versuch 124: **Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten**

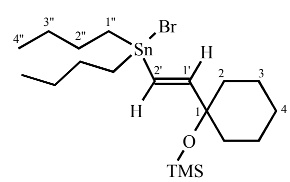
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Trimethylsilyloxy-3-butin (0,36 g, 0,44 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,12 g graues Öl.
56 % Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti}, 55 %)
20 % 3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α, 20 %)
10 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
6 % Dibutylzinndichlorid
6 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 74 ppm.

Versuch 125: **E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxycyclohexan**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (0,98 g)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,3 ml)



$C_{19}H_{39}OSnSiBr$
MW: 510,22

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 2,55 g farbloses Öl.
74 % E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 74 %)
7 % Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}, 7 %)
4 % 1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α, 4 %)
14 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid.

Versuch 126: **E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxycyclohexan**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (0,49 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O = 9:1) läßt sich E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}) rein erhalten; Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}) und 1-(1'-

Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α) lassen sich als Gemisch isolieren.

Umsatz (Ausbeute): 1,25 g farbloses Öl.
66 % E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 65 %)
7 % Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}, 7 %)
7 % 1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α, 7 %)
20 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
270 mg E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, 21 %) können nach säulenchromatographischer Trennung rein erhalten werden, weitere 420 mg sind durch Dibutylmaleinat verunreinigt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß geringfügige Zersetzung auf der Säule erfolgt. Die beiden anderen Isomere (β_{anti} und α) werden als Gemisch isoliert.

Versuch 127: **E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxycyclohexan**

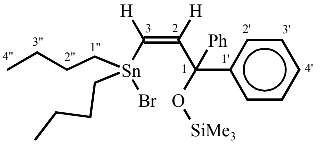
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1-Ethinyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (0,49 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,28 g farbloses Öl.
> 90 % E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{syn}, > 90 %)
< 5 % Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}, < 5 %)
< 5 % 1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α, < 5 %).

Versuch 128: **Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin (0,70 g)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)



$C_{26}H_{39}OSnSiBr$
MW: 594,29

Durchführung: AAV 1, durch flash column Chromatographie bei -78 °C (nHex:Et_2O=9:1) läßt sich Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}) in etwa 90 %iger Reinheit erhalten.

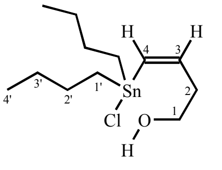
Umsatz (Ausbeute): 1,5 g weißes Öl.
18 % Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 18 %)
18 % Dibutylzinndibromid
32 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Im ^{119}Sn NMR sind weitere 6 Signale zu erkennen, die aber nicht zugeordnet werden können.

Versuch 129:	**Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**
Ansatz:	1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g) 1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml) 2,5 mmol 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin (0,70 g) 1 Spatelspitze AIBN
Durchführung:	AAV 2.
Umsatz (Ausbeute):	1,5 g weißes Öl. 10 % Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 10 %) 20 % Dibutylzinndibromid 59 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid Im ^{119}Sn NMR sind weitere 4 Signale zu erkennen, die aber nicht zugeordnet werden können.

Versuch 130:	**Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen**
Ansatz:	1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g) 1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml) 2,5 mmol 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin (0,70 g)
Durchführung:	AAV 3.
Umsatz (Ausbeute):	1,5 g weißes Öl. 14 % Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti}, 14 %) 28 % Dibutylzinndibromid 49 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid Im ^{119}Sn NMR sind weitere 2 Signale zu erkennen, die aber nicht zugeordnet werden können.

10.6.4 Hydrostannierung anderer Substrate

10.6.4.1 Umsetzung von Homopropargylalkoholen mit Bu_2SnHCl



$C_{12}H_{25}OSnCl$
MW: 339,49

Versuch 131: **E- und Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol 3-Butin-1-ol (0,35 g, 0,38 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,72 g hellgraue fest-flüssig Mischung
8 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 8 %)
6 % E-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}, 6 %)
4 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
82 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von $\delta = 65$ ppm.

Sowohl im ^{1}H als auch im ^{13}C NMR-Spektrum finden sich für die unbekannte Verbindung nur Signale für Butylgruppen, so daß es sich um eine Verbindung der Typen $(Bu_{3-n}Cl_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Cl_nSn)_x$ handeln muß.

Versuch 132: **E- und Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,51 ml)
2,5 mmol 3-Butin-1-ol (0,17 g, 0,19 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 0,90 g graues Öl (mit Resten Toluol)
36 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 36 %)
22 % E-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}, 22 %)
42 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ=56 ppm.

Sowohl im ^{1}H als auch im ^{13}C NMR-Spektrum finden sich für die unbekannte Verbindung nur Signale für Butylgruppen, so daß es sich um eine Verbindung der Typen $(Bu_{3-n}Cl_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Cl_nSn)_x$ handeln muß.

Versuch 133: **E- und Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol**

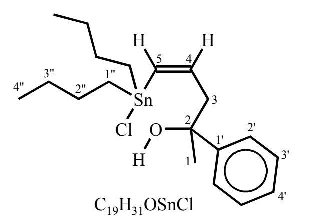
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 3-Butin-1-ol (0,17 g, 0,19 ml)

Durchführung: AAV 3, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=1:1 und 0:1) läßt sich Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}) rein gewinnen; E-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}) kann nur mit einer unidentifizierten Butylzinnverbindung verunreinigt gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 0,84 g graue fest-flüssig Mischung
41 % Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 41 %)
22 % E-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}, 22 %)
7 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
30 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = ca. 56 ppm.
330 mg Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 38 %) können rein gewonnen werden.
Sowohl im ^{1}H als auch im ^{13}C NMR-Spektrum finden sich für die unbekannte Verbindung nur Signale für Butylgruppen, so daß es sich um eine Verbindung der Typen $(Bu_{3-n}Cl_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Cl_nSn)_x$ handeln muß.

Versuch 134: **E- und Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-4-pentin-2-ol (0,40 g)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,14 ml)



$C_{19}H_{31}OSnCl$
MW: 429,62

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,07 g farbloses Öl.
40 % Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 40 %)
28 % E-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 28 %)
5 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
14 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 87 ppm
14 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 80 ppm.
Im ^{1}H NMR-Spektrum sind Spuren des β-Additionsproduktes zu erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich bei einer der unbekannten Verbindungen (δ = 87 ppm) um 4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (β) handelt.

Versuch 135: **E- und Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-4-pentin-2-ol (0,40 g)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=3:1 und 0:1) läßt sich Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}) rein gewinnen; E-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}) kann in ca. 80 prozentiger Reinheit gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 1,08 g farbloses Öl.

38 % Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 38 %)
46 % E-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 46 %)
10 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
6 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 78 ppm.

Im ^{1}H und ^{13}C NMR ist kein *β*-Additionsprodukt zu beobachten.

Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 38 %) kann quantitativ rein gewonnen werden; von E-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}) können nur 200 mg (19 %) mit geringen Mengen an Bis(dibutylchlorostannyl)oxid verunreinigt gewonnen werden.

Versuch 136: **E- und Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-4-pentin-2-ol (0,40 g)

Durchführung: AAV 3.

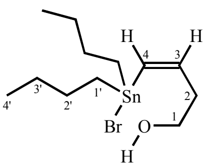
Umsatz (Ausbeute): 1,08 g farbloses Öl.

29 % Z-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 29 %)
30 % E-5-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 30 %)
18 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
12 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 84 ppm
10 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 78 ppm.

Im ^{1}H NMR-Spektrum sind Spuren des *β*-Additionsproduktes zu erkennen, sodaß davon ausgegangen werden kann, daß es sich bei einer der unbekannten Verbindungen (δ = 84 ppm) um 4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (*β*) handelt.

10.6.4.2 Umsetzung von Homopropargylalkoholen mit Bu_2SnHBr

Versuch 137: **E- und Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol**



$C_{12}H_{25}OSnBr$
MW: 383,94

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol 3-Butin-1-ol (0,35 g, 0,38 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,14 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,92 g weißes Öl.

9 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 9 %)
11 % E-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}, 11 %)
80 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ=78 ppm.

Sowohl im ^{1}H als auch im ^{13}C NMR-Spektrum finden sich für die unbekannte Verbindung nur Signale für Butylgruppen, so daß es sich um eine Verbindung der Typen $(Bu_{3-n}Br_nSn)_2$ oder $(Bu_{2-n}Br_nSn)_x$ handeln muß.

Versuch 138: **E- und Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 3-Butin-1-ol (0,17 g, 0,19 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=2:1 und 0:1) läßt sich Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}) als farbloses Öl rein gewinnen. Dieses verfärbt sich beim Stehen an der Luft gräulich. E-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}) kann nur mit ersterem verunreinigt gewonnen werden.

Umsatz (Ausbeute): 0,96 g gelbes Öl
42 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 42 %)
58 % E-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}, 58 %)
220 mg Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 23 %) können rein gewonnen werden.

Versuch 139: **E- und Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol**

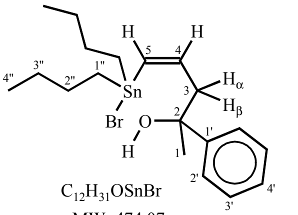
Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 3-Butin-1-ol (0,17 g, 0,19 ml)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 0,95 g farbloses Öl.
40 % Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{anti}, 40 %)
56 % E-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-1-ol (γ_{syn}, 56 %)
Im ^{119}Sn Spektrum sind 3 weitere nicht zugeordnete Signale zu sehen, die insgesamt 4 % der Mischung ausmachen.

Versuch 140: **E- und Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 2-Phenyl-4-pentin-2-ol (0,40 g)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)



$C_{12}H_{31}OSnBr$
MW: 474,07

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 1,17 g farbloses Öl.

33 % Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 33 %)

33 % E-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 33 %)

13 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

10 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 107 ppm

10 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 99 ppm.

Versuch 141: **E- und Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol**

Ansatz:

1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)

1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)

2,5 mmol 2-Phenyl-4-pentin-2-ol (0,40 g)

1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=2:1 und 0:1) lassen sich Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}) und E-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}) rein gewinnen.

Umsatz (Ausbeute): 1,20 g farbloses Öl.

40 % Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 40 %)

49 % E-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 49 %)

4 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind noch zwei weitere Signale (jeweils 3 %) zu sehen (δ = 103 und 96 ppm), die nicht zugeordnet werden können.

Die Isomere Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 420 mg, 36 %) und E-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 410 mg, 35 %) können fast vollständig getrennt werden.

Versuch 142: **E- und Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol**

Ansatz:

1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)

1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)

2,5 mmol 2-Phenyl-4-pentin-2-ol (0,40 g)

Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,18 g farbloses Öl.

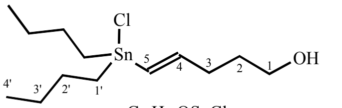
40 % Z-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{anti}, 40 %)

55 % E-5-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-4-penten-2-ol (γ_{syn}, 55 %)

1 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid

4 % einer unbekannten Verbindung mit einer ^{119}Sn chemischen Verschiebung von δ = 99 ppm.

10.6.4.3 Umsetzungen von 4-Pentin-1-ol mit Zinnhalogenidhydriden



$C_{13}H_{27}OSnCl$
MW: 353,52

Versuch 143: **E- und Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-1-ol (0,21 g, 0,23 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute): 0,92 g weißes Öl (mit geringen Mengen Toluol).
20 % E-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 20 %)
5 % Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 5 %)
2 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
72 % Tetrabutyldichlorodistannan.

Versuch 144: **E- und Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-1-ol (0,21 g, 0,23 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2.

Umsatz (Ausbeute): 0,90 g weißes Öl.
18 % Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 18 %)
61 % E-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 61 %)
7 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
12 % Tetrabutyldichlorodistannan

Versuch 145: **E- und Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-1-ol (0,21 g, 0,23 ml)

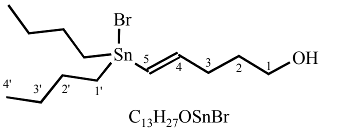
Durchführung: AAV 3, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=2:1, 1:1 und 0:1) lassen sich Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}) und E-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}) vollständig rein gewinnen.

Umsatz (Ausbeute): 0,90 g weißes Öl.
19 % Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 19 %)
61 % E-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 61 %)
12 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
7 % Tetrabutyldichlorodistannan

Es können sowohl Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 170 mg, 19 %) als auch E-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 520 mg, 61 %) quantitativ rein gewonnen werden. Es tritt jedoch relativ schnelle (innerhalb einer Woche ca. 5 (δ_{anti}) bzw. 30 Prozent (δ_{syn})) Destannylierung ein, was sich durch das Auftreten der Signale des Bis(dibutylchlorostannyl)oxids im ^{119}Sn NMR-Spektrum bemerkbar macht.

Versuch 146: **E- und Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-1-ol (0,21 g, 0,23 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,25 ml)



$C_{13}H_{27}OSnBr$
MW: 397,97

Durchführung: AAV 1.

Umsatz (Ausbeute):
1,10 g weißes Öl (mit Resten Toluol).
15 % Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 15 %)
64 % E-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 64 %)
2 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
18 % Tetrabutyldibromodistannan

Versuch 147: **E- und Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-1-ol (0,21 g, 0,23 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, durch flash column Chromatographie (nHex:Et_2O=2:1, 1:1 und 0:1) lassen sich Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}) und E-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}) rein gewinnen.

Umsatz (Ausbeute):
1,07 g weißes Öl (mit Resten Toluol).
17 % Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 17 %)
68 % E-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 68 %)
10 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
5 % Tetrabutyldibromodistannan
E-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 670 mg, 68 %) kann quantitativ rein gewonnen werden. Von Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}) können 110 mg (11 %) rein gewonnen werden. Es tritt keine Destannylierung auf.

Versuch 148: **E- und Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol 4-Pentin-1-ol (0,21 g, 0,23 ml)

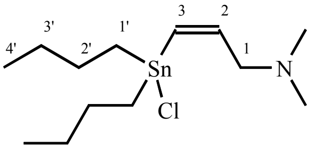
Durchführung: AAV 3.

Umsatz (Ausbeute): 1,0 g weißes Öl.
20 % Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{anti}, 20 %)
63 % E-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol (δ_{syn}, 63 %)
15 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
2 % Tetrabutyldibromodistannan

10.6.4.4 Umsetzungen von N,N-Dimethylpropargylamin mit Zinnhalogenidhydriden

Versuch 149: **N,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin**

Ansatz:
2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76g)
2,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,60 g, 0,51 ml)
5,0 mmol N,N-Dimethylpropargylamin (0,42 g, 0,53 ml)
0,2 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,29 ml)



Durchführung: AAV 1, bei der Zugabe des Amins kommt es zu starker Schaumbildung.

Umsatz (Ausbeute): 1,48 g gelbes Öl.
27 % N-,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin (β_{anti}, 22 %)
57 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
9 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = - 102 ppm.
6 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 42 ppm.
Aufgrund der geringen Menge an N,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin im Gemisch wird auf eine Isolierung verzichtet.

Versuch 150: **N,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol N,N-Dimethylpropargylamin (0,21 g, 0,27 ml)
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 2, bei der Zugabe des Amins kommt es zu starker Schaumbildung.

Umsatz (Ausbeute): 0,83 g gelber Feststoff.
2 % N,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin (β_{anti}, 2 %)
93 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
5 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 42 ppm.

Versuch 151: **N,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol N,N-Dimethylpropargylamin (0,21 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3, bei der Zugabe des Amins kommt es zu starker Schaumbildung.

Umsatz (Ausbeute): 0,77 g gelber Feststoff.
70 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
10 % Dibutylzinndichlorid
2 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 44 ppm.
Im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind noch 3 weitere Signale unbekannter Verbindungen zu sehen, deren Integration insgesamt 13 Prozent Anteil an der Mischung entspricht.

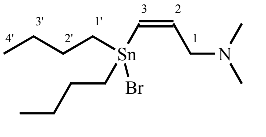
Versuch 152: **N,N-Dimethyl-Z-3-dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnCl_2 (0,38g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol N,N-Dimethylpropargylamin (0,21 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3, Reaktion wird bei -78 °C durchgeführt.

Umsatz (Ausbeute): 0,55 g gelbes Öl.
80 % Bis(dibutylchlorostannyl)oxid
10 % Dibutylzinndichlorid
2 % einer unbekannten Verbindung mit der ^{119}Sn NMR chemischen Verschiebung von δ = 42 ppm.
Im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind noch 3 weitere Signale unbekannter Verbindungen zu sehen, deren Integration insgesamt 13 Prozent Anteil an der Mischung entspricht.

Versuch 153: **N,N-Dimethyl-Z-3-bromodibutylstannyl-2-propenyl-1-amin**



Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol N,N-Dimethylpropargylamin (0,21 g, 0,27 ml)
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 1, bei der Zugabe des Amins kommt es zu starker Schaumbildung.

Umsatz (Ausbeute): 0,90 g gelbes Öl.
27 % N,N-Dimethyl-Z-3-bromodibutylstannyl-2-propenyl-1-amin (β_{anti}, 24 %)
32 % Bis(bromodibutylstannyl)oxid
Im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind weitere zehn Signale zu sehen, deren Anteil sich auf insgesamt 23 Prozent an der Mischung beläuft.

Aufgrund der geringen Menge an N,N-Dimethyl-Z-3-bromodibutylstannyl-2-propenyl-1-amin im Gemisch wird auf eine Isolierung verzichtet. Die Z-Konfiguration des Produktes kann nur durch die Analogie mit der entsprechenden Chloro-Verbindung angenommen werden (aufgrund der Signallagen, der Größe der Kopplungskonstanten und der Multiplizitäten der ^{13}C NMR Signale, eine Auswertung der ^{1}H NMR Signale im vinylischen Bereich war nicht möglich).

Versuch 154: **N,N-Dimethyl-Z-3-bromodibutylstannyl-2-propenyl-1-amin**

Ansatz:
1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g, 0,26 ml)
2,5 mmol N,N-Dimethylpropargylamin (0,21 g, 0,27 ml)

Durchführung: AAV 3, Reaktion wird bei -78 °C durchgeführt.

Umsatz (Ausbeute): 0,89 g gelbes Öl.
Im ^{119}Sn NMR-Spektrum sind 14 Signale zu sehen, die alle ungefähr gleich intensiv sind, ein Hydrostannierungsprodukt wird nicht beobachtet.

10.6.5 Verwendung der Hydrostannierungsprodukte

10.6.5.1 Stille-Kupplung der Propenole unter Standard-Bedingungen

Versuch 155: **Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)

Durchführung: AAV 8, 8 h bei RT, 36 h bei 50 °C, 24 h bei 80 °C.

Umsatz: In den nach 8 h und nach 18 h durchgeführten Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) ist kein Umsatz zu erkennen, nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 156: **Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(dba)_2$ (23 mg)

Durchführung: AAV 8, 8 h bei RT, 36 h bei 50 °C, 24 h bei 80 °C.

Umsatz: In den nach 8 h und nach 18 h durchgeführten Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) ist kein Umsatz zu erkennen, nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 157: **Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)
20 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 24 h bei RT, 48 h bei 40 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 158: **Umsetzung von *Z*-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(dba)_2$ (23 mg)
20	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 24 h bei RT, 48 h bei 40 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 159: **Umsetzung von *Z*-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)
30	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 24 h bei RT, 48 h bei 40 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 160: **Umsetzung von *Z*-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(dba)_2$ (23 mg)
30	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 24 h bei RT, 48 h bei 40 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

10.6.5.2 Fluorid unterstützte Stille Kupplungen der Dibutylhalogenostannyl-substituierten Propenole

Versuch 161: **Umsetzung von *Z*-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)
$12{,}5\cdot10^{-2}$	mmol TBAF (39 mg)

Durchführung: AAV 8, 20 h bei RT, 24 h bei 40 °C, 72 h bei 80 °C.

Umsatz: Bei den Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) nach 20 h und nach 44 h ist kein Umsatz zu erkennen und nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 162: **Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)
$12{,}5 \cdot 10^{-2}$ mmol TBAF (39 mg)
5 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 20 h bei RT, 24 h bei 40 °C, 72 h bei 80 °C.

Umsatz: Bei den Reaktionskontrollen (^{119}Sn NMR-Spektren) nach 20 h und nach 44 h ist kein Umsatz zu erkennen und nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 163: **Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)
7,5 mmol TBAF (2,36 g)

Durchführung: AAV 8, 120 h bei 50 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung sind im ^{1}H Spektrum im Bereich der vinylischen Protonen Signale zu erkennen, die dem Kupplungsprodukt zugeordnet werden können, jedoch wird auf die Reinigung verzichtet, da der Umsatzgrad auf weniger als 10 % geschätzt wird.

Versuch 164: **Umsetzung von Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (0,81 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (6 mg)
7,5 mmol TBAF (2,36 g)
10 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 120 h bei 50 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung sind im ^{1}H Spektrum im Bereich der vinylischen Protonen Signale zu erkennen, die dem Kupplungsprodukt zugeordnet werden können, jedoch wird eine Reinigung unterlassen, da der Umsatzgrad auf weniger als 10 % geschätzt wird.

Versuch 165: **Umsetzung von Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (0,74 g)
2 mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
$6 \cdot 10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (14 mg)
6 mmol TBAF (1,89 g)
10 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, dann 72 h bei 50 °C.

Umsatz: 360 mg gräuliches Öl, das zu ca. 70 % aus 2,5-Hexadien-1-ol, aber auch zu ca. 30 % aus nicht umgesetztem Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol besteht (aus der Integration der entsprechenden Signale im ^{1}H NMR-Spektrum). Es ist also von einem Umsatzgrad von ca. 70 % auszugehen.

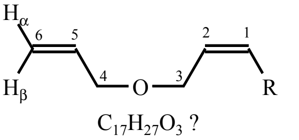
Versuch 166: **Umsetzung von Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:

2	mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (0,74 g)
2	mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
0,1	mmol $Pd(OAc)_2$ (22 mg)
6	mmol TBAF (1,89 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, dann 72 h bei 50 °C.

Umsatz: 390 mg graues Öl, es kann von vollständigem Umsatz ausgegangen werden (^{1}H NMR-Spektrum zeigt zum größten Teil die Signale von 2,5-Hexadien-1-ol, Reste von Butyl-Verbindungen (z.B. TBAF)). Für eine Isolierung mittels Destillation ist die Menge zu gering, eine säulenchromatographische Aufreinigung (nHex:Et_2O=9:1) scheitert. Es werden 70 mg eines Umlagerungs- und/oder Polymerisationsproduktes isoliert, das jedoch nicht genau identifiziert werden kann. Es handelt sich um eine Verbindung der Masse 279 (möglicherweise: $C_{17}H_{27}O_3$), jedoch können die spektroskopischen Befunde (substituierter Diallylether, insgesamt: 6 nicht äquivalente vinylische C-Atome, 4 verschiedene CH_2O-Gruppen, kein Signal im Bereich für CH_2 zwischen 2 Doppelbindungen) nicht mit möglichen Verbindungen dieser Zusammensetzung in Einklang gebracht werden.



$C_{17}H_{27}O_3$?
MW: 279

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,93 (1H, ddt, 17,1 Hz, 10,5 Hz, 5,6 Hz, H5), 5,64 (1H, dtd, 10,6 Hz, 6,6 Hz, 1,0 Hz, H2), 5,50 (1H, dt, 10,6 Hz, 1, 5 Hz, H1), 5,29 (1H, dq, 17,1 Hz, 1,5 Hz, H6$_\beta$), 5,20 (1H, dq, 10,5 Hz, 1,5 Hz, H6$_\alpha$), 4,07 (2H, dt, 6,5 Hz, 1,5 Hz, H4) und 3,99 (1H, dt, 5,5 Hz, 1,5 Hz, H3).

Nicht zugeordnete Signale: 5,34 (1H, m), 3,97 (2H, m), 3,79 (1H, dd, 11,0 Hz, 5,0 Hz), 3,35 (1H, dd, 18,1 Hz, 7,0 Hz) und 3,21 (1H, s, br, OH);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 134,7 (d), 133,4 (d), 133,0 (d), 127, 3 (d), 121,8 (d), 117,2 (t), 71,2 (t), 68,5 (t), 68,3 (t), 65,6 (t) und 34,2 (t);

GC-MS: m/z 279 (20 %), 223 (15 %), 207 (25 %) und 149 (100 %).

Versuch 167: **Umsetzung von Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:

2	mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (0,74 g)
2	mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
$6\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(dba)_2$ (56 mg)
6	mmol TBAF (1,89 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, dann 72 h bei 50 °C.

Umsatz: 200 mg gelbes Öl, es kann von vollständigem Umsatz ausgegangen werden (^{1}H NMR-Spektrum zeigt zum größten Teil die Signale von 2,5-Hexadien-1-ol, geringe Reste von Butyl-Verbindungen (z.B. TBAF), einige Signale im aromatischen Bereich). Für eine Isolierung mittels Destillation ist die Menge zu gering, eine säulenchromatographische Aufreinigung (nHex:Et_2O=9:1) scheitert. Es werden 120 mg einer Mischung erhalten, die größtenteils das selbe Umlagerungs- und/oder Polymerisationsprodukt wie in Versuch 166 enthalten.

Versuch 168: **Umsetzung von Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol mit Allylbromid**

Ansatz:
2 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (0,74 g)
2 mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
0,1 mmol $Pd(dba)_2$ (94 mg)
6 mmol TBAF (1,89 g)
10 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, dann 72 h bei 50 °C.

Umsatz: 220 mg gelbes Öl, es kann von vollständigem Umsatz ausgegangen werden (^{1}H NMR-Spektrum zeigt zum größten Teil die Signale von 2,5-Hexadien-1-ol, Reste von Butyl-Verbindungen (z.B. TBAF), einige Signale im aromatischen Bereich). Da der Anteil an Verunreinigungen größer ist als in Versuch 167 wird auf eine Isolierung verzichtet.

Versuch 169: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$12,5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (28 mg)
2,5 mmol TBAF (0,77 g)

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, 72 h bei 40 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 170: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

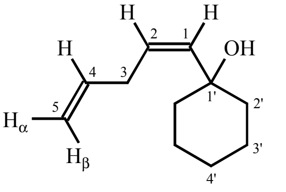
Ansatz:
2,5 mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$12,5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (28 mg)
2,5 mmol TBAF (0,77 g)
5 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, 72 h bei 40 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung werden im ^{1}H NMR-Spektrum im Bereich der vinylischen Protonen Signale aufgefunden, die eindeutig dem Produkt Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien zugeordnet werden können. Ein Umsatz von ca. 5 % kann geschätzt werden.

Versuch 171: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$12{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (28 mg)
7,5 mmol TBAF (2,36 g)



$C_{11}H_{18}O$
MW: 166,26

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, 72 h bei 40 °C, durch säulenchromatographische Reinigung (nHex:Et_2O=9:1) ist reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien gewinnbar.

Ausbeute: 130 mg (31 %) reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als gelbliches Öl.

Versuch 172: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$12{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(OAc)_2$ (28 mg)
7,5 mmol TBAF (2,36 g)
5 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 12 h bei RT, 72 h bei 40 °C, durch säulenchromatographische Reinigung (nHex:Et_2O=9:1) ist reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien gewinnbar.

Ausbeute: 220 mg (54 %) reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als gelbliches Öl.

Versuch 173: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$7{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(dba)_2$ (70 mg)
2,5 mmol TBAF (0,77 g)
10 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 80 h bei 50 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung kann der Umsatz zu Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien aus dem ^1H NMR-Spektrum auf ca. 5 Prozent geschätzt werden.

Versuch 174: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:
2,5 mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5 mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$7{,}5\cdot10^{-2}$ mmol $Pd(dba)_2$ (70 mg)
7,5 mmol TBAF (2,36 g)
10 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 80 h bei 50 °C, durch säulenchromatographische Reinigung (nHex:Et_2O=9:1) ist reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien gewinnbar.

Ausbeute: 110 mg (26 %) reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als gelbliches Öl.

Versuch 175: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	mmol $BzPd(PPh_3)_2Cl$ (57 mg)
2,5	mmol TBAF (0,77 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 80 h bei 50 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 176: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	mmol $BzPd(PPh_3)_2Cl$ (57 mg)
7,5	mmol TBAF (2,36 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 80 h bei 50 °C.
Umsatz: Nach der Aufarbeitung kann der Umsatz zu Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien aus dem ^1H NMR-Spektrum auf ca. 5 % geschätzt werden.

Versuch 177: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	mmol $Pd(PPh_3)_4$ (87 mg)
2,5	mmol TBAF (0,77 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 80 h bei 50 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 178: **Umsetzung von Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2,5	mmol Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,98 g)
2,5	mmol Allylbromid (0,30 g, 0,22 ml)
$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	mmol $Pd(PPh_3)_4$ (87 mg)
7,5	mmol TBAF (2,36 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 80 h bei 50 °C.

