Synthese und Umlagerung von mono-metallierten Bisallylethersystemen und die Synthese von mono-metallierten Isoxazolen

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

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

vorgelegt von
Said-Nadjib Moschref
aus Kabul

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1995 bis Oktober 1998 im Bereich Organische Chemie der Universität Dortmund unter Leitung von Herrn Prof. Dr. T. N. Mitchell angefertigt.

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

Herrn Prof. Dr. 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: 09. 04. 1999

Allgemeine Abkürzungen und Symbole

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
Bu	Butyl
cod	Cyclooctadienyl (cod)
°C	Grad Celsius
DE	Diethylether
EE	Essigester
FMO	**F**rontier **M**olecular **O**rbitals
g	Gramm
n-Hex	n-Hexan
HOMO	**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital
l	Liter
LUMO	**H**ighest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital
Me	Methyl
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
SC	Säulenchromatographie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
C-Hex	Cyclohexen
SiO_2	Silikagel

Spektroskopische Abkürzungen und Symbole

δ	chemische Verschiebung in ppm
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
d	Dublett

Hz	Hertz
^{n}J	Kopplungskonstante in Hertz
m	Multiplett
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per milion
s	Singulett
t	Triplett
dd	Dublett von Dubletts
dm	Dublett von Multipletts
bs	breites Singulett
q	Quartett
dt	Dublett von Tripletts
IR	Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektroskopie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Von den organischen Verbindungen der Metalle der Hauptgruppe des Periodensystems haben diejenigen des Lithiums und Magnesiums die größte Bedeutung erlangt.

Die Nutzung von Organometallverbindungen in der organischen Synthese begann um 1900 mit den Arbeiten von **Grignard**. Er entdeckte, daß Alkyl- und Arylhalogenide bei der Umsetzung mit metallischem Magnesium in Ether homogene Lösungen bilden. Diese „Grignard-Verbindungen“ haben sich als reaktive Kohlenstoff-Nucleophile erwiesen und sich seit dieser Zeit zu sehr nützlichen Reagenzien entwickelt[1)].

Neben den Organomagnesiumverbindung haben die Organosilicium- und Organozinnverbindungen in der organischen Synthese eine wichtige Stellung erlangt.

Die industriell wichtigsten Vertreter der Organosiliciumverbindungen sind Silicone, die eine hervorragende technische Anwendung in der Kunststoffindustrie finden. So eignen sie sich vielfach aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften (thermische Beständigkeit, Korrosionsfestigkeit, geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität) als Werkstoffe.

Außerdem ist deren ökologischer Aspekt aufgrund der guten Umweltverträglichkeit und der physiologischen Unbedenklichkeit von Bedeutung [3)].

Die Organozinnverbindungen finden u. a. als Biozide in Antifouling-Anstrichen[2)] und als Kunststoffstabilisatoren Anwendung. So verhindert der Zusatz von Stannylverbindungen des Typs R_2SnX_2 durch Substitution von Chloridionen an reaktiven Zentren des Polyvinylchlorids durch langkettige Reste die Abspaltung von HCl aus PVC bei der thermischen Verarbeitung[3-6)].

Das synthetische Potential der Organometallverbindungen liegt in der Vielseitigkeit der Synthese-Intermediate. Während die elektrophile Destannylierung von Arylstannanen seit langem bekannt ist [7,8,9)], gewinnt in der jüngsten Vergangenheit die Synthese substituierter Olefine immer mehr Interesse [10,11,12)].

Aber auch Übergangsmetalle gewinnen für organische Synthesewege zunehmend an Interesse. So lassen sich z.B. durch Übergangsmetallkatalyse regio- und stereoselektive C-C-Verknüpfungen durchführen. Eine elementare Rolle spielen hierbei Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Organozinnverbindungen (Stille-Kupplung), da diese Reaktionen unter milden Bedingungen ablaufen und eine Vielfalt funktioneller Gruppen an jedem der beiden Reaktionspartner ermöglichen[13,14,15].

$$\underset{\mathbf{1}}{R_3SnR'} + \underset{\mathbf{2}}{R''\text{- }X} \xrightarrow{\text{Pd-Kat.}} \underset{\mathbf{3}}{R'\text{- }R''} + \underset{\mathbf{4}}{R_3SnX}$$

R = Me, Bu;
X = Cl, Br, I
R' = Aryl, Alkenyl
R'' = Alkyl, Aryl, Alkenyl

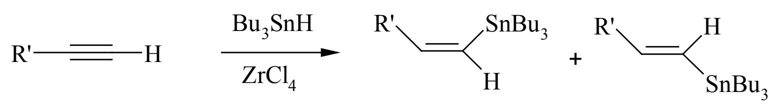
<u>Abb. 1.1: Palladiumkatalysierte Stille-Kupplung</u>

Die Palladium-katalysierte Kupplung von Vinylstannanen hat trotz möglicher toxikologischer Bedenken Einzug in die Natur- und Wirkstoffsynthese gehalten[16-19].

2. Problemstellung

Die am häufigsten verwendete Methode zur Darstellung von Vinylstannanen besteht in der Hydrostannylierung von Alkinen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen insbesondere substituierte Allylpropargylether, die ihrerseits aus Allylalkoholen und Propargylbromiden einfach zugänglich sind [20], als Substrate in Hydrostannylierungsreaktionen eingesetzt werden.

Yamamoto et al.[21] verwenden terminale Alkine als Substrate für die Hydrostannylierungsreaktionen. Nachteil dieser Synthesemethode ist aber, daß in der Regel keine isomerenreinen Produkte, sondern Gemische entstehen.

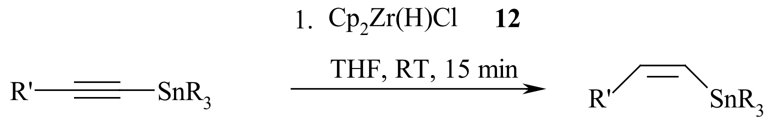


8 **9** **10**

R' = Ph, $Me(CH_2)_5$

Abb. 2.1: Hydrostannylierung von terminalen Alkinen

Daher stellt sich das Problem, Synthesemethoden zu entwickeln, die isomerenrein β-E- / Z- bzw. α-stannylierte Bisallylether liefern. Dafür bietet sich die von **Lipshutz et al**. entwickelte Hydrozirconierung von Alkinylstannanen an [22].



11 **13**

R' = Alkyl R = Alkyl

Abb. 2.2: Hydrozirconierung von Alkinylstannanen

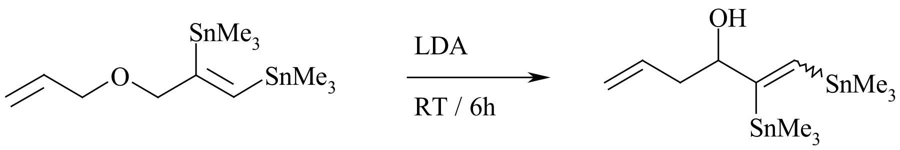
Es ist zu untersuchen, ob auch andere als die bisher verwendeten Substrate, insbesondere Allylpropargylether, zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Daher sollen hier unter anderem die schon von **Gießelmann**[23] bei der Pd-katalysierten Synthese von Stannyl- und Distannylalkenen verwendeten Substrate Einsatz finden.

Takeuchi et al. entwickelten eine einfache Methode zur Synthese von Trialkylvinylsilanen durch Umsetzung der entsprechenden Alkine mit Triethylsilan[24)]. Um die Reaktion regio- und sterioselektiv durchzuführen und das Entstehen von zwei der drei möglichen Isomere zu unterdrücken, wurde die Reaktion in Gegenwart von Rh-(I)-Katalysatoren (meist dem System $[Rh(cod)_2]BF_4$ / $2PPh_3$) durchgeführt.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit zum einen das Verhalten anderer Rh-Katalysatoren, wie z.B. Rh(cod)acac oder $RhCl(PPh_3)$ mit und ohne Zusatz von Triphenylphosphin bei einer Hydrosilylierung zu überprüfen.

Außerdem soll festgestellt werden, ob sich diese Methode auch zur Synthese von Trialkylvinylstannanen anwenden läßt.

Gießelmann erhielt bei der [2,3]-sigmatropen Wittig-Umlagerung von bisstannylierten Bisallylethern organometallsubstituierte Allylalkohole[25)].



E / Z
60 % : 40 %

14 **15** **16**

Abb. 2.3: [2,3]-Wittig-Umlagerung von bisstannylierten Ethersystemen

Basierend auf den von **Gießelmann** beobachteten Ergebnissen soll untersucht werden, wie sich monostannylierte bzw. monosilylierte Bisallylether in sigmatropen Umlagerungsreaktionen verhalten. Damit soll vor allem die Frage geklärt werden, welche Rolle die Abwesenheit des Trialkylmetallrestes in β-Position bei diesen sigmatropen Umlagerungsreaktionen spielt. Durch den Vergleich der Umsetzungen von mono- und bismetallierten Bisallylether könnte Aufschluß darüber erhalten werden, ob der zweite Trialkylmetallrest einen reaktionskontrollierenden sterischen oder elektronischen Einfluß auf die Reaktion ausübt und dadurch den initiierenden Angriff der Base beeinflußt. Insbesondere ist zu klären, ob die geplanten Umlagerungsreaktionen analog den der bismetallierten

Verbindungen ablaufen, oder ob im Fall der monometallierten Ether andere Reaktionswege eingeschlagen werden. Zudem ist zu untersuchen, welchen Einfluß die Reaktionsbedingungen, speziell die Variation der verwendeten Basen, auf den Verlauf der Umlagerungsreaktionen ausüben.

Zusätzlich soll untersucht werden, wie sich silylformylierte[26] Allylpropargylethersysteme in einer [2,3]-Wittig-Umlagerung verhalten. Es muß geklärt werden, ob eine Deprotonierung der allylischen Protonen wie von **Gießelmann** und **Mikami** [27] beobachtet wurde, an der metallierten Seite stattfindet (Weg 1) oder eine Deprotonierung an der entgegengesetzten Allylposition (Weg 2) erfolgt.

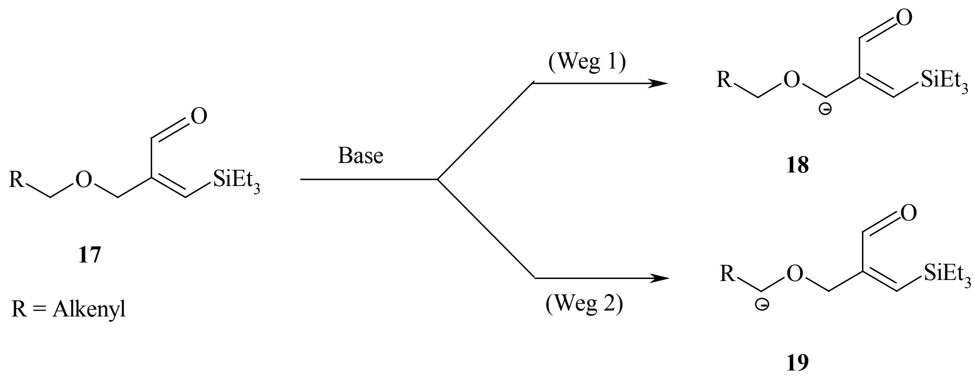


Abb. 2.4: [2,3]-Wittig-Umlagerung der silylformylierten Bisallylethersysteme

Ein der Diels-Alder-Reaktion eng verwandter Prozeß ist die 1,3-dipolare Cycloaddition. Bei dieser Reaktione reagiert ein 1,3-Dipol des Typs **y**$^+$**- x- c**$^-$ mit einem Dipolarophil [28](meist einem Olefin oder Alkin).

Der Prozeß verläuft stereospezifisch und vermutlich konzertiert. Durch 1,3-dipolare Cycloadditionen lassen sich heterocyclische Verbindungen leicht und selektiv darstellen.

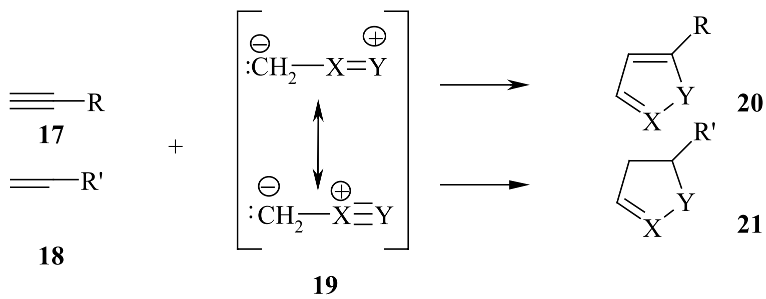
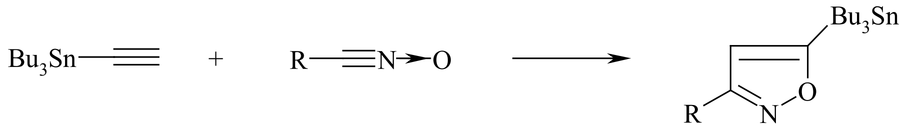


Abb. 2.5: 1,3-dipolare Cycloaddition

Erste orientierende Untersuchungen sind auf dem Gebiet der 1,3-dipolaren Additionen an stannylierten terminalen Alkinen von **Yamanaka et al.** erfolgreich durchgeführt worden[29].