Umsatz: Nach der Aufarbeitung wird kein Produkt isoliert.

Versuch 179: **Umsetzung von Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2	mmol Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,88 g)
2	mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
$6\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(OAc)_2$ (13 mg)
6	mmol TBAF (1,89 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 36 h bei RT, 72 h bei 50 °C, durch Kugelrohrdestillation ($5\cdot10^{-2}$ mbar, 80 °C) erhält man reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als farbloses Öl.

Ausbeute: 80 mg reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien (24 %).

Versuch 180: **Umsetzung von Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2	mmol Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,88 g)
2	mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
0,1	mmol $Pd(OAc)_2$ (22 mg)
6	mmol TBAF (1,89 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 36 h bei RT, 72 h bei 50 °C, durch Kugelrohrdestillation ($5\cdot10^{-2}$ mbar, 80 °C) erhält man reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als farbloses Öl.

Ausbeute: 80 mg reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien (24 %).

Versuch 181: **Umsetzung von Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:

2	mmol Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,88 g)
2	mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
$6\cdot10^{-2}$	mmol $Pd(dba)_2$ (56 mg)
6	mmol TBAF (1,89 g)
10	ml NMP

Durchführung: AAV 8, 36 h bei RT, 72 h bei 50 °C, durch Kugelrohrdestillation ($4{,}7\cdot10^{-2}$ mbar, 100 °C) erhält man Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als farbloses Öl mit ca. 90 %iger Reinheit.

Ausbeute: 340 mg gelbes Öl, das laut ^{1}H NMR-Spektrum zu 30-40 % aus Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien besteht, durch Kugelrohrdestillation ($4{,}7\cdot10^{-2}$ mbar, 100 °C) erhält man Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als farbloses Öl mit ca. 90 %iger Reinheit (27 %).

Versuch 182: **Umsetzung von Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol mit Allylbromid**

Ansatz:
2 mmol Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (0,88 g)
2 mmol Allylbromid (0,24 g, 0,17 ml)
0,1 mmol $Pd(dba)_2$ (94 mg)
6 mmol TBAF (1,89 g)
10 ml NMP

Durchführung: AAV 8, 36 h bei RT, 72 h bei 50 °C, durch Kugelrohrdestillation ($4{,}7 \cdot 10^{-2}$ mbar, 80 °C) erhält man reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien als farbloses Öl.

Ausbeute: 90 mg reines Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien (27 %).

Versuch 183: **Komplexierung von Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol mit TBAF**

Ansatz:
0,7 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (0,25 g)
0,7 mmol TBAF (0,21 g) bzw.
1,4 mmol TBAF (0,42 g) bzw.
2,1 mmol TBAF (0,64 g)

Durchführung: 0,7 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol werden in jeweils 1 ml $CDCl_3$ gelöst und mit der entsprechenden Menge TBAF (1, 2 bzw. 3 Äquivalente) unter Argonatmosphäre über Nacht rühren gelassen. Danach wird die Lösung in NMR Röhrchen mit Me_4Sn-Kapillare gefüllt und die ^{119}Sn NMR chemische Verschiebung bestimmt. Da keine Sn-F Kopplungen zu erkennen sind, werden die Lösungen wieder in die Kolben zurück überführt und 3 Tage bei 50 °C (unter Argonatmosphäre) erhitzt, was zu wesentlich breiteren Signalen führt (wieder keine Sn-F Kopplungen).

Umsatz:

Äquiv. TBAF	δ / ppm	δ / ppm nach Erhitzen
0	-1,4	-
1	-26,5	-23,6
2	-61,5	-28,3
3	-71,0	-38,4

Versuch 184: **Komplexierung von Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol mit TBAF und NMP**

Ansatz:
0,7 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (0,25 g)
0,7 mmol TBAF (0,21 g) bzw.
1,4 mmol TBAF (0,42 g) bzw.
2,1 mmol TBAF (0,64 g)

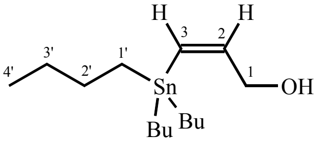
Durchführung: Die entsprechende Menge TBAF (1,2 bzw. 3 Äquivalente) wird in jeweils 1 ml NMP gelöst, wobei sich Färbungen von grün, braun und rosa ergeben, und mit 0,7 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol unter Argonatmosphäre über Nacht rühren gelassen. Danach wird die Lösung in NMR Röhrchen mit Me_4Sn / C_6D_6 -Kapillare gefüllt und die ^{119}Sn NMR chemische Verschiebung bestimmt.

Umsatz:

Äquiv. TBAF	δ / ppm
0 in $CDCl_3$	-1,4 (scharf)
0 in NMP	-35,9 (scharf)
1 in NMP	-47,5 (sehr breit)
2 in NMP	-96,2 (breit)
3 in NMP	-102,8 (breit)

10.6.5.3 Grignard-Reaktionen mit Z-3-Dibutylhalogenostannyl-2- propen-1-ol

Versuch 185: **Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ol**



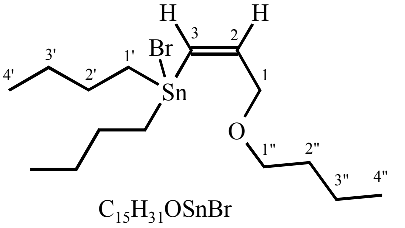
$C_{15}H_{32}OSn$
MW: 374,13

Ansatz:
5 mmol Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (1,63 g)
6 mmol Magnesium-Späne (0,15 g)
9 mmol Butylbromid (1,2 g, 1,0 ml)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: Die mit Magnesiumspänen gefüllte Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon befüllt. Nach dem Erkalten überschichtet man die Magnesiumspäne mit wenig THF (2 ml) und gibt eine geringe Menge (0,3 ml) Butylbromid pur zu. Nach dem Anspringen tropft man das restliche Butylbromid gelöst in 5 ml THF so zu, daß die Lösung gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch ca. 30 Minuten zum Rückfluß und läßt erkalten. Man tropft unter Eiskühlung das in 5 ml THF gelöste Dibutylchlorostannylpropenol zu und läßt über Nacht nachrühren. Man hydrolysiert mit 30 ml Wasser, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht den Feststoff mit viel Diethylether und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert und man wäscht die vereinigten organischen Phasen einmal mit wenig Wasser. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel wird über eine Luftbrücke abkondensiert. Man erhält 0,84 g eines farblosen Öls, das zu ca. 90 Prozent aus Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ol (44 % roh) besteht (Rest: Bu_4Sn). Ein Versuch der Reinigung über eine Säule (nHex:Et_2O = 4:1) scheitert und führt zu Destannylierung.

Versuch 186: **Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen**



$C_{15}H_{31}OSnBr$
MW: 426,02

Ansatz:
5 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (1,86 g)
5 mmol Magnesium-Späne (0,12 g)
5 mmol Butylbromid (0,68 g, 0,55 ml)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer, 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: Die mit Magnesiumspänen gefüllte Apparatur (3HK) wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Nach dem Erkalten überschichtet man die Magnesiumspäne mit wenig THF (2 ml) und gibt eine geringe Menge (0,1 ml) Butylbromid pur zu. Nach dem Anspringen tropft man das restliche Butylbromid gelöst in 5 ml THF so zu, daß die Lösung gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch ca. 30 Minuten zum Rückfluß und läßt erkalten.
In einer weiteren ausgeheizten, evakuierten und mit Argon belüfteten Apparatur (2HK) legt man das Bromodibutylstannylpropenol in 5 ml THF gelöst vor und tropft unter Eiskühlung die Grignard-Lösung zu. Man läßt über Nacht nachrühren. Nach der Hydrolyse mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung trennt man die Phasen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, wobei sich der Ether leicht trübt. Die organische Phase wird getrocknet (Trübung verschwindet) und das Lösungsmittel wird über eine Luftbrücke abkondensiert. Man erhält 1,35 g einer klaren Flüssigkeit, die zu 95 Prozent aus Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen (60 % roh) besteht (Rest: Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen). Ein Versuch der Reinigung durch Kugelrohrdestillation scheitert.

Versuch 187: **Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen**

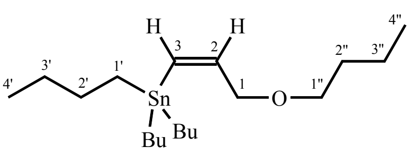
Ansatz:
5 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (1,86 g)
5 mmol Magnesium-Späne (0,12 g)
5 mmol Butylbromid (0,68 g, 0,55 ml)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer, 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei Versuch 186, nur daß man nach beendeter Zugabe des Grignardreagenzes eine Stunde zum Rückfluß erhitzt und dann über Nacht nachrühren läßt. Bei der Aufarbeitung geht man vor wie bei Versuch 186. Man erhält 1,66 g einer gelblichen Flüssigkeit, die zu 75 Prozent aus Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen (58 % roh) und zu 25 % aus Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen (ca. 20 % roh) besteht.

Versuch 188: **Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen**

Ansatz:
5 mmol Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (1,86 g)
10 mmol Magnesium-Späne (0,24 g)
10 mmol Butylbromid (1,36 g, 1,1 ml)



$C_{19}H_{40}OSn$
MW: 403,24

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer, 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei Versuch 186, nur daß man nach beendeter Zugabe des Grignardreagenzes eine Stunde zum Rückfluß erhitzt, wobei starke Schaumbildung eintritt, und dann über Nacht nachrühren läßt. Bei der Aufarbeitung geht man vor wie bei Versuch 186. Man erhält 1,79 g eines gelben Öls, das zu 75 % aus Z-3-Tributylstannyl-1-

butyloxy-2-propen (67 % roh) und zu 25 % aus Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen (ca. 22 % roh) besteht.

10.6.6 Alternative Synthesemethoden

10.6.6.1 Darstellung von Zinnhalogenidhydriden mit Red-Sil und entsprechende Hydrostannierungen

Versuch 189: **Umsetzung von Bu_2SnCl_2 mit 1 Äquivalent Red-Sil**

Ansatz: 2,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,76 g)
2,5 mmol Red-Sil (1,5 g)
5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn): Im ^{119}Sn NMR ist nur das Signal von Dibutylzinndichlorid zu sehen, es ist von keinem Umsatz auszugehen.

Versuch 190: **Umsetzung von Bu_2SnBr_2 mit 1 Äquivalent Red-Sil**

Ansatz: 2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
2,5 mmol Red-Sil (1,5 g)
5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz: Im ^{119}Sn NMR ist nur das Signal von Dibutylzinndibromid zu sehen, es ist von keinem Umsatz auszugehen.

Versuch 191: **Umsetzung von Bu_2SnBr_2 mit 2 Äquivalenten Red-Sil**

Ansatz: 2,5 mmol Bu_2SnBr_2 (0,98 g)
5,0 mmol Red-Sil (3,0 g)
7,5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn): Im ^{119}Sn NMR ist nur das Signal von Dibutylzinndibromid zu sehen, es ist von keinem Umsatz auszugehen.

Versuch 192: **Umsetzung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid mit 2 Äquivalenten Red-Sil (1 Äquivalent pro Sn-Atom)**

Ansatz: 1,25 mmol $Bu_4Sn_2Cl_2O$ als 0,25 M Lösung in Toluol (5 ml)
2,5 mmol Red-Sil (1,5 g)

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn): 14 % Dibutylzinnhydridchlorid
28 % Dibutylzinnchlorid
28 % Dibutylzinnoxid
28 % des Bis(dibutylchlorostannyl)oxid bleiben unumgesetzt.

Versuch 193: **Umsetzung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid mit 4 Äquivalenten Red-Sil (2 Äquivalent pro Sn-Atom)**

Ansatz: 1,25 mmol $Bu_4Sn_2Cl_2O$ als 0,25 M Lösung in Toluol (5 ml)
5 mmol Red-Sil (3,0 g)
5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn): 27 % Dibutylzinnhydridchlorid
32 % Dibutylzinnchlorid
32 % Dibutylzinnoxid
9 % des Bis(dibutylchlorostannyl)oxid bleiben unumgesetzt.

Versuch 194: **Umsetzung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid mit 6 Äquivalenten Red-Sil (3 Äquivalent pro Sn-Atom)**

Ansatz: 1,25 mmol $Bu_4Sn_2Cl_2O$ als 0,25 M Lösung in Toluol (5 ml)
7,5 mmol Red-Sil (4,5 g)
10 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn): 14 % Dibutylzinnhydridchlorid
34 % Dibutylzinnchlorid
34 % Dibutylzinnoxid
17 % des Bis(dibutylchlorostannyl)oxid bleiben unumgesetzt.

Versuch 195: **Umsetzung von Bis(bromodibutylstannyl)oxid mit 2 Äquivalenten Red-Sil (1 Äquivalent pro Sn-Atom)**

Ansatz: 0,625 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (2,7 ml)
1,25 mmol Red-Sil (0,75 g)
2,5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn): 10 % Dibutylzinnhydridbromid
32 % Dibutylzinnbromid
32 % Dibutylzinnoxid
26 % des Bis(bromodibutylstannyl)oxid bleiben unumgesetzt.

Versuch 196: **Umsetzung von Bis(bromodibutylstannyl)oxid mit 4 Äquivalenten Red-Sil (1 Äquivalent pro Sn-Atom)**

Ansatz: 0,625 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (2,7 ml)
2,5 mmol Red-Sil (1,5 g)
5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn):	16 % Dibutylzinnhydridbromid
	42 % Dibutylzinnbromid
	42 % Dibutylzinnoxid

Versuch 197: **Umsetzung von Bis(bromodibutylstannyl)oxid mit 6 Äquivalenten Red-Sil (3 Äquivalent pro Sn-Atom)**

Ansatz:
0,625 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (2,7 ml)
3,75 mmol Red-Sil (2,25 g)
7,5 ml Toluol

Durchführung: AAV 7.

Umsatz (pro Sn):
7 % Dibutylzinnhydridbromid
46 % Dibutylzinnbromid
46 % Dibutylzinnoxid

Versuch 198: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (1 Sn-Äquiv. Red-Sil, AIBN)**

Ansatz:
1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml)
2,5 mmol Red-Sil (1,5 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml)
2,5 ml Toluol
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 7, 72 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
14 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
21 % Dibutylzinnbromid
21 % Dibutylzinnoxid
43 % des Bis(bromodibutylstannyl)oxids bleiben unumgesetzt.

Versuch 199: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (2 Sn-Äquivalent Red-Sil, AIBN)**

Ansatz:
1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml)
5,0 mmol Red-Sil (3,0 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml)
5 ml Toluol
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 7, 72 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
37 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
31 % Dibutylzinnbromid
31 % Dibutylzinnoxid

Versuch 200: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (3 Sn-Äquiv. Red-Sil, AIBN)**

Ansatz:
1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml)
7,5 mmol Red-Sil (4,5 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml)
7,5 ml Toluol
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 7, 16 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
33 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
3 % 2-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (α)
11 % Dibutylzinnhydridbromid
26 % Dibutylzinnbromid
26 % Dibutylzinnoxid

Versuch 201: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (2 Sn-Äquiv. Red-Sil, 9-BBN)**

Ansatz:
1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml)
5,0 mmol Red-Sil (3,0 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml)
5 ml Toluol
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 7, 6h bei -78 °C, 12 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
32 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
3 % 2-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (α)
6 % Dibutylzinnhydridbromid
29 % Dibutylzinnbromid
29 % Dibutylzinnoxid

Versuch 202: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (3 Sn-Äquiv. Red-Sil, 9-BBN)**

Ansatz:
1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml)
7,5 mmol Red-Sil (4,5 g)
2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml)
7,5 ml Toluol
0,1 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,15 ml)

Durchführung: AAV 7, 6h bei -78 °C, 12 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
23 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
10 % Dibutylzinnhydridbromid
28 % Dibutylzinnbromid
28 % Dibutylzinnoxid
10 % des Bis(bromodibutylstannyl)oxids bleiben unumgesetzt.

Versuch 203:	**Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (1 Sn-Äquiv. Red-Sil, o. Radikalstarter)**
Ansatz:	1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml) 2,5 mmol Red-Sil (4,5 g) 2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml)
Durchführung:	AAV 7, 72 h bei RT.
Umsatz (pro Sn):	12 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti}) 23 % Dibutylzinnbromid 23 % Dibutylzinnoxid 41 % des Bis(bromodibutylstannyl)oxids bleiben unumgesetzt.
Versuch 204:	**Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (2 Sn-Äquiv. Red-Sil, o. Radikalstarter)**
Ansatz:	1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml) 5,0 mmol Red-Sil (3,0 g) 2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml) 7,5 ml Toluol
Durchführung:	AAV 7, 72 h bei RT.
Umsatz (pro Sn):	31 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti}) 2 % 2-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (α) 6 % Dibutylzinnhydridbromid 28 % Dibutylzinnbromid 28 % Dibutylzinnoxid 6 % Bis(bromodibutylstannyl)oxids bleiben unumgesetzt.
Versuch 205:	**Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(bromodibutylstannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridbromid (3 Sn-Äquiv. Red-Sil, o. Radikalstarter)**
Ansatz:	1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$ als 0,23 M Lösung in Toluol (5,4 ml) 7,5 mmol Red-Sil (4,5 g) 2,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,15 ml) 5 ml Toluol
Durchführung:	AAV 7, 16 h bei RT.
Umsatz (pro Sn):	16 % Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti}) 30 % Dibutylzinnhydridbromid 27 % Dibutylzinnbromid 27 % Dibutylzinnoxid

Versuch 206: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(dibutylchlorostannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridchlorid (2 Sn-Äquiv. Red-Sil, AIBN)**

Ansatz:
0,75 mmol $Bu_4Sn_2Cl_2O$ als 0,25 M Lösung in Toluol (3,0 ml)
3,0 mmol Red-Sil (1,8 g)
1,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,09 ml)
2,0 ml Toluol
1 Spatelspitze AIBN

Durchführung: AAV 7, 18 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
40 % Z-1-Dibutylchlorostannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
12 % Dibutylzinnhydridchlorid
24 % Dibutylzinnchlorid
24 % Dibutylzinnoxid

Versuch 207: **Umsetzung von 2-Propin-1-ol mit aus Bis(dibutylchlorostannyl)oxid generiertem Dibutylzinnhydridchlorid (2 Sn-Äquiv. Red-Sil, 9-BBN)**

Ansatz:
0,75 mmol $Bu_4Sn_2Cl_2O$ als 0,25 M Lösung in Toluol (3,0 ml)
3,0 mmol Red-Sil (1,8 g)
1,5 mmol 2-Propin-1-ol (0,09 ml)
2,0 ml Toluol
0,08 mmol 9-BBN als 0,7 M Lösung in Toluol (0,12 ml)

Durchführung: AAV 7, 6h bei -78 °C, 12 h bei RT.

Umsatz (pro Sn):
28 % Z-1-Dibutylchlorostannyl-1-propen-3-ol (β_{anti})
11 % Dibutylzinnhydridchlorid
25 % Dibutylzinnchlorid
25 % Dibutylzinnoxid
10 % des Bis(dibutylchlorostannyl)oxids bleiben unumgesetzt.

Versuch 208: **Aufarbeitung der Red-Sil-Rückstände**

Ansatz:
Rückstände aus Versuchen mit Red-Sil (ca. 20 g)
100 ml Toluol
60 mmol HI (7,9 ml einer 57 %igen Iodwasserstoffsäure)

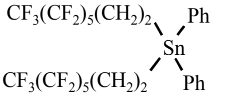
Durchführung: Die Rückstände aus den Versuchen mit Red-Sil werden mit 250 ml Diethylether etwa 1 h zum Rückfluß erhitzt, um lösliche Zinnverbindungen vollständig herauszulösen, die Rückstände werden abfiltriert und mit viel n-Hexan und Diethylether gewaschen.

Die so behandelten Rückstände werden in Toluol suspendiert und 7 Stunden mit Iodwasserstoffsäure am Wasserabscheider erhitzt, um eventuell vorhandenes Dibutylzinnoxid in Dibutylzinndiiodid zu überführen, wobei eine Braunfärbung eintritt. Nach dem Abkühlen filtriert man, entfernt das Lösungsmittel über eine Luftbrücke und fertigt ein ^{119}Sn NMR-Spektrum an, welches belegt, daß Dibutylzinndiiodid (δ (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock, -63,0 ppm) entstanden ist.

10.6.6.2 Darstellung von Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn

Versuch 209: **Darstellung von Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn aus Diphenylzinndichlorid und 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid [**Darstellung des Grignards in Anlehnung an **141]**

Ansatz:
21 mmol $C_6F_{13}C_2H_4I$ (10,0 g)
27 mmol Magnesiumspäne (0,65 g)
10 mmol Diphenylzinndichlorid (3,44 g)



Apparatur: 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Darstellung des (2-Perfluorhexyl)ethylgrignards:
27 mmol Magnesiumspäne werden im Kolben vorgelegt, die Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Magnesiumspäne läßt man zur Vergrößerung der Oberfläche über Nacht unter Argonatmosphäre rühren. Die Magnesiumspäne werden mit trockenem Diethylether bedeckt, eine geringe Menge des (2-Perfluorhexyl)ethyliodids wird pur zugegeben, gefolgt von einigen Körnchen Iod. Das restliche (2-Perfluorhexyl)ethyliodid wird in 20 ml Diethylether gelöst zugetropft. Man erhitzt 90 Minuten zum Rückfluß.

Durchführung: Nach dem Erkalten kühlt man auf 0 °C und tropft das Diphenylzinndichlorid gelöst in 20 ml trockenem Benzol zu. Man erhitzt vier Stunden zum Rückfluß und rührt über Nacht nach.
Es wird mit 300 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung hydrolisiert. Nach der Phasentrennung wäscht man die organische Phase zweimal mit 50 ml 10%iger Natriumthiosulfat-Lösung, wobei sich ein grünlicher polymerer Feststoff (teflonähnlich) abscheidet, und einmal mit 50 ml Wasser. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel über eine Luftbrücke abkondensiert. Man erhält 12,2 g orangefarbenen Feststoff. Von diesem werden 900 mg abgenommen und einer Säulenchromatographie mit n-Hexan als Laufmittel unterworfen. Man erhält 570 mg Wurtz-Kupplungsprodukt (1,4-Bis(perfluorhexyl)butan) als kristallinen weißen Feststoff (80 %) und 110 mg Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn als farbloses Öl (11 %). Es ist also davon auszugehen, daß die Ausbeute an Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn bei ca. 10 Prozent liegt.

Versuch 210: **Darstellung von Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn aus Diphenylzinndibromid und 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid**

Ansatz:
21 mmol $C_6F_{13}C_2H_4I$ (10,0 g)
27 mmol Magnesiumspäne (0,65 g)
10 mmol Diphenylzinndibromid (4,3 g)

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt analog zu Versuch 209. Beim Trennen der Phasen scheidet sich eine beträchtliche Menge an grünem teflonartigen Feststoff ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 5 g gelben Feststoff, der säulenchromatographisch (Laufmittel: n-Hexan) aufgetrennt wird. Man erhält 3,5 g Wurtz-Kupplungsprodukt (1,4-

Bis(perfluorhexyl)butan) als kristallinen weißen Feststoff (50 %) und 1,3 g Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn als farbloses Öl (13 %).

Versuch 211: **Darstellung von Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn aus Diphenylzinndiiodid und 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid**

Ansatz:
21 mmol $C_6F_{13}C_2H_4I$ (10,0 g)
27 mmol Magnesiumspäne (0,65 g)
10 mmol Diphenylzinndiiodid (5,28 g)

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei Versuch 209. Nach dem Einengen erhält man 8,55 g orangefarbenes Öl, das säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (Laufmittel: n-Hexan). Man erhält 3,6 g Wurtz-Kupplungsprodukt (1,4-Bis(perfluorhexyl)butan) als kristallinen weißen Feststoff (52 %) und 1,13 g Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn als farbloses Öl (12 %).

Versuch 212: **Darstellung von Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn aus Diphenylzinndichlorid und 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid [142]**

Ansatz:
60 mmol $C_6F_{13}C_2H_4I$ (28,4 g, 14,9 ml)
120 mmol Magnesiumspäne (2,91 g)
24 mmol Diphenylzinndichlorid (8,25 g)

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Innenthermometer, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Darstellung des (2-Perfluorhexyl)ethylgrignards:
Das Magnesium wird mit der Apparatur ausgeheizt, nach dem Belüften der Apparatur und dem Abkühlen werden die Magnesiumspäne mit ca. 20 ml trockenem Diethylether überschichtet. Es wird 1 ml 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid zugegeben und die Apparatur wird für 45 Minuten in ein Ultraschallbad gehängt, wobei eine starke Trübung eintritt. Bei der Zugabe von 70 ml trockenem Diethylether tritt eine Gelbfärbung ein, die einer gräulichen Färbung weicht, während man das restliche 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid in 45 ml trockenem Diethylether zutropft. Die Innentemperatur soll dabei 25 °C nicht übersteigen (ca. eine Stunde). Man erhitzt 2,5 Stunden zum Rückfluß und läßt auf Raumtemperatur kommen.

Durchführung: Zur abgekühlten Grignardlösung tropft man innerhalb einer Stunde (unter Eiskühlung) die Lösung von Diphenylzinndichlorid in 30 ml trockenem Benzol. Man erhitzt über Nacht zum Rückfluß und filtriert nach dem Erkalten das überschüssige Magnesium ab. Bei der Aufarbeitung verfährt man weiter wie bei Versuch 209, wobei sich wieder viel grüner Feststoff abscheidet. Nach dem Einengen erhält man 14,4 g gelbe fest-flüssig Mischung die laut ^{1}H und ^{19}F NMR-Spektrum zu je zur Hälfte aus Wurtz-Kupplungsprodukt (1,4-Bis(perfluorhexyl)butan) und Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn besteht. Es ist also davon auszugehen, daß die Ausbeute an Diphenyl-bis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn bei ca. 30-35 Prozent liegt.

Versuch 213: **Darstellung von Tetrakis(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn aus Zinntetrachlorid und 2-(Perfluorhexyl)ethyliodid**

Ansatz:
21 mmol $C_6F_{13}C_2H_4I$ (10,0 g)
27 mmol Magnesiumspäne (0,65 g)
5 mmol Zinntetrachlorid (1,3 g, 0,6 ml)

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

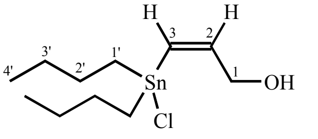
Durchführung: Für die Darstellung des (2-Perfluorhexyl)ethylgrignards verfährt man wie bei Versuch 209. Man tropft das Zinntetrachlorid in 20 ml trockenem Benzol zu, wobei sich die Lösung sofort dunkelbraun färbt. Man erhitzt fünf Stunden zum Rückfluß, wobei sich die Lösung nach einer Stunde etwas entfärbt hat (wird gelb). Man läßt über Nacht nachrühren und erhält eine schwarze Lösung. Bei der Aufarbeitung (Hydrolyse etc.) verfährt man wieder wie bei Versuch 209. Durch die Integration des ^{19}F NMR-Spektrums des Rohproduktes kann man auch hier den Umsatzgrad auf weniger als 20 Prozent abschätzen, da die Mischung zu mehr als 90 Prozent das Wurtz-Kupplungsprodukt (1,4-Bis(perfluorhexyl)butan) enthält.

10.7 Charakterisierung der Verbindungen

10.7.1 Hydrostannierte Propargylalkohole

10.7.1.1 Produkte terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl

Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (*ßanti*)



$C_{11}H_{23}ClOSn$
MW: 325,47

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,60 (1H, dt, 11,8 Hz, 2,4 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 209 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 201 Hz, H2), 6,21 (1H, dt, 11,8 Hz, 2,5 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 100 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}1H}$ = 95 Hz, H3), 4,33 (2H, m, $^4J^{119Sn\text{-}1H}$ = 22 Hz, H1), 4,08 (1H, s, OH), 1,56 (4H, m, H2'), 1,27 (8H, m, H3'+H1') und 0,82 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 142,1 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ < 2 Hz, C2), 129,0 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 572 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 546 Hz, C3), 64,3 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 33 Hz, C1), 27,9 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 29 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 80 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}13C}$ = 76 Hz, C3'), 21,0 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 475 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 453 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

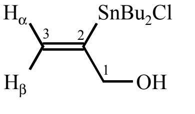
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -1,6;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3447-3364 (ν(O-H), s, br), 2958-2858 (ν(C-H_{sat}), s), 1463 (δ(CH_2), m), 731+677 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s) und 525 (ν(C-Sn), s);

MS: m/z 292 (2 %, M^+ - Cl + H^+), 267 (15 %, M^+ - Bu), 250 (5 %, M^+ - Bu - H_2O), 155 (9 %, HSnCl) und 57 (100 %, Bu);

Sdp.: 240 °C (1·10^{-3} mbar).