25 **26** **27**

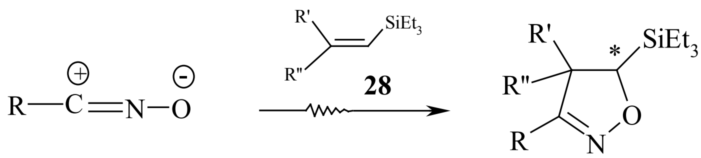
R = Me, Ph, COOEt

Abb. 2.6: 1,3-dipolare Cycloaddition

Die Produkte (**27**) lassen sich als Ausgangsstoffe für weitere Reaktionen wie z.B. palladiumkatalysierte Kupplungen und Destannylierungen einsetzen.

Isoxazoline und Isoxazolidine haben große Bedeutung bei der Synthese von funktionell substituierten Verbindungen wie ß-Hydroxyketonen und Aminozuckern. Desweiteren besitzen viele siliciumhaltige Verbindungen biologische Aktivität. Daher ist die Synthese von silylierten Isoxazolen und Isoxazolidinen sowohl für die organische Sythese als hochfunktionalisierte Synthesekomponenten als auch für die Anwendung in der pharmazeutischen Industrie von Interesse[30].

Es soll untersucht werden, ob es zu einer Additionsreaktion zwischen Trialkyl-vinylsilanen bzw. silylformylierten Verbindungen als Dipolarophile und Nitroethane als 1,3-Dipol kommt.

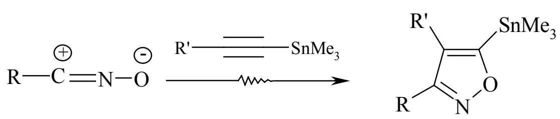


26 **29**

R = Alkyl, R' = H, CHO R'' = Alkoxy, Alkyl

Abb. 2.7: 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitroethan an Trialkylvinylsilane

Zu überprüfen ist außerdem die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitroethanen an Trimethylstannylalkinen.

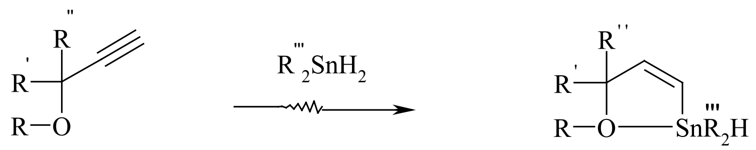


26 **30** **31**

R = Alkyl, R' = Alkoxy, Alkyl

Abb. 2. 8: 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitroethan an Stannylalkine

In der Literatur ist die Addition von R_2SnH_2 an terminale Alkine bekannt[31].

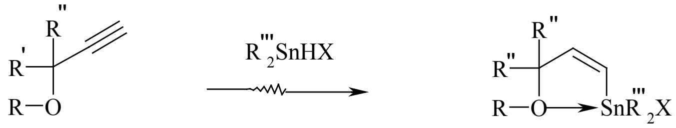


29 **30** **31**

R, R', R'', R''' = Alkyl, H

Abb. 2.9: Additionsreaktion von terminalen Alkinen mit Dialkylzinndihydriden

Vergleichbare Reaktionen sollen in dieser Arbeit mit R_2SnHCl und Allylpropargylethersystemen als terminale Alkine durchgeführt werden (2.10).

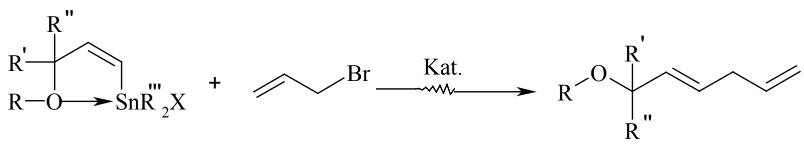


31 **32** **33**

R, R', R'', R''' = Alkyl, H X = Cl, Br

Abb. 2.10: Additionsreaktion von terminalen Alkinen mit Dialkylzinnhydridhalogeniden

Die resultierenden Dialkylzinnallylpropargylethersysteme sollen mit Allylbromid in Anwesenheit von Palladiumkatalysatoren wie z.B. $Pd(OAc)_2$ / PPh_3[33] oder $PdBz(PPh_3)_2Cl$ zur Reaktion gebracht werden (Abb. 2.11).



33 **34** **35**

R, R', R'', R''' = Alkyl, H X = Cl, Br

Kat. = $Pd(OAc)_2$ / PPh_3, $PdBz(PPh_3)_2Cl$

Abb. 2.11: Variante der Stille-Kupplung von Trialkylzinnhalogeniden mit Allylbromid

Die orientierenden Untersuchungen zur Knüpfung der C-C-Bindungen sollen fortgeführt und der Weg zu dieser Verbindungsklasse weiter ausgebaut werden.

In jüngster Zeit sind thiolkatalysierte Metallierungen vermehrt untersucht worden. Dabei beschäftigt sich die Gruppe um **Ratier** mit der doppelten Stannierung bzw. Hydrostannylierung von Alkinen[34, 35, 36, 37].

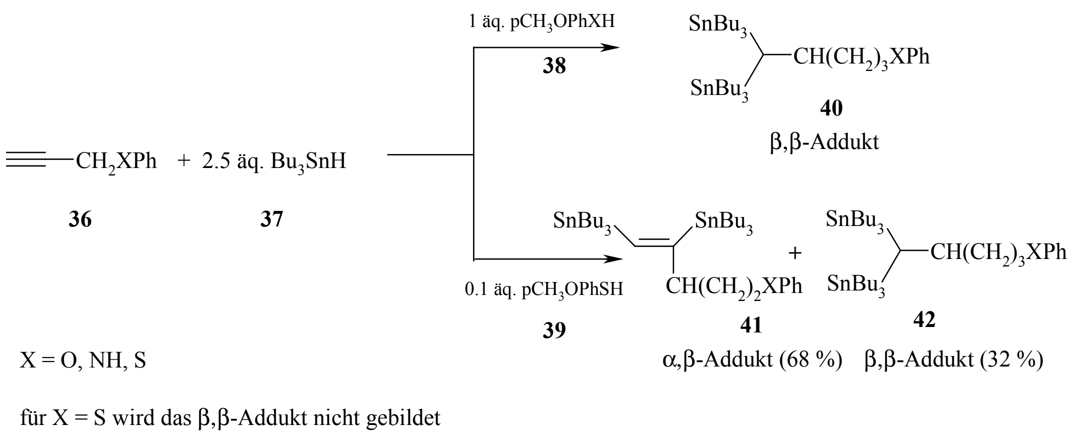


Abb. 2.12: Thiolkatalysierte Metallierungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die α-stannylierten Allylpropargylethersysteme bzw. Trialkylallylzinn-Verbindungen nach der Methode von **Ratier** mit Trialkylzinnhydriden thiolkatalysiert zu entsprechenden Stannylalkanen umgesetzt werden.

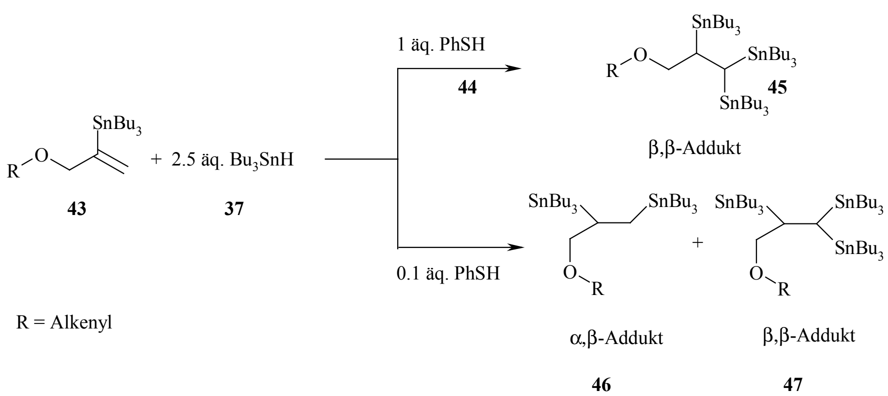


Abb. 2.13: Thiolkatalysierte Metallierungen von α-stannylierten Bisallylethersystemen

Von **Roberts et al**. wurde hingegen die Hydrosilylierung von prochiralen Alkenen untersucht[38].

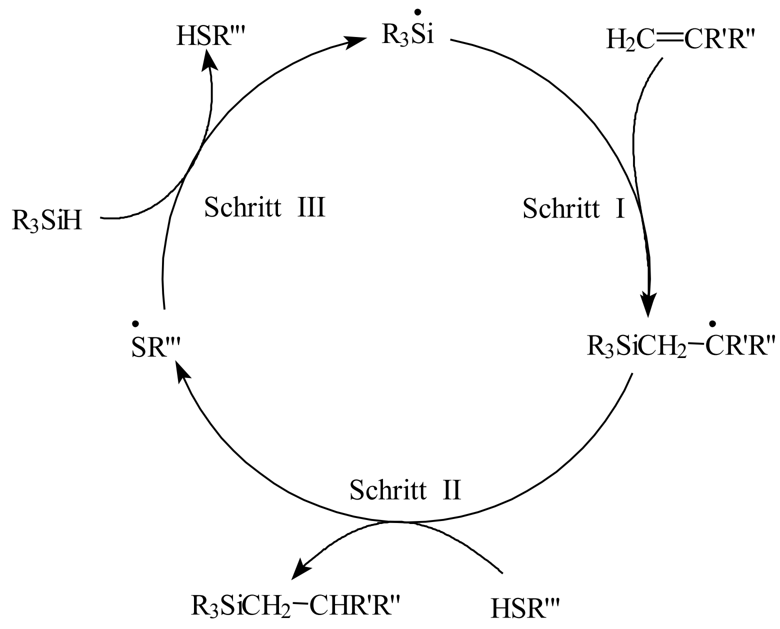


Abb. 2.14: Thiolkatalysierte Hydrosilylierung von Alkenen

In Anlehnung an diese Arbeit soll thiolkatalysiert die Hydrosilylierung der α-stannylierten Allylpropargylethersysteme untersucht werden.

3. Hydrostannylierung von Alkinen

Der einfachste Weg zur Synthese von Stannylalkenen besteht in der Hydrostannylierung von Alkinen mit Trialkylzinnhydriden. Diese Reaktion läßt sich mit einer Vielzahl von Substanzen und in Anwesenheit unterschiedlicher funktioneller Gruppen durchführen[38].

Die Bildung des α-stannylierten Alkens wird dabei über einen ionischen Mechanismus erklärt, während das Z-Addukt auf radikalischem Wege entsteht und ebenfalls radikalisch zum E-Addukt isomerisieren kann[39, 40].

Die genaue Isomerenverteilung der Hydrostannylierungsprodukte wird wesentlich von elektronischen Effekten der Substituenten R' am Alkin bestimmt. Bei elektronenschiebenden Gruppen ist die Bildung der E/Z-Isomeren bevorzugt, während elektronenziehende Substituenten auch größere Mengen an α-Addukten entstehen lassen[41].

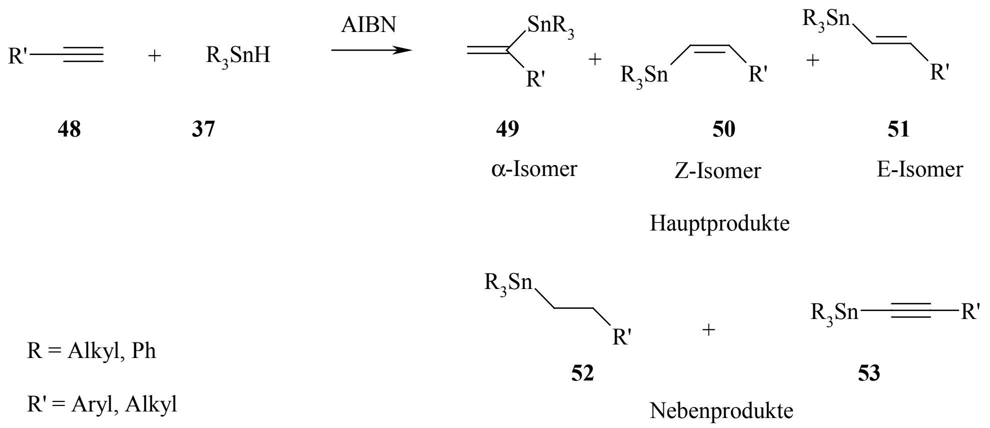
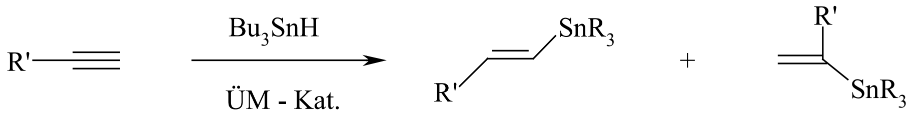


Abb. 3.1: Produkte der Hydrostannylierung von terminalen Alkinen mit Trialkylzinnhydriden

Als Nebenprodukte bei dieser Reaktion können geringe Mengen an gesättigten Stannanen **52** sowie Alkinylstannane **53** nachgewiesen werden.

Ein weiterer Parameter, der das Isomerenverhältnis der Produkte wesentlich beeinflußt, ist die Art der gewählten Reaktionsbedingungen. Die radikalische Reaktionsführung unter Verwendung von Startern wie AIBN oder UV-Bestrahlung[43] liefert i.a.alle drei möglichen Hydrostannylierungsprodukte. Dabei wird neben der Bildung des Z-Isomers und geringer Mengen der α-Verbindung[3,4)]die bevorzugte Bildung des thermodynamisch stabileren E-Isomers beobachtet (s. Abb. 3.1).