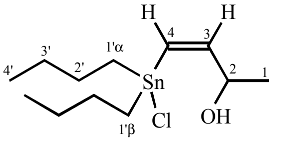
2-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (*α*): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,86 (1H, br s, $H3_\beta$) und 5,54 (1H, br s, $H3_\alpha$);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 69,8.

Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (*ßanti*)



$C_{12}H_{25}ClOSn$
MW: 339,49

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,59 (1H, dd, 12,0 Hz, 1,2 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 210 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 201 Hz, H3), 6,22 (1H, dd, 12,0 Hz, 2,1 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 98 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}1H}$ = 92 Hz, H4), 4,60 (1H, dq, 6,5 Hz, 2,4 Hz, H2), 3,42 (1H, s, OH), 1,63 (4H, m, H2'), 1,38-1,26 (8H, m, H3'+H1'), 1,33 (3H, d, 6,5 Hz, H1) und 0,89 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,7 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ < 2 Hz, C3), 130,4 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 578 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 548 Hz, C4), 70,3 (d, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 31 Hz, C2), 28,0 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 36 Hz, C2'), 26,6 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$

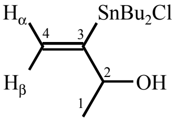
= 80 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 76 Hz, C3'), 23,7 (q, C1), 21,9 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., $^1J^{117Sn-13C}$ = n. b., C1'$_\alpha$), 21,4 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., $^1J^{117Sn-13C}$ = n. b., C1'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 50,4 Hz) und 13,6 (q, C4');

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -2,0;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3647-3304 (ν(O-H), s, br), 2959-2872 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH_2), m) und 737+688 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 341 (1 %, M^+), 281 (2 %, M^+ - Bu), 269 (22 %, Bu_2SnCl), 250 (3 %, M^+ - Me - Bu - H_2O) und 57 (100 %, Bu);

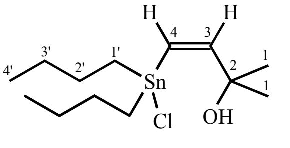
3-Dibutylchlorostannyl-3-buten-2-ol (*α*): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,83 (1H, d, 1,4 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 196 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 187 Hz, H4$_\beta$), 5,67 (1H, d, 1,4 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 97 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 93 Hz, H4$_\alpha$);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 61,5.

Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-methyl-3-buten-2-ol (*β*$_{anti}$):



$C_{13}H_{27}ClOSn$
MW: 353,52

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,55 (1H, d, 11,6 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 209 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 200 Hz, H3), 6,10 (1H, d, 11,6 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 98 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 94 Hz, H4), 3,39 (1H, s, OH), 1,64 (4H, m, H2'), 1,38-1,32 (4H, m, H3'), 1,36 (6H, s, H1), 1,29-1,25 (4H, m, H1') und 0,89 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 150,6 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 2 Hz, C3), 128,9 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 587 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 562 Hz, C4), 75,7 (s, $^3J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2), 30,0 (q, C1), 28,0 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C2'), 26,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 80 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 76 Hz, C3'), 21,2 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 477 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 456 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

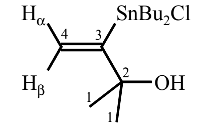
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -5,0;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3368 (ν(O-H), s, br), 2956-2856 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH_2), m), 729+688 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s) und 528 (ν(C-Sn), m);

MS: m/z 319 (12 %, M^+ - Cl), 303 (51 %, Bu_2SnCl_2), 269 (28 %, Bu_2SnCl), 259 (23 %, M^+ - Cl - Bu) und 57 (100 %, Bu);

CH-Analyse: $C_{13}H_{27}ClOSn$ (soll: 44,2 % C, 7,7 % H), gefunden: 44,2 % C, 7,5 % H;

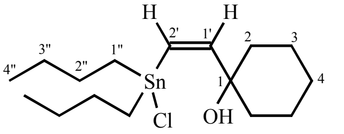
2-Dibutylchlorostannyl-3-methyl-1-buten-3-ol (*α*): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,78 (1H, s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 200 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 191 Hz, $H4_\beta$), 5,67 (1H, s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 102 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 97 Hz, $H4_\alpha$);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 45,6.

Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (*β_{anti}*)



$C_{16}H_{31}OSnCl$
MW: 393,58

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,66 (1H, d, 11,8 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 211 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 201 Hz, H1'), 6,15 (1H, d, 11,8 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 97 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}1H}$ = 93 Hz, H2'), 2,85 (1H, s, OH), 1,57 (4H, m, H2"), 1,54-1,42 (10H, m, H2-H4), 1,28 (4H, sext, 7,5 Hz, H3"), 1,20 (4H, t, 8,5 Hz, H1") und 0,89 (6H, t, 7,5 Hz, H4");

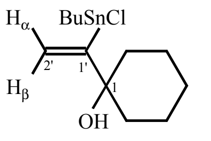
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,9 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ < 2 Hz, C1'), 129,9 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 583 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 558 Hz, C2'), 76,8 (s, ^3J = n.b., C1), 39,7 (d, C2), 28,0 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 29 Hz, C2"), 26,6 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 80 Hz, C3"), 24,7 (d, C3), 21,1 (d, C4), 21,1 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 474 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 453 Hz, C1") und 13,6 (q, C4");

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -5,4;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3406-3312 (ν(O-H), s, br), 2934-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 725+672 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 414 (4 %, M^+ + Me), 375 (1 %, M^+ - H_2O), 358 (37 %, M^+ - HCl), 315 (100 %, M^+ - HCl - C_3H_7), 297 (20 %, M^+ - HCl - C_3H_7 - H_2O), 269 (6 %, Bu_2SnCl), 245 (99 %, M^+ - 2Bu - HCl), 177 (8 %, HSnBu), 81 (6 %, Cyclohex), 57 (20 %, Bu) und 36 (26 %, HCl);

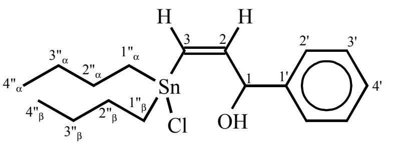
1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (*α*): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,81 (s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 203 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 194 Hz, $H2'_\beta$) und 5,70 (s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 104 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 99 Hz, $H2'_\alpha$);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 43,6.

Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (*β_{anti}*)



$C_{17}H_{27}ClOSn$
MW: 401, 56

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,41-7,28 (5H, m, H2'-H4'), 6,61 (1H, dq, 11,8 Hz, 1,1 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 206 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 196 Hz, H2), 6,30 (1H, dd, 11,8 Hz, 2,0 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 95 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}1H}$ = 91 Hz, H3), 5,42 (1H, d, 2,1 Hz, H1), 4,0 (1H, s, OH), 1,65 (4H, m, H2"), 1,42-1,27 (8H, m, H3"+ H1"), und 0,91 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 144,6 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ < 2 Hz, C2), 141,0 (s, C1'), 131,0 (d, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 565 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 540 Hz, C3), 128,9 (d, C2'), 128,8 (d, C4'), 127,0 (d, C3'), 76,2 (d, ^{3}J = 28 Hz, C1), 28,0 (t , $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C2“$_{\alpha}$), 27,9 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C2“$_{\beta}$, $\Delta\delta$ = 6,8 Hz), 26,6 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 79 Hz, C3“$_{\alpha}$), 26,6 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 79 Hz, C3“$_{\beta}$, $\Delta\delta$ = 4,9 Hz), 21,2 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 473 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 452 Hz, C1“$_{\alpha}$), 20,7 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 473 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 452 Hz, C1“$_{\beta}$, $\Delta\delta$ = 50,5 Hz), 13,7 (q, C4“$_{\alpha}$) und 13,6 (q, C4“$_{\beta}$, $\Delta\delta$ = 5,8 Hz);

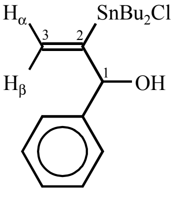
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -1,2;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3346 (ν(O-H), s, br), 2956-2856 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH_2), m) und 735+689 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 402 (2 %, M^{+}), 400 (1 %, M^{+}), 384 (5 %, M^{+} - H_2O), 365 (4 %, M^{+} - HCl), 345 (54 %, M^{+} - Bu), 327 (70 %, M^{+} - Bu - H_2O), 269 (15 %, Bu_2SnCl), 251 (15 %, M^{+} - 2Bu - HCl), 155 (24 %, HSnCl), 133 (52 %, M^{+} - Bu_2SnCl), 115 (100 %, M^{+} - Bu_2SnCl - H_2O), 91 (13 %, C_7H_7), 77 (10 %, Ph), 57 (94 %, Bu) und 36 (8 %, HCl);

R$_f$: 0,11 (nHex:Et_2O= 4:1)

2-Dibutylchlorostannyl-1-phenyl-2-propen-1-ol (*α*): nicht isoliert.

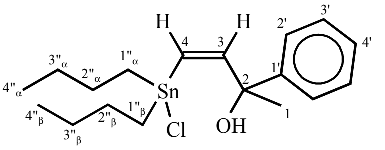


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,75 (d, 2,3 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 92 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 88 Hz, H3$_{\alpha}$) und 5,69 (d, 2,1 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 186 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 178 Hz, H3$_{\beta}$);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 63,6.

R$_f$: 0,21 (nHex:Et_2O= 4:1)

Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (*β$_{anti}$*)



$C_{18}H_{29}ClOSn$
MW: 415,59

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,42-7,35 (4H, m, H2'+H3'), 7,32-7,28 (1H, m, H4'), 6,67 (1H, dd, 12,0 Hz, 1,5 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 204 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 197 Hz, H3), 6,28 (1H, d, 12,0 Hz, $^{2}J^{119Sn-1H}$ = 92 Hz, $^{2}J^{117Sn-1H}$ = 88 Hz, H4), 3,69 (1H, s, OH), 1,75 (3H, s, H1), 1,73-1,57 (4H, m, H2“), 1,42-1,27 (8H, m, H3“+ H1“), 0,93 (3H, t, 7,3 Hz, H4“$_{\alpha}$) und 0,87 (3H, t, 7,3 Hz, H4“$_{\beta}$, $\Delta\delta$ = 24,5 Hz);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,8 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ < 2 Hz, C3), 144,1 (s, $^{4}J^{119Sn-13C}$ = 10 Hz, C1'), 127,8 (d, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = n.b., C4), 128,6 (d, C2'), 128,8 (d, C4'), 125,2 (d, C3'), 78,1 (d, ^{3}J = 26 Hz, C2), 28,8 (q, $^{4}J^{119Sn-13C}$ = 10 Hz, C1), 28,1 (t , $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 37 Hz, C2“$_{\alpha}$), 28,0 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 37 Hz, C2“$_{\beta}$, $\Delta\delta$ = 13 Hz), 26,7 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 82 Hz, $^{3}J^{117Sn-13C}$ = 79 Hz, C3“), 21,1 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 474

Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 456 Hz, C1“$_\alpha$), 21,1 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 474 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 456 Hz, C1“$_\beta$, $\Delta\delta$ = 8 Hz), 13,7 (q, C4“$_\alpha$) und 13,6 (q, C4“$_\beta$, $\Delta\delta$ = 8 Hz);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -1,8;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3346 (ν(O-H), s, br), 2956-2924 (ν(C-$H_{unsat.}$), s), 2870-2856 (ν(C-H_{sat}), s) und 724+697 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 416 (1 %, M^+), 398 (3 %, M^+ - H_2O), 363 (22 %, M^+ - HCl - H_2O), 341 (99 %, M^+ - Bu - H_2O), 323 (7 %, M^+ - Bu - HCl), 269 (15 %, Bu_2SnCl), 211 (3 %, BuSnCl), 155 (12 %, HSnCl), 131 (100 %, M^+ - Bu_2SnCl - OH), 77 (20 %, Ph), 57 (47 %, Bu), 53 (73 %, C_4H_5) und 36 (3 %, HCl);

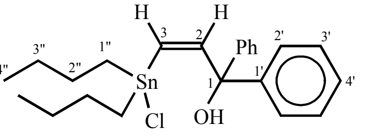
R_f: 0,14 (nHex:Et_2O=4:1).

3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-buten-2-ol (*α*): nicht isoliert.

NMR: δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 53,7;

R_f: 0,20 (nHex:Et_2O=4:1).

Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (*β_{anti}*)



$C_{23}H_{31}SnClO$

MW: 477,66

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,33 (10H, m, H2’-H4’), 7,03 (1H, dd, 11,8 Hz, 1,2 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 203 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 193 Hz, H2), 6,40 (1H, d, 11,8 Hz, $^{2}J^{119Sn-1H}$ = 88 Hz, $^{2}J^{117Sn-1H}$ = 84 Hz, H3), 3,94 (1H, d, 1,2 Hz, OH), 1,60 (4H, m, H2“), 1,30 (8H, m, H3“+H1“) und 0,86 (3H, t, 7,2 Hz, H4“);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,2 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ < 2 Hz, C2), 144,1 (s, $^{4}J^{119Sn-13C}$ = 10 Hz, C1’), 130,9 (d, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 561 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 539 Hz, C3), 128,5 (d, C2’), 128,5 (d, C4’), 126,8 (d, C3’), 82,8 (d, ^{3}J = 24 Hz, C1), 27,9 (t , $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C2“), 26,6 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 79 Hz, C3“), 20,7 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 470 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 449 Hz, C1“) und 13,6 (q, C4“);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 2,1;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3533-3406 (ν(O-H), s, br), 2956-2923 (ν(C-$H_{unsat.}$), s), 2870-2855 (ν(C-H_{sat}), s), 1449 (δ(CH_3), m) und 756+699 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 477 (0,1 %, M^+), 421 (5 %, M^+ - Bu), 385 (19 %, M^+ - Bu - Cl), 365 (31 %, M^+ - Bu - HCl - H_2O), 329 (6 %, M^+ - 2Bu - Cl), 191 (100 %, BuSnMe), 167 (39 %, CH_2Ph_2), 77 (5 %, Ph) und 57 (7 %, Bu);

R_f: 0,14 (nHex:Et_2O=4:1).

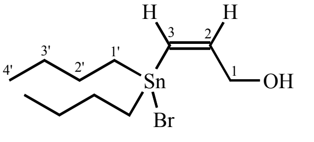
2-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (*α*): nicht isoliert.

NMR: δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 53,1;

R_f: 0,28 (nHex:Et_2O=4:1).

10.7.1.2 Produkte terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr

Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (*β*$_{anti}$):



$C_{11}H_{23}SnOBr$
Mw: 369,92

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,63 (1H, dt, 12,0 Hz, 2,0 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 210 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 201 Hz, H2), 6,33 (1H, dt, 12,0 Hz, 2,0 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 101 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 97 Hz, H3), 4,42 (2H, m, $^4J^{119Sn-1H}$ = 22 Hz, H1), 3,83 (1H, s, OH), 1,62 (4H, m, H2'), 1,35 (8H, m, H3'+H1') und 0,89 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 141,7 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 5 Hz, C2), 130,5 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 559 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 534 Hz, C3), 64,3 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 34 Hz, C1), 28,1 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2'), 26,4 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 78 Hz, C3'), 21,5 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 464 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 443 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -2,8;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3450-3363 (ν(O-H), s, br), 2957-2857 (ν(C-H_{sat}), s), 1458 (δ(CH_2), m) und 731+670 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 394 (1 %, M^+ + Me), 370 (0,3 %, M^+), 353 (0,5 %, M^+ - H_2O), 337 (27 %, M^+ + Me - Bu), 313 (35 %, M^+ - Bu), 273 (11 %, M^+ - Br - H_2O), 257 (6 %, BuSnBr), 199 (17 %, SnBr) und 57 (100 %, Bu);

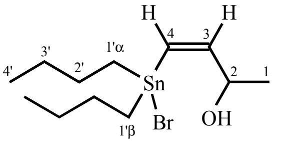
CH-Analyse: $C_{11}H_{23}BrOSn$ (soll: 35,7 % C, 6,3 % H), gefunden: 36,1 % C, 6,2 % H.

R_f: 0,23 (nHex:Et_2O=2:1)

2-Bromodibutylstannyl-2-propen-1-ol (*α*): nicht isoliert.

NMR: δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 64,2.

Z-4-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol(β_{anti}):



$C_{12}H_{25}OSnBr$
MW: 383,94

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,54 (1H, dd, 11,8 Hz, 2,0 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 209 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 199 Hz, H3), 6,25 (1H, dd, 11,8 Hz, 2,0 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 103 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 99 Hz, H4), 4,62 (1H, q, 6,4 Hz, H2), 3,90 (1H, s, OH), 1,63 (4H, m, H2'), 1,41-1,21 (8H, m, H3'+H1'), 1,33 (3H, d, 6,4 Hz, H1) und 0,89 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,6 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 5 Hz, C3), 130,4 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 568 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 541 Hz, C4), 70,4 (d, $^3J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C2), 28,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C2'), 26,9 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 76 Hz, C3'), 23,7 (q, C1), 22,4 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 460 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = n.b., C1'$_\alpha$), 22,1 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 464 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = n.b., C1'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 44 Hz), bei 78 °C (in $C_2D_2Cl_4$) ein scharfes Signal bei 21,7 (t, $^1J^{Sn-13C}$ = n.b., C1', vgl. Kap. 3.4) und 14,0 (q, C4');

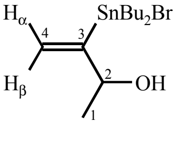
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -6,1;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3384 (ν(O-H), s, br), 2957-2856 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH_2), m) und 736+688 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 370 (0,5 %, M^+ - Me), 327 (23 %, M^+ - Bu), 309 (38 %, M^+ - Bu - H_2O), 273 (7 %, M^+ - Me - Br - H_2O), 253 (4 %, M^+ - 2 Bu - OH), 199 (27 %, SnBr) und 57 (100 %, Bu);

R_f: 0,25 (nHex:Et_2O=3:1).

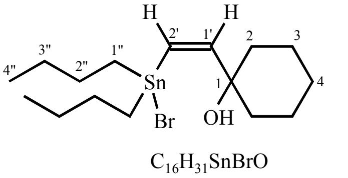
3-Bromodibutylstannyl-3-buten-2-ol(α): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,83 (1H, d, 1,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 198 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 189 Hz, H4$_\beta$), 5,67 (1H, d, 2,1 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 97 Hz, H4$_\alpha$);
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 57,4

R_f: 0,33 (nHex: Et_2O=3:1)

Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (β_{anti})



$C_{16}H_{31}SnBrO$
MW: 438,03

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,61 (1H, d, 11,8 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 210 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 201 Hz, H1'), 6,23 (1H, d, 11,8 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 98 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 94 Hz, H2'), 2,46 (1H, s, OH), 1,72-1,66, 1,55-1,44 (10H, 2 m, H2-H4), 1,63 (4H, m, H2") 1,35 (8H, m, H1", H3") und 0,90 (6H, t, 7,4 Hz, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,7 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 5 Hz, C1'), 130,3 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 564 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 538 Hz, C2'), 76,9 (s, ^3J = n.b., C1), 37,7 (d, C2), 29,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C2"), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 79 Hz, C3"), 24,7 (d, C3), 21,8 (d, C4), 21,5 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 460 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 439 Hz, C1") und 13,7 (q, C4");

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -9,5;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3424-3310 (ν(O-H), s, br), 2935-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 717+671 (δ(H-C=C-H) für cis-disubst. Alkene, s);

MS: m/z 438 (0,5 %, M^+), 381 (11 %, M^+ - Bu), 363 (42 %, M^+ - Bu - H_2O), 313 (26 %, Bu_2SnBr), 199 (18 %, SnBr), 137 (8 %, 1-Ethinyl-1-methoxycyclohexan), 123 (8 %, 1-Ethinyl-cyclohexanol), 107 (100 %, 1-Ethinylcyclohexanol - H_2O), 81 (62 %, ^{81}Br), 79 (33%, ^{79}Br) und 57 (37 %, Bu);

R_f: 0,19 (nHex: Et_2O=2:1).

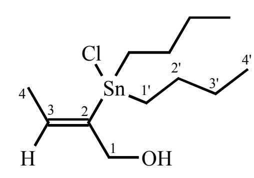
1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-cyclohexanol (*α*): nicht isoliert.

NMR: δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 42,6

R_f: 0,27 (nHex:Et_2O= 2:1).

10.7.1.3 Produkte nicht terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHCl

Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (*α*$_{anti}$)



$C_{12}H_{25}SnOCl$
MW: 339,49

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,41 (1H, q, 6,6 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 178 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 169 Hz, H3), 4,30 (2H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 53 Hz, H1), 1,84 (3H, d, 6,6 Hz, H4), 1,65 (4H, m, H2'), 1,38 (8H, m, H1'+H3') und 0,90 (6H, t, 7,3 Hz, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 144,9 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 462 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 442 Hz, C2), 137,5 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 33 Hz, C3), 68,8 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 40 Hz, C1), 27,6 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 24 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 73 Hz, C3'), 19,3 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 380 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 364 Hz, C1'), 19,2 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 48 Hz, C4) und 13,5 (q, C4');

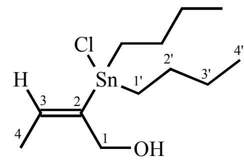
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 79,0;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3464 (ν(O-H), s, br), 2957-2854 (ν(C-H_{sat}), s) und 1464 (δ(CH_2), s);

MS: m/z 353 (0,23 %, M^+ + Me), 339 (1 %, M^+), 283 (89 %, M^+ - Bu), 265 (55 %, M^+ - Bu - H_2O), 213 (4 %, BuSnCl), 155 (25 %, HSnCl) und 57 (100 %, Bu);

R_f: 0,18 (nHex:Et_2O=2:1)

E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn})



$C_{12}H_{25}SnOCl$
MW: 339,49

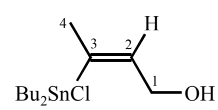
NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,03 (1H, q, 6,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 98 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 93 Hz, H3), 4,51 (2H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 40 Hz, H1), 1,69 (3H, d, 6,7 Hz, H4), 1,64 (4H, m, H2'), 1,39-1,26 (8H, 2 m, H1'+H3') und 0,91 (6H, t, 7,5 Hz, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 147,1 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 553 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 528 Hz, C1), 134,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 15 Hz, C3), 63,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C1), 27,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 75 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 72 Hz, C3'), 19,6 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 403 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 385 Hz, C1'), 16,1 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 80 Hz, C4) und 13,5 (q, C4');

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 66,4;

R_f: 0,11 (nHex:Et_2O=2:1)

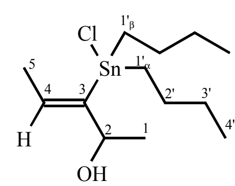
Z-3-Dibutylchorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}): nicht isoliert



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,63 (d, 10 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 206 Hz, H2);

δ_{Sn} (112MHz, $CDCl_3$) -7,6.

Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{anti})



$C_{13}H_{27}SnOCl$
MW: 353,52

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,36 (1H, qd, 6,8 Hz, 1,2 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 187 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 178 Hz, H4), 4,53 (1H, q, 6,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 60 Hz, H2), 1,89 (3H, d, 6,8 Hz, H5), 1,66 (4H, m, H2'), 1,38 (8H, q, 7,4 Hz, H3'+ H1'), 1,32 (3H, d, 6,3 Hz, H1) und 0,92 (t, 7,4 Hz, H4');

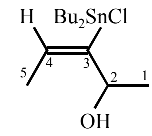
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 150,3 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 477 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 456 Hz, C3), 135,6 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C4), 74,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 37 Hz, C2), 27,8 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2'), 26,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 76 Hz, C3'), 24,5 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 13 Hz, C1), 20,8 (t, br, $^1J^{119Sn-13C}$ = n.b., C1'$_\alpha$), 20,1 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n.b., $\Delta\delta$ = 62 Hz, C1'), 18,6 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 47 Hz, C5) und 13,6 (q, C4');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 65,3;

IR: $\tilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3476 (ν(O-H), s, br), 2958-2857 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 597 (ν(Sn-C), w);

MS: m/z 355 (0,3 %, M^+), 297 (39 %, M^+ - Bu), 279 (100 %, M^+ - Bu - H_2O), 269 (8 %, Bu_2SnCl), 155 (18 %, HSnCl), 85 (18 %, M^+ - Bu_2SnCl), 67 (32 %, M^+ - Bu_2SnCl - H_2O) und 57 (68 %, Bu);

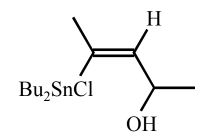
R_f: 0,16 (nHex:Et_2O=4:1).



E-3-Dibutylchlorostannyl-3-penten-2-ol (α_{syn}): nicht isoliert.

NMR: δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 6,02 (1H, qd, 6,9 Hz, 2,4 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 97 Hz, H4),

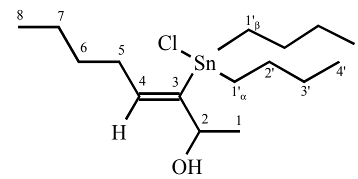
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 59,2.



Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-penten-4-ol (β_{anti}): nicht isoliert.

NMR: δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -17,6.

Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{anti})



$C_{16}H_{33}OSnCl$
MW: 395,60

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,26 (1H, t, 7,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 188 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 179 Hz, H4), 4,53 (1H, m, $^3J^{119Sn-1H}$ = 60 Hz, H2), 2,23 (2H, m, H5), 1,65 (4H, m, H2'), 1,34 (15 H, m, H1, H6, H7, H1', H3'), 0,91 (9H, m, H8, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,1 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 479 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 458 Hz, C3), 141,4 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C4), 73,9 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 37 Hz, C2), 32,9 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 45 Hz, C5), 32,0 (t, $^4J^{119Sn-13C}$ = 8 Hz, C6), 27,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2'), 26,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$= 76 Hz, C3'), 24,6 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 13 Hz, C1), 22,3 (t, C7), 20,8 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n.b., C1'$_\alpha$), 20,2 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n.b., C1'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 60 Hz), 14,0 (q, C8), 13,6 (q, C4');

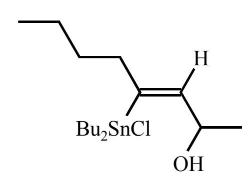
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 62,7;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3475 (ν(O-H), s, br), 2958-2857 (ν(C-H_{sat}), s) und 1464 (δ(CH_2), m);

MS: m/z 396 (0,1 %, M^+), 340 (22 %, M^+ - Bu), 322 (64 %, M^+ - Bu - H_2O), 270 (12 %, Bu_2SnCl), 213 (4 %, BuSnCl), 155 (14 %, SnCl), 109 (100 %, M^+ - Bu_2SnCl -H_2O), 57 (22 %, Bu); 41 (20 %, C_3H_5);

CH-Analyse: $C_{16}H_{33}OSnCl$ (soll: 48,6 % C, 8,4 % H), gefunden: 48,7 % C, 8,2 % H;

R_f: 0,19 (nHex:Et_2O=9:1)

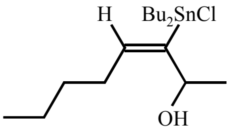


Z-4-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}): nicht isoliert.

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,14 (1H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 201 Hz, H3);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -19,7;

R_f: 0,13 (nHex: Et_2O=9:1).

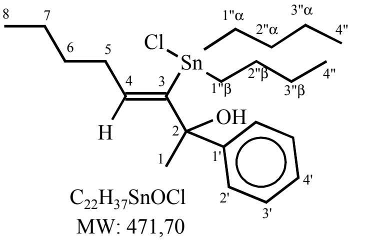


E-3-Dibutylchlorostannyl-3-octen-2-ol (α_{syn}): nicht isoliert.

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,88 (1H, t, 6,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 101 Hz, H4);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 59,2.

Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{anti})



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,38 (2H, d, 7,6 Hz, H2'), 7,30 (2H, t, 7,6 Hz, H3'), 7,22 (1H, m, H4'), 6,17 (1H, t, 7,4 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 191 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 182 Hz, H4), 2,36 (2H, q, 6,8 Hz, H5), 1,65 (3H, s, H1), 1,58 (4H, m, H2"), 1,45 - 1,13 (12 H, m, H6, H7, H1", H3"), 0,89 (3H, m, H8), 0,87 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 152,5 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 507 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 483 Hz, C3), 146,5 (s, C1'), 141,2 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 22 Hz, C4), 80,1 (s, $^2J^{119Sn-13C}$ = 36 Hz, C2), 32,2 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 40 Hz, C5), 30,8 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 15 Hz, C1), 30,8 (t, $^4J^{119Sn-13C}$ = 7 Hz, C6), 27,8 (t, br, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 HZ, C2"α), 27,5 (t, br, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2"β, Δδ = 29 Hz), 26,7 (t, br, $^3J^{119Sn-13C}$= n. b., C3"α + C3"β), 22,2 (t, C7), 21,2 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1"α), 20,8 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1"β, Δδ = 38 Hz), 14,0 (q, C8), 13,5 (q, C4");

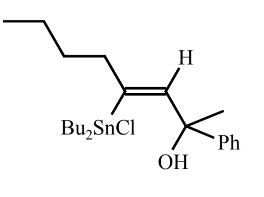
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 44,1;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3434 (ν(O-H), s, br), 2966-2926 (ν($C-H_{unsat.}$), s), 2854 (ν($C-H_{sat}$), m) und 1450 (δ(CH_2), m);

MS(APCI): m/z 419 (30 %, M^+ - HCl - H_2O), 345 (3 %, M^+ - HCl - H_2O - Bu), 305 (5 %, M^+ - HCl - H_2O - 2Bu), 290 (9 %, M^+ - HCl - H_2O - 2Bu - Me), 269 (4%, Bu_2SnCl), 213 (7 %, BuSnCl), 203 (21 %, M^+ - Bu_2SnCl), 185 (31%, M^+ - Bu_2SnCl - H_2O), 129 (100 %, 3-Octen-2-ol), 105 (51 %, Ph-CH=CH_2 + H^+), 91 (71 %, Ph-CH_2), 77 (6 %, Ph) und 57 (5 %, Bu);

R_f: 0,13 (nHex:Et_2O =9:1).

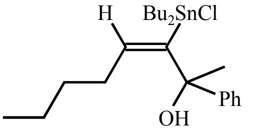
Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (β_{anti}): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,24 (1H, m, $^3J^{119Sn-1H}$ = 210 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 196 Hz, H3);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -16,1;

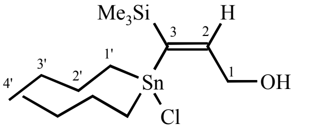
R_f: 0,06 (nHex: Et_2O=9:1).



E-3-Dibutylchlorostannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (α_{syn}): nicht isoliert.

NMR: δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 29,2.

Z-3-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (β_{anti})



$C_{14}H_{31}SnSiClO$
MW: 397,65

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,87 (1H, t, 2,4 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 250 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 239 Hz, H2), 4,44 (2H, br s, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 21 Hz, H1), 3,26 (1H, br s, OH), 1,63 (4H, m, H2'), 1,40-1,24 (8H, 2 m, H3'+H1'), 0,89 (6H, m, H4') und 0,22 (9 H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,4 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 26 Hz, C2), 143,0 (s, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 537 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 513 Hz, C3), 66,0 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 50 Hz, C1), 28,1 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2'), 26,7 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 81 Hz, C3'), 22,6 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 467 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 446 Hz, C1'), 13,7 (q, C4') und 0,0 (q, $^{1}J^{29Si-13C}$ = 52 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 6,3;

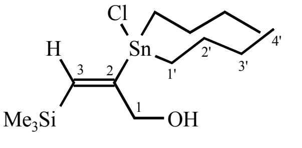
δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 0,6 ($^{3}J^{29Si-13C}$ = 60 Hz);

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3385 (ν(O-H), s, br), 2957-2857 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 839 (δ(=C-H) für trisubstituierte Alkene, s);

MS: m/z 413 (11 %, M^+ + Me), 380 (4 %, M^+ - H_2O), 341 (14 %, M^+ + Me - TMS), 323 (28 %, M^+ - TMS), 269 (68 %, Bu_2SnCl), 213 (11 %, BuSnCl), 155 (13 %, SnCl), 112 (8 %, M^+ - Bu_2SnCl - H_2O), 73 (100 %, TMS) und 57 (25 %, Bu);

R_f: 0,40 (nHex: Et_2O=2:1).

Z-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (α_{syn})



$C_{14}H_{31}SnSiClO$
MW: 397,65

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,46 (1H, t, 2,5 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 161 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 154 Hz, H3), 4,56 (2H, d, 2,5 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 42 Hz, H1), 2,63 (1H, br s, OH), 1,64 (4H, m, H2'), 1,34 (8H, m, H1' + H3'), 0,90 (6H, t, 7,4 Hz, H4') und 0,12 (9 H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 167,9 (s, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 511 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 490 Hz, C2), 141,6 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 24 Hz, C3), 66,5 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 46 Hz, C1), 27,9 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 26 Hz, C2'), 26,5 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 73 Hz, C3'), 19,9 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 385 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 367 Hz, C1'), 13,6 (q, C4') und -0,5 (q, $^{1}J^{29Si-13C}$ = 52 Hz, TMS);

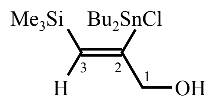
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 54,4 ($^{3}J^{119Sn-29Si}$ = n.b.);

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) -9,5 ($^{3}J^{119Sn-29Si}$ = 114 Hz);

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3462 (ν(O-H), s, br), 2956-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 844 (δ(=C-H) für trisubstituierte Alkene, s);

R_f: 0,45 (nHex: Et_2O=2:1).

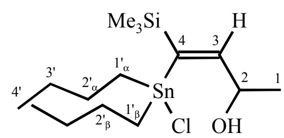
E-2-Dibutylchlorostannyl-3-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (*α_{anti}*): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,65 (1H, t, 1,7 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 247 Hz, $^{1}J^{117Sn-1H}$ = 237 Hz, H3);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 48,7.

Z-4-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (*β_{anti}*)



$C_{15}H_{33}SnSiClO$
MW: 411,67

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,75 (1H, s, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 251 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 242 Hz, H3), 4,55 (1H, q, 6,4 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = n. b., H2), 1,60 (4H, m, H2'), 1,39-1,20 (8H, 2 m, H3'+H1'), 1,31 (3H, d, 6,4 Hz, H1), 0,87 (6H, m, H4') und 0,20 (9 H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 153,4 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 24 Hz, C3), 142,0 (s, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = n. b., C4), 71,5 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 48 Hz, C2), 28,0 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = n.b., C2'$_\alpha$), 28,1 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = n. b., C2'$_\beta$, Δδ = 8 Hz), 26,7 (br t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 81 Hz, C3'), 23,4 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = n.b., C1'$_\alpha$), 23,0 (q, C1), 22,8 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1'$_\beta$, Δδ = 60 Hz), 13,6 (q, C4') und 0,1 (q, $^{1}J^{29Si-13C}$ = 52 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 2,0;

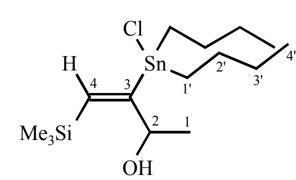
δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 0,1;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3355-3301 (ν(O-H), s, br), 2958-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 868 + 838 (δ(=C-H) für trisubstituierte Alkene, s);

MS: m/z 425 (3 %, M^+ + Me), 411 (2 %, M^+), 394 (12 %, M^+ - H_2O), 375 (14 %, M^+ - Cl), 355 (30 %, M^+ - Bu), 319 (39 %, M^+ - Bu - Cl), 269 (49 %, Bu_2SnCl), 177 (29 %, BuSn), 126 (20 %, M^+ - Bu_2SnCl -H_2O), 73 (100 %, TMS) und 57 (29 %, Bu);

R_f: 0,42 (nHex: Et_2O=4:1).

Z-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (*α_{syn}*)



$C_{15}H_{33}SnSiClO$
MW: 411,67

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,35 (1H, d, 2,0 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 161 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 154 Hz, H4), 4,91 (1H, qt, 6,3 Hz, 2,0 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 75 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 72 Hz, H2), 2,56 (1H, br s, OH), 1,62 (4H, m, H2'), 1,30 (3H, d, 6,3 Hz, H1), 1,39-1,25 (8H, m, H3' + H1'), 0,89 (6H, m, H4') und 0,14 (9 H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 171,8 (s, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 506 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 484 Hz, C3), 141,1 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 21 Hz, C4), 71,9 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 46 Hz, C2), 27,9 (br t, $^{2}J^{119Sn-}$

^{13C} = n. b. , C2'), 26,7 (br t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 79 Hz, C3'), 25,2 (q, C1), 20,1 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 379 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 361 Hz, C1'), 13,6 (q, C4') und 0,0 (q, $^{1}J^{29Si-13C}$ = n. b., TMS);

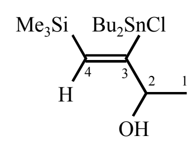
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 51,5 (br, $^{3}J^{119Sn-29Si}$ = n.b.);

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) -9,7 ($^{3}J^{119Sn-29Si}$ = 112 Hz);

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3454 (ν(O-H), s, br), 2957-2857 (ν(C-H_{sat}), s), und 850 (δ(=C-H) für trisubstituierte Alkene, s),

R_f: 0,70 (nHex: Et_2O=2:1).

E-3-Dibutylchlorostannyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-ol (*α_{anti}*): nicht isoliert.

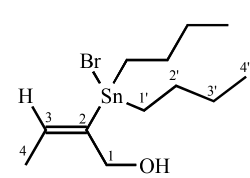


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,50 (1H, d, 1,8 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 255 Hz, $^{1}J^{117Sn-1H}$ = 243 Hz, H4);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 51,0 (br).

10.7.1.4 Produkte nicht terminaler Propargylalkohole mit Bu_2SnHBr

E-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{syn})



$C_{12}H_{25}SnOBr$
MW: 383,94

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,02 (1H, qt, 6,7 Hz, 2,6 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 99 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 95 Hz, H3), 4,51 (2H, br s, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 40 Hz, H1), 2,57 (1H, br s, OH), 1,68 (3H, d, 6,7 Hz, H4), 1,62 (4H, m, H2'), 1,38-1,31 (8H, m, H1'+H3') und 0,89 (6H, t, 7,4 Hz, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,4 (s, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 537 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 514 Hz, C1), 134,6 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 15 Hz, C3), 63,9 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C1), 28,0 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 26 Hz, C2'), 26,4 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 73 Hz, C3'), 19,8 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 393 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 375 Hz, C1'), 16,0 (q, $^{3}J^{119Sn-13C}$= 79 Hz, C4) und 13,5 (q, C4');

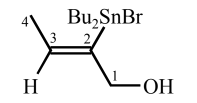
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 66,0;

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3491 (ν(O-H), s ,br), 2957-2854 (ν(C-H_{sat}), s) und 1463 (δ(CH_2), m);

MS: m/z 386 (0,1 %, M^+($^{79}Br^{120}Sn$)), 384 (0,1 %, M^+($^{81}Br^{120}Sn$)), 327 (68 %, M^+ - Bu), 309 (53 %, M^+ - Bu - H_2O), 273 (16 %, M^+ - Me - Br - H_2O), 255 (7 %, BuSnBr), 199 (44 %, SnBr) und 57 (100 %, Bu);

R_f: 0,45 (nHex:Et_2O=4:1).

Z-2-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}): nicht isoliert.

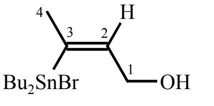


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,43 (1H, q, 6,5 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 177 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 170 Hz, H3), 4,35 (2H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = n. b., H1),

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 64,0;

R_f: 0,27 (nHex:Et_2O=4:1).

Z-3-Bromodibutylstannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}): nicht isoliert.

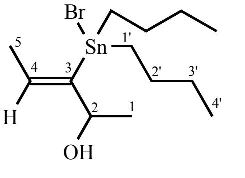


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,28 (br s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 199 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 190 Hz, H2), 4,35 (2H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = n.b., H1);

δ_{Sn} (112MHz, $CDCl_3$) -13,7;

R_f: 0,24 (nHex:Et_2O=4:1).

Z-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (α_{anti})



$C_{13}H_{27}SnOBr$
MW: 397,97

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,31 (1H, q, 6,8 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 185 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 178 Hz, H4), 4,50 (1H, m, $^3J^{119Sn-1H}$ = 61 Hz, H2), 1,88 (3H, d, 6,8 Hz, H5), 1,64 (4H, m, H2'), 1,43-1,33 (8H, 2 m, H1'+ H3'), 1,30 (3H, d, 6,5 Hz, H1) und 0,90 (t, 7,4 Hz, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 150,9 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 456 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 436 Hz, C3), 135,6 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 26 Hz, C4), 74,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 38 Hz, C2), 28,1 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 78 Hz, C3'), 24,3 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ <3 Hz, C1), 19,8 (br t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 392 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 374 Hz, C1'), 16,1 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 46 Hz, C5) und 13,6 (q, C4');

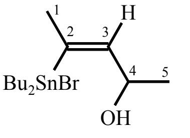
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 49,7;

IR: $\tilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3476 (ν(O-H), s, br), 2957-2856 (ν($C-H_{sat}$), s), 1637 (1.OS (C=C),w), 1463 (δ(CH_2), m), 924 + 868 (δ(C-H) für trisubst. Alkene, m) und 522 (ν(Sn-C), w);

MS: m/z 394 (0,2 %, $M^+(^{79}Br^{116}Sn)$), 341 (26 %, $M^+(^{120}Sn)$ - Bu), 323 (77 %, M^+ - Bu - H_2O), 313 (20 %, Bu_2SnBr), 257 (9 %, BuSnBr), 199 (30 %, SnBr), 177 (8 %, BuSn), 85 (17 %, M^+ - Bu_2SnBr), 67 (34 %, M^+ - Bu_2SnBr - H_2O), 57 (100 %, Bu) und 41 (54 %, C_3H_5);

R_f: 0,28 (nHex:Et_2O=4:1).

Z-2-Bromodibutylstannyl-2-penten-4-ol (*ß*$_{anti}$): nicht isoliert.

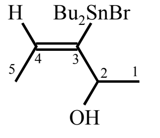


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,16 (1H, br s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 195 Hz, H3);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -14,2;

R_f: 0,41 (nHex:Et_2O = 4:1).

E-3-Bromodibutylstannyl-3-penten-2-ol (*α*$_{syn}$): nicht isoliert.

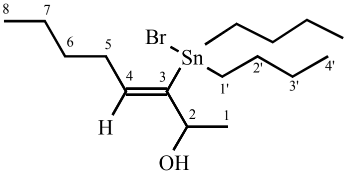


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,99 (1H, qd, 6,6 Hz, 1,9 HZ, $^3J^{119Sn-1H}$ = 103 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 99 Hz, H4);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 58,4;

R_f: 0,37 (nHex:Et_2O = 4:1).

Z-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (*α*$_{anti}$):



$C_{16}H_{33}OSnBr$
MW: 440,05

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,25 (1H, t, 7,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 188 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 179 Hz, H4), 4,51 (1H, br s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 60 Hz, H2), 2,23 (2H, q, 7,3 Hz, $^4J^{119Sn-1H}$ = 54 Hz, H5), 1,65 (4H, quint, 7,5 Hz, H2'), 1,37-1,23 (15 H, m, H1, H6, H7, H1', H3'), 0,85 (9H, m, H8, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,5 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 463 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 441 Hz, C3), 141,2 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C4), 73,9 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 39 Hz, C2), 33,0 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 43 Hz, C5), 31,9 (t, $^4J^{119Sn-13C}$ < 5 Hz, C6), 28,1 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2'), 26,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$= 77 Hz, C3'), 24,4 (q, $^3J^{119Sn-13C}$ = 13 Hz, C1), 22,3 (t, C7), 20,6 (br t, C1'), 13,9 (q, C8), 13,5 (q, C4');

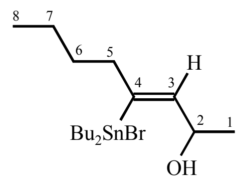
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 48,7;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3477 (ν(O-H), s, br), 2957-2857 (ν($C-H_{sat}$), s), 1642 (1. OS (C=C), m) 1464 (δ(CH_2), m), 863 (δ(C-H) für trisubst. Alkene, m) und 522 (ν(Sn-C), w);

MS: m/z 439 (1,1 %, M^+ ($^{120}Sn^{79}Br$) - H), 421 (4 %, M^+ - H_2O), 383 (18 %, M^+ - Bu), 365 (54 %, M^+ - Bu - H_2O), 313 (6 %, Bu_2SnBr), 257 (4 %, BuSnBr), 199 (13 %, SnBr), 109 (100 %, M^+ - Bu_2SnBr -H_2O), 57 (53 %, Bu); 43 (14 %, C_3H_7) und 41 (32 %, C_3H_5);

R_f: 0,32 (nHex:Et_2O=1:1).

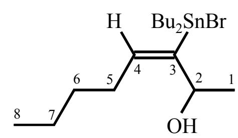
Z-4-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (β_{anti}): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,12 (1H, br s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 205 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 197 Hz, H3); δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -14,4;

R_f : 0,45 (nHex: Et_2O=1:1).

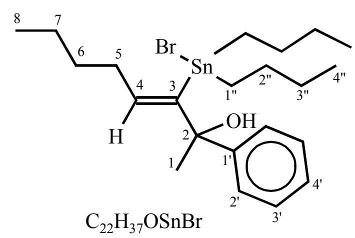
E-3-Bromodibutylstannyl-3-octen-2-ol (α_{syn}): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,91 (1H, t, 6,3 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 107 Hz, H4);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 58,0.

Z-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol(α_{anti})



$C_{22}H_{37}OSnBr$
MW: 516,15

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,39 (2H, d, 8,0 Hz, H2'), 7,31 (2H, t, 8,0 Hz, H3'), 7,22 (1H, t, 8,0 Hz, H4'), 6,19 (1H, t, 7,3 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 191 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 182 Hz, H4), 2,40 (2H, q, 7,3 Hz, H5), 1,66 (3H, s, H1), 1,57 - 1,18 (16 H, m, H6, H7, H1", H2", H3"), 0,89 (3H, m, H8), 0,85 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 151,7 (s, C1'), 146,4 (s, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 482 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 460 Hz, C3), 142,0 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 24 Hz, C4), 80,0 (s, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 36 Hz, C2), 31,7 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 40 Hz, C5), 31,0 (t, $^4J^{119Sn\text{-}13C}$ = 34 Hz, C6), 30,0 (q, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 16 Hz, C1), 27,1 (br t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 26 Hz, C2"), 25,6 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$= 82 Hz, C3"), 21,3 (t, C7), 20,1 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 388 Hz, C1"), 13,1 (q, C8), 12,6 (q, C4");

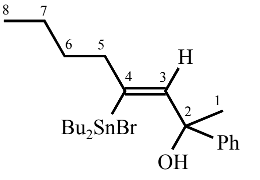
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 34,0;

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3476 (ν(O-H), s, br), 2966-2926 (ν(C-$H_{unsat.}$), s), 2870-2849 (ν(C-H_{sat}), m) und 1449 (δ(CH_2), m);

MS: m/z 497 (1,4 %, M^+ - H_2O), 440 (100 %, M^+ - Bu - H_2O), 420 (17 %, M^+ - Br - H_2O), 314 (2 %, Bu_2SnBrH), 256 (2 %, BuSnBr), 198 (10 %, SnBr), 185 (19 %, M^+ - Bu_2SnBr - H_2O), 144 (53 %, M^+ - Bu_2SnBrH - BuH), 129 (83 %, 3-Octen-2-ol), 77 (6 %, Ph), 57 (58 %, Bu) und 41 (28 %, C_3H_5);

R_f: 0,08 (nHex:Et_2O=4:1).

Z-4-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (*ß*$_{anti}$): nicht isoliert

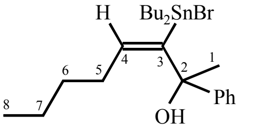


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,24 (1H, br s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 201 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 192 Hz, H3);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -10,3;

R_f: 0,04 (nHex: Et_2O=4:1).

E-3-Bromodibutylstannyl-2-phenyl-3-octen-2-ol (*α*$_{syn}$): nicht isoliert.

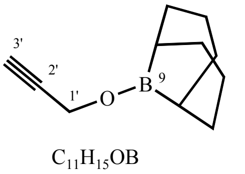


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,00 (1H, t, 7,5 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 112 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 107 Hz, H4);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 34,1.

10.7.1.5 Untersuchungen zum Mechanismus

B-(2'-Propinyl-1'-oxy)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan: nicht isoliert



$C_{11}H_{15}OB$

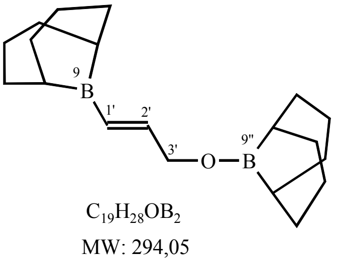
MW: 174,05

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,44 (2H, m, H1'), 2,71 (1H, m, H3') und 1,92-1,43 (14H, m, H1-H8);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 80,9 (s, C2'), 69,9 (t, C1'), 31,0, 25,2 und 20,9 (t, C1-C8);

δ_B (128 MHz, $CDCl_3$) 57 (sehr breit).

B-(E-3'-(9"-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-B-oxy)-2'-propen-1'-yl)-)-borabicyclo[3.3.1]nonan: nicht isoliert



$C_{19}H_{28}OB_2$

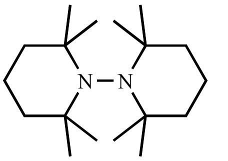
MW: 294,05

NMR: δ_H (400 MHz, C_6D_6) 6,55 (1H, dt, 17,8 Hz, 3,8 Hz, H2'), 6,32 (1H, d, 17,8 Hz, H1'), 4,40 (2H, m, H3') und 1,71 (28H, m, H1-H8, H1"-H8");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,8 (d, C2'), 131,7 (d, C1'), 66,6 (t, C3'), 28,7 (d, C1+C5, C1"+C5"), 32,6 (t), 32,4 (t), 24,3 (t), 22,7 (t) und 22,4 (t, C2-C4, C6-C8, C2"-C4", C6-C8");

δ_B (128 MHz, $CDCl_3$) 71,1 (B9), 58,0 (B9");

2,2,6,6,2',2',6',6'-Octamethyldipiperidin



$C_{18}H_{38}N_2$
MW: 282,51

MS: m/z 141 (5 %, M^+/2), 126 (100 %, (M^+ - Me)/2), 98 (6 %, (M^+ - Prop)/2), 82 (15 %, (M^+ - BuH)/2), 70 (42 %, (M^+ - C_4H_8N)/2), 58 (51 %, BuH) und 41 (20 %, C_3H_5);

^{119}Sn chemische Verschiebungen der Isomerisierungsversuche:

jeweils bei 112 MHz in Toluol mit D_2O-Inlock

Versuche mit 2-Propin-1-ol: Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen-1-ol (β_{anti}): δ_{Sn} = -10 ppm
2-Dibutylchlorostannyl-3-propen-1-ol(α): δ_{Sn} = 60 ppm

Versuche mit 2-Butin-1-ol: Z-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{anti}): δ_{Sn} = 66 ppm
E-2-Dibutylchlorostannyl-2-buten-1-ol (α_{syn}): δ_{Sn} = 55 ppm
Z-3-Dibutylchorostannyl-2-buten-1-ol (β_{anti}): δ_{Sn} = -13 ppm

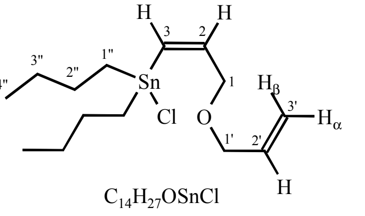
Bis(dibutylchlorostannyl)oxid: δ_{Sn} = - 92 und - 144 ppm

Dibutylzinnhydridchlorid: δ_{Sn} = 33 ppm

10.7.2 Hydrostannierte Ether

10.7.2.1 Produkte von Allylpropargylether

Z-1-Allyloxy-3-Dibutylchlorostannyl-2-propen (β_{anti})



$C_{14}H_{27}OSnCl$
MW: 365,53

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,60 (1H, dt, 12,5 Hz, 2,6 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 207 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 198 Hz, H2), 6,24 (1H, dt, 12,5 Hz, 2,6 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 88 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 84 Hz, H3), 5,86 (1H, m, H2'), 5,35 (1H, d, 11,0 Hz, H3'$_\alpha$), 5,34 (1H, dd, 16,3 Hz, 5,6 Hz, H3'$_\beta$), 4,14 (2H, t, 2,6 Hz, $^4J^{Sn-H}$ = 22 Hz, H1), 4,12 (2H, m, H1'), 1,63 (4H, quint, 7,5 Hz, H2"), 1,34 (4H, sext, 7,4 Hz, H3"), 1,26 (4H, m, H1") und 0,89 (6 H, t, 7,4 Hz, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 140,9 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 6 Hz, C2), 132,1 (d, C2'), 131,1 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 556 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 531 Hz, C3), 120,6 (t, C3'), 72,3 (t, C1'), 71,1 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 31 Hz, C1), 27,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C2"), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 77 Hz, C3"), 20,4 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 462 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 440 Hz, C1") und 13,6 (q, C4");

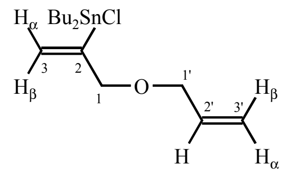
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 7,2;

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2958-2924 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2872-2856 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH$_2$), w), 1072 (ν(C-O), s), 985+939 (R-CH=CH$_2$, s);

MS: m/z 365 (0,3 %, M^+ - H^+), 331 (14 %, M^+ - Cl), 309 (100 %, M^+ - Bu), 269 (6 %, Bu_2SnCl), 267 (10 %, M^+- Bu - AllH), 155 (14 %, SnCl), 57 (19 %, Bu) und 41 (41 %, All);

R_f: 0,14 (nHex:Et_2O = 4:1).

1-Allyloxy-2-Dibutylchlorostannyl-2-propen (*α*): nicht isoliert

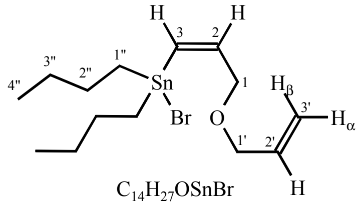


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,92 (1H, m, $^3J^{119Sn-1H}$ = 190 Hz, H3$_\beta$), 5,83 (1H, m, H2') 5,69 (1H, m, $^3J^{119Sn-1H}$ = 94 Hz, H3$_\alpha$), 5,26 (1H, d, 18,0 Hz, H3'$_\beta$), 5,22 (1H, d, 12, 0 Hz, H3'$_\alpha$), 4,27 (2H, t, 2,2 Hz, $^3J^{Sn-H}$ = 43 Hz, H1) und 4,01 (2H, d, 5,6 Hz, H1');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 63,8;

R_f: 0,50 (nHex:Et_2O = 4:1).

Z-1-Allyloxy-3-Bromodibutylstannyl-2-propen (*β$_{anti}$*)



$C_{14}H_{27}OSnBr$
MW: 409,98

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,56 (1H, dt, 12,5 Hz, 2,5 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 207 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 198 Hz, H2), 6,30 (1H, dt, 12,5 Hz, 2,3 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 92 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 87 Hz, H3), 5,83 (1H, m, H2'), 5,34 (1H, d, 12,0 Hz, H3'$_\alpha$), 5,33 (1H, d, 16,0 Hz, H3'$_\beta$), 4,14 (4H, m, H1+H1'), 1,63 (4H, m, H2"), 1,34 (8H,m, H3" + H1") und 0,89 (6 H, t, 7,3 Hz, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 140,6 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 8 Hz, C2), 132,1 (d, C2'), 131,2 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 538 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 515 Hz, C3), 120,6 (t, C3'), 72,4 (t, C1'), 71,1 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C1), 28,0 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 31 Hz, C2"), 26,4 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 77 Hz, C3"), 20,8 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 450 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 430 Hz, C1") und 13,6 (q, C4");

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 2,0;

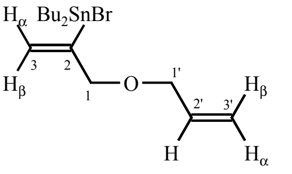
IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2957-2922 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2871-2855 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH$_2$), w), 1072 (ν(C-O), s), 984+940 (R-CH=CH$_2$, s);

MS: m/z 411 (0,1 %, M^+(^{81}Br) - H^+), 409 (0,1 %, M^+(^{79}Br) - H^+), 353 (100 %, M^+ - Bu), 331 (29 %, M^+ - Br), 313 (15 %, Bu_2SnBr), 257 (5 %, M^+- 2 Bu - All), 233 (28 %, M^+ - Bu - All - Br), 199 (13 %, SnBr), 57 (16 %, Bu) und 41 (28 %, All);

CH-Analyse : $C_{14}H_{27}OSnBr$ (soll: 41,0 % C, 6,6 % H), gefunden: 41,5 % C, 6,5 %H;

R_f: 0,14 (nHex:Et_2O = 4:1).