Eine weitere, häufig angewandte Methode, besteht in der übergangsmetall-katalysierten Umsetzung von Trialkylzinnhydriden mit Alkinen. Als Katalysatorkomplexe werden hier häufig $Pd(PPh_3)_4$ oder $[RhCl(cod)]_2$ benutzt[44, 45, 46)]. Diese Reaktionen sind syn-Additionen und ergeben ausschließlich die α-



51 54 52

E - Isomer α - Isomer

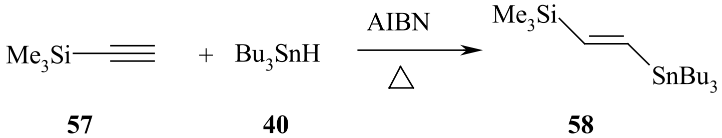
R' = Ph, $PhCH_2OCH_2$, $PhSCH_2$

und E-Regioisomere[4)].

Abb. 3.2: Produkte der übergangsmetallkatalysierten Hydrostannylierung von terminalen Alkinen

Die übergangsmetallkatalysierte Reaktion hat im Vergleich zu einer radikalischen Reaktion den Vorteil, daß sie sich durch mildere Reaktionsbedingungen auszeichnet. Dem gegenüber wird bei der radikalischen Reaktionsführung meist ein Isomer als Hauptprodukt gebildet, während bei der übergangsmetallkatalysierten Version der Reaktion eine gute Regioselektivität nur bei Alkinen mit sperrigen Substituenten R' beobachtet wird.

Der große Nachteil dieser Varianten der Hydrostannylierung ist, daß sie nur in seltenen Fällen zur Bildung eines isomerenreinen Produktes führen. Dies ist z.B. der Fall bei der radikalischen Hydrostannierung von Trimethylsilylethin mit Tributylzinnhydrid [6)].



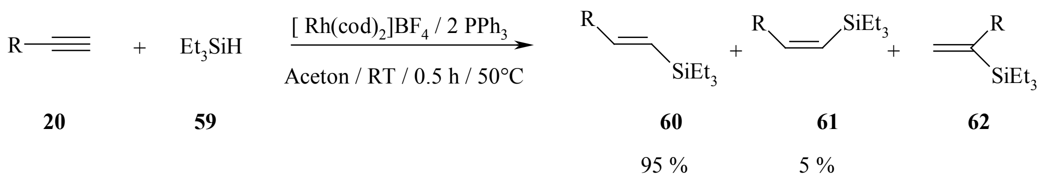
57 40 58

Abb. 3.3: Produkt der radikalische Hydrostannylierung

Daher soll im folgenden versucht werden, durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch Einsatz unterschiedlicher Übergangsmetallkatalysatoren, möglichst isomerenreine Produkte zu erhalten.

3.1 Rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung von 3-Hydroxy-1-alkinen

Takeuchi[47] konnte zeigen, daß die Hydrosilylierung von 1-Alkinen mit Triethylsilan unter Katalyse von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ $2Ph_3P$ mit hoher Stereoselektivität unter Bildung der E-Vinylsilane verläuft. Das E-Isomer (**60**) wird dabei zu 95 % gebildet .



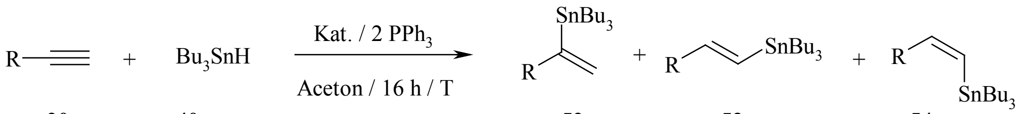
R = n -Bu, n - Hex, n - Octyl, Ph, Cyclohexyl,- $(CH_2)OH$

Abb. 3.4: Produkte der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung von terminalen Alkinen

Da das Verhalten von Triethylsilan unter diesen Bedingungen bekannt war, wurden zunächst Hydrostannylierungen[48] unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Zunächst wurden 1-Alkinole, danach Allyl-propargylether-Systeme (3-Alkoxy-1-alkine) umgesetzt.

Die Umsetzung von verschiedenen Propargylalkoholen mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ $2PPh_3$ ergibt keine isomerenreinen Produkte. Stattdessen werden alle drei Isomere gebildet. Einzige Ausnahme bildet nur das 4-Phenyl-1-butin-4-ol, bei dem eine Bildung des Z-Isomers nicht beobachtet werden kann. Außerdem ist festzustellen, daß die Reaktionszeit von 0.5 h bei den Silylierungen auf 16 h deutlich ansteigt. Bei 0.5 h ist lediglich ein Umsatz von einen Drittel des Bu_3SnH festzustellen. Den Temperatureinfluß bei den beobachteten Isomerengemischen kann man dadurch erklären, daß hier zwei parallel laufende Mechanismen vorliegen. Mit dem von **Ojima** und **Crabtree**[49,50,51] postulierten Mechanismus läßt sich die Bildung der Isomerengemische (E/Z) (anti-Markownikow-Produkte) erklären, wenn man die höhere Reaktivität und Polarität der Sn-C-Bindung mit der der Si-C-Bindung vergleicht.

V. 1-9

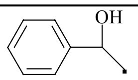
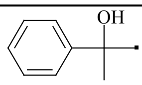
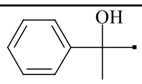
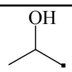


20 **40** **52** **53** **54**

α-Isomer E-Isomer Z-Isomer

Abb. 3.1.2: Produkte der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung von Propargylalkoholen

Tab. 1: Produkte der übergangsmetallkatalysierten Hydrostannylierung von Propargylalkoholen

V.	R	T / °C	Kat.	Ausb. %	E-Isomer %	Z-Isomer %	α-Isomer
1		50	a	51	20	0	80
2		50	a	86	37	19	44
3		25	a	83	30	35	35
4		50	a	51	70	29	1

a) $[Rh(cod)_2]BF_4$

V.1: Bei der Umsetzung von 4-Hydroxy-4-phenyl-but-1-in mit Tributylzinnhydrid erhält man ein Produktgemisch aus 80% E- und 20% α-Produkt bei einer Gesamtausbeute von 51 %.
Das Produktgemisch kann säulenchromatographisch getrennt werden; es gelingt die Abtrennung des α-Produktes (4-Hydroxy-4-phenyl-2-tributylstannyl-but-1-en).

V.2: Bei der Umsetzung von 1-Methyl-1-phenyl-propargylalkohol erhält man ebenfalls ein Produktgemisch, das in diesem Fall aus 37% E-, 19% Z- und 44% α-1-Methyl-1-phenyl-tributylstannyl-prop-3-en besteht.

Man erhält eine Gesamtausbeute von 86%; in diesem Fall kann das Produktgemisch mittels Säulenchromatographie nicht getrennt werden.

V.3: Um zu prüfen, ob die Temperaturänderung Einfluß auf die Produktbildung hat, wird dieser Versuch analog zu Versuch 2 bei Raumtemperatur durchgeführt.

Auch bei dieser Umsetzung erhält man ein Gemisch der drei möglichen Produkte. Allerdings wird in diesem Fall mehr Z-Produkt als bei Versuch 4 gebildet, der Anteil an E-Produkt bleibt gleich und der Anteil an α-Produkt wird verringert.

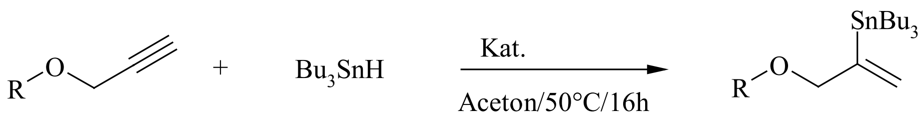
V.4: Bei der Umsetzung von But-3-in-2-ol mit Tributylzinnhydrid erhält man ein Produktgemisch der drei möglichen Isomere in einer Gesamtausbeute von 51 %. Auffällig ist jedoch, daß der Anteil des α-Produktes sinkt signifikant auf 1 %, aber auch der Anteil an E- und Z-Produkt deferiert stark gegenüber V.2.

Die Isolierung des Produktgemisches gelingt mittels Säulenchromatographie nur im Fall des E-Isomers.

Bei der Hydrostannylierung der 1-Alkinole erhält man also fast immer ein Gemisch der drei möglichen isomere Vinylstannane. Die Bildung des α-Isomers (Markownikow-Produkt) läßt sich mit dem von **Takeuchi et al.** postulierten Mechanismus nicht erklären (mechanistischer Vorschlag s. nachfolgendes Kapitel 3.2).

3.2 Rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung von 3-Alkoxy-1-alkinen

Wenn man anstelle eines Alkohols einen Ether als Reaktionspartner wählt, erhält man unter gleichen Bedingungen nebenproduktfreie Hydrostannylierungs-produkte. Hier ist erstmalig die stereospezifische Darstellung des α-stannylierten

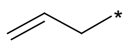
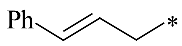
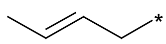
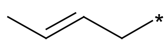
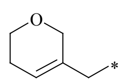
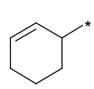
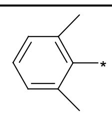


63 **40** **46**

Adduktes gelungen.

Abb.3.2.1: Hydrostannylierung von Allylpropargylethern

Tab. 2: Rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung von Allylpropargylsystemen

V.	Kat.	R	Ausb.%	Sdp.(°C /10^{-2}Torr)
5	a		27	130 / 1.6
6	a		75	190 / 1.5
7	a		90	154 / 1.9
8	b		85	145 / 1.4
9	a		92	160 / 1.5
10	b		85	155 / 1.3
11	b		73	190 / 1.4

a) $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$ b) $Rh(cod)acac/2\ PPh_3$

Auch eine Umsetzung von Phenylacetylen mit Tributylzinnhydrid unter Beteiligung von den Katalysatorsystemen $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3 oder Rh(cod)acac/2 PPh_3 erbringen das α-Produkt ((1-Tributylstannyl-vinyl)-benzol) in 94 %iger Ausbeute.

Unter diesen Aspekten wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen.

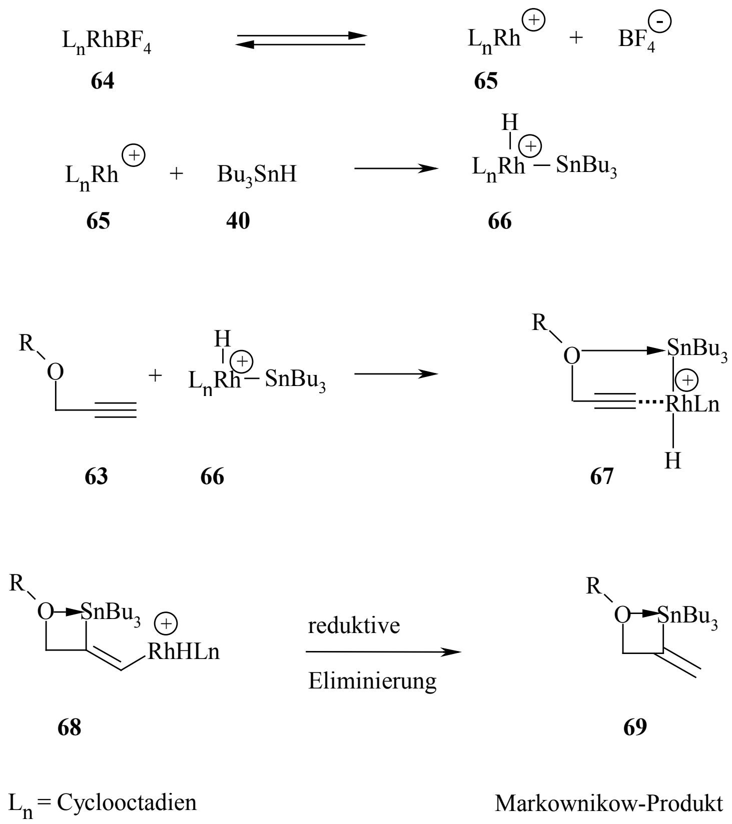


Abb. 3.2.2: Mechnismus der übergangsmetallkatalysierten Hydrostannylierung von Allylpropargyl-ethersystemen

V. 5, 6 : Die Umsetzung der Allyl-propargylether ergibt in beiden Fällen selektiv das α-substituierte Produkt. Die Reaktion von Propargyl-(3'-phenyl)-allylether verläuft mit einer Ausbeute von 75%, allerdings erhält man bei der Umsetzung von Propargyl-allylether eine Ausbeute von 27 %. Vermutlich muß die Allyl-Seite des Ethersystems substituiert sein, damit die Reaktion zufriedenstellend verläuft.

V.7: Die Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)but-2-en mit Tributylzinnhydrid unter Einwirkung des Katalysators $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3 ergibt ausschließlich das α-Isomer (1-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-but-2-en) in 90%igen Ausbeute.

V.8: Bei der Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)but-2-en mit Tributylzinnhydrid unter Einsatz des Katalysators Rh(cod)acac /2 PPh_3 entsteht nur das α-Isomer (1-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-but-2-en) in einer 85%iger Ausbeute.
Der Austausch des Katalysators von V.7 gegen den hier verwendeten Katalysator bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ergibt dasselbe Produkt mit fast gleicher Ausbeute.

V.9: Die Umsetzung von 5-(Prop-2-inyloxy)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Tributylzinnhydrid unter Einwirkung des Katalysatorkomplexes ($[Rh(cod)_2]BF_4$/ 2PPh_3 erbringt das 5-(2-Tributylstannyl-allyloxymethyl-3,6-dihydro-2H-pyran in 92% Ausbeute.

V.10: Die Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexan mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3 ergibt das gewünschte Produkt 3-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-cyclohexan in 85%iger Ausbeute.

V.11: Bei der Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-(prop-2-inyloxy)-benzol mit Tributylzinnhydrid unter katalytischer Einwirkung von Rh(cod)acac/2 PPh_3 entsteht des Zielmolekul 1,3-Dimethyl-2-(2-tributylstannyl-allyloxy)-benzol in einer vergleichbare Ausbeute (73%) wie im V.6 . Dies läßt darauf schließen, daß der sterische Einfluß des Phenylrestes oder des Katalysators zu geringeren Ausbeuten führt als bei der Alkenylgruppierung als Substituenten.

V. 12: Die Umsetzung von Phenylacetylen mit Tributylzinnhydrid ergibt eine interessante Erkenntnis darüber, daß neben der Koordination mit Sauerstoff in anderen Fällen auch elektronenreiche Substituenten wie Phenyl einen Einfluß auf die Bildung des α-Produktes haben.

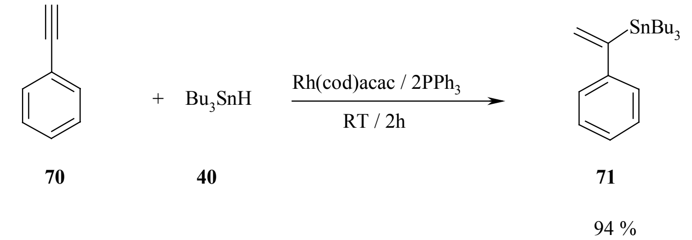


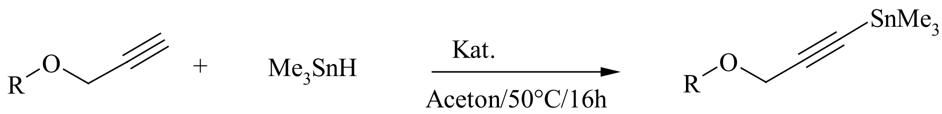
Abb. 3.2.3: Rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung von Phenylacetylen

Zur Synthese von **71** geht **Kikukawa etal.** von einem anderen reaktionsbedingung aus. Er setzt als Katalysator $RhCl(CO) (PPh_3)_2$ und Galvinoxyl als Radikalfänger unter beibehaltung der Ausgangsverbidungen. Bei dieser Methode wird eine Ausbeute von 90 % erzielt[48)].

Die Bildung des α-Isomers (Markownikow-Produkt) ist mit dem von **Ojima** und **Crabtree** vorgeschlagenen Mechnismus nicht zu erklären. Der elektronische Einfluß des Zinnatoms (Pentakoordination mit dem Sauerstoffatom des Ethers) und der sterische Einfluß des Tributylzinnhydrids könnte eine derartige Stereospezifität begründen.

3.3 Rhodiumkatalysierte Darstellung von trimethylstannylierten Alkinen

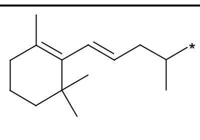
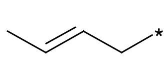
Die rhodiumkatalysierte Synthese von Stannylalkinen ist in der Literatur noch nicht bekannt. Die Stereoselektivität ändert sich, wenn reaktivere Trialkylzinnhydride wie z. B. Trimethylzinnhydrid als Reaktionspartner eingesetzt werden. Man beobachtet beim Unterbrechen des Argonstromes eine kurzzeitige heftige Gasentwicklung. Das entstehende Gas ist Wasserstoff, worauf die spektroskopischen Untersuchungen des Produktgemisches hinweisen.

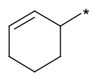
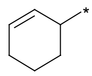
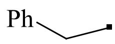
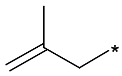


63 **72** **73**

Abb. 3.3.1: Produkte der übergangsmetallkatalysierten Substitution von Allylpropargylethersystemen

Tab.3: Rhodiumkatalysierte Substitutionsreaktion von Allylpropargylethersystemen und Trimethylzinnhydrid

V.	Kat.	R	Ausb. %	Sdp. °C/ 10^{-2}
13	a		65	130/1.3
14	a		65	63/1.9

15	a		61	90/2.0
16	b		61	90/1.9
17	b		84	90/1.9
18	a		68	75/4.2

a) $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$ b) $Rh(cod)acac/2\ PPh_3$

Ein möglicher mechanistischer Vorschlag für die Produktbildung wäre die zwischenzeitliche Bildung von Distannan, die durch ^{119}Sn-NMR spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung nachgewiesen wird. Hierfür ist die Bildung von Wasserstoff ein eindeutiger Nachweis. Rhodium- bzw. Palladiumkomplex-katalysierte Hydrostannylierungen oder Silylierungen verlaufen unter der Bildung von Spuren an Distannan oder Disilan.

Hier läuft die Reaktion im Gegensatz zur Hydrosilylierung oder Hydrostannylierung mit Tributylzinnhydrid weder in Markownikow- noch anti-Markownikow-Richtung sondern nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus Die ^{119}Sn-NMR- Untersuchung der Reaktionsmischung liefert die spezifische Me_3Sn-Verschiebung eines Trimethylalkinylstannans von -70 ppm.

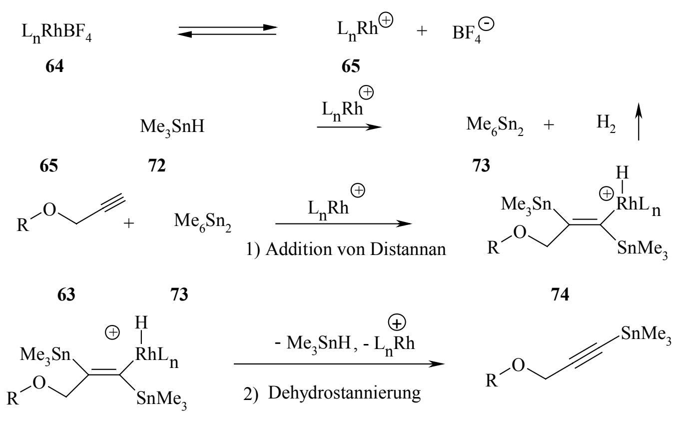


Abb. 3.3.2: Mechanistische Erklärung der Hydrostannylierung von terminalen Alkine

Triebkraft der Reaktion ist, daß die Distannierung der langsamere und die Dehydrostannylierung der schnellere Reaktionsschritt ist wie in (Abb.:3.3.5) dargestellt, dissoziiert zunächst der Katalysator-Komplex **64** mit anschließender Bildung des Hexamethyldistannans **73** unter Entwicklung von Wasserstoff. Anschließend erfolgt die Addition von Distannan unter Einwirkung von **63** zu dem komplexen Molekül **74,** welches im nachfolgenden Schritt zum Zielmolekül **75** dehydrostanniert wird.

Hexamethyldistannans **73** wird bei der ^{119}Sn-NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung nach zwei Studen Reaktionslaufzeit festgestellt.

V.13: Bei der Umsetzung von 1,3,3-Trimethyl-2-[3-(prop-2-inyloxy)-but-1-enyl]-cyclohexen mit Trimethylzinnhydrid in Anwesenheit des Katalysator-systems $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$ enteht das Substitutionsprodukt 1,3,3-Trimethyl-2-[4-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-pent-1-en in 65%iger Ausbeute.

V.14: In diesem Fall ergibt die Reaktion zwischen 1-(Prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethylzinnhydrid unter Einwirkung des Katalysatorsystems $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$ das Endprodukt 1-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en in einer guten Ausbeute von 65%.

V.15 In beiden Fällen ergibt die Reaktion zwischen 3-(Prop-2-inyloxy)-

, 16: cyclohexen und Trimethylzinnhydrid unter Einwirkung des Katalysatorsystems $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$ bzw. Rh(cod)acac/2 PPh_3 das gewünschte Endprodukt 3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-cyclohexen in einer guten Ausbeute von 61%. Die katalytische Wirkung der beiden Katalysatorsysteme ist nahe zu identisch, wie die gleichbleibende Ausbeute beim Wechsel des Katalysatorsystems zeigt.

V.17: Die Umsetzung von (Prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Trimethylzinn-hydrid unter Einwirkung des Katalysatorsystems Rh(cod)acac/2 PPh3 ergibt das Endprodukt (3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol in einer Ausbeute von 84%.

V.18: Die Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethyl-zinnhydrid unter Einwirkung des Katalysatorsystems $[Rh(cod)_2]BF_4/2$

PPh_3 ergibt das Endprodukt 2-Methyl-3-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propen in einer Ausbeute von 68%.

Um herauszufinden, wo die Grenze der rhodiumkatalysierten Hydrostannylierung von Allylpropargylethersystemen liegt, ersetzt man nun das Trimethylzinnhydrid durch Triethylzinnhydrid (Abb.3.3.3) bzw. Triphenylzinnhydrid (Abb.3.3.4). Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Stereospezifität der Hydrostannylierung aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Reste wie des Triethyl- (V. 19) oder des planar gebauten Phenylrestes (V. 20) verloren geht.

V. 19

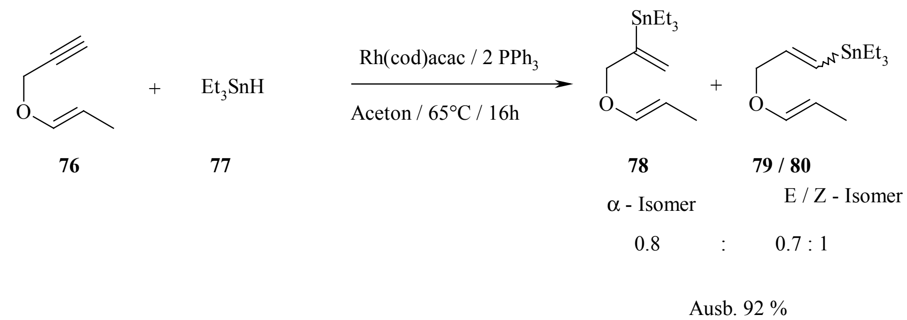


Abb. 3.3.3: Rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung eines terminalen Alkins mit Triethylzinnhydrid

Bei der Umsetzung von 1-(prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethyzinnhydrid unter Einwirkung des Katalysatorsystems Rh(cod)acac/2 PPh_3 erhält man 4-Propenyloxy-2-triethylstannyl-but-1-en und (E/Z)-4-Propenyloxy-1-triethylstannyl-but-1-en in einer Gesamtausbeute von 92%.

V.20

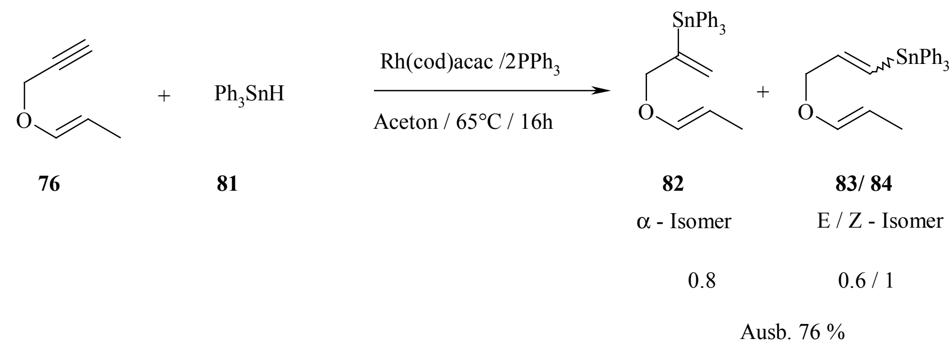


Abb. 3.3.4: Rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung eines terminalen Alkins mit Triphenylzinnydrid

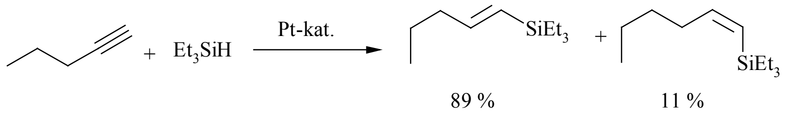
Bei der Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triphenylzinnydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3 entsteht ein Gemisch aller drei möglichen Produkte in Verhältnis von (0.8 : 0.6: 1) für α- (4-Propenyloxy-2-triphenylstannyl-but-1-en), (E)-4-Propenyloxy-1-

triphenylstannyl-but-1-en und (Z)-4-Propenyloxy-1-triphenylstannyl-but-1-en in einer Gesamtausbeute von 76%.

4. Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von Alkinen

Vinylsilane finden als Intermediate in der organischen Synthese vielseitiges Interesse[47)]. So ist z.B. die elektrophile Substitution an Vinylsilanen eine einfache Methode zur Darstellung von substituierten Alkenen. Diese erfolgt in der Regel stereospezifisch.

Die Methoden zur Herstellung von Vinylsilanen wurden intensiv untersucht. Die am häufigsten benutzte Darstellungsmethode besteht in der Hydrosilylierung von Alkinen[47)]. Meist ergibt sich bei dieser einfachen Methode aber das Problem, daß die Stereo- und Regiochemie der Reaktion nur schwierig zu kontrollieren ist. So ergibt z. B. die Platin-katalysierte Hydrosilylierung von 1-Pentin mit Triethylsilan ein Gemisch aus 89 % E-1-Triethylsilyl-1-penten und 11 % 2-Triethylsilyl-1-penten[47)].



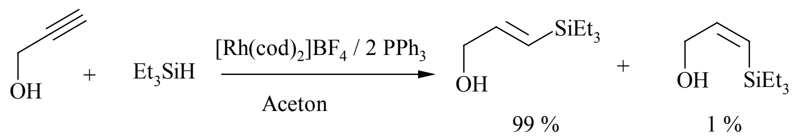
85 **59** **60** **61**

Abb. 4.1: Platinkatalysierte Hydrosilylierung von 1-Hexin

Neuere Untersuchungen zeigen, daß Rhodium-Komplexe effizientere Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Alkinen sind [47)].