1-Allyloxy-2-Bromodibutylstannyl-2-propen (*α*): nicht isoliert



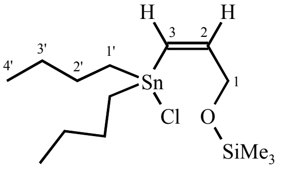
NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,86 (1H, d, 1 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 190 Hz, H3$_\beta$), 5,80 (1H, m, H2') 5,63 (1H, d, 1 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 91 Hz, H3$_\alpha$), 5,19 (1H, d, 18,8 Hz, H3'$_\beta$) und 5,15 (1H, d, 12,8 Hz, H3'$_\alpha$);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 58,8;

R_f: 0,50 (nHex:Et_2O = 4:1).

10.7.2.2 Produkte von TMS-Propargylethern mit Bu_2SnHCl

Z-3-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (*β$_{anti}$*)



$C_{14}H_{31}OSnSiCl$
MW: 397,46

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,64 (1H, dt, 12,4 Hz, 2,4 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 205 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 196 Hz, H2), 6,22 (1H, dt, 12,4 Hz, 2,4 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 86 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 82 Hz, H3), 4,27 (2H, t, 2,4 Hz, $^4J^{Sn-H}$ = 21 Hz, H1), 1,62 (4H, m, H2'), 1,37 (4H, m, H1'), 1,29 (4H, m, H3'), 0,87 (6 H, t, 7,3 Hz, H4') und 0,23 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 142,3 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 7Hz, C2), 129,1 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 542 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 518 Hz, C3), 65,2 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 36 Hz, C1), 27,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 30 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 80 Hz, C3'), 21,3 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 456 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 435 Hz, C1'), 13,6 (q, C4') und -0,6 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = 58 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 28,9;

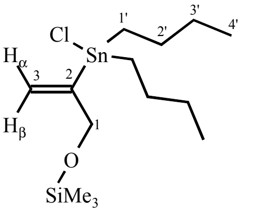
δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 26,0;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2957-2923 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2875-2859 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1460 (δ(CH_2), w), 1257 (ν(C-O-Si), s) und 1047 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 383 (2 %, M$^+$ - Me), 363 (8 %, M$^+$ - Cl), 341 (100 %, M$^+$ - Bu), 301 (29 %, M$^+$ - Bu - Prop), 129 (21 %, M$^+$ - Bu_2SnHCl), 73 (19 %, TMS) 57 (9%, Bu) und 41 (10 %, All);

R_f: 0,10 (nHex:Et_2O = 9:1).

2-Dibutylchlorostannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (*α*)



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,89 (1H, dt, 2,3 Hz, 0,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 198 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 189 Hz, H3$_\beta$), 5,67 (1H, dt, 2,3 Hz, 0,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 98 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 94 Hz, H3$_\alpha$), 4,40 (2H, t, 2,3 Hz, $^3J^{Sn-H}$ = 40 Hz, H1), 1,65 (4H, m, H2'), 1,38 (4H, m, H1'), 1,27 (4H, m, H3'), 0,91 (6 H, m, H4') und 0,15 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 157,5 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 553Hz, $^1J^{117Sn-13C}$= 528 Hz, C2), 122,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 11 Hz, C3), 67,2 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 35 Hz, C1), 27,8 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 72 Hz, C3'), 19,5 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 406 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 389 Hz, C1'), 13,6 (q, C4') und -0,7 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = n.b., TMS);

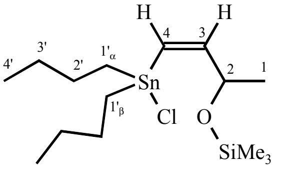
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 59,0;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 21,0;

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2967-2926 (ν(C-H_{unsat}), s), 2875-2859 (ν(C-H_{sat}), s), 1474 (δ(CH_2), w), 1267 (ν(C-O-Si), s), und 1061 (ν(O-$SiMe_3$), m);

R_f: 0,48 (nHex:Et_2O = 9:1).

Z-4-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (*β*$_{anti}$)



$C_{15}H_{33}OSnSiCl$
MW: 411,67

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,64 (1H, dd, 12,2 Hz, 3,2 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 207 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 197 Hz, H3), 6,13 (1H, dd, 12,2 Hz, 2,0 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 83 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 79 Hz, H4), 4,52 (1H, m, H2), 1,70 (4H, m, H2'), 1,42-1,26 (11H, m, H1'+H3'+H1), 0,89 (6 H, m, H4') und 0,24 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,7 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 7Hz, C3), 128,0 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 539 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 518 Hz, C4), 71,3 (d, $^3J^{119Sn-13C}$ = 34 Hz, C2), 27,0 (2 t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 31 Hz, C2'$_\alpha$+C2'$_\beta$, Δδ = 4 Hz), 25,9 (t, br, $^3J^{119Sn-13C}$ = 81 Hz, C3'), 23,5 (q, $^4J^{119Sn-13C}$ = 12 Hz, C1), 21,3 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 469 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 450 Hz, C1'$_\alpha$), 19,9 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 423 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 405 Hz, C1'$_\beta$, Δδ = 140 Hz), 13,6 (q, C4') und 0,8 (q, TMS);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 37,7;

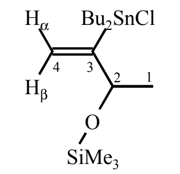
δ_{Si} (79 MHz, $CDCl_3$) 22,7 ($^1J^{29Si-13C}$ = 59 Hz);

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2957-2925 (ν(C-H_{unsat}), s), 2872-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), w), 1256 (ν(C-O-Si), s) und 1080 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 411 (0,2 %, M^+ - H^+), 397 (1 %, M^+ - Me), 377 (5 %, M^+ - Cl), 355 (48 %, M^+ - Bu), 319 (1 %, M^+ - Bu - HCl), 301 (1%, M^+ - HCl -TMS), 283 (3 %, M^+ - HCl - H_2O - TMS), 263 (7 %, M^+ - 2 Bu -Cl), 177 (3 %, BuSn), 155 (4 %, SnCl), 143 (100 %, M^+ - Bu_2SnCl), 73 (28 %, TMS) 57 (7%, Bu) und 41 (8 %, All);

R_f: 0,20 (nHex:Et_2O = 4:1).

3-Dibutylchlorostannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (*α*): nicht isoliert

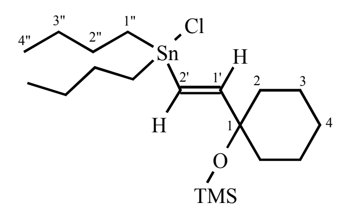


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,83 (1 H, d, 2,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 196 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 188 Hz, H4$_\beta$), 5,68 (1 H, d, 2,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 94 Hz, H4$_\alpha$);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 54,3;

R_f: 0,50 (nHex:Et_2O = 4:1)

E-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (*β$_{syn}$*)



$C_{19}H_{39}OSnSiCl$
MW: 465,77

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,35 (1H, d, 18,9 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 94 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 90 Hz, H1'), 6,14 (1H, d, 18,9 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 119 Hz, $^2J^{117Sn-13C}$ = 114 Hz, H2'), 1,66-1,36 (18H, m, H1"-H3", H2-H4), 0,91 (6 H, t, 7,6 Hz, H4") und 0,09 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 158,4 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 6Hz, C1'), 124,4 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 449 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 428 Hz, C2'), 75,9 (s, $^3J^{119Sn-13C}$ = 72 Hz, C1), 37,9 (t, C2), 27,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2"), 26,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 67 Hz, C3"), 25,7 (t, C3), 22,2 (t, C4), 17,6 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 384 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 366 Hz, C1"), 13,5 (q, C4") und 2,6 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = 59 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 92,6;

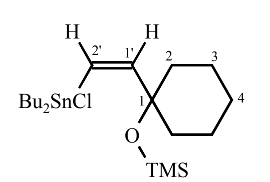
δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 10,1;

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2958-2934 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2872-2849 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1465 (δ(CH_3), w), 1252 (ν(C-O-Si), m) und 1052 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 466 (1 %, M^+), 409 (11 %, M^+ - Bu), 353 (2 %, M^+ - 2Bu + H^+), 319 (5 %, M^+ - 2 Bu + H_2 - Cl), 301 (5 %, M^+ - TMS - Bu - Cl), 197 (100 %, M^+ - Bu_2SnCl), 155 (1 %, HSnCl), 73 (34 %, TMS) und 57 (9 %, Bu);

R_f: 0,10 (nHex:Et_2O = 9:1).

Z-1-(2'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (*β$_{anti}$*): nicht isoliert



NMR: δ_H (200 MHz, $CDCl_3$) 7,18 (1H, d, 12,5 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 207 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 198 Hz, H1'), 6,09 (1H, d, 12,5 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = n. b., H2');

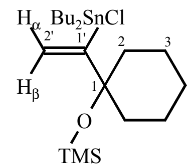
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,9 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1'), 127,8 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 532 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 508 Hz, C2');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 44,7;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 15,5;

R_f: 0,30 (nHex:Et_2O = 9:1).

1-(1'-Dibutylchlorostannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (*α*): nicht isoliert



NMR: δ_H (200 MHz, $CDCl_3$) 6,09 (1H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = n. b., H2'$_\beta$), 5,70 (1H, s, $^2J^{119Sn-1H}$ = 115 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 109 Hz, H2'$_\alpha$);

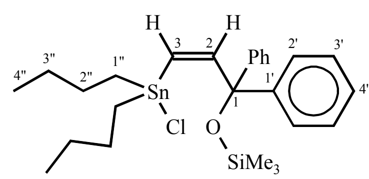
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 166,1 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1'), 122,9 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 14 Hz, C2');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 36,6;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 12,7;

R_f: 0,30 (nHex:Et_2O = 9:1).

Z-3-Dibutylchlorostannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (*β$_{anti}$*)



$C_{26}H_{39}OSnSiCl$
MW: 549,84

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,29-7,16 (10 H, m, H2'-H4'), 6,70 (1H, d, 12,5 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 199 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 190 Hz, H2), 5,99 (1H, d, 12,5 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 67 Hz, H3), 1,62 (4H, m, H2"), 1,36 (4H, m, H1"), 1,28 (4H, q, 7,3 Hz, H3"), 0,81 (6 H, t, 7,3 Hz, H4") und -0,25 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 153,5 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n. b., C2), 141,7 (s, $^4J^{119Sn-13C}$ = 8 Hz, C1'), 128,8 (d, C2'), 128,1 (d, C3'), 127,9 (d, C4'), 124,7 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 515 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 496 Hz, C3), 85,6 (s, $^3J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C1), 29,7 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 31 Hz, C2"), 27,8 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 83 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 79 Hz, C3"), 21,4 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 431 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 413 Hz, C1"), 13,7 (q, C4") und 2,9 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = 60 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 60,6;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 20,8 ($^1J^{29Si-13C}$ = 60 Hz);

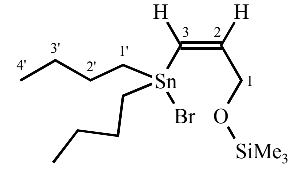
IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur), 3078-3032 (ν(C-H$_{arom}$), m), 2966-2849 (ν(C-H$_{sat}$), s) und 1252 (ν(C-O-Si), s);

GC-MS: m/z 549 (2 %, M^+ - H^+), 457 (6 %, M^+ - H_2O - TMS), 337 (20 %, M^+ - BuSnCl), 279 (23 %, M^+ - Bu_2SnHCl), 263 (55 %, M^+ - Bu_2SnHCl - OH), 105 (75 %, MeOTMS), 89 (40 %, OTMS) und 73 (100 %, TMS);

R_f: 0,20 (nHex:Et_2O = 4:1).

10.7.2.3 Produkte von TMS-Propargylethern mit Bu_2SnHBr

Z-3-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (*β*$_{anti}$)



$C_{14}H_{31}OSnSiBr$
MW: 442,10

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,62 (1H, dt, 12,4 Hz, 2,5 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 204 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 195 Hz, H2), 6,30 (1H, dt, 12,4 Hz, 2,5 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 89 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 84 Hz, H3), 4,30 (2H, t, 2,5 Hz, $^4J^{Sn-H}$ = 21 Hz, H1), 1,64 (4H, m, H2'), 1,36 (8H, m, H1'+H3'), 0,89 (6 H, t, 7,4 Hz, H4') und 0,24 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 142,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n.b., C2), 129,3 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 525 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 501 Hz, C3), 65,2 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 36 Hz, C1), 28,0 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 31 Hz, C2'), 26,4 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 81 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 79 Hz, C3'), 21,7 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 445 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 424 Hz, C1'), 13,6 (q, C4') und -0,5 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = 59 Hz, TMS);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 26,3;

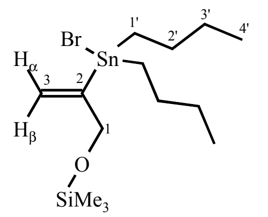
δ_{Si} (79 MHz, $CDCl_3$) 26,1 ($^1J^{29Si-13C}$ = 59 Hz);

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2957-2923 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2871-2854 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH_2), w), 1257 (ν(C-O-Si), s) und 1043 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 441 (1 %, M^+ - H^+), 427 (3 %, M^+ - Me), 385 (100 %, M^+ - Bu), 363 (25 %, M^+ - Br), 345 (11 %, M^+ - Bu - All), 313 (7 %, Bu_2SnBr), 289 (4 %, M^+ - Br -TMS), 273 (12 %, M^+ - Br - OTMS), 199 (11 %, SnBr), 177 (6 %, BuSn), 129 (54 %, M^+ - Bu_2SnHBr), 73 (43 %, TMS) 57 (17 %, Bu) und 41 (18 %, All);

R_f: 0,04 (nHex:Et_2O = 19:1).

2-Bromodibutylstannyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (*α*): nicht isoliert



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,89 (1H, dt, 2,0 Hz, 0,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 200 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 191 Hz, H3$_\beta$), 5,68 (1H, dt, 2,5 Hz, 0,7 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 99 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 94 Hz, H3$_\alpha$) 4,39 (2H, t, 2,3 Hz, H1) und 0,14 (9H, s, TMS);

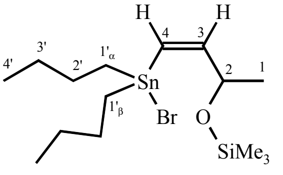
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 156,8 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = n.b., $^1J^{117Sn-13C}$= n.b., C2), 123,2 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 14 Hz, C3), 67,1 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 33 Hz, C1) und -0,8 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = n.b., TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 55,4;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 21,1;

R_f: 0,30 (nHex: Et_2O=9:1).

Z-4-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (β_{anti})



$C_{15}H_{33}OSnSiBr$
MW: 456,13

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,60 (1H, dd, 12,0 Hz, 3,0 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 206 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 197 Hz, H3), 6,17 (1H, dd, 12,0 Hz, 1,7 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 87 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}1H}$ = 83 Hz, H4), 4,52 (1H, m, H2), 1,66 (4H, m, H2'), 1,35 (8H, m, H3'+H1'), 1,23 (3H, d, 6,0 Hz, H1), 0,89 (6 H, m, H4') und 0,23 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,5 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ < 6 Hz, C3), 127,9 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 522 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 500 Hz, C4), 71,3 (d, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 71 Hz, C2), 28,1 (t, br, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 26 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 81 Hz, C3'), 24,2 (q, $^4J^{119Sn\text{-}13C}$ = 11 Hz, C1), 22,4 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 458 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 438 Hz, C1'$_\alpha$), 20,9 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 414 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 394 Hz, C1'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 154 Hz), 13,5 (q, C4') und 0,8 (q, TMS);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 36,3;

δ_{Si} (79 MHz, $CDCl_3$) 22,9 ($^1J^{29Si\text{-}13C}$ = 59 Hz);

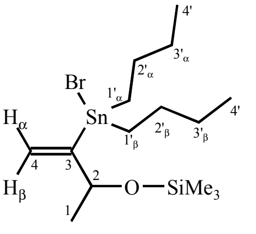
IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2957-2924 (ν(C-H_{unsat}), s), 2872-2857 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), w), 1256 (ν(C-O-Si), s) und 1080 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 441(1 %, M^+(^{79}Br) - Me), 401 (37 %, M^+(^{81}Br) - Bu), 399 (25 %, M^+(^{79}Br) - Bu), 377 (9 %, M^+ - Br), 345 (4 %, M^+ - Br - Et), 309 (3 %, Bu_2SnBr - 2 H_2), 273 (5%, M^+ - Br - Et -TMS), 143 (100 %, M^+ - Bu_2SnBr), 73 (25 %, TMS), 57 (6 %, Bu) und 41 (7 %, All);

CH-Analyse : $C_{15}H_{33}OSnSiBr$ (soll: 39,5 % C, 7,2 % H), gefunden: 39,7 % C, 7,1 %H;

R_f: 0,25 (nHex:Et_2O = 4:1).

Z-3-Bromodibutylstannyl-2-trimethylsilyloxy-3-buten (α)



$C_{15}H_{33}OSnSiBr$
MW: 456,13

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,80 (1H, dd, 1,9 Hz, 0,5 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 200 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 191 Hz, H4$_\beta$), 5,68 (1H, dd, 1,9 Hz, 0,5 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 101 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}1H}$ = 96 Hz, H4$_\alpha$), 4,65 (1H, qt, 6,3 Hz, 1,9 Hz, H2), 1,64 (4H, m, H2'), 1,38 (8H, m, H3'+H1'), 1,27 (3H, d, 6,2 Hz, H1), 0,92 (6 H, m, H4') und 0,15 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 162,1 (s, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 522 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 499 Hz, C3), 123,2 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 15 Hz, C4), 74,2 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 31 Hz, C2), 28,2 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 29Hz, C2'$_\alpha$), 28,1 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 29 Hz, C2'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 15 Hz), 26,5 (2 t,

$^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 79 Hz, C3'$_\alpha$ + C3'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 3 Hz), 25,3 (q, C1), 20,4 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 399 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 381 Hz, C1'$_\alpha$), 19,5 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 393 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 376 Hz, C1'$_\beta$, $\Delta\delta$ = 90 Hz), 13,6 (q, C4') und 0,4 (q, $^1J^{29Si\text{-}13C}$ = 59 Hz, TMS);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 53,4;

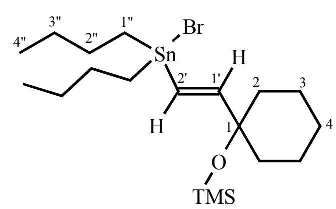
δ_{Si} (79 MHz, $CDCl_3$) 18,7;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 2959-2925 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2872-2858 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1464 (δ(CH_2), w), 1255 (ν(C-O-Si), s) und 1075 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 443 (0,3 %, M^+(^{81}Br) - Me), 441 (0,4 %, M^+(^{79}Br) - Me), 401 (64 %, M^+(^{81}Br) - Bu), 399 (97 %, M^+(^{79}Br) - Bu), 345 (100 %, M^+ - Br - Et), 309 (19 %, Bu_2SnBr - 2 H_2), 275 (16%, M^+ - Br - 3 Me - Bu), 199 (18 %, SnBr), 143 (7 %, M^+ - Bu_2SnBr), 73 (24 %, TMS) 57 (22 %, Bu) und 41 (40 %, All);

R_f: 0,66 (nHex:Et_2O = 4:1).

E-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (*β*$_{syn}$)



$C_{19}H_{39}OSnSiBr$
MW: 510,22

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,34 (1H, d, 18,9 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 95 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 90 Hz, H1'), 6,17 (1H, d, 18,9 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 121 Hz, $^2J^{117Sn\text{-}13C}$ = 116 Hz, H2'), 1,66 (4H, m, H2"), 1,71-1,22 (8H, m, H2-H4), 1,42 - 1,36 (8H, m, H1"+H3"), 0,92 (6 H, t, 7,0 Hz, H4") und 0,10 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 158,5 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ < 4 Hz, C1'), 123,8 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 434 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 415 Hz, C2'), 75,8 (s, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 72 Hz, C1), 37,9 (t, C2), 28,1 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 24 Hz, C2"), 26,6 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 66 Hz, C3"), 25,7 (t, C3), 22,2 (t, C4), 17,4 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 373 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 356 Hz, C1"), 13,5 (q, C4") und 2,6 (q, $^1J^{29Si\text{-}13C}$ = 58 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 74,8;

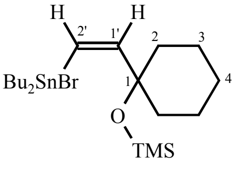
δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 9,8;

IR: $\widetilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 2932 (ν(C-H$_{unsat}$), s), 2856 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1464 (δ(CH_3), w), 1250 (ν(C-O-Si), m) und 1053 (ν(O-$SiMe_3$), m);

MS: m/z 509 (1 %, M^+- H^+), 452 (9 %, M^+ - Bu), 396 (2 %, M^+ - 2Bu), 362 (4 %, M^+ - OTMS - Bu), 312 (3 %, Bu_2SnBr), 198 (18 %, SnBr), 197 (100 %, M^+ - Bu_2SnBr), 107 (6 %, M^+ - OTMS - Bu_2SnBr), 73 (42 %, TMS), 57 (17 %, Bu) und 41 (9 %, All);

R_f: 0,05 (nHex:Et_2O = 4:1).

Z-1-(2'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (β_{anti}): nicht isoliert



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,15 (1H, d, 12,4 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 207 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 198 Hz, H1'), 6,18 (1H, d, 12,4 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 86 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 82 Hz, H2');

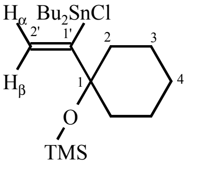
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,8 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1'), 127,9 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 514 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 492 Hz, C2');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 44,2;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 15,5;

R_f: 0,35 (nHex:Et_2O = 4:1).

1-(1'-Bromodibutylstannyl)-ethenyl-1-trimethylsilyloxy-cyclohexan (α): nicht isoliert



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,12 (1H, s, $^3J^{119Sn-1H}$ = 216 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 207 Hz, H2'$_\beta$), 5,76 (1H, s, $^2J^{119Sn-1H}$ = 116 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 111 Hz, H2'$_\alpha$);

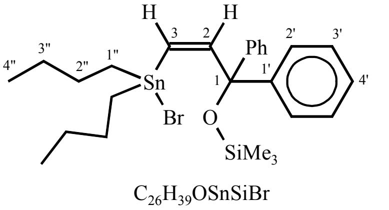
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 165,4 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1'), 123,6 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 15 Hz, C2');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 41,2;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 12,8;

R_f: 0,35 (nHex:Et_2O = 4:1).

Z-3-Bromodibutylstannyl-1,1-diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propen (β_{anti})



$C_{26}H_{39}OSnSiBr$
MW: 594,29

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,29-7,13 (10 H, m, H2'-H4'), 6,66 (1H, d, 12,2 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 199 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 190 Hz, H2), 6,04 (1H, d, 12,2 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 72 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 68 Hz, H3), 1,61 (4H, m, H2"), 1,41 (4H, m, H1"), 1,28 (4H, q, 7,3 Hz, H3"), 0,81 (6 H, t, 7,3 Hz, H4") und -0,25 (9H, s, TMS);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 153,5 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 12 Hz, C2), 141,7 (s, $^4J^{119Sn-13C}$ < 6 Hz, C1'), 128,7 (d, C2'), 128,0 (d, C3'), 127,9 (d, C4'), 124,6 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 498 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 476 Hz, C3), 85,6 (s, $^3J^{119Sn-13C}$ = 28 Hz, C1), 28,2 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 32 Hz, C2"), 26,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 84 Hz, C3"), 21,5 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 418 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 399 Hz, C1"), 13,5 (q, C4") und 2,9 (q, $^1J^{29Si-13C}$ = 59 Hz, TMS);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 59,4;

δ_{Si} (60 MHz, $CDCl_3$) 20,4 ($^{1}J^{29Si-13C}$ = n. b.);

IR: $\tilde{V}$ /cm^{-1} (pur), 3071-3032 (ν(C-H_{arom}), m), 2957-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1463 (δ(CH_3), m) und 1252 (ν(C-O-Si), s);

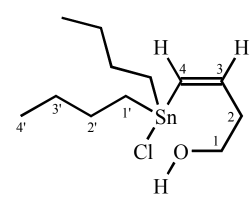
GC-MS: m/z 592 (2 %, M^+ + H^+), 519 (2 %, M^+ - TMS), 495 (8 %, M^+ - OH - Br), 463 (2 %, M^+ - TMS - Bu), 405 (M^+ - TMS - 2Bu), 315 (8 %, Bu_2SnHBr), 283 (5 %, M^+ - Bu_2SnBr), 256 (7 %, M^+ - Bu_2SnBr - OH), 179 (90 %, $BuSnH_2$), 167 (100 %, $PropSnH_2$), 105 (75 %, MeOTMS) und 57 (25 %, Bu);

R_f: 0,21 (nHex:Et_2O=4:1)

10.7.3 Hydrostannierte längerkettige Alkohole und Amine

10.7.3.1 Produkte von Homopropargylalkoholen mit Bu_2SnHCl

Z-4-Dibutylchlorostannyl -3-buten-1-ol(*γ_{anti}*):



$C_{12}H_{25}OSnCl$
MW: 339,49

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,76 (1H, dt, 12,8 Hz, 6,2 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 212 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 201 Hz, H3), 6,08 (1H, d, 12,8 Hz, $^{2}J^{119Sn-1H}$ = 94 Hz, H4), 3,81 (2H, m, H1), 3,04 (1H, br s, OH), 2,36 (2H, dt, 6,2 Hz, 5,3 Hz, H2), 1,67 (4H, m, H2'), 1,40-1,32 (8H, m, H3'+H1') und 0,91 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 145,8 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ < 10 Hz, C3), 134,8 (d, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 535 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 510 Hz, C4), 61,9 (t, C1), 34,6 (t, br, C2), 27,9 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C2'), 26,7 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 78 Hz, C3'), 20,6 (br t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 431 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 410 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

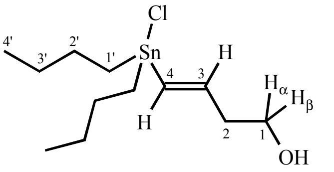
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -13,1;

IR: $\tilde{V}$ /cm^{-1} (pur) 3333 (ν(O-H), vs ,br), 2958-2922 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2871-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 519 (ν(C-Sn), m);

MS: m/z 326 (1 %, M^+ - Me), 305 (5 %, M^+ - Cl), 283 (75 %, M^+ - Bu) , 247 (100 %, M^+ - Cl - Bu), 189 (14 %, M^+ - 2BuH - Cl), 177 (11 %, BuSn), 71 (4 %, M^+ - Bu_2SnCl), 57 (31 %, Bu) und 41 (20 %, All);

R_f: 0,8 (Et_2O).

E-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol($\boldsymbol{\gamma_{syn}}$): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,16 (1H, verzerrtes dt, 18,8 Hz, 5,8 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 87 Hz, H3), 6,06 (1H, verzerrtes d, 18,8 Hz, $^{2}J^{119Sn-1H}$ = 119 Hz, $^{2}J^{117Sn-1H}$ = 114 Hz, H4), 3,76 (1H, verzerrtes t, 5,2 Hz, H1$_\alpha$), 3,66 (1H, verzerrtes t, 6,7 Hz, H1$_\beta$), 2,42 (2H, m, H2), 1,60 (4H, m, H2'), 1,40-1,22 (8H, m, H3'+H1') und 0,86 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,1 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 11 Hz, C3), 130,9 (d, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 448 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 427 Hz, C4), 61,3 (t, C1) und 40,4 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 80 Hz, C2);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 84,3;

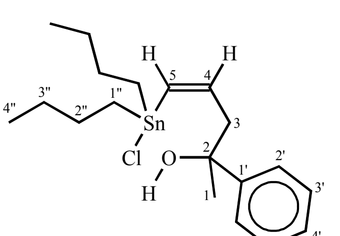
Die ^{1}H NMR Signale der Protonen an Position 1,3 und 4 sind verzerrt und ergeben ein Spektrum höherer Ordnung. Durch Simulation kann ein Spektrum des gleichen Musters erzeugt werden, wenn folgende Parameter verwendet werden.

Frequenz: 400 MHz, starke Kopplungen, 4 Gruppen á 1 Proton

δ = 6,16 ppm	δ = 6,08 ppm	δ = 3,66 ppm	δ = 3,76 ppm
	18,8 Hz	6,2 Hz	5,7 Hz
		0	-0,8 Hz
			6 Hz

R_f: 0,4 (Et_2O).