Neutrale Rhodium-Komplexe ergeben bei der Hydrosilylierung von 1-Alkinen über eine trans-Addition von Si-H an die C-C-Dreifachbindung die entsprechenden Z-Vinylsilane als Hauptprodukte.

Bei dem Einsatz des kationischen Rhodium-Komplexes $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$ konnten **Takeuchi et al**. erfolgreich die E-Silane verschiedener meist unsubstituierter Alkine erhalten [47)]. Triphenylphosphin verdrängt hierbei einen der Cyclooctadienyl-Liganden.



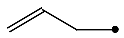
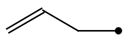
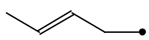
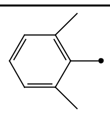
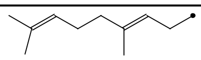
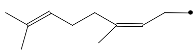
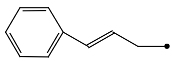
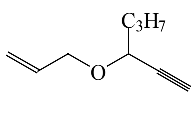
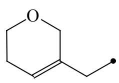
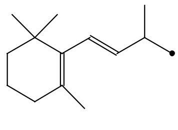
86 **59** **87** **88**

Abb. 4.2: Rh-katalysierte Hydrosilylierung nach Takeuchi

Da vinylsilylsubstituierte Allylethersysteme als Ausgangsstoffe für die von **Gießelmann** an stannylalkylsubstituierten Allylethern bzw. von **Mikami** an silylalkylsubstituierten Allylethern durchgeführte [2,3]-Wittig-Umlagerung dienen sollen, wurde hier untersucht, ob sich die von **Takeuchi et. al** durchgeführte Hydrosilylierung auf Allylalkinylether übertragen läßt.

Abb. 4.3: Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von Propargylethern $ROCH_2C{=}CH$

Tab. 4 : Übersicht über Rh-katalysierte Hydrosilylierungen von Propargylethern mit Et_3SiH

V.	R	Reaktionsdauer	T/°C	Ausb./%
21		16 h	50	-
22		20 h	50	-
23		44 h	50	92
24		22 h	50	61
25		18 h	50	70
26		18 h	50	70
27		3 d	50	85
28		16 h	50	-
29		16 h	50	80
30		16 h	50	34 %

Die Selektivität der katalysierten Reaktion läßt sich durch einen von **Ojima** und **Crabtree** vorgeschlagenen Mechanismus erklären [47].

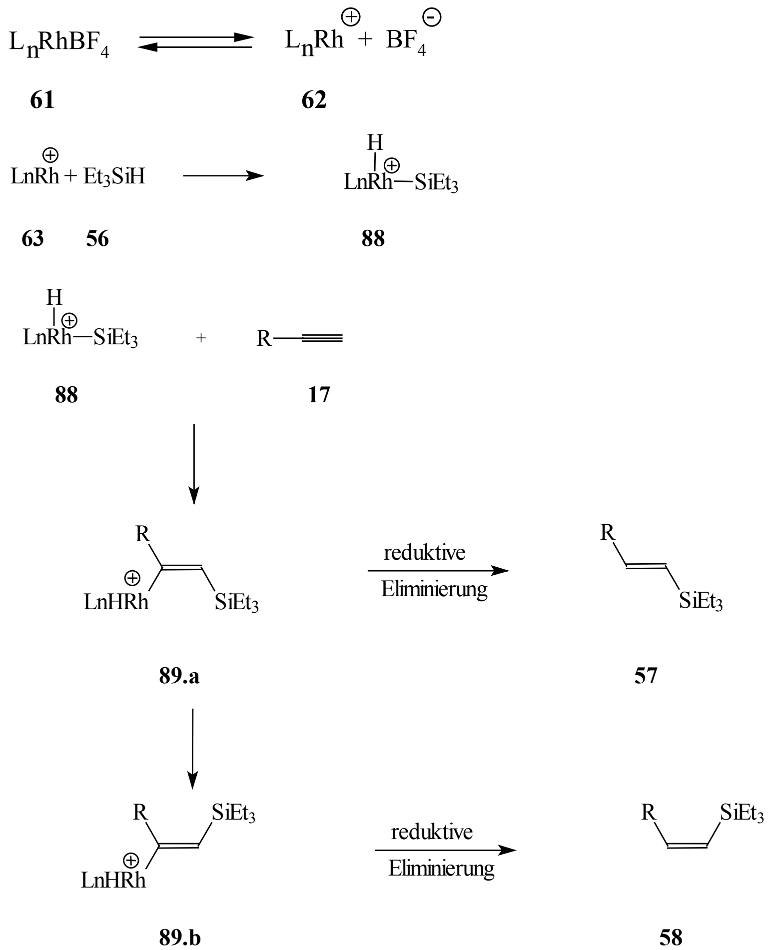


Abb. 4.4: Mechanismus der Rh-katalysierte Hydrosilylierung von Alkinen

Wie in (Abb. 4.4) dargestellt, dissoziiert zunächst der Katalysator-Komplex **62** mit anschließender Bindung des Triethylsilans als Ligand **88** an die ionische Spezies **62**. Anschließend erfolgt eine Insertion der C-C-Dreifachbindung in die Rhodium-Silicium-Bindung. Man erhält so einen (β-Silylalkenyl)-Rhodium-Komplex **89a**. Von dieser Zwischenstufe aus gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten für die weitere Reaktion. Zum einen kann eine reduktive Eliminierung unter Bildung des E-Vinylsilans **57** erfolgen, zum anderen eine Isomerisierung zur Vorstufe des Z-Produktes **89b**. Da allerdings eine positive Ladung am Metall-Zentrum, wie sie in diesem Fall durch Dissoziation entstanden ist, die reduktive Eliminierung fördert, wird das E-Vinylsilan schneller gebildet als die Isomerisierung erfolgen kann [48)].

V. 21 22,28: Bei diesen Edukten erfolgt keine Umsetzung mit Triethylsilan, vielmehr setzt sich Triethylsilan vollständig zu Hexaethyldisilan um. Die Vermutung liegt nahe, vor allem da sich die anderen Edukte zum Teil mit ausgezeichneten Ausbeuten reagieren, daß das Ethersystem auf der Allyl-Seite substituiert sein muß.

V.23: Man erhält das gewünschte Produkt, Crotyl-3-(E)-triethylsilyl-allyl-ether, in sehr guter Ausbeute (92%). Die Reaktion benötigte über 16h also mehr Zeit als in der Literaturvorschrift angegeben. Dies zeigt, daß durch die Methylgruppe das Edukt zwar genügend aktiviert ist, um sich unter diesen Bedingungen mit Triethylsilan umzusetzen, jedoch nicht derart, daß die Reaktion schnell verläuft.

V.24: In diesem Fall ist das Edukt ebenfalls ausreichend aktiviert, man erhält nach 10h eine gute Ausbeute (61 %). Man kann dem ^{29}Si-NMR-Spektrum entnehmen, daß ein großer Anteil an Hexaethyldisilan entstanden ist, und nur ein geringer Anteil Triethylsilan (<5%) nicht umgesetzt hat.

V.25: Die Umsetzung des Geranylethers ist nach 18 h beendet, das entspricht der Zeit, die in der Literaturvorschrift für analoge Edukte angegeben wurde. Man erhält eine höhere Ausbeute wie bei der Umsetzung des Dimethylphenylethers (V. 24), in diesem Fall jedoch 70 statt 61 % bei kürzerer Reaktionszeit. Dies läßt darauf schließen, daß der Phenylring ein ungünstigerer Substituent ist als die Alkenylgruppierung.

V.26: Die Umsetzung des Nerylethers ergibt nach 18 h bei 50 °C eine ähnliche Ausbeute wie bei der Umsetzung des Geranylethers (V. 27) von 70 %. Die unterschiedliche Geometrie der Doppelbindung zeigt also hier keinen Einfluß.

V.27: Bei der Umsetzung des Propargyl-E-3'-phenyl-allyl-ethers verlängert sich die Reaktionszeit in vergleich zu den anderen Ethern drastisch. Die Reaktion ist erst nach 3 Tagen abgeschlossen, man erhält jedoch eine hohe Ausbeute (85%).

V.29: Das Ergebnis der Umsetzung von (1'-Dihydropyranyl)-methyl-propargyl-ether zeigt deutlich den Einfluß der Struktur des Eduktes. Während der phenylsubstituierte Ether aus Versuch 27 erst nach 3 Tagen eine hohe Ausbeute erbringt, erhält man hier nach nur 16 h eine vergleichbare Ausbeute (80 %).

V.30: Der β-Ionylether ergibt eine relativ geringe Ausbeute (34%), es entsteht jedoch auch ein erheblicher Anteil an Triethylsilan. Es ist zu vermuten, daß

durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine höhere Ausbeute erreichbar ist, da auch keine vollständige Umsetzung des Alkins erreicht wurde.
Das allgemeine Problem bei diesen Umsetzungen liegt in der Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen abhängig von der Molekülstruktur sind. Die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf gaschromatographisch durch Messungen in regelmäßigen Abständen zu verfolgen, stand hier nicht ständig zur Verfügung. Wenn möglich, wurden zwischenzeitlich ^{29}Si-NMR-Spektren angefertigt, teilweise wurden auch IR-Spektren in Hinblick auf C,C-Dreifachbindungen untersucht.
Die Aufarbeitung warf ebenfalls Probleme auf. Die Destillation erbrachte zwar reine Produkte, aufgrund der erforderlichen hohen Temperaturen zersetzten sich die Produkte jedoch zum Teil während der Destillation, was zu hohen Ausbeute-Verlusten führte. Die säulenchromatographische Aufarbeitung war ebenfalls nicht zufriedenstellend. Zum einen gelang nicht die Trennung von Haupt- und Nebenprodukten, zum anderen war sie mit einem hohen Produktverlust verbunden.
Wie sich im Verlauf der Untersuchungen zeigte, verläuft eine weitere Umsetzung des Rohproduktes ohne Aufarbeitung problemlos. So wurde ein großer Teil der silylierten Ether ohne Reinigung weiter umgesetzt.

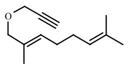
V. 31: Um den Einfluß von Reaktionstemperatur und -zeit sowie der Zusammen-
, 32 setzung des Reaktionsgemisches zu untersuchen, wird exemplarisch die
, 33 Reaktion von Geranylether mit Triethylsilan in diesen Versuchen unter jeweils leicht veränderten Bedingungen wiederholt.

Setzt man Triethylsilan nicht im 1,5-fachen Überschuß ein, sondern äquimolar (V. 38), erhält man nach drei Tagen bei RT ein Gemisch aus 80% E-Vinylsilan und 20 % eines noch nicht charakterisierbaren Nebenproduktes. Es entsteht jedoch im Gegensatz zu den meisten der anderen Versuche kein Hexaethyldisilan.

Bei Einsatz von Triphenylphosphin im Verhältnis 1:1 (in Bezug auf den Katalysator) und Triethylsilan in der üblichen Menge, erhält man nach drei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur das umgekehrte Produkt-Nebenprodukt-Verhältnis (25% E-Vinylsilan, 75% Hexaethyldisilan).

Verzichtet man vollständig auf Triphenylphosphin, so erhält man zum größten Teil Hexaethyldisilan (49%), einen mäßigen Anteil E-Vinylsilan (33%) und eine geringe Menge an Nebenprodukt (7%).

Tab 5: Übersicht über die Hydrosilylierungen von Geranylether unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur.

V.		Et_3SiH	$[Rh(cod)_2]BF_4$	PPh_3	Zeit	(E)-Vinylsilan	Et_6Si_2	Neben-Produkte
31	8.0mmol	8.0mmol	0.04mmol	0.08mmol	3d	80 %	-	20 %
32	8.0mmol	12.0mmol	0.04mmol	0.04mmol	3d	25 %	-	75 %
33	8.0mmol	12.0mmol	0.04mmol	0	1d	33 %	49 %	7 %

4.1 Katalysatoreinfluß auf die Additionsrichtung bei der Hydrosilylierung von Propinen

Um die Regiospezifität und Regioselektivität der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung von Allylpropargylethersystemen zu überprüfen, wurden Versuche mit verschiedenen Katalysatorkomplexen (s. Tab.6) durchgeführt.

In diesem Abschnitt werden vier verschiedene Katalysatorsysteme miteinander verglichen.

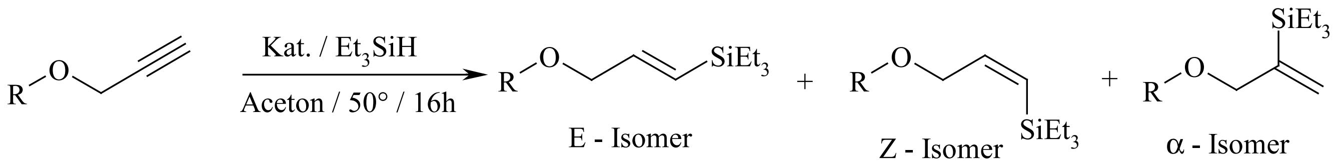
V.34: Bei der palladiumkatalysierten Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan entsteht nicht die erwartete Zielverbindung (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en. Ein Temperatureinfluß wird hier nicht beobachtet.

V.35: Die Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart des Katalysators $RhCl(PPh_3)_3$ verläuft stereospezifisch und ergibt (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en in einer 85%iger Ausbeute.