Z-5-Dibutylchlorostannyl -2-phenyl-4-penten-2-ol($\boldsymbol{\gamma_{anti}}$):



$C_{19}H_{31}OSnCl$
MW: 429,62

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,40-7,20 (5H, m, H1' - H4'), 6,47 (1H, dt, 12,2 Hz, 7,0 Hz, $^{3}J^{119Sn-1H}$ = 209 Hz, $^{3}J^{117Sn-1H}$ = 200 Hz, H4), 6,17 (1H, d, 12,2 Hz, $^{2}J^{119Sn-1H}$ = 98 Hz, $^{2}J^{117Sn-13C}$ = 94 Hz, H5), 2,50 (2H, m, H3), 1,67 (4H, m, H2"), 1,60 (3H, s, H1), 1,37 (8H, m, H3"+H1") und 0,91 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,7 (s, C1'), 143,7 (d, $^{2}J^{119Sn-13C}$ < 10 Hz, C4), 136,6 (d, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 509 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 486 Hz, C5), 128,3 (d, C3'), 127,0 (d, C4'), 124,5 (d, C2'), 75,7 (s, C2), 47,3 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 44 Hz, C3), 29,4 (q, C1), 27,8 (t, $^{2}J^{119Sn-13C}$ = 27 Hz, C2"), 26,6 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 76 Hz, C3"), 19,8 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 422 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 404 Hz, C1") und 13,6 (q, C4");

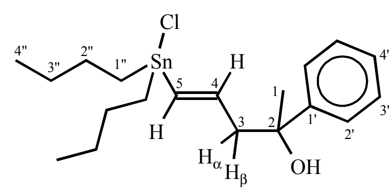
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 23,5;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3380 (ν(O-H), vs, br), 3062-3028 (ν(C-H$_{arom}$), s), 2957-2922 ((ν(C-H$_{unsat}$), s), 2871-2856 (ν(C-H$_{sat}$), s) und 1455 (δ(CH_2), m);

MS: m/z 429 (0,3 %, M^+ - H^+), 394 (26 %, M^+ - HCl), 379 (10 %, M^+ - Me - HCl), 355 (89 %, M^+ - Bu -H_2O) , 337 (27 %, M^+ - Bu - HCl), 269 (12 %, Bu_2SnCl), 213 (6 %, BuSnClH), 177 (11 %, BuSn), 161 (20 %, M^+ - Bu_2SnCl), 143 (30 %, M^+ - Bu_2SnCl - H_2O), 121 (100 %, SnH), 77 (18 %, Ph), 57 (31 %, Bu) und 43 (88 %, Prop);

R_f: 0,57 (Et_2O).

E-5-Dibutylchlorostannyl -2-phenyl-4-penten-2-ol(γ_{syn}):



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,40-7,20 (5H, 3m, H1'-H4'), 6,05 (1H, verzerrtes d, 18,8 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 115 Hz $^2J^{117Sn-1H}$ = 110 Hz, H5), 6,00 (1H, verzerrtes dt, 18,8 Hz, 5,8 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 89 Hz, H4), 2,73 (1H, verzerrtes dd, 14,1 Hz, 5,5 Hz, $H3_\alpha$), 2,59 (1H, verzerrtes dd, 14,1 Hz, 6,4 Hz, $H3_\beta$), 1,58 (4H, m, H2"), 1,51 (3H, s, H1), 1,32-1,22 (8H, m, H3"+H1") und 0,81 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 147,3 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 14 Hz, C4), 147,0 (s, C1'), 132,7 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 445 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 425 Hz, C5), 128,0 (d, C3'), 126,7 (d, C4'), 124,6 (d, C2'), 73,9 (s, C2), 52,0 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 76 Hz, C3), 29,5 (q, C1), 27,5 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 24 Hz, C2"), 26,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 68 Hz, C3"), 17,6 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 385 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 368 Hz, C1"), 13,5 (q, C4");

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 82,4;

Die ^{1}H NMR Signale der Protonen an Position 3,4 und 5 sind verzerrt und ergeben ein Spektrum höherer Ordnung. Durch Simulation kann ein Spektrum des gleichen Musters erzeugt werden, wenn folgende Parameter verwendet werden.

Frequenz: 400 MHz, starke Kopplungen, 4 Gruppen á 1 Proton

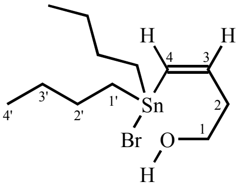
δ = 6,005 ppm	δ = 6,052 ppm	δ = 2,73 ppm	δ = 2,595 ppm
	18,8 Hz	6,3 Hz	7,3 Hz
		-1,0 Hz	-1,2 Hz
			14,1 Hz

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3442 (ν(O-H), vs ,br), 3061-3027 (ν(C-H_{arom}), s), 2958-2926 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2872-2857 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 911 (out of plane (transdisubst. Alkene), m);

R_f: 0,30 (Et_2O).

10.7.3.2 Produkte von Homopropargylalkoholen mit Bu_2SnHBr

Z-4-Bromodibutylstannyl -3-buten-1-ol(γ_{anti}):



$C_{12}H_{25}OSnBr$
MW: 383,94

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,72 (1H, dt, 12,7 Hz, 6,1 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 212 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 202 Hz, H3), 6,14 (1H, d, 12,7 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 98 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 94 Hz, H4), 3,79 (2H, t, 5,3 Hz, H1), 3,36 (1H, br s, OH), 2,36 (2H, dt, 6,1 Hz, 5,3 Hz, H2), 1,66 (4H, m, H2'), 1,42-1,32 (8H, m, H3'+H1') und 0,90 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 145,7 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n. b., C3), 134,7 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 516 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 494 Hz, C4), 61,9 (t, C1), 34,9 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 40 Hz, C2), 28,2 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 29 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 78 Hz, C3'), 20,8 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 437 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 418 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -14,7;

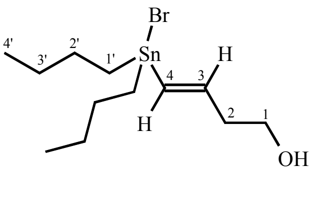
IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3356 (ν(O-H), vs, br), 2957-2923 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2871-2855 (ν(C-H_{sat}), s) und 1464 (δ(CH_2), m);

MS: Die Substanz zersetzt sich beim Einengen teilweise, deshalb ist auch ein M^+-Peak für Bu_2SnBr_2 (394, 1%) zu finden. Auch kann die Menge der entsprechenden Fragmente ($BuSnBr_2$ (335, 4 %), Bu_2SnBr, BuSnBr, Bu) verfälscht sein.

m/z 401 (0,2 %, M^+ + Me), 371 (0,5 %, M^+ - Me), 313 (14 %, Bu_2SnBr), 257 (6 %, BuSnBrH), 199 (6 %, BrSn), 71 (39 %, M^+ - Bu_2SnCl), 57 (100 %, Bu) und 50 (20 %, All);

R_f: 0,8 (Et_2O).

E-4-Dibutylchlorostannyl-3-buten-1-ol(γ_{syn}): nicht isoliert.



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,17 (1H, verzerrtes dt, 18,8 Hz, 5,2 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = n. b., H3), 6,16 (1H, verzerrtes d, 18,8 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = n. b., H4), 3,78-3,68 (2H, 2 verzerrte t, 5,2 Hz, 6,4 Hz, H1), 2,45 (2H, m, H2), 1,63 (4H, m, H2'), 1,42-1,28 (8H, m, H3'+H1') und 0,90 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 148,2 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 10 Hz, C3), 130,3 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 434 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 415 Hz, C4), 61,2 (t, C1), 40,3 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 79 Hz, C2), 28,0 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 23 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 69 Hz, C3'), 17,5 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 377 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 359 Hz, C1') und 13,5 (q, C4');

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) 68,5;

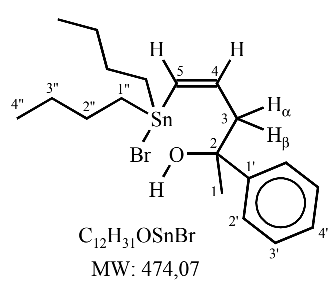
Die ^{1}H NMR Signale der Protonen an Position 1,3 und 4 sind verzerrt und ergeben ein Spektrum höherer Ordnung. Durch Simulation läßt sich im Bereich der vinylischen Protonen ein Muster erzeugen, das dem Spektrum sehr nahe kommt, im Bereich der Protonen an Position 1 liegt eine Überlagerung mit den Signalen des anderes Isomers vor, so daß hier keine so gute Übereinstimmung gefunden werden kann. Die besten Ergebnisse werden mit folgenden Parametern erzielt:

Frequenz: 400 MHz, starke Kopplungen, 4 Gruppen á 1 Proton

δ = 6,187 ppm	δ = 6,145 ppm	δ = 3,70 ppm	δ = 3,78 ppm
	18,8 Hz	6,1 Hz	5,4 Hz
		0	-0,8 Hz
			6 Hz

R_f: 0,2 (Et_2O).

Z-5-Bromodibutylstannyl -2-phenyl-4-penten-2-ol(γ_{anti}):



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,30-7,18 (5H, m, H2' - H4'), 6,38 (1H, dt, 12,3 Hz, 7,1 Hz, $^{3}J^{119Sn\text{-}1H}$ = 205 Hz, $^{3}J^{117Sn\text{-}1H}$ = 196 Hz, H4), 6,17 (1H, d, 12,3 Hz, $^{2}J^{119Sn\text{-}1H}$ = 100 Hz, $^{2}J^{117Sn\text{-}13C}$ = 96 Hz, H5), 2,55 (1H, verzerrtes dd, 14,1 Hz, 6,5 Hz, $H3_{\alpha}$), 2,45 (1 H, verzerrtes dd, 14,1 Hz, 7,5 Hz, $H3_{\beta}$), 1,63 (4H, m, H2"), 1,60 (3H, s, H1), 1,39-1,30 (8H, m, H3"+H1") und 0,85 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,8 (s, C1'), 144,0 (d, $^{2}J^{119Sn\text{-}13C}$ < 10 Hz, C4), 135,8 (d, $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$ = 479 Hz, $^{1}J^{117Sn\text{-}13C}$ = 459 Hz, C5), 128,3 (d, C3'), 127,0 (d, C4'), 124,5 (d, C2'), 75,5 (s, C2), 47,9 (t, $^{3}J^{119Sn\text{-}13C}$ = 43 Hz, C3), 29,6 (q, C1), 28,2 (t, $^{2}J^{119Sn\text{-}13C}$ = 29 Hz, C2"), 26,6 (t, $^{3}J^{119Sn\text{-}13C}$ = 76 Hz, C3"), 19,6 (t, $^{1}J^{119Sn\text{-}13C}$ = 402 Hz, $^{1}J^{117Sn\text{-}13C}$ = 382 Hz, C1") und 13,6 (q, C4");

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 22,3;

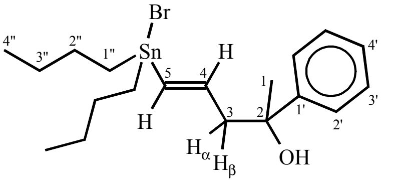
IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3417 (ν(O-H), vs, br), 3060-3027 (ν(C-H_{arom}), s), 2958-2924 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2871-2855 (ν(C-H_{sat}), s), 1463 (δ(CH_2), m) und 686 (cis disubst. Alkene, s);

MS: m/z 433 (0,5 %, M^+ - All), 417 (0,7 %, M^+ - Bu), 399 (12 %, M^+ - Bu - H_2O), 394 (5 %, M^+ - Br), 337 (4 %, M^+ - Bu - HBr), 313 (6 %, Bu_2SnBr), 199 (1 %, BuBr), 121 (70 %, SnH), 77 (10 %, Ph), 57 (5 %, Bu) und 43 (100 %, Prop);

CH-Analyse: $C_{19}H_{31}OSnBr$ (soll: 49,7 % C, 6,6 % H), gefunden: 49,7 % C, 6,9 % H;

R_f: 0,70 (Et_2O).

E-5-Bromodibutylstannyl -2-phenyl-4-penten-2-ol(γ_{syn}):



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,40-7,20 (5H, 3m, H1'-H4'), 6,05 (1H, verzerrtes d, 18,8 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 118 Hz $^2J^{117Sn-1H}$ = 113 Hz, H5), 6,00 (1H, verzerrtes dt, 18,8 Hz, 6,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 102 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 97 Hz, H4), 2,72 (1H, verzerrtes dd, 13,6 Hz, 5,6 Hz, H3$_\alpha$), 2,59 (1H, verzerrtes dd, 13,7 Hz, 6,6 Hz, H3$_\beta$), 1,56 (4H, m, H2"), 1,53 (3H, s, H1), 1,32 (8H, m, H3"+H1") und 0,87 (6H, m, H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 147,4 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 13 Hz, C4), 147,1 (s, C1'), 132,0 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 430 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 412 Hz, C5), 128,0 (d, C3'), 126,7 (d, C4'), 124,6 (d, C2'), 73,8 (s, C2), 51,9 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 76 Hz, C3), 29,4 (q, C1), 27,9 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2"), 26,4 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 68 Hz, C3"), 17,4 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 374 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 358 Hz, C1"), 13,4 (q, C4");

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 64,0;

Die ^{1}H NMR Signale der Protonen an Position 3, 4 und 5 sind verzerrt und ergeben ein Spektrum höherer Ordnung. Durch Simulation kann ein Spektrum des gleichen Musters erzeugt werden, wenn folgende Parameter verwendet werden.

Frequenz: 400 MHz, starke Kopplungen, 4 Gruppen á 1 Proton

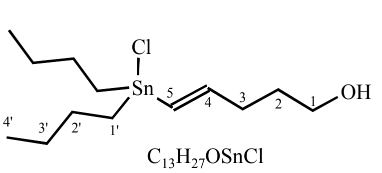
δ = 5,995 ppm	δ = 6,065 ppm	δ = 2,72 ppm	δ = 2,59 ppm
	18,8 Hz	6,2 Hz	7,6 Hz
		-0,2 Hz	-0,4 Hz
			13,7 Hz

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3448 (ν(O-H), vs, br), 3064-3027 (ν(C-H$_{arom}$), s), 2961-2926 ((ν(C-H$_{unsat}$), s), 2872-2856 (ν(C-H$_{sat}$), s), 1463 (δ(CH_2), m) und 910 (out of plane (transdisubst. Alkene), m);

R$_f$: 0,43 (Et_2O).

10.7.3.3 Produkte von 4-Pentin-1-ol mit Zinnhalogenidhydriden

E-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol(δ_{syn}):



$C_{13}H_{27}OSnCl$
MW: 353,52

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,22 (1H, dt, 18,5 Hz, 6,2 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 87 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 84 Hz, H4), 6,02 (1H, d, 18,5 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 122 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 116 Hz, H5), 3,62 (2H, t, 6,4 Hz, H1), 2,26 (2H, q, 6,8 Hz, H3), 2,10 (1H, s, br, OH), 1,70-1,58 (6H, m, H2, H2'), 1,33 (8H, m, H3'+H1') und 0,89 (6H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 151,7 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 9 Hz, C4), 127,7 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 460 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 440 Hz, C5), 62,0 (t, C1), 33,3 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 80 Hz, C3), 31,1 (t, C2), 27,6 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 24 Hz, C2'), 26,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 68 Hz, C3'), 17,6 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 388 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 370 Hz, C1') und 13,5 (q, C4');

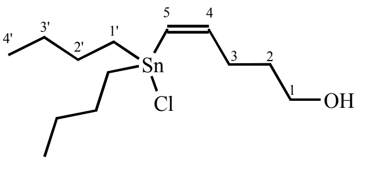
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 83,6;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3364 (ν(O-H), v , br), 2956-2925 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2872-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1464 (δ(CH_2), m) und 962 (out of plane (trans disubst. Alkene), m);

MS: m/z 353 (0,4 %, M^+ - H), 319 (3 %, M^+ - Cl), 301 (18 %, M^+ - Cl - H_2O), 297 (100 %, M^+ - Bu) , 261 (18 %, M^+ - HCl - Bu), 241 (6 %, M^+ - 2Bu + H), 212 (5 %, BuSnCl), 175 (8 %, BuSn - H_2), 155 (12 %, SnCl), 121 (4 %, SnH), 85 (6 %, M^+ - Bu_2SnCl), 67 (76 %, M^+ - Bu_2SnCl - H_2O), 57 (74 %, Bu) und 41 (51 %, All);

R_f: Die R_f-Werte sind so stark konzentrationsabhängig, daß sie nicht angegeben werden können, es gilt aber $R_f(\delta_{anti}) > R_f(\delta_{syn})$.

Z-5-Dibutylchlorostannyl-4-penten-1-ol(*δ_{anti}*)



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,62 (1H, dt, 11,7 Hz, 7,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 197 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 188 Hz, H4), 5,99 (1H, d, 11,7 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 105 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 100 Hz, H5), 3,68 (2H, t, 6,2 Hz, H1), 2,25 (2H, q, 7,1 Hz, H3), 1,68 (6H, m, H2, H2'), 1,38 (8H, m, H3'+H1') und 0,92 (6H, m, H4');

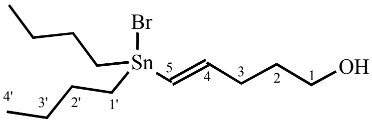
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,8 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 8 Hz, C4), 129,8 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 460 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 439 Hz, C5), 61,3 (t, C1), 32,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 54 Hz, C3), 31,3 (t, C2), 27,8 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2'), 26,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 69 Hz, C3'), 19,2 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 391 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 373 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 69,4;

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3435 (ν(O-H), vs, br), 2961-2920 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2854 (ν(C-H_{sat}), s) und 1464 (δ(CH_2), m);

R_f: Die R_f-Werte sind so stark konzentrationsabhängig, daß sie nicht angegeben werden können, es gilt aber $R_f(\delta_{anti}) > R_f(\delta_{syn})$.

E-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol(δ_{syn}):



$C_{13}H_{27}OSnBr$

MW: 397,97

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,23 (1H, dt, 18,5 Hz, 6,2 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 100 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 96 Hz, H4), 6,06 (1H, d, 18,5 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 121 Hz, H5), 3,67 (2H, t, 6,4 Hz, H1), 2,30 (2H, dt, 7,4 Hz, 6,2 Hz, H3), 1,75-1,58 (6H, m, H2, H2'), 1,40-1,33 (8H, m, H3'+H1') und 0,92 (6H, t, 7,4 Hz, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 152,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 10 Hz, C4), 127,1 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 441 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 419 Hz, C5), 62,2 (t, C1), 33,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 80 Hz, C3), 31,3 (t, C2), 28,1 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2'), 26,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 68 Hz, C3'), 17,4 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 373 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 357 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 69,6;

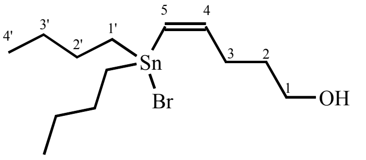
IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3356 (ν(O-H), vs, br), 2957-2924 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2872-2856 (ν(C-H_{sat}), s), 1463 (δ(CH_2), m) und 912 (out of plane(trans disubst. Alkene), m);

MS: m/z 398 (0,7 %, M^+ - H), 341 (85 %, M^+ - Bu), 319 (2 %, M^+ - Bu), 313 (3 %, Bu_2SnBr), 261 (37 %, M^+ - HBr - Bu), 199 (26 %, SnBr), 175 (11 %, BuSn - H_2), 121 (9 %, SnH), 85 (5 %, M^+ - Bu_2SnBr), 67 (10 %, M^+ - Bu_2SnBr - H_2O), 57 (100 %, Bu) und 41 (47 %, All);

CH-Analyse: $C_{13}H_{27}OSnBr$ (soll: 39,2 % C, 6,8 % H), gefunden: 39,3 % C, 6,9 % H;

R_f: Die R_f-Werte sind so stark konzentrationsabhänigig, daß sie nicht angegeben werden können, es gilt aber $R_f(\delta_{anti}) > R_f(\delta_{syn})$.

Z-5-Bromodibutylstannyl-4-penten-1-ol(δ_{anti})



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,59 (1H, dt, 11,8 Hz, 7,3 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 196 Hz, $^3J^{117Sn-1H}$ = 187 Hz, H4), 6,02 (1H, d, 11,7 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 106 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 102 Hz, H5), 3,68 (2H, t, 6,0 Hz, H1), 2,25 (2H, q, 7,3 Hz, H3), 1,67 (6H, m, H2, H2'), 1,47-1,33 (8H, m, H3'+H1') und 0,93 (6H, t, 7,4 Hz, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 149,8 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 8 Hz, C4), 129,2 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 443 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 423 Hz, C5), 61,5 (t, C1), 32,7 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 51 Hz, C3), 31,4 (t, C2), 28,2 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 25 Hz, C2'), 26,6 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 72 Hz, C3'), 19,0 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 377 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 360 Hz, C1') und 13,6 (q, C4');

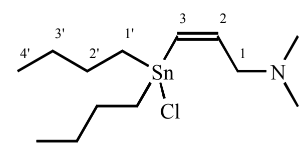
δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) 51,6;

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3444 (ν(O-H), vs ,br), 2958-2925 ((ν(C-H_{unsat}), s), 2872-2856 (ν(C-H_{sat}), s) und 1464 (δ(CH_2), m);

R_f: Die R_f-Werte sind so stark konzentrationsabhängig, daß sie nicht angegeben werden können, es gilt aber $R_f(\delta_{anti}) > R_f(\delta_{syn})$.

10.7.3.4 Produkte von N,N-Dimethylpropargylamin mit Zinnhalogenidhydriden

N,N-Dimethyl-Z-3-Dibutylchlorostannyl-2-propenyl-1-amin (β_{anti}): nicht isoliert

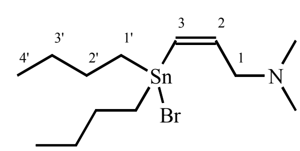


NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,51 (1H, dt, 11,3 Hz, 3,0 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = ca. 220 Hz, H2), 6,45 (1H, d, 11,3 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = ca. 114 Hz, H3), 3,00 (2H, m, H1) und 2,24 (6H, s, NMe);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 140,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n. b., C2), 137,2 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 516 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 491 Hz, C3), 62,3 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 50 Hz, C1), 45,7 (q, NMe), 17,9 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 486 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 465 Hz, C1') und 13,2 (q, C4');

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -45,6;

N,N-Dimethyl-Z-3-Bromodibutylstannyl-2-propenyl-1-amin (β_{anti}): nicht isoliert



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,58 (2H, m, H2 + H3), 3,09 (2H, m, H1) und 2,33 (6H, s, NMe);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 138,7 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = n. b., C2), 137,9 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 462 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 442 Hz, C3), 61,8 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 48 Hz, C1), 45,2 (q, NMe) und 18,1 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 476 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 454 Hz, C1');

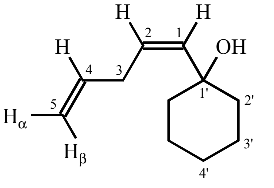
δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -46,2;

Die Annahme der Z-Konfiguration beruht auf einem Vergleich der Bromo- und Chlorospezies, da aufgrund der sehr breiten Signale keine genauere Auswertung erfolgen konnte.

10.7.4 Produkte der Stille Reaktion und von Grignard-Reaktionen

10.7.4.1 Stille Kupplungsprodukte Dibutylhalogenostannyl-substituierter Propenole

Z-1-(1'-Hydroxy)-cyclohexyl-1,4-pentadien



$C_{11}H_{18}O$
MW: 166,26

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,88 (1H, ddt, 17,3 Hz, 10,5 Hz, 6,2 Hz, H4), 5,44 (1H, dm, 11,6 Hz, H1), 5,42 (1H, d, 11,6 Hz, H2), 5,05 (1H, ddt, 17,3 Hz, 3,5 Hz, 1,7 Hz, $H5_\beta$), 5,00 (1H, ddt, 10,5 Hz, 3,5 Hz, 1,7 Hz, $H5_\alpha$), 3,15 (2H, tt, 6,2 Hz, 1,7 Hz, H3) und 1,62 (10H, m, H2'-H4');

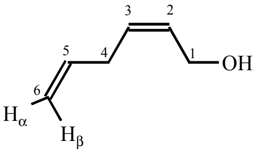
δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 137,5 (d, C4), 137,1 (d, C1), 128,7 (d, C2), 114,6 (t, C5), 72,5 (s, C1'), 39,2 (t, C2'), 32,6 (t, C3), 25,3 (t, C3') und 22,3 (t, C4');

IR: $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur), 3442 (ν(O-H), s), 3078-3008 (ν(C-H_{unsat}), m), 2933-2858 (ν(C-H_{sat}), s) und 1450 (δ(C-H), w);

MS: m/z 166 (4 %, M^+), 148 (40 %, M^+ - H_2O), 123 (34 %, M^+ - All), 109 (50 %, M^+ - C_4H_9), 96 (100 %, M^+ - C_5H_{11}), 81 (71 %, M^+ - C_6H_{13}), 67 (64 %, M^+ - C_7H_{15}), 55 (93 %, C_4H_7) und 41 (70 %, C_3H_5);

R_f: 0,23 (nHex:Et_2O=9:1).

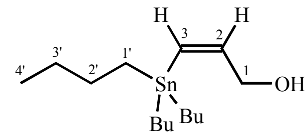
Z-2,5-Hexadien-1-ol: nicht isoliert, in guter Übereinstimmung mit [143]:



NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 5,80 (1H, m, H5), 5,59 (2H, m, H2+H3), 5,12 (1H, dm, 16,5 Hz, $H6_\beta$), 4,98 (1H, dm, 10,0 Hz, $H6_\alpha$), 4,02 (2H, m, H1), 2,83 (2H, m, H4).

10.7.4.2 Produkte von Grignard-Reaktionen mit 2-Dibutylhalogenostannyl-2-propen-1-ol

Z-3-Tributylstannyl-2-propen-1-ol: nicht rein isoliert



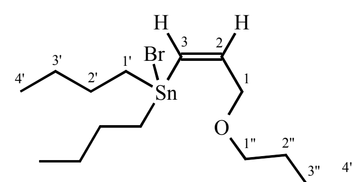
$C_{15}H_{32}OSn$
MW: 374,13

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,68 (1H, dt, 12,8 Hz, 5,8 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = ca. 134 Hz, H2), 6,09 (1H, d, 12,8 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = ca. 65 Hz, H3), 4,12 (2H, t, 5,8 Hz, H1), 1,65 (6H, m, H2'), 1,49-1,32 (12H, m, H3'+H1') und 0,90 (9H, m, H4');

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,1 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = n. b., C2), 131,9 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = n. b., C3), 66,1 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = n. b., C1), 29,1 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = n.b., C2'), 27,2 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = n.b., C3'), 13,7 (q, C4') und 10,6 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = n.b., C1');

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -59,9;

Z-3-Bromodibutylstannyl-1-butyloxy-2-propen: nicht rein isoliert



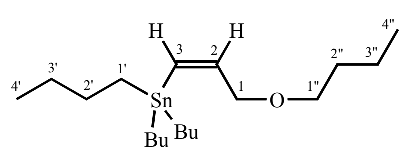
$C_{15}H_{31}OSnBr$
MW: 426,02

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,66 (1H, d, 12,6 Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 204 Hz, H2), 6,28 (1H, d, 12,6 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 96 Hz, H3), 4,36 (2H, s, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 22 Hz, H1), 3,76 (1H, t, 6,4 Hz, H1"$_\alpha$), 3,66 (1H, t, 6,6 Hz, H1$_\beta$), 1,62 (4H, m, H2'), 1,55-1,40 (4H, m, H2"+H3"), 1,33 (8H, m, H3'+H1') und 0,90 (9H, m, H4'+H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 142,0 (d, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = n. b., C2), 130,5 (d, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = n. b., C3), 68,0 (t, C1"), 64,1 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 34 Hz, C1), 29,1 (t, C2"), 28,0 (t, $^2J^{119Sn\text{-}13C}$ = 28 Hz, C2'), 26,5 (t, $^3J^{119Sn\text{-}13C}$ = 78 Hz, C3'), 25,5 (t, C3"), 21,9 (t, $^1J^{119Sn\text{-}13C}$ = 474 Hz, $^1J^{117Sn\text{-}13C}$ = 454 Hz, C1'), 13,6 (q, C4') und 13,5 (t, C4");

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -5,7;

Z-3-Tributylstannyl-1-butyloxy-2-propen: nicht rein isoliert



$C_{19}H_{40}OSn$
MW: 403,24

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 6,63 (1H, dt, 12,8 Hz, 5,8Hz, $^3J^{119Sn\text{-}1H}$ = 134 Hz, $^3J^{117Sn\text{-}1H}$ = 128 Hz, H2), 6,05 (1H, d, 12,8 Hz, $^2J^{119Sn\text{-}1H}$ = 63 Hz, H3), 4,07 (2H, d, 5,8 Hz, H1), 3,72 (2H, t, 6,4 Hz, H1"), 1,86 (2H, m, H2"), 1,62 (2H, m, H3"), 1,45 (6H, m, H2'), 1,31 (12H, m, H3"+H1") und 0,88 (12H, m, H4'+H4");

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,0 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ < 6 Hz, C2), 131,7 (d, $^1J^{119Sn-13C}$ = 362 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 346 Hz, C3), 67,9 (t, C1“), 66,0 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 36 Hz, C1), 29,1 (t, C2“), 29,0 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 22 Hz, C2’), 27,2 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 57 Hz, C3’), 25,5 (t, C3“), 13,6 (q, C4’), 13,5 (t, C4“) und 10,5 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 344 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 329 Hz, C1’);

δ_{Sn} (149 MHz, $CDCl_3$) -59,3;

10.7.5 Charakterisierungen der Produkte bei alternativen Synthesen

10.7.5.1 Chemische Verschiebungen von Zinnhalogenidhydriden u. ä. in Toluol (Red-Sil-Versuche)

Dibutylzinndichlorid: δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) 123,8.