Daneben werden 15 % Hexaethyldisilan gebildet

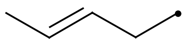
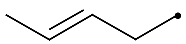
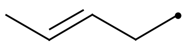
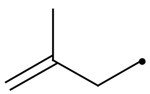
V.36: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3 das Produkt in 98%iger Ausbeute. Diese Reaktion verläuft stereospezifisch zu (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en ab.

V.37: In diesem Fall ergibt die Reaktion zwischen 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen und Triethylsilan in Gegenwart von $Rh(cod)BPh_4$/2 PPh_3 als Katalysator nicht das gewünschte Produkt (Z)-2-Methyl-3-(3-triethylsilyloxy)-propen, sondern das E-Isomer in 55%iger Ausbeute. Bei dieser Reaktion entsteht kein Hexaethyldisilan.

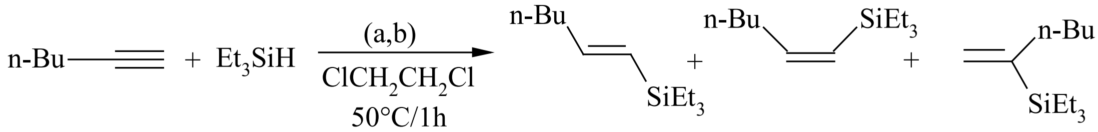


60 **57** **58** **59**

Tab.6: Übergangsmetallkatlysierte Hydrosilylierung von Alylpropargylethersystemen

V.	R	Kat.	Ausb. / % E - Isomer	Ausb. / % Z – Isomer	Ausb. / % α - Isomer	Sdp. / °C / Torr
34		$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	-	-	-	-
35		$RhCl(PPh_3)_3$	84	-	-	$83 / 2 \cdot 10^{-3}$
36		Rh(cod)acac / PPh_3	98	2	-	$62 / 4.9 \cdot 10^{-3}$
37		$Rh(cod)BPh_4$ / $2PPh_3$	55	-	-	$80 / 10^{-3}$

Takeuchi et al. haben bei den Untersuchungen der Hydrosilylierung von 1-Hexin festgestellt, daß eine positive Ladung am Metall-Zentrum des Katalysators eine wichtige Rolle bei der Betimmung der (E)-Selektivität spielt. Verwendet wurden hier $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3 und $Rh(cod)_2BPh_4$/2 PPh_3.



86 **56** **87** **88** **89**

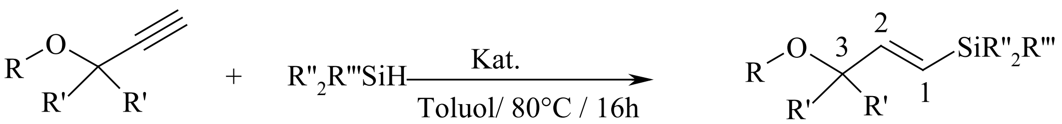
Kat.		87		88		89
a: $[Rh(cod)_2]BPh_4$/2 PPh_3	72 %	31	:	69	:	0
b: $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3	84 %	97	:	3	:	0

Abb. 4.6: Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung terminaler Alkine

Die erwartete Stereospezifität bei der Verwendung von $RhCl(PPh_3)_3$ und $Rh(cod)BPh_4$/2 PPh_3 als Katalysatorkomplexe für das Z-Isomer wie von **Takeuchi** beschrieben läßt sich nicht auf Allylpropargylethersysteme übertragen. Es wird nur das E-Isomer gebildet.

4.2 Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von Allylpropargylethersystemen zur Darstellung von (Z)-3-Allyloxy-1-silylalkenen

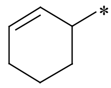
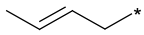
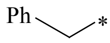
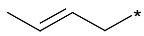
Auch die weiteren Untersuchungen unter Einführung verschiedener organische Reste wie z.B. dem Me_2Ph-Rest (V 40) oder eine Blockierung der 3-Position, um eine Isomerenbildung zu vermeiden, führt nicht zur Bildung des von **Takeuchi** festgestellten Z-Isomers.



90 **91** **92**

Abb. 4.2.1: Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von Propargylethersystemen

Tab. 7: Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von Propargylethersystemen

V.	R	R'	R"	R"'	Kat.	Ausb*.%
38		H	Et	Et	b	80
39	Et	Me	Et	Et	b	85
40		H	Me	Ph	a	60
41		Me	Et	Et	b	80
42		H	Et	Et	a	70

a) $Rh(cod)BPh_4/2\ PPh_3$ b) $RhCl(PPh_3)_3$

V. 38: Die Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexen mit Triethylsilan unter katalytischer Einwirkung von $RhCl(PPh_3)_3$ ergibt das (E)-3-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-cyclohexan in 80%iger Ausbeute. Als Nebenprodukt wird Hexaethyldisilan (20%) beobactet.

V. 39: In diesem Fall entsteht bei der Reaktion zwischen 3-Methyl-3-propenoxy-but-1-in und Triethylsilan in Gegenwart von $RhCl(PPh_3)_3$ 3-Ethoxy-3-methyl-1-triethylsilyl-but-1-en in 85%iger Ausbeute. Bei dieser Umsetzung entsteht ebenfalls Hexaethyldisilan (15%).

V.40: Bei der Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Dimethylphenylsilan in Gegenwart von $Rh(cod)BPh_4/2\ PPh_3$ entsteht (E)-{[3-(But-2-enyloxy)-propenyl]-dimethyl-silyl}-benzol in 60%iger Ausbeute.

V. 41: Bei der Umsetzung von (1,1-Dimethyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Triethylsilan in Gegenwart von $RhCl(PPh_3)_3$ entsteht (E)-(1,1-Dimethyl-3-triethylsilyl-allyloxymethyl)-benzol in 80 %iger Ausbeute.

V. 42: Die Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von Ktalysatorkomplex $Rh(cod)BPh_4/2\ PPh_3$ ergibt (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en in 70 %iger Ausbeute. Im ^{29}Si-NMR-

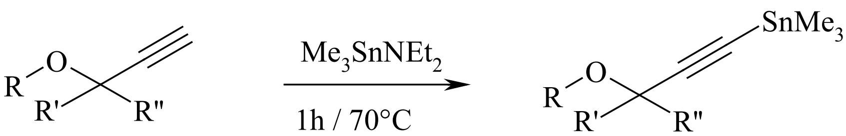
Spektrum wird kein Signal für Hexaethyldisilan wie bei den Versuchen V.37 und V.40 beobachtet.

Die Bildung des Hexaethyldisilans wird bei den Versuchen V.37, V.40 und V.42 unterdrückt. Da BPh_4-Anion nicht auf grund der π-Bindungskoordination zum Rhodium der Aren-Gruppen[1)] (η^6) im Vergleich zum BF_4-Anion nicht vollständig dissoziieren kann.
Es werden jedoch sehr gute Ausbeuten bei der Verwendung von $RhCl(PPh_3)_3$ erreicht. Die Produkte sind dann allerdings mit Hexaethyldisilan verunreinigt. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung [n-Hex/PE (1:10) /SiO_2] ermöglicht die Abtrennung dieses Nebenproduktes.

5. Synthese von 3-Alkoxy-1-stannylalkinen

Stannylalkine lassen sich auch durch Kondensation endständiger Acetylene mit Stannylaminen in sehr guten Ausbeuten darstellen.

Bevor die Synthese von Stannylalkinen auf die einzigartige Weise rhodiumkatalysiert gelungen ist, wurde Versuche zur Darstellung der Alkine auf dem klassischen Weg durchgeführt [52]. Diese sollten durch Hydrozirkonierung und anschließende Hydrolyse nach **Lipshutz et al.**[22] zu (Z)-3-Alkoxy-1-

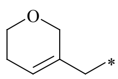
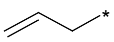
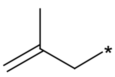
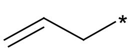
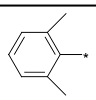
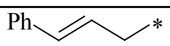
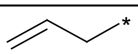
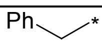
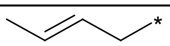


93 **94** **95**

stannylalkenen reduziert werden .

Abb. 5.1: Darstellung von Stannylalkinen über Kondensation von terminalen Alkinen mit Stannylamin

Tab.8: Übersichtstabelle zur Kondensation von terminalenen Alkien mit Trimethylstannyl-diethylamin

V	R	R'	R"	Ausb./ %	Sdp./°C /10^{-3}Torr
43		H	H	86	60 / 0.3
44		H	H	90	45 / 0.3
45		H	H	95	48 / 1.0
46		Me	Me	83	53 / 1.0
47		H	H	93	120 / 1.0
48		H	H	93	120 / 0.3
49		H	Me	95	45 / 1.4
50		H	Me	90	100 / 1.3
51		H	H	92	55 / 1.4

V. 43: Die Umsetzung von 5-Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Trimethylstannyl-diethylamin ergibt das Endmolekül 5-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran in 86%iger Ausbeute. Dieses Produkt wird für die Reduktion nach **Lipshutz** [22)] zur Darstellung von (Z)-3-Alkoy-1-stannylalkene eingesetzt.

V. 44: Die Umsetzung von 3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethylstannyl-diethylamin verläuft mit ähnlich guter Ausbeute (90%) wie bei V.45.

V. 45: Bei der Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propin mit Trimethyl-stannylamin entsteht 2-Methyl-3-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propin in 95%iger Ausbeute.

V. 46: Auch in diesem Fall ergibt die Umstzung von 3-Allyloxy-3-methyl-butin mit Trimethylstannyl-diethylamin 3-Allyloxy-3-methyl-1-trimethylstannyl-butin in 83%iger Ausbeute.

V. 47: Die Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-(prop-2-inyloxy)-benzol mit Trimethyl-stannylamin ergibt 1,3-Dimethyl-2-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-benzol in 93%iger Ausbeute.

V. 48: Bei der Umsetzung von [3-(prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol mit Trimethyl-stannyl entsteht [3-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-propenyl]-benzol in 93%iger Ausbeute.

V. 49: Die Umsetzung von 3-Allyloxy-butin mit Trimethylstannyl-diethylamin ergibt 3-Allyloxy-1-trimetyhlstannyl-butin in 95%iger Ausbeute.

V. 50: Bei der Umsetzung von 3-Allyloxy-hexin mit Trimethylstannyl-diethylamin entsteht 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-hexin in 92%igerr Ausbeute.

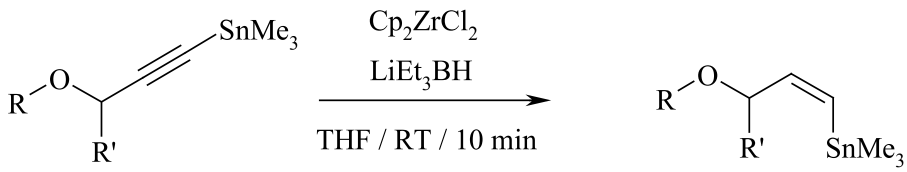
V. 51: Die Umsetzung von (1-Methyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Trimethyl-stannylamin ergibt in 90%iger Ausbeute.

V. 52: In diesem Fall entsteht bei der Umsetzung von 1-(3-Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Trimethylstannyl-diethylamin 1-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy in 92%iger Ausbeute.

Die in diesem Kapitel aufgeführten Produkte lassen sich in fast quantitativen Ausbeuten darstellen. Die minimalen Ausbeuteverluste entstehen bei der destillativen Aufarbeitung. Die Einführung organischer Reste am Sauerstoff beeinflußt die Produktbildung nicht.

5.1 Synthese von (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkenen

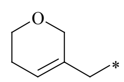
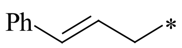
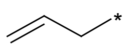
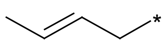
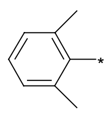
Die in Abschnitt 4.2 dargestellten 3-Alkoxy-1-stannylalkine werden hier zu (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkenen reduziert. Die (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkene sollen als Substrate für die [2,3]-Wittig-Umlagerung dienen.



96 **97**

Abb. 5.1.1: Darstellung von (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkenen

Tab. 9: Übersichtstabelle der (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkenen

V.	R	R'	Ausb.%	Sdp / °C / 10^{-3}Torr
53		H	25	58 / 0.3
54		H	19	120 / 0.4
55		Me	20	45 / 1.2
56		H	28	53 / 1.4
57		H	33	110 / 1.2

V.53: Bei der Umsetzung von 5-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit dem Schwartzeschen Reagens (Cp_2ZrHCl)[71] entsteht (Z)-5-(3-Trimethylstannyl-allyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran in 25 %iger Ausbeute.

V.54: Die Umsetzung von [3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol mit dem Schwartzschen Reagens [1] ergibt [3-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-propenyl]-benzol in 19 %iger Ausbeute

V.55: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-but-1-in mit dem Schwartzsche Reagens das Endprodukt 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-propen in 20 %iger Ausbeute.

V.56: Die Umsetzung von 1-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Schwartzsche Reagens ergibt 1-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-but-2-en in 28 %iger Ausbeute.

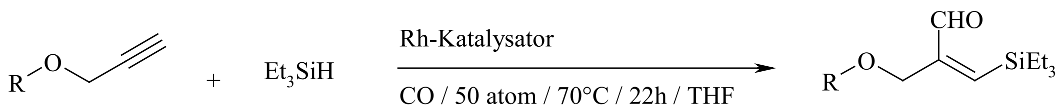
V.57: Bei der Umsetzung von (3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-benzol mit Schwartzesche Reagens ergibt (3-Trimethylstannyl-allyloxy)-benzol in 33 %iger Ausbeute.

In allen hier aufgeführten Versuche erhält man Ausbeuten zwischen 19-33 %.