Dibutylzinndibromid: δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) 86,8.

Dibutylzinnhydridchlorid: δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) 44,0;

Dibutylzinnhydridbromid δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) 16,1;

Bis(dibutylchlorostannyl)oxid: δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) - 92,2 und - 145,2.

Bis(bromodibutylstannyl)oxid: δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) - 85,3 und - 136,8.

Z-1-Dibutylchlorostannyl-1-propen-3-ol (β_{anti}): δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) - 9,1;

Z-1-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (β_{anti}): δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) - 16,2;

2-Bromodibutylstannyl-1-propen-3-ol (α) δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) 55,4

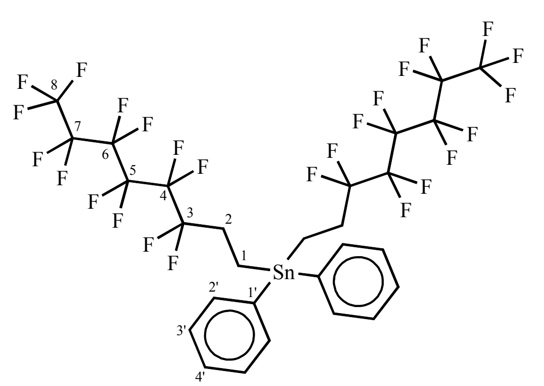
10.7.5.2 Diphenyl-bis-(2-(perfluorhexyl)ethyl)zinn und das Wurtz-Kupplungs-Produkt

Diphenyl-bis(2-perfluorhexyl)ethylzinn

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,44 (10H, m, H2’-H4’), 2,35 (4H, m, H2) und 1,47 (4H, m, $^2J^{119Sn-1H}$ = 56 Hz, H1);

δ_F (188 MHz, $CDCl_3$) -81,7 (m, F8), -117,0 (tm, 17,6 Hz, F3), -122,4 (m, F4), -123, 4 (m, F5), -123,8 (m, F6) und -126,7 (m, F7);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 136,5 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = 498 Hz, $^1H^{117Sn-13C}$ = 475 Hz, C1’), 136,5 (d, C2’, $^2J^{119Sn-13C}$ = 34 Hz, C2’), 129,3 (d,



$C_{28}H_{18}F_{26}Sn$

MW: 967,19

$^{4}J^{119Sn-13C}$ = 11 Hz, C4'), 128,9 (t, $^{3}J^{119Sn-13C}$ = 50 Hz, C3'), 120,8, 118,4, 115,8, 113,7, 111,0, 108,4 (6 m, C3-C8), 27,8 (tt, $^{2}J^{19F-13C}$ = 24 Hz, C2) und -1,2 (t, $^{1}J^{119Sn-13C}$ = 362 Hz, $^{1}J^{117Sn-13C}$ = 347 Hz, C1);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -64,5;

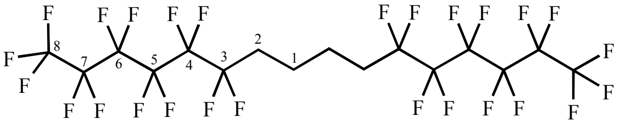
IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 3068 ((ν(C-H_{arom}), m), 2828 (ν(C-H_{sat}), m), 1240-1209 (ν_{as}(CF_2), s) und 1145 (ν_s(CF_2), s);

MS: m/z 888 (0,7 %, M^+ - 2H - Ph), 619 (100 %, M^+ - $(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$), 292 (63 %, M^+ - $2(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$ + HF), 196 (12 %, HSnPh), 139 (7 %, HSnF) und 77 (10 %, Ph);

R_f: 0,25 (n-Hexan).

1,4-Bis(perfluorhexyl)butan

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 2,13 (4H, m, H2) und 1,73 (4H, m, H1);



$C_{16}H_8F_{24}$
MW: 694,19

δ_F (188 MHz, $CDCl_3$) -81,3 (m, F8), -114,9 (m, F3), -122,4 (m, F4), -123, 4 (m, F5), -124,0 (m, F6) und -126,6 (m, F7);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 120,6, 118,1, 115,8, 113,2, 111,0, 108,3 (6 m, C3-C8), 30,6 (tt, $^{2}J^{19F-13C}$ = 22 Hz, C2) und 19,9 (t, C1);

IR: $\widetilde{\nu}$ /cm^{-1} (pur) 2961 (ν(C-H_{sat}), m) und 1241-1224 (ν_{as}(CF_2), s);

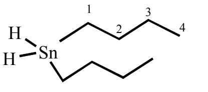
MS: m/z 692 (0,6 %, M^+ - 2H), 654 (22 %, M^+ - 2HF), 554 (1 %, M^+ - $2CF_3H$), 504 (1 %, M^+ - $2CF_3H$ - CF_2), 452 (1 %, M^+ - 2 HCF_2CF_3 - 2H), 404 (100 %, M^+ - 2 CF_3 - $3CF_2$), 384 (41 %, M^+ - $2CF_3H$ - 3 CF_2 - HF), 341 (38 %, M^+ - $2CF_3H$ - 3 CF_2 - 3 HF), 119 (10 %, CF_3CF_2), 69 (34 %, CF_3) und 51 (17 %, CF_2H);

CH-Analyse: $C_{16}H_8F_{24}$ (soll: 27,7 % C, 1,2 % H), gefunden: 27,3 % C, 0,8 % H;

R_f: 0,74 (n-Hexan).

11 Anhang: Synthese der Ausgangsverbindungen

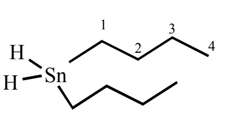
Darstellung von Bu_2SnH_2 [nach 144]



Ansatz: 0,4 mol $LiAlH_4$ (15,2 g)
0,2 mol Bu_2SnCl_2 (60,8 g)
45 mmol Hydrochinon (0,5 g)

Apparatur : 1 l Dreihalskolben, Intensivkühler, Tropftrichter, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer

Durchführung: In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur werden 400 ml trockener Diethylether vorgelegt. 0,2 mol $LiAlH_4$-Pulver werden unter Rühren portionsweise zugegeben. 0,2 mol Bu_2SnCl_2 in 400 ml trockenem Diethylether werden bei 0°C langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe erhitzt man für 3 h zum Rückfluß und läßt danach wieder abkühlen. Es werden 45 mmol Hydrochinon zugegeben und man hydrolysiert langsam unter Eiskühlung mit ca. 500 ml H_2O. Nach Trennung der Phasen extrahiert man die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wird über eine Luftbrücke entfernt. Man filtriert unter Argon in ein Schlenck-Rohr und erhält 37,4 g (80 %) reines Bu_2SnH_2. Setzt man 1 Äquivalent $LiAlH_4$ (0,2 mol, 7,6 g) ein, so lassen sich Ausbeuten von 24-31 g (50- 65 %) erzielen.

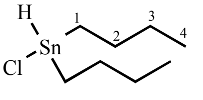


Charakterisierung: δ_H (400 MHz, D_2O-Inlock) 4,50 (2H, quint, 2,2 Hz, $^1J^{119Sn-1H}$ = 1689 Hz, $^1J^{117Sn-1H}$ = 1613 Hz, Sn-<u>H</u>), 1,49 (4H, quint, 7,6 Hz, $^3J^{119Sn-1H}$ = 60 Hz, H2), 1,27 (4H, sext, 7,6 Hz, H3), 0,97 (4H, tt, 7,6 Hz, 2,2 Hz, $^2J^{119Sn-1H}$ = 55 Hz, $^2J^{117Sn-1H}$ = 52 Hz, H1) und 0,83 (6H, t, 7,6 Hz, H4);

δ_C (100 MHz, D_2O-Inlock) 29,6 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 23 Hz, C2), 26,0 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = 58 Hz, C3), 12,7 (q, C4) und 5,9 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 374 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 357 Hz, C1);

δ_{Sn} (112 MHz, D_2O-Inlock, Protonen gekoppelt) -205,9 (tquint, 1689 Hz, 60 Hz).

Darstellung von Dibutylzinnhydridchlorid



Ansatz: 0,5 mmol Bu_2SnCl_2 (0,15 g)
0,5 mmol Bu_2SnH_2 (0,12 g)

Durchführung: Dibutylzinndichlorid wird in 2 ml Cyclohexan gelöst. 0,12 g Dibutylzinndihydrid werden zugetropft. Man läßt 15 Minuten rühren und kann Dibutylzinnhydridchlorid wie folgt charakterisieren.

Ausbeute: Im ^{119}Sn NMR ist vollständiger Umsatz zu erkennen, auf eine Isolierung wurde verzichtet.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, Lösung in Cyclohexan, D_2O-Inlock) 7,38 (1 H, s, $^1J^{119Sn-1H}$ = 1988 Hz, $^1J^{117Sn-1H}$ = 1900 Hz, H-Sn), 2,00 - 1,38 (12 H, m, H1-H3) und 1,12 (6H, m, H4);

δ_C (100 MHz, Lösung in Cyclohexan, D_2O-Inlock) 28,0 (t, $^2J^{119Sn-13C}$ = 26 Hz, C2), 26,5 (t, $^3J^{119Sn-13C}$ = n. b., C3), 16,6 (t, $^1J^{119Sn-13C}$ = 397 Hz, $^1J^{117Sn-13C}$ = 378 Hz, C1) und 13,1 (q, C4);

δ_{Sn} (149 MHz, Lösung in Cyclohexan, D_2O - Inlock) 39, 6 (dm, $^1J^{119Sn-1H}$ = 1986 Hz).

Darstellung von Dibutylzinnhydridbromid

Ansatz: 1,25 mmol Bu_2SnBr_2 (0,49 g)
1,25 mmol Bu_2SnH_2 (0,30 g)

Durchführung: Dibutylzinndibromid wird in 5 ml Toluol gelöst, dazu werden 0,30 g Dibutylzinndihydrid getropft. Man läßt 15 Minuten rühren und kann Dibutylzinnhydridbromid wie folgt charakterisieren.

Charakterisierung: δ_{Sn} (112 MHz, Lösung in Toluol, D_2O - Inlock) 16, 1 (dm, $^1J^{119Sn-1H}$ = 1968 Hz).

Darstellung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid

Ansatz: 12,5 mmol Bu_2SnCl_2 (3,8 g)
12,5 mmol Bu_2SnO (3,1 g)

Durchführung: Dibutylzinndichlorid wird in 50 ml Toluol gelöst, Dibutylzinnoxid wird zugegeben und man läßt über Nacht rühren. Man erhält eine ca. 0,25 M Lösung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid in Toluol.

Charakterisierung: δ_{Sn} (112 MHz, Lösung in Toluol, D_2O-Inlock) -92,3 und -145,3.

Darstellung von Bis(bromodibutylstannyl)oxid

Ansatz: 12,5 mmol Bu_2SnBr_2 (4,9 g)
12,5 mmol Bu_2SnO (3,1 g)

Durchführung: Dibutylzinndibromid wird in 50 ml Toluol gelöst, Dibutylzinnoxid wird zugegeben und man läßt über Nacht rühren. Man erhält eine ca. 0,23 M Lösung von Bis(dibutylchlorostannyl)oxid in Toluol (5,4 ml entsprechen 1,25 mmol $Bu_4Sn_2Br_2O$).

Charakterisierung: δ_{Sn} (112 MHz, Lösung in Toluol, D_2O-Inlock) -85,4 und -136,9.

Darstellung von Diphenylzinnoxid

Ansatz: 30 mmol Ph_2SnCl_2 (10,32 g)
60 mmol NaOH (2,4 g) in 120 ml H_2O

Durchführung: Diphenylzinndichlorid wird in 250 ml Wasser suspendiert und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird eine Lösung von 60 mmol NaOH in 120 ml Wasser dazugegeben und es wird weitere drei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man rührt über Nacht nach und saugt den Feststoff ab. Dieser wird einige Male mit großen Mengen Wasser gewaschen. Man verzichtet auf eine Trocknung des entstandenen Feststoffs, da dieser im nächsten Schritt mit wäßrigen Säuren umgesetzt wird. Es wird keine Ausbeute bestimmt (aufgrund des hohen Wassergehaltes), für weitere Umsetzungen wird von vollständigem Umsatz ausgegangen.

Darstellung von Diphenylzinndibromid

Ansatz: 30 mmol Ph_2SnO (naß)
60 mmol HBr (10,1 g 48 %ige Bromwasserstoffsäure in H_2O, 6,5 ml)

Durchführung: Das nasse Diphenylzinnoxid wird in 50 ml Toluol suspendiert, mit 6,5 ml Bromwasserstoffsäure (48%ig) versetzt und bis zur Beendigung der Reaktion am Wasserabscheider erhitzt. Nach der Entfernung des Toluols destilliert man. Man erhält 9,2 g Diphenylzinndibromid (71 % über 2 Stufen) als farbloses Öls mit einem Siedepunkt von 135 °C bei 0,1 torr.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,70 (4H, m, H2) und 7,52 (6H, m, H3+H4);

δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 137,6 (s, $^1J^{119Sn-13C}$ = n. b., C1), 135,2 (d, $^2J^{119Sn-13C}$ = 64 Hz, $^2J^{117Sn-13C}$ = 61 Hz, C2), 131,9 (d, $^4J^{119Sn-13C}$ = 17 Hz, C4) und 129,8 (d, $^3J^{119Sn-13C}$ = 84 Hz, $^3J^{117Sn-13C}$ = 80 Hz, C3);

δ_{Sn} (112 MHz, $CDCl_3$) -73;

Sdp. 135 °C, 0,1 torr.

Darstellung von Diphenylzinndiiodid

Ansatz: 30 mmol Ph_2SnO (naß)

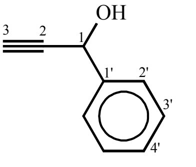
60 mmol HI (57 %ige Iodwasserstoffsäure in H_2O, 7,9 ml)

Durchführung: Man verfährt wie bei der Darstellung des Diphenylzinndibromids. Man erhält nach der Destillation im Ölpumpenvakuum 11,1 g Diphenylzinndiiodid (70 % über 2 Stufen) als gelbes Öls mit einem Siedepunkt von 144 °C bei $7{,}2\cdot10^{-2}$ mbar.

Charakterisierung: δ_{Sn} (112 MHz, Toluol, D_2O-Inlock) -242,4;

Sdp.144 °C bei $7{,}2\cdot10^{-2}$ mbar.

Darstellung von 1-Phenyl-2-propin-1-ol [145]



Ansatz: 0,35 mol Bromethan (32,69 g, 22,4 ml)

0,35 mol Magnesiumspäne (8,5 g)

0,3 mol Benzaldehyd (31,84 g, 30,3 g)

0,3 mol Acetylen

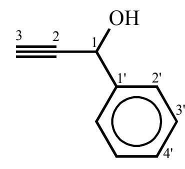
Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Gas-Einleitungsrohr (austauschbar gegen Tropftrichter), Innentemperaturthermometer, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus, Magnetrührer, 4 Waschflaschen (1 mit konz. H_2SO_4, 3 leere), 1 Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) und Magnetrührer.

Darstellung des Acetylenmonogrignards:

0,35 mol Magnesiumspäne werden im Kolben vorgelegt, die Apparatur (ab Einleitungsrohr) wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Einige ml trockenes THF und einige Tropfen Bromethan werden zugegeben, worauf erhebliche Wärmeentwicklung eintritt. Ein Gemisch aus 500 ml trockenem THF und dem restlichen Bromethan wird so zugetropft, daß das Lösungsmittel siedet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 30 Minuten unter Rückfluß und kühlt danach auf mindestens -5 °C ab (Eis/Kochsalz). Man leitet langsam (2 Blasen/sec) Acetylen ein, wobei die Innentemperatur nicht über 5°C steigen sollte. Wenn die Temperatur nicht mehr steigt, obwohl die eingeleitete Menge an Acetylen gesteigert wird, ist von vollständiger Bildung des Monogrignards auszugehen.

Durchführung: 0,3 mol Benzaldehyd werden bei -10 °C (NH_4Cl / Eis) zugetropft. Man rührt eine Stunde bei -10 °C, läßt dann auf RT kommen und erhitzt für 30 Minuten zum Rückfluß. Man gießt auf eine Mischung aus 500 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung und 200 g Eis. Nach der Phasentrennung extrahiert man die wäßrige Phase mit 3 mal 200 ml Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 37 g rotes Öl, das bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar destilliert wird und 27,2 g 1-Phenyl-2-propin-1-ol (69 %) mit einem Siedepunkt von 64 °C (bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar) ergibt.

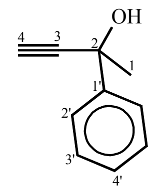
Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,57 (2H, m, H2'), 7,39 (3H, m, H3', H4'), 5,46 (1H, d, 2,3 Hz, H1), 2,68 (1H, d, 2,3 Hz, H3) und 2,65 (1H, br s, OH);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 139,9 (s, C1'), 128,6 (d, C2'), 128,5 (d, C4'), 126,5 (d, C3'), 83,4 (s, C2), 74,8 (d, C3) und 64,2 (d, C1);

Sdp. 64 °C ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Darstellung von 2-Phenyl-3-butin-2-ol [145]

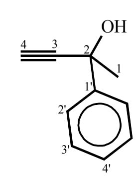


Ansatz:
0,25 mol Bromethan (27,24 g, 18,7 ml)
0,2 mol Magnesium Späne (4,86 g)
0,2 mol Acetophenon (24,03 g, 23,37 ml)
0,2 mol Acetylen

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Gas-Einleitungsrohr (austauschbar gegen Tropftrichter), Innentemperaturthermometer, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus, Magnetrührer, 4 Waschflaschen (1 mit konz. H_2SO_4, 3 leere), 1 Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) und Magnetrührer.

Durchführung: Darstellung des Acetylengrignards: Siehe Darstellung von 1-Phenyl-2-propin-1-ol. Zu ca. 0,2 mol Acetylenmonogrignard in 300 ml trockenem THF werden 0,2 mol Acetophenon unter Kühlung (Eis/Kochsalz, -5 °C) innerhalb von 3 Minuten zugegeben. Man läßt auf RT kommen und rührt eine weitere Stunde. Man gießt auf eine Mischung aus 300 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung und 200 g Eis. Nach der Phasentrennung extrahiert man die wäßrige Phase mit 3 mal 200 ml Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Überschüssiges Acetophenon wird bei 15 mbar über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abgetrennt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (n-Hexan:Et_2O = 10:1) erhält man 8,3 g 2-Phenyl-3-butin-2-ol (28 %).

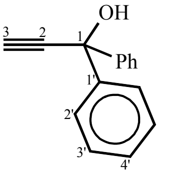
Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,68 (2H, d, 7,8 Hz, H2'), 7.39 (2H, t, 7,6 Hz, H3'), 7,32 (1H, t, 7,6 Hz, H4'), 2,69 (1H, s, H4) und 1,81 (3H, s, H1);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 144,9 (s, C1'), 128,2 (d, C2'), 127,7 (d, C4'), 124,8 (d, C3'), 87,2 (s, C3), 73,0 (d, C4), 69,7 (s, C2) und 33,0 (q, C1);

R_f (nHex:Et_2=10:1) 0,13.

Darstellung von 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol [145]



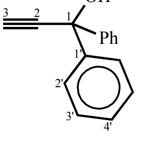
Ansatz: 0,35 mol Bromethan (32,7 g, 22,4 ml)
0,3 mol Magnesium-Späne (7,3 g)
0,3 mol Benzophenon (54,7 g)

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Gas-Einleitungsrohr austauschbar gegen Tropftrichter), Innentemperaturthermometer, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus, Magnetrührer, 4 Waschflaschen (1 mit konz. H_2SO_4, 3 leere), 1 Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) und Magnetrührer.

Durchführung: Darstellung des Acetylengrignards: Siehe Darstellung von 1-Phenyl-2-propin-1-ol. Zu ca. 0,3 mol Acetylenmonogrignard in 300 ml trockenem THF werden unter Kühlung (Eis / Kochsalz) 0,3 mol Benzophenon in 200 ml THF innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Da keine exotherme Reaktion zu bemerken ist, läßt man auf RT kommen und rührt weitere 30 Minuten. Man erhitzt für 3 Stunden zum Rückfluß und gießt die Reaktionsmischung dann auf eine Mischung aus 500 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung und 200 g Eis. Nach der Phasentrennung extrahiert man die wäßrige Phase mit 3 mal 200 ml Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ca. 60 g eines Gemisches aus Mono- und Diaddukt, welches destillativ bei $4\cdot10^{-2}$ mbar getrennt werden kann. Das Monoaddukt (1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol) wird mit einem Siedepunkt von 121 °C zu 42,12 g (67 %) erhalten. Eine gründlichere Reinigung kann durch Säulenchromatographie erfolgen (n-Hexan:Et_2O=20:1, R_f = 0,30). Das Diaddukt (1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin-1,4-diol) kann aus dem Destillationsrückstand durch Umkristallisation mit n-Hexan zu 7,5 g (6 %) gewonnen werden.

Charakterisierung:

1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,52 (4H, d, 7,3 Hz, H2), 7,25 (4H, t, 7,3 Hz, H3), 7,18 (2H, t, 7,3 Hz, H4), 2,78 (1H, s, H3) und 2,74 (1H, br s, OH);

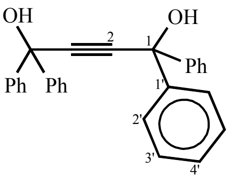


δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 144,3 (s, C1'), 128,3 (d, C2'), 127,8 (d, C4'), 125,9 (d, C3'), 86,3 (s, C2), 75,5 (d, C3) und 74,2 (s, C1);

R_f (nHex:Et_2O=20:1) 0,30;

Sdp. 121 °C ($4\cdot10^{-2}$ mbar);

1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin-1,4-diol: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,51 (8H, d, 7,6 Hz, H2'), 7,24 (8H, t, 7,6 Hz, H3'), 7,19 (4H, m, H4') und 2,80 (2H, s, OH);

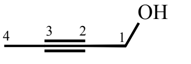


δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 144,6 (s, C1'), 128,3 (d, C2'), 127,8 (d, C4'), 125,9 (d, C3'), 75,5 (s, C2) und 74,6 (s, C1).

Darstellung von 2-Butin-1-ol [146]

Ansatz:

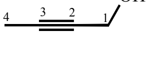
0,19	mol Propargylalkohol (10,6 g, 11,0 ml)
0,4	mol Lithium-Pulver (2,8 g)
0,2	mol MeI (28 g, 12,3 ml)
400	ml NH_3 flüssig
$8\cdot10^{-5}$	mol $Fe(NO_3)_3$ (0,02 g)



Apparatur: 1 l Dreihalskolben, KPG-Rührer, Einleitungsrohr (später durch Tropftrichter ersetzbar), Trockensäule (KOH) und Argon-T-Stück.

Durchführung: In die evakuierte, ausgeheizte und mit Argon belüftete Apparatur werden 400 ml trockener Ammoniak einkondensiert (Aceton/Trockeneis), Lithium Pulver wird in kleinen Portionen zugegeben, bis die blaue Farbe bleibt. 0,02 g $Fe(NO_3)_3$ werden zugegeben, worauf eine Braunfärbung eintritt. Nachdem man 0,4 mol Lithium-Pulver in kleinen Portionen eingetragen hat, läßt man noch etwa 30 Minuten bei -78 °C rühren. Hierauf tropft man 0,2 mol Propargylalkohol zu, läßt weitere 30 Minuten rühren, tropft hierauf 0,2 mol Methyliodid zu und läßt 2 h bei -78 °C rühren. Hierauf verdünnt man mit 300 ml Et_2O, entfernt das Kühlbad und läßt den Ammoniak über Nacht abdampfen. Die Reaktionslösung wird mit 500 ml sehr verdünnter HCl hydrolisiert, man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 150 ml Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 ml verdünnter HCl und einmal mit 50 ml H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Destillation bei Normaldruck ergibt 5,3 g 2-Butin-1-ol (38 %) als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 142 °C.

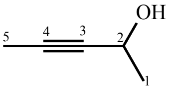
Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,20 (2 H, q, 2,4 Hz, H1), 3,36 (1H, br s, OH) und 1,83 (3H, t, 2,4 Hz, H4);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 81,8 (s, C3), 77,4 (s, C2), 51,1 (t, C1) und 3,4 (q, C4);

Sdp. 142 °C.

Darstellung von 3-Pentin-2-ol [nach 146**]**



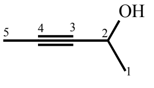
Ansatz:

0,4	mol 1-Butin-3-ol (28 g, 29,5 ml)
0,8	mol Lithium-Pulver (5,5 g)
0,4	mol MeI (56,8 g, 24,9 ml)
600	ml NH_3 flüssig
$1{,}6\cdot10^{-4}$	mol $Fe(NO_3)_3$ (0,04 g)

Apparatur: 2 l Dreihalskolben, KPG-Rührer, Einleitungsrohr (später durch Tropftrichter ersetzbar), Trockensäule (KOH) und Argon-T-Stück.

Durchführung: Man verfährt wie bei der Darstellung von 2-Butin-1-ol und erhält 18,1 g Rohprodukt als gelbes Öl, das durch eine Destillation bei Normaldruck gereinigt werden kann. Man erhält 8,0 g (12 %) reines 3-Pentin-2-ol als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 138 - 142 °C.

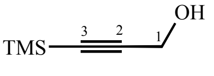
Charkterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,41 (1H, m, H2), 2,97 (1H, br s, OH), 1,75 (3H, d, 2,2 Hz, H5) und 1,34 (3H, d, 6,8 Hz, H1);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 81,3 (s, C4), 79,7 (s, C3), 58,1 (d, C2), 24,3 (q, C1) und 3,2 (q, C5);

Sdp. 138 - 142 ° C.

Darstellung von 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol [147]



Ansatz:

0,2 mol Propargylalkohol (11,2 g, 11,6 ml)

0,4 mol Butyllithium in n-Hexan (210 ml einer 1,9 M Lösung)

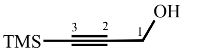
0,4 mol Trimethylsilylchlorid (43,46 g, 50,8 ml)

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Tropftricher, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Durchführung: 0,2 mol Propargylalkohol werden bei -78 °C in 300 ml trockenem THF in der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur vorgelegt und 0,4 mol BuLi werden zugetropft. Nach einer Stunde rühren bei -78 °C werden 0,4 mol Trimethylsilylchlorid möglichst schnell zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmt. Nach einer weiteren Stunde rühren bei -78 °C läßt man auf RT kommen und läßt weitere 3 h bei RT rühren. Danach gießt man die gelbe Flüssigkeit, die einen weißen Feststoff enthält auf eine Mischung aus 500 ml sehr verdünnter HCl und 200 ml Eis, wobei der Niederschlag sich komplett auflöst. Man rührt das Zweiphasengemisch über Nacht, trennt dann die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 3 mal mit je 150 ml Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen 1 mal mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung und 1 mal mit 100 ml H_2O. Man trocknet über $MgSO_4$ und engt am

Rotationsverdampfer ein. Man destilliert bei 15 mbar und erhält 22,4 g 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol (87 %) als gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 85-87 °C.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,07 (2H, s, H1), 2,25 (1H, br s, OH) und -0,01 (9H, s, TMS);

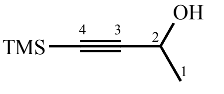


δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 104,0 (s, C3), 90,3 (s, C2), 51,3 (t, C1) und -0,3 (q, TMS);

δ_{Si} (59,6 MHz, $CDCl_3$) -17,8;

Sdp. 85-87 °C (15 mbar).

Darstellung von 4-Trimethylsilyl-3-butin-2-ol [nach 147**]**

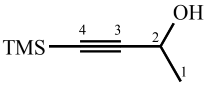


Ansatz: 0,2 mol 3-Butin-2-ol (14,0 g, 14,8 ml)
0,4 mol Butyllithium in n-Hexan (250 ml einer 1,7 M Lösung)
0,4 mol Trimethylsilylchlorid (43,46 g, 50,8 ml)

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei der Darstellung des 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol, jedoch ist die Reaktion bei der Zugabe von Trimethylsilylchlorid exothermer. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer erhält man 31,7 g orangefarbenes Öl, das man bei 15 mbar destilliert. Man erhält 23,3 g 4-Trimethylsilyl-3-propin-2-ol (82 %) als gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 73-76 °C.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,51 (1H, q, 6,6 Hz, H2), 2,00 (1H, br s, OH), 1,45 (3H, d, 6,6 Hz, H1) und 0,16 (9H, s, TMS);

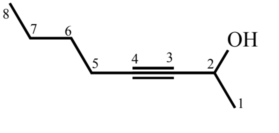


δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 107,6 (s, C4), 88,3 (s, C3), 58,7 (d, C2), 24,2 (q, C1) und -0,3 (q, TMS);

δ_{Si} (59,6 MHz, $CDCl_3$) -17,9;

Sdp. 73-76 °C (15 mbar).

Darstellung von 3-Octin-2-ol [nach 145**]**

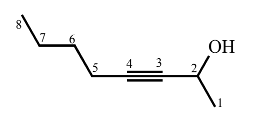


Ansatz: 0,4 mol Bromethan (37,4 g, 25,6 ml)
0,4 mol Magnesium-Späne (9,7 g)
0,3 mol Hexin (24,65 g, 34,5 ml)
0,4 mol Acetaldehyd (17,62 g, 22,4 ml)

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter, Argon-T-Stück, Circulus, Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) und Magnetrührer.

Durchführung: Die mit 0,4 mol Magnesiumspänen befüllte Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Magnesiumspäne werden mit trockenem THF bedeckt, einige Tropfen Bromethan werden zugegeben, bis eine deutliche Wärmeentwicklung eintritt. Das restliche Bromethan wird in 350 ml THF zugetropft, so daß die Reaktionsmischung siedet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 30 Minuten unter Rückfluß und tropft dann 0,3 mol Hexin zu. Nach etwa 15 Minuten wird die Kühlfalle mit trockenem THF ausgespült und dieses wird zur Reaktionsmischung zugegeben. Man erhitzt eine weitere Stunde unter Rückfluß und kühlt dann auf -78 °C. 0,4 mol Acetaldehyd werden zugetropft und man läßt 3 h bei -78 °C rühren, danach entfernt man das Kühlbad und läßt über Nacht rühren (bei RT). Man gießt auf 200 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung, trennt die Phasen und extrahiert 3 mal mit je 150 ml Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 100 ml H_2O gewaschen, danach über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man destilliert bei 23 mbar und erhält 30,1 g 3-Octin-2-ol (80 %) als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 81 °C.

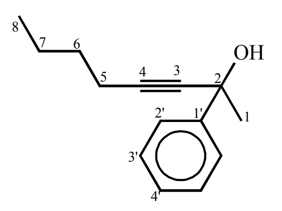
Charakerisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,48 (1H, q, 6,4 Hz, H2), 2,24 (1H, br s, OH), 2,17 (2H, t, 7,0 Hz, H5), 1,49-1,33 (4H, m (7,0 Hz), H6+H7), 1,39 (3H, d, 6,4 Hz, H1) und 0,88 (3H, t, 7,0 Hz, H8);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 84,5 (s, C4), 82,2 (s, C3), 58,4 (d, C2), 30,6 (t, C5), 24,6 (q, C1), 21,8 (t, C6), 18,2 (t, C7) und 13,5 (q, C8);

Sdp. 81 °C (23 mbar).

Darstellung von 2-Phenyl-3-octin-2-ol [nach 145**]**

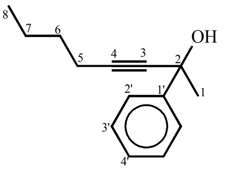


Ansatz: 0,4 mol Bromethan (37,4 g, 25,6 ml)
0,4 mol Magnesium-Späne (9,7 g)
0,3 mol Hexin (24,65 g, 34,5 ml)
0,4 mol Acetophenon (48,06 g, 47,1 ml)

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter, Ar-T-Stück, Circulus, Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei der Darstellung von 3-Octin-2-ol. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer destilliert man bei 0,15 - 0,25 mbar und erhält 27,9 g eines farblosen Öls mit einem Siedepunkt von 78 °C, das noch geringe Mengen Acetophenon enthält,. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit n-Hexan als Laufmittel. Man erhält 24,6 g (41 %) 2-Phenyl-3-octin-2-ol.

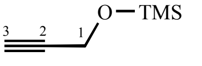
Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,91 (2H, d, 7,8 Hz, H2'), 7,59 (2H, t, 7,8 Hz, H3'), 7,52 (1H, t, 7,6 Hz), 2,83 (1H, br s, OH), 2,51 (2H, t, 7,0 Hz, H5), 1,62 (3H, s, H1), 1,82-1,75 + 1,73-1,64 (2·2H, 2 m, H6+H7) und 0,80 (3H, t, 7,4 Hz, H8);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,2 (s, C1'), 127,9 (d, C2'), 127,1 (d, C4'), 124,8 (d, C3'), 85,2 (s, C4), 83,6 (s, C3), 69,7 (s, C2), 33,4 (q, C1), 30,5 (t, C5), 21,8 (t, C6), 18,2 (t, C7) und 13,4 (q, C8);

R_f (nHex) 0,11.

Darstellung von 1-Trimethylsiloxy-2-propin [148]

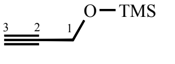


Ansatz:
0,2 mol 2-Propin-1-ol (11,2 g, 10,7 ml)
0,2 mol Hexamethyldisilazan (32,2 g, 25,0 ml)
2 mmol Saccharin (366 mg)

Apparatur: 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: 2-Propin-1-ol wird pur vorgelegt, Hexamethyldisilazan wird ohne Lösungsmittel zugetropft und das Saccharin wird in einer Portion zugegeben. Man erhitzt zum Rückfluß, bis kein NH_3 mehr entsteht (ca. 5 h), läßt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren und destilliert bei Normaldruck. Man erhält 21,9 g (85 %) 1-Trimethylsilyloxy-2-propin als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 109-111 °C.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 4,27 (2H, s, H1), 2,38 (1H, s, H3) und 0,13 (9H, s, TMS);

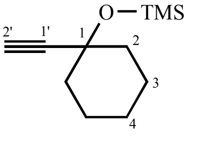


δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 82,0 (s, C2), 73,0 (d, C3), 50,7 (t, C1) und -0,5 (q, TMS);

δ_{Si} (59,6 MHz, $CDCl_3$) 21,6;

Sdp. 109 - 111 °C.

Darstellung von 1-Trimethylsiloxy-1-ethinyl-cyclohexan [nach 148**]**



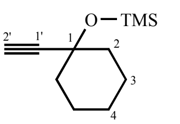
Ansatz:
0,1 mol 1-Ethinyl-cyclohexanol (12,5 g)
0,1 mol Hexamethyldisilazan (16,1 g, 12,5 ml)
1 mmol Saccharin (183 mg)
50 ml $CHCl_3$

Apparatur: 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Rührkern und Magnetrührer.

Durchführung: 1-Ethinyl-cyclohexanol wird in 50 ml $CHCl_3$ vorgelegt, Hexamethyldisilazan wird ohne Lösungsmittel zugetropft und das Saccharin wird in einer Portion zugegeben. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und erhitzt danach zum Rückfluß, bis kein NH_3

mehr entsteht (ca. 8 h). Man filtriert ab (vermutlich polymere Me_3Si-O-Verbindungen), entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert bei 17 mbar. Man erhält 17,2 g (87 %) 1-Trimethylsilyloxy-1-ethinyl-cyclohexanol als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 79-81 °C bei 17 mbar.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 2,47 (1H, s, H2'), 1,84 (1H, m, 1 H2), 1,70-1,46 (6H, m, 1 H2, 2 H3, 1 H4), 1,25 (1H, m, 1 H4) und 0,19 (9H, s, TMS);

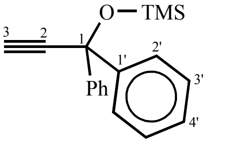


δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 88,0 (s, C1'), 73,3 (d, C2'), 69,7 (s, C1), 41,1 (t, C2), 25,2 (t, C4), 23,0 (t, C3) und 2,0 (q, TMS);

δ_{Si} (59,6 MHz, $CDCl_3$) 12,3;

Sdp. 79-81°C (17 - 20 mbar).

Darstellung von 1,1-Diphenyl-1-trimethylsilyloxy-2-propin [nach 147**]**

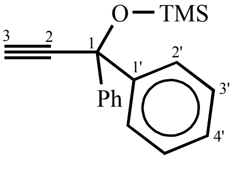


Ansatz: 0,05 mol 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (10,4 g)
0,1 mol Trimethylsilylchlorid (10,86 g, 12,8 ml)
0,1 mol Butyl-lithium in n-Hexan (66,7 ml einer 1,5 M Lösung)

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben mit Tropftricher, Kühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Durchführung: Man verfährt wie bei der Darstellung des 3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer erhält man 18,0 g gelbes Öl, das man bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar destilliert. Man erhält nicht das erwartete 1,1-Diphenyl-3-Trimethylsilyl-2-propin-1-ol sondern 13,0 g 1,1-Diphenyl-trimethylsilylpropargylether (93 %) als gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 92-95 °C.

Charakterisierung: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$) 7,45 (4H, d, 6,8 Hz, H2'), 7,16 (4H, t, 6,8 Hz, H3'), 7,09 (2H, t, 6,8 Hz, H4'), 2,74 (1H, s, H3) und 0,01 (9H, s, TMS);



δ_C (100 MHz, $CDCl_3$) 146,1 (s, C1'), 128,0 (d, C2'), 127,3 (d, C4'), 126,0 (d, C3'), 86,5 (d, C2), 76,7 (s, C3), 37,0 (s, C1) und 1,5 (q, TMS);

δ_{Si} (59,6 MHz, $CDCl_3$) 18,0;

Sdp. 92-95 °C ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Darstellung von Red-Sil [149]

Ansatz:	50	g	Silica Gel
	0,15	mol	Trichlorsilan (20,3 g, 15,2 ml)
	150	ml	Dichlormethan
	300	ml	Methanol

Apparatur: 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Trockeneiskühler, Argon-T-Stück, Circulus und Magnetrührer.

Durchführung: Das Kieselgel wird im Ölpumpenvakuum bei 120 °C 8 h getrocknet, in die ausgeheizte und mit Argon belüftete Apparatur gefüllt und mit 150 ml trockenem Dichlormethan aufgeschlämmt. Frisch destilliertes Trichlorsilan wird während 30 min zugetropft, danach kühlt man auf 0°C und tropft während 30 min 50 ml trockenes Methanol zu. Der Feststoff wird über einen Büchner Trichter abgesaugt und mit 5 mal 50 ml trockenem Methanol gewaschen. Der Feststoff wird wieder in einen Kolben überführt und für 8 h im Ölpumpenvakuum bei 120 °C getrocknet.

Analytik: Zur Bestimmung des Hydridgehaltes versetzt man 0,975 g des hydrierten Kieselgels mit Silbernitrat-Lösung im Überschuß (1,8 g, 10,6 mmol/100 ml) und titriert das überschüssige Silber mit Ammoniumthiocyanat zurück [150]. Als Indikator verwendet man eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumeisen(III)sulfat. Der Hydridgehalt des modifizierten Kieselgel berechnet sich wie folgt:

Verbrauch an SCN^- (17,85 ml 0,1 M Lsg auf 20 ml Probe) ≙ Restmenge Ag^+

ursprüngliche Menge Ag^+ (10,60 mmol) - Restmenge Ag^+ (1,785mmol·5) = Verbrauch Ag^+ ≙ Menge an Hydrid H^- (1,67 mmol/g)

Der Hydridgehalt wurde zu 1,67 mmol H^-/g Kieselgel bestimmt. Ein ^{29}Si-CP-MAS Spektrum zeigt die in der Literatur angegebenen Verschiebungen (δ = -74,6 ppm und - 85,0 ppm (SiH) sowie δ = -101,7 ppm und -111,1 ppm (SiOH) [151, 152]). Aus der Integration der entsprechenden Signale ergibt sich ein Umsatzgrad der an der Oberfläche liegenden Si-OH Gruppen zu ca. 40 Prozent.

12 Literatur

[1] N. Asao, J.-X. Liu, T. Sudoh und Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2405-2406.

[2] M. Havránek und D. Dvorák, *Synthesis*, **1998**, 1264-1268.

[3] T. N. Mitchell und S.-N. Moschref, *Chem. Commun.*, **1998**, 1201-1202.

[4] S.-N. Moschref, Dissertation, Universität Dortmund, **1999**.

[5] J. C. Podesta, V. Dodero, unveröffentlichte Ergebnisse.

[6] K. Nozaki, K. Oshima und K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2547-2549.

[7] E. Nakamura, D. Machii und T. Inubushi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6849-50.

[8] E. Nakamura, Y. Imanishi und D. Machii, *J. Org. Chem.*, **1995**, *59*, 8178-8186.

[9] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes und J. G. A. Luitjen, *J. Appl. Chem.*, **1957**, *7*, 356-365.

[10] A. J. Leusink, H. A. Budding und W. Drenth, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *9*, 295-306.

[11] A. J. Leusink und H. A. Budding, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *11*, 533-539.

[12] J. E. Cochran, L. E. Williams, B. S. Bronk, J. A. Calhoun, J. Fassberg und K. G. Clark, *Organometallics*, **1989**, *8*, 804-812.

[13] N. D. Smith, J. Mancuso und M. Lautens, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3257-3282.

[14] J. C. Cochran, B. S. Bronk, K. M. Terrence und H. K. Phillips, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *46*, 6621-6624.

[15] F. Liron, P. Le Garrec und M. Alami, *Synlett*, **1999**, 246-248.

[16] K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada und T. Matsuda, *Chem. Lett.*, **1988**, 881-884.

[17] H. X. Zhang, F. Guibé und G. Balavoine, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1857-1867.

[18] U. Kazmaier, M. Pohlmann und D. Schauß, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2761-2766.

[19] R. Trebbe, F. Schager, R. Goddard und K.-R. Pörschke, *Organometallics*, **2000**, *19*, 521-526.

[20] N. Asao und Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 1071-1087.

[21] N. Asao, J.-X. Liu, T. Sudoh und Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 4568-4571.

[22] V. Gevorgyan, J.-X. Liu und Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2963-2967.

[23] B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, S. H. Dimock und D. C. Reuter, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 2065-68.

[24] F. Suzenet, E. Blart und J.-P. Quintard, *Synlett*, **1998**, 879-881.

[25] J.-F. Betzer und A. Pancrazi, *Synlett*, **1998**, 1129-1131.

[26] C. Nativi und M. Taddei, *J. Org. Chem.* , **1988**, *53*, 820-826.

[27] J.-F. Betzer, F. Delaloge, B. Muller, A. Pancrazi und J. Prunet, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7762-7780.

[28] I. Shibata und A. Baba, *Rev. Heteroatom Chem.*, **1998**, 18, 247-275.

[29] W. P. Neumann und J. Pedain, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, *36*, 2461-2465.

[30] A. B. Chopa, L. C. Koll, M. C. Savini, J. C. Podesta und W. P. Neumann, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1036-1041.

[31] W. P. Neumann und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1967**, *701*, 28-39.

[32] K. Miura, H. Saito, S. Uchinokura und A. Hosomi, *Chem. Lett.*, **1999**, 659-660.

[33] B. Jousseaume, V. Guillou, N. Noiret und M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *450*, 97-102.

[34] R. H. Fish, E. C. Kimmel und J. E. Casida, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *118*, 41-54.

[35] J. C. Podesta und A. B. Chopa, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *229*, 223-228.

[36] I. Shibata, T. Suwa, K. Ryu und A. Baba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4101-4102.

[37] M. Massol, J. Barrau, J. Satge und B. Bouyssieres, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *80*, 47-69.

[38] A. G. Davies, W. J. Kinart und D. K. Osei-Kissi, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *474*, C11-C13.

[39] M. Schmitz, R. Göller, U. Bergsträßer, S. Leininger und M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 227-235.

[40] A. K. Sawyer, J. E. Brown und E. L. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, *3*, 464-471.

[41] W. P. Neumann, *Tin in Organic Synthesis*, Kap. 8.2, S. 55.

[42] A. G. Davies und D. K. Osei-Kissi, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *474*, C8-C10.

[43] V. T. Perchyonok und C. H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 5437-5438.

[44] R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 3045-3051.

[45] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1997**, S.144-145.

[46] T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *59*, 189-197.

[47] H. G. Kuivila, J. E. Dixon, P. L. Maxfield, N. M. Scarpa, T. M. Topka, K.-H. Tsai und K. R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.* , **1975**, *86*, 89-107.

[48] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie, eine kurze Einführung*, 3. Aufl., **1993**, B. G. Teuber, Stuttgart, S. 157.

[49] A. F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Hollemann-Wiberg*, 100. Auflage, **1985**, Walter de Gruyter, Berlin, New, York, S. 640-643.

[50] S. Braun, H.-O. Kalinowski und S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments*, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**, S. 110-120.

[51] A. L. van Geet, *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 679-680.

[52] A. L. van Geet, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 2227-2229.

[53] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[54] T. H. Dunning, Jr. und P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum: New York, **1976**, 1-28.

[55] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll and L. v. Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *89*, 418.

[56] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.

[57] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1986**, *16*, 73-186.

[58] W.-W. Weng und T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5574-5575.

[59] F. A. Carey und R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Part B: Reactions and Synthesis, **1990**, Plenum Press New York, London, S. 466.

[60] G. A. Olah, A. L. Berrier, L. D. Field und G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1349-1355.

[61] M. Sugawara und J.-I. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 1253-1257.

[62] N. Asao und Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 1071-1087.

[63] H. X. Zhang, F. Guibé und G. Balavoine, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1857-1867.

[64] G. Zweifel und W. Leong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6409-6412.

[65] A. K. Sawyer und H. G. Kuivila, *Chem. Ind. (London)*, **1961**, 260.

[66] A. K. Sawyer, J. E. Brown und E. L. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, *3*, 464-471.

[67] A. K. Sawyer und J. E. Brows, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, *5*, 438-445.

[68] A. K. Sawyer, G. S. May und R. E. Scofield, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 213-216.

[69] I. Shibata, T. Yoshida, T. Kawakami, A. Baba und H. Matsuda, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4049-4051.

[70] T. Suwa, I. Shibata und A. Baba, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3965-67.

[71] T. Kawakami, I. Shibata und A. Baba, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 82-87.

[72] I. Shibata, T. Yoshida, T. Kawakami, A. Baba und H. Matsuda, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4049-4051.

[73] T. Kawakami, I. Shibata, A. Baba und H. Matsuda, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 7608-7609.

[74] I. Shibata, T. Moriuchi-Kawakami, D. Tanizawa, T. Suwa, E. Sugiyama, H. Matsuda und A. Baba, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 383-385.

[75] T. Kawakami, T. Sugimoto, I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda und N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2677-2682.

[76] T. Suwa, K. Nishino, M. Miyatake, I. Shibata und A. Baba, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 3403-3406.

[77] T. Suwa, I. Shibata, K. Nishino und A. Baba, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1579-81.

[78] W. P. Neumann, H. J. Albert und W. Kaiser, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2041-2043.

[79] H. G. Kuivila und R. P. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5616-5619.

[80] A. J. Leusink, H. A. Budding und W. Drenth, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *11*, 541-547.

[81] N. Y. M. Fung, P. de Mayo, J. H. Schauble und A. C. Weddon, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3977-3979.

[82] D. L. Boger und J. A. McKie, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1271-1275.

[83] S. Kalveram, Dissertation Universität Dortmund, in Vorbereitung.

[84] H. C. Brown und M. M. Midland, *Angew. Chem.*, **1972**, *84*, 702-710.

[85] M. Nishida, H. Hayashi und O. Yonemitsu, *Synlett*, **1995**, 1045-1046.

[86] K. Miura, Y. Ichinose, K. Nozaki, K. Fugami, K. Oshima und K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, *62*, 143-147.

[87] H. C. Brown, C. G. Scouten und R. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 96-99.

[88] J.A. Sonderquist, R. Huertas und G. Leon-Colon, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 4251-4255.

[89] B. Wrackmeyer, H. Maisel, W. Milius, A. Badshah, E. Molla und A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *602*, 45-50.

[90] ACD / HNMR DEMO, Version 2.51, **1997**, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto.

[91] I. Omae, *Journal of Organometallic Chemistry Library 21, Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1989**, 249-264.

[92] J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 1771-1780.

[93] J. K. Stille, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 504-519.

[94] T. N. Mitchell, *Synthesis*, **1992**, 803-815.

[95] J. K. Stille und D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3636-3638.

[96] L. S. Liebeskind und R. W. Fengl, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 5359-5364.

[97] S. Gronowitz, P. Björn, J. Malm und A.-B. Hörnfeldt, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *460*, 127-129.

[98] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang und L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5905-5911.

[99] M. Schütze, Dissertation Universität Dortmund, **1998**.

[100] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye und J. C. Young, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1371-1448 *und darin zitierte Stellen*.

[101] Y. Hatanaka und T. Hiyama, *Synlett*, **1991**, 845-853.

[102] E. Fouquet, M. Pereyre und A. L. Rodriguez, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5242-5243.

[103] H. Nguyen, N. Ogwuru, Q. Duong und G. Eng, *Appl. Organometal. Chem.*, **2000**, *14*, 349-354 *und darin zitierte Stellen*.

[104] R. St-Louis, S. de Mora, E. Pelletier, B. Doidge, D. Leclair, I. Mikaelian und D. Martineau, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, *14*, 218-226 *und darin zitierte Stellen*.

[105] K. Kannan und J. Falandysz, *Mar. Pollut. Bull.*, **1997**, *34*, 203-207 *und darin zitierte Stellen*.

[106] L. E. Kerper, N. Ballatofi und T. W. Clarkson, *Am. J. Physiol.*, **1992**, *262*, R761-R765.

[107] V. Gevorgyan, J.-X. Liu und Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **1998**, 37-38.

[108] E.J. Corey und J. W. Suggs, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 2554-55.

[109] D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 2796-2797 *und darin zitierte Stellen*.

[110] I. Terstiege und R. E. Maleczka Jr., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 342-343.

[111] R. E. Maleczka Jr. und I. Terstiege, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 9622-9623.

[112] R. E. Maleczka Jr., L. R. Terrell, D. H. Clark, S. L. Whitehead, W. P. Gallagher und I. Terstiege, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 5958-5965.

[113] M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, **1992**, Ellis Horwood, Chichester.

[114] D.-W. Zhu, *Synthesis*, **1993,** 953.

[115] I. T. Horváth und J. Rábai, *Science*, **1994**, *266*, 72-75.

[116] D. P. Curran, S. Hadida, S.-Y. Kim und Z. Luo, *J. Am. Chem. Soc*, **1999**, *121*, 6607-6615.

[117] D. P. Curran und M. Hoshino, *J. Org. Chem*, **1996**, *61*, 6480-6481.

[118] M. Hoshino, P. Degenkolb und D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8341-8349.

[119] M. Larhed, M. Hoshino, S. Hadida, D. P. Curran und A. Hallberg, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5583-5587.

[120] D. P. Curran und S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc*, **1996**, 118, 2531-2532.

[121] S. Hadida, M. S. Super, E. J. Beckman und D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7406-7407.

[122] D. P. Curran, S. Hadida und M. He, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6714-6715.

[123] N. Spetseris, S. Hadida, D. P. Curran und T. A. Meyer, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1458-59.

[124] D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Rendall, *J. Magn. Res.*, **1982**, *48*, 323-327.

[125] W. P. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *64*, 2229-2246.

[126] G. A. Morris und A. Bax, *J. Magn. Res.*, **1981**, *42*, 501-505.

[127] H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock und H. R. Loosli, *J. Magn. Res.*, **1984**, *57*, 331-336.

[128] W. Wilker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum und W. Bermel, *Magn. Res. Chem.*, **1993**, *31*, 287-292.

[129] G. Bodenhausen und D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *69*, 185-188.

[130] H. Kessler, H. Oschkinat, C. Griesinger und W. Bermel, *J. Magn. Res.*, **1986**, *70*, 106-133.

[131] J. K. M. Sanders und B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, **1993**.

[132] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann und R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 4546-4563.

[133] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein und D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 3831-32.

[134] W. C. Still, M. Kahn und A. J. Mitra, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 2923-25.

[135] Y. Yamamoto, persönliche Mitteilung.

[136] G. M. Whitesides, C. D. Casey und J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1379-89.

[137] T. G. Schenk, J. M. Downs, C. R. C. Mackenzie, H. Baucher, J. Whealan und B. Bosnich, *J. Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2334-2337.

[138] T. Ukai, H. Kawazara und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *65*, 253-266.

[139] S. Cenini, R. Ugo und G. La Monica, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 409-415.

[140] P. Fitton, J. McKeon und B. C. Ream, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1969**, 370-71.

[141] P. Moreau, N. Naji und A. Commeyras, *J. Fluor. Chem.*, **1987**, *34*, 421-441.

[142] A. Crombie, S.-Y. Kim, S. Hadida und D. P. Curran, *Organic Synthesis*, **submitted**

[143] Y. E. Raifield, A. A. Nikitenko, B. M. Arshava, I. E. Mikerin, L. L. Zilberg, G. Ya Vid, S. A. Long, Jr und V. J. Lee, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 8603-8616.

[144] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes und J. G. A. Luijtèn, *J. Appl. Chem.*, **1957**, *7*, 366-369.

[145] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, 1988, 2nd Ed..

[146] P. Audin, A. Doutheau und J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1984**, *2*, 297-306.

[147] R. E. Gawley, *Synthesis*, **1976**, 777-794.

[148] M. Demina, A. Velikanov, A. Medvedeva, L. Larina und M. Voroankov, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *553*, 129-133.

[149] J. J. Reed-Mundell, D. V. Nadkarni, J. M. Kunz Jr., C. W. Fry und J. L. Fry, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1655-1660.

[150] G. Jander, K. F. Jahr, *Maßanalyse*, fortgeführt von G. Schulze, J. Simon, 15. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1989.

[151] D. W. Sindorf und G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4263-4265.

[152] D. W. Sindorf und G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5208-5219.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name, Vorname	Thiele, Christina Marie
Email	c.thiele@12move.de
Geburtsdatum	13.02.75
Geburtsort	Linz / Donau, Österreich
Staatsangehörigkeit	österreichisch
Familienstand	ledig

Schulausbildung:

81 – 85	Grundschule in Linz /Österreich
85 – 93	Bundesrealgymnasium Linz-Auhof in Linz / Österreich Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

10/93 – 8/98	Diplomstudiengang Chemie an der Universität Dortmund Abschluß: Diplom-Chemiker
01/98 – 08/98	Diplomarbeit als Kooperationsprojekt der Universität Dortmund mit dem King's College London in den Arbeitskreisen von Prof. K. Jones (King's College London) und Prof. T. N. Mitchell (Universität Dortmund)
Thema:	Approach to the Synthesis of a Difluorinated Analogue of Coelenterazine
09/98 – 08/02/02	Promotionsstudium an der Universität Dortmund im Arbeitskreis von Prof. T. N. Mitchell (Organische Chemie, Spektroskopie)
Thema:	Hydrostannierung funktionalisierter Alkine mit gemischten Zinnhalogenidhydriden, Klärung von Struktur und Mechanismus mittels NMR-Spektroskopie

Berufliche Erfahrungen:

07/92 und 07/93	Einmonatige Beschäftigungen während der Schulferien bei der Hafslund Nycomed Pharma AG, Linz
07/97 – 12/97	Studentische Hilfskraft im Fachbereich Maschinenbau, Mitarbeit an einem Projekt zur Emissionsminimierung bei Schüttgut-Behandlungsprozessen
09/98 – 03/99 und 04/00 – 03/02	Wissenschaftliche Angestellte (bzw. Hilfskraft) im Arbeitskreis von Prof. T. N. Mitchell, dort zuständig für die Anfertigung von NMR-Spektren für den Arbeitskreis und die Betreuung von Studenten im Praktikum
04/99 – 03/00	Promotionsstipendium der Graduiertenförderung des Landes Nordrhein-Westfalen.

Dortmund, 12.3.2002

Christina Thiele