6. Rhodiumkatalysierte Silyl- und Stannylformylierungen

Hydrocarbonylierungen von Mehrfachbindungen gehören zu den wichtigste übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, da sie über eine einstufige Reaktion nahezu nebenproduktfrei zu einer Reihe von interessante Synthesebausteinen führen, insbesondere aber eine Darstellungsmöglichkeit für ansonsten z. T. nur schwer zugängliche Aldehyde bilden [53)].

Die Silylformylierung von Alkinylethern wurde bisher nur an wenigen Substraten durchgeführt. Da die dabei entstehenden Aldehyde ebenfalls als für Umlagerungsreaktionen geeignete Verbindungen angesehen werden, sollen weitere analog aufgebaute Verbindungen synthetisiert werden. Insbesondere wurde dabei untersucht, ob anstelle des von **Ojima** verwendeten Katalysators $Rh(acac)(CO)_2$ [53)] einfachere Rhodium-Katalysatoren bei diesen Reaktionen zum Erfolg führen (6.1). Die so hergestellten Substrate sollen im nächsten Schritt der [2,3]-Wittig-Umlagerung unterworfen werden.



60 **56** **98**

Abb.6.1: Metallkatalysierte Silyl-Hydroformylierung

Weniger aufwendig darzustellende Katalysatoren (s. Tab. 10) führen dabei zu vergleichbaren Ausbeuten wie bei **Ojima**. Es entstehen dabei allerdings Isomerengemische.

6.1 Rhodium-(0)-katalysierte Silylformylierung von Allylpropargylether-Systemen

Mit sehr guter Chemo- und Regioselektivität gehen Alkine und insbesondere Propargylether **99** Silylformylierungen ein. Im Gegensatz zur Hydroformylierung wird hier Triethylsilan verwendet, das nach Aktivierung der Si-H-Bindung durch den Übergangsmetallkatalysator ausschließlich über die Silicium-Metall- und nicht über die Wasserstoff-Metall-Bindung an das Alkin zum Intermediat **101** addiert. Dabei orientiert sich der sperrige Silylrest an die weniger substituierte Seite der Dreifachbindung. Nach Insertion von CO in die Metall-Vinylbindung zu **101a** erfolgt abschließend eine reduktive Eliminierung zum Silylformylierungsprodukt **100**.

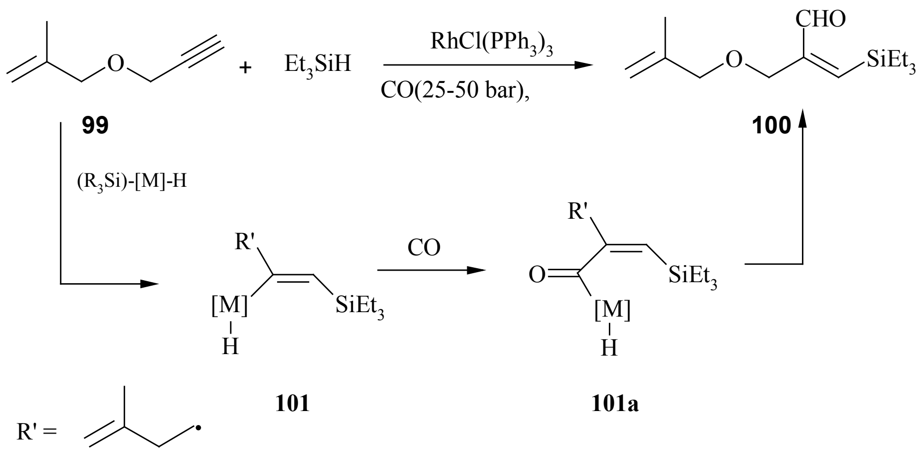
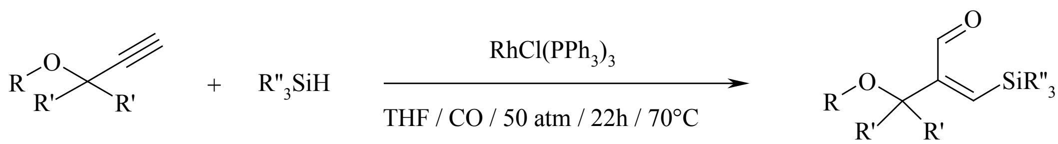


Abb. 6.1.1: Silylformylierung von terminalen Alkinen

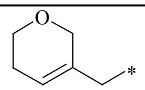
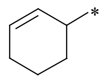
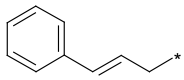
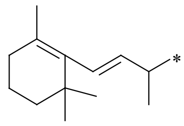
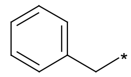
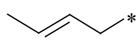
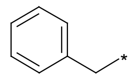
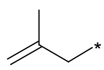
Die auf diesem Weg dargestellten Silylformylierungssubstrate sollen als Edukte für die Synthese von funktionalisierten Isoxazolen Verwendung finden. Die Alkinylether wurden aus sterischen Gründen an der 3-Position mit Alkyl-substituenten blockiert, um die Bildung von Regioisomere zu verhindern.



102 **56** **103**

Abb. 6.1.2: Rhodiumkatalysierte Silylformylierung terminaler Alkine

Tab.10: Übersichttabelle der Silyloformylierung terminaler Alkine

V.	R	R'	R"	Ausb.[b] / %
58		H	Et	68
59		H	Et	95
60		H	Et	92
61		H	Et	67
62		H	Et	40
63		H	Et	70
64	Et	Me	Et	61
65		Me	Et	65
66 [a]		H	Et	34

[a] Rh(cod)acac

[b] Säulenchromatographische Aufarbeitung mit SiO_2 / PE /DE (9 : 1)

V.58: Bei der Umsetzung von 5-(Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Triethylsilan bei 50 bar in Gegenwart von $RhCl(PPh_3)_3$ entsteht 2-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmtehoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 68%iger Ausbeute. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch.

V.59: Die Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexen mit Triethylsilan in Gegenwart von $RhCl(PPh_3)_3$ ergibt bei 50 bar 2-(Cyclohex-2-enylmethoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 95%iger Ausbeute.

V.60: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von [3-(Prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol mit Triethylsilan in Gegenwart des Katalysators $RhCl(PPh_3)_3$ bei 50 bar 2-(3-Phenyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 92%iger Ausbeute.

V.61: Die Umsetzung von 1,3,3-Trimethyl-2-[3-prop-2-inyloxy)-but-1-enyl]cyclo-hexen mit Triethylsilan in Gegenwart des Katalysators $RhCl(PPh_3)_3$ bei 50 bar 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trmethyl-cyclohex-1-enyl)-allyloxy-methyl]-3-triethyl-prop-2-enal in einer 67%iger Ausbeute.

V.62: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von (Prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Triethylsilan in Gegenwart des Katalysators $RhCl(PPh_3)_3$ bei 50 bar 2-(Benzyloxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 40%iger Ausbeute.

V.63: Die Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxymethyl)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von $RhCl(PPh_3)_3$ bei 50 bar ergibt 2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 70%iger Ausbeute.

V.64: Die Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in mit Triethylsilan in gegenwart des Katalysators $RhCl(PPh_3)_3$ bei 50 bar ergibt 2-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 61%iger Ausbeute.

V.65: In diesem Fall entsteht bei der Umsetzung von (1,1-Dimethyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Triethylsilan in Gegenwart des Katalysators $RhCl(PPh_3)_3$ bei 50 bar 2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 65%iger Ausbeute.

V.66: Bei der Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Triethylsilan bei 25 bar ergibt in Gegenwart von Rh(cod)acac 2-(2-Methyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal in 34%iger Ausbeute. Nach säulen-chromatographischer Aufarbeitung des Autoklaveninhalts wird das Produkt NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Allylpropargylethersystemen lassen sich im Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren $RhCl(PPh_3)_3$ und Rh(cod)acac/ $2PPh_3$ silylformylieren. Die von **Ojima et al.** verwendeten Katalysatoren ergeben zwar isomeren reine (Z)-Verbindungen, und es ist möglich, die Rohprodukte säulenchromatographisch zu reinigen. Bei den Versuchen V.64 und V.65 werden die 3-Position des Ethers blockiert, um Isomerengemische zu vermeiden.

Geringe Ausbeuten stellt man bei 64 und 65 fest, wenn ein aromatisches Allylsystem vorhanden ist.

Bei konjugierten Systemen, wie bei 62 und 63 steigt die Ausbeuten deutlich an. Auch bei der Einführung von organischen Resten in der 3-Position (Allyl-Position) bleibt die Z-Isomerie der Produkte erhalten.

6.2 Versuche zur Stannylformylierung

Die Stannoformylierungsreaktionen sind noch nicht in der Literatur bekannt. Die Übertragung der Methode von **Ojima** auf entsprechende zinnhaltige Verbindungen gelingt nicht. Es entstehen lediglich die bekannten Hydrostannylierungsprodukte.

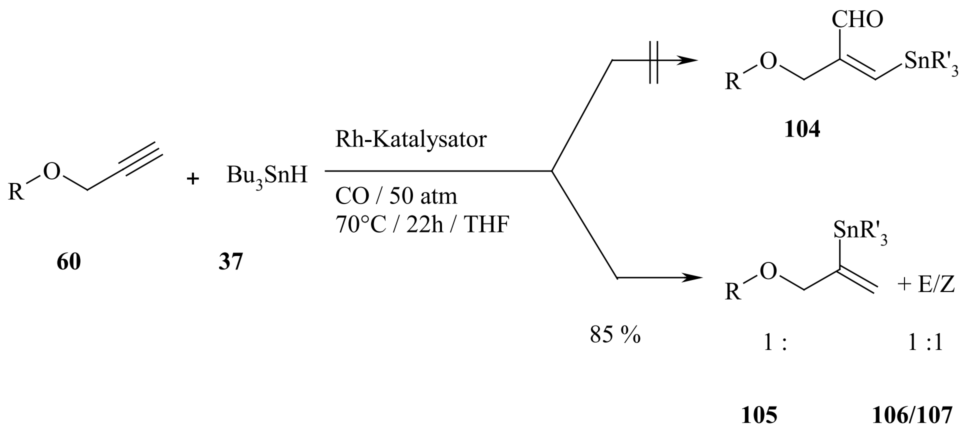
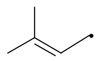
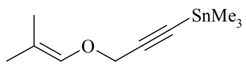
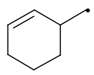


Abb.6.2.1: Metallkatalysierte Stannylformylierung

Der andere Verlauf der Umsetzungen im Vergleich zum Silicium ist in der größeren Reaktivität der Zinnhydride gegenüber den Silanen begründet, wobei unter den Hydroformylierungsbedingungen die Addition von R_3SnH an die Dreifachbindung bevorzugt stattfindet. Diese verläuft allerdings unspezifisch und führt zu Gemischen der drei denkbaren Reaktionsprodukte (Abb.11). Auch eine Steigerung des Druckes bis auf 200 atm führt nicht zu den gewünschten Produkten.

Tab.11: Versuche zur Stannylhydroformylierung von Alkinylethern

V	R	R'	Produkt	P / bar	Kat.	Ausb. %
67, 68, 69		Me		50, 100, 200	a)	62

V	R	R'	E	Z	α	P / bar	Kat.	Ausb. %
70, 71, 72		Bu	0.5	1	0.7	50, 100, 200	b)	85

a) $[Rh(cod)_2]BF_4$ / $2PPh_3$ b) Rh(cod)acac

V.67: -69 Bei den Umsetzungen von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethylstannan in Gegenwart von$[Rh(cod)_2]BF_4/2PPh_3$ werden bei verschiedenen Drucken (50, 100, 200 bar) keine stannoformylierten Produkte beobachtet. Hier entsteht das von Kapitel 3.2 bekannte Substitutionsprodukt .

V.70: -72 Die Umsetzung von 5-(Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Tri- butylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/$2PPh_3$ ergibt bei verschiedenen Drücken (50, 100, 200 bar) keine stannoformylierten Produkte. Hier entsteht im Gegensatz zu V.67-69 ein Isomerengemisch (α / E/ Z) in Verhältniss 0.1:1:0.7. Dieses Verhältnis wird anhand der gaschromatographisch festgestellt.

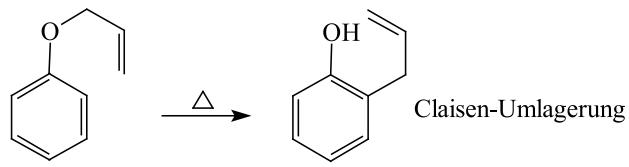
Ein Austausch von Trimethylzinnhydrid gegen das weniger reaktive Tributylzinnhydrid führt ebenfalls nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

Die Ursache könnte der schnellere Ablauf der Hydrostannierung im Vergleich zur Stannylformylierung sein.

7. Umlagerungsreaktionen

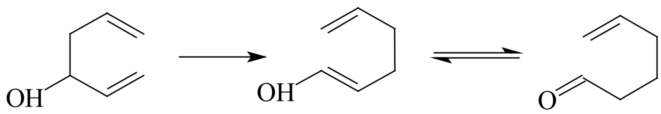
7.1 Umlagerungsreaktionen von 1- und 2-monometallierten Olefinen

In der organischen Chemie ist eine sehr große Anzahl von Umlagerungsreaktionen bekannt. Eine gute Zusammenfassung bieten einige Übersichtsartikel [56, 57]. Besondere Bedeutung kommt in letzter Zeit den sigmatropen Umlagerungen zu. Hierbei sind insbesondere die [3,3]-sigmatropen Umlagerungen, wie die Claisen- (7.1.1) und die Oxy-Cope-Umlagerungen [56, 57] (7.1.2) hervorzuheben.



(7.1.1)

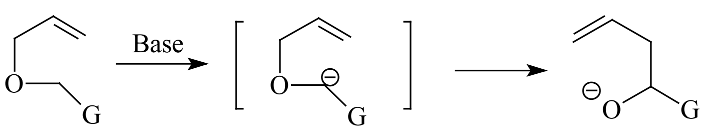
108 **109**



Oxy-Cope-Umlagerung

110 **111** (7.1.2)

Eine weitere relativ neue Klasse von sigmatropen Umlagerungen, die von Allylethern eingegangen werden, ist die [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung [58, 59] (7.1.3).



[2,3]-Wittig-Umlagerung

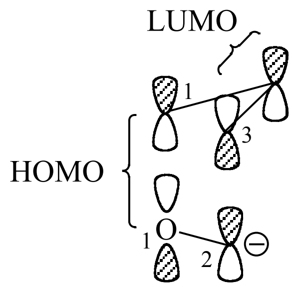
112 **113** (7.1.3)

[G = carbanionstabilisierende Gruppe]

Somit ist es ausgehend von Allylethern möglich, mittels Variation der Reaktionsbedingungen durch sigmatrope Umlagerung ein vielfältiges Spektrum an Produkten zu erlangen. Die Mehrzahl der sigmatropen Umlagerungen verlaufen i.a. konzertiert als orbitalsymmetriekontrollierte Reaktionen, die den sog.

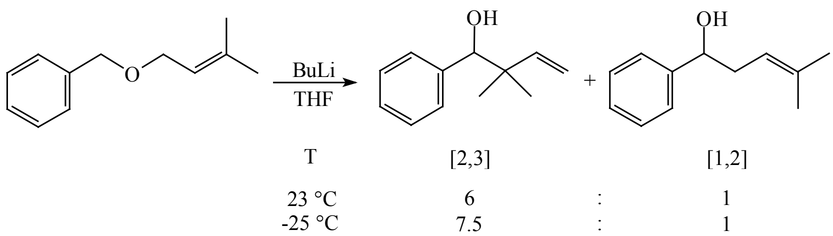
Woodward-Hoffmann-Regeln gehorchen[54]. Dadurch ist es vielfach möglich, durch den stereospezifischen Reaktionsverlauf die zu erwartenden Produkte vorherzusagen.

Die [2,3]-Wittig-Umlagerung ergibt für den dabei durchlaufenen Übergangszustand folgendes Bild (7.1.4).



(7.1.4)

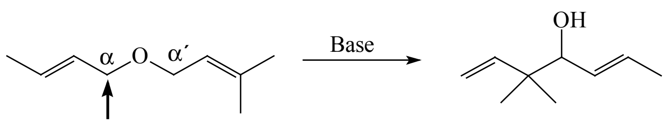
Bei Allylethern besteht zudem die Möglichkeit der Konkurrenz zwischen [1,2]- und [2,3]-Umlagerungen. Der Reaktionsablauf wird durch die Reaktionstemperatur bestimmt. [60] (7.1.5).



114 **115** **116**

(7.1.5)

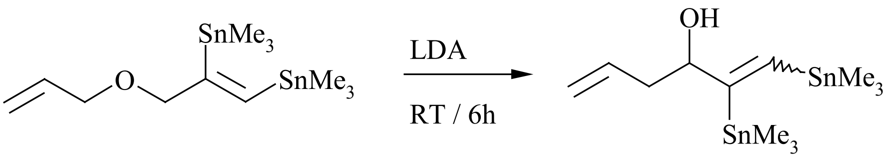
Zudem könnte es wegen der Möglichkeit des Angriffs der Base an der α-oder α‘-CH_2-Gruppe zu unterschiedlichen Reaktionsverläufen bei Verwendung verschiedener Basen kommen. Allerdings wurde von **Mikami** und **Nakai** [51] festgestellt, daß bevorzugt die Deprotonierung am weniger substituierten Allylrest erfolgt (7.1.6).



117 **118**

(7.1.6)

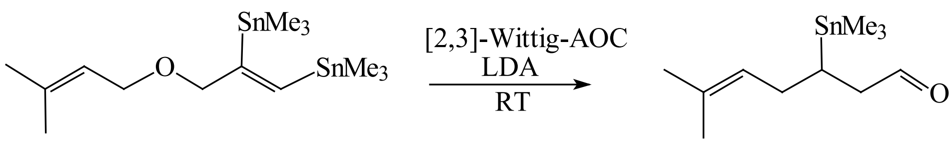
In neuester Zeit konnte gezeigt werden, daß sich sigmatrope Umlagerungsreaktionen neben mono-stannylierte auch auf bisstannylierte und silyl-stannylierte Bisallylether übertragen lassen. Dabei kommt es bei Verwendung von LDA als Base zur Bildung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1,5-hexadienolen [23](7.1.7).



119 **120**

(7.1.7)

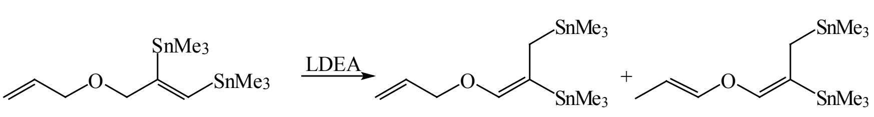
Zudem konnte gezeigt werden, daß sich sigmatrope Umlagerungen von metallierten Allylethern miteinander verknüpfen lassen. Ein Beispiel für eine sog. Tandem-Umlagerungen ist die Tandem-[2,3]-Wittig-anionische-Oxy-Cope-Umlagerung [57, 58]. Dabei enstehen ausgehend von Bisallylethern δ,ε-ungesättigte Aldehyde. Auch 1,2-Bis(trimethylstannyl)-bisallylether können erfolgreich zur Reaktion gebracht werden [23] (7.1.8).



121 **122**

(7.1.8)

Eine weitere Umlagerungsreaktion, die mit bisstannylierten Allylethern durchgeführt werden kann, ist die Allyl-Vinylether-Umlagerung. Dabei kommt es zur Bildung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-3-allyloxy-1-propenen. Der



(7.1.9)

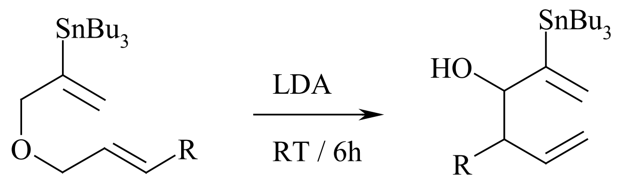
123 **124** **125**

tatsächliche Reaktionsverlauf ist sehr stark von der Base abhängig.(7.1.9).

Während das Verhalten von bismetallierten Allylethern bei sigmatropen Umlagerungsreaktionen relativ gut untersucht ist, sind analoge monostannylierte bzw. monosilylierte Verbindungen bisher bei sigmatropen Reaktionen erst vereinzelt zum Einsatz gekommen.

7.2 [2,3]-Wittig-Umlagerung von α-Tributylstannylierten-Ethersystemen

Die in Kapitel 3.2 rhodiumkatalysiert hydrostannierten 3-Alkoxy-1-alkine werden hier der [2,3]-Wittig-Umlagerung unterworfen.



126 **127**

R = H 60 %

R = Ph 47 %

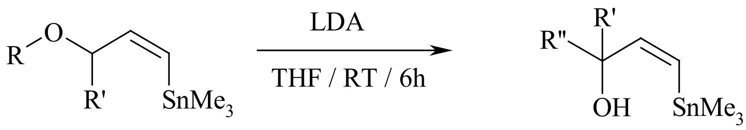
Abb. 7.2.1: [2,3]-Wittig-Umlagerung von α-hydrostannierten-Bisallylethern

V.73,74: Die Umlagerung der hydrostannylierten Ether verläuft problemlos bei Raumtemperatur, man erhält im Fall des phenylsubstituierten Ethers eine Ausbeute von 47%, im Fall des Allylethers von 60% des Umlagerungsproduktes.

Es erfolgt vollständiger Umsatz der tributylstannylsubstituierten Bisallylether-Systeme **126**, man erhält zufriedenstellende Ausbeuten des gewünschten Umlagerungsproduktes **127**.

7.3 [2,3]- Wittigumlagerungsreaktionen der (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkene

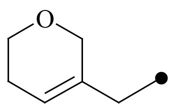
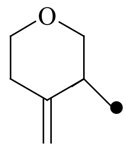
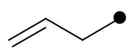
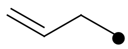
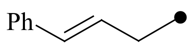
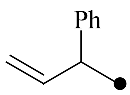
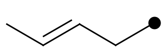
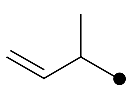
Die in Kapitel 5.1 nach der Methode von **Lipshutz et al.** [22] hergestellten (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkene werden nach [2,3]-Wittig umgelagert. Eine mögliche Deprotonierung der vinylischen Protonen an der Position 3 nach **Mikami** [27] ist Gegenstand dieser Untersuchungen.



131 **132**

Abb. 7.3.1: [2,3]-Wittigumlagerungsreaktionen von (Z)-3-Alkoxy-1-Stannylalkene

Tab.12. Übersicht von Umlagerungsreaktionen von (Z)-3-Alkoxy-1-stannylalkene mit LDA

V.	R	R'	R"	Ausb. / %
75		H		15
76		Me		11
77		H		25
78		H		13

V. 76-78: In allen Fällen ergeben sich Ausbeuten zwischen 11-25 %. Eine Erhöhung der Basenkonzentration auf drei Äquivalente hat keinen signifikanten Einfluß auf die Produktbildung.

Im Gegensatz zu **Gießelmann** [23)] konnten hier auch in der α-Position substituierte Allylethersysteme wie bei V.81 einer Umlagerung unterzogen werden.

7.4 [2,3]-Wittigumlagerung von 3-Alkoxy-1-stannylalkenen und von hydro-silylierten Ethern

Die baseninduzierte [2,3]-Wittig-Umlagerung der unter 4 und 4.2 beschriebenen silylsubstituierten Bisallylethersysteme findet nicht bei Raumtemperatur statt.

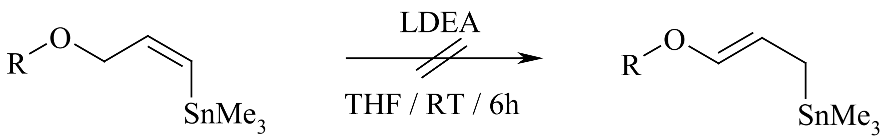
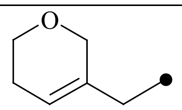
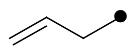
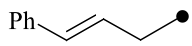
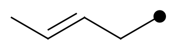


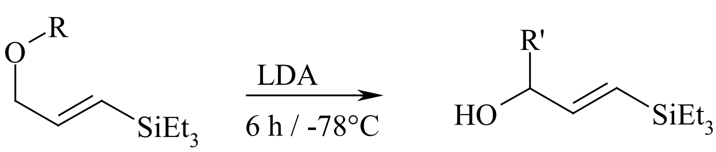
Abb. 7.4.1: Umlagerungsreaktion mit LDEA

V.	79	80	81	82
R				

V.: 79, 80, 81,

82 Eine erwartete Doppelbindungsverschiebung beim Einsatz der schwächeren Base (LDEA) konnte NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden.

Die baseninduzierte [2,3]-Wittig-Umlagerung der unter 4 und 4.2 beschriebenen silylsubstituierten Bisallylethersysteme findet wie in folgender Gleichung beschrieben bei -78°C statt.

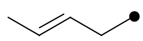
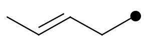
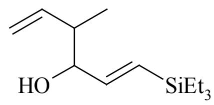
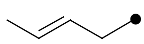
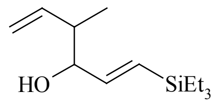
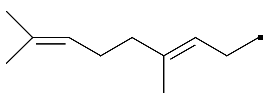
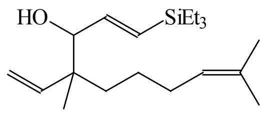
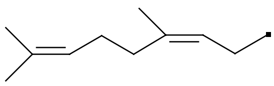
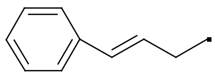
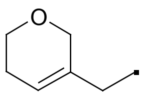
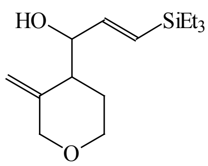
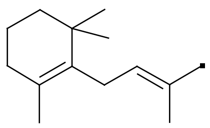
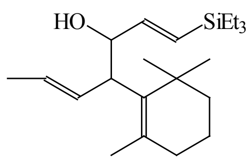


134 **135**

Abb. 7.5.1: Umlagerungsreaktion mit LDA

In Tabelle 6 wird eine Übersicht über die hier durchgeführten Versuche mit den jeweils erhaltenen Ausbeuten gegeben.

Tab. 13 : Übersicht über die durchgeführten Umlagerungen der Ethersysteme mit LDA

V.	R	R'	Ausb.%
83		-	-
84			10
85			10
87			16
88		-	-
89		-	-
90			35
91			10

V.83: Die Umlagerung wird analog zur Arbeitsvorschrift (AAV 3) durchgeführt, d.h. Zutropfen bei Raumtemperatur und anschließend 6 h bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung erwärmt sich jedoch bei Zutropfen des Ethers so stark, daß das Lösungsmittel (THF) zu sieden beginnt. Nach Aufarbeitung ergibt sich aus dem ^{29}Si-NMR-Spektrum, daß sich das Edukt vollständig zersetzt hat; es ist nur das Signal für Hexaethyldisilan zu erkennen.

Daraufhin werden die weiteren Reaktionen bei -78°C durchgeführt.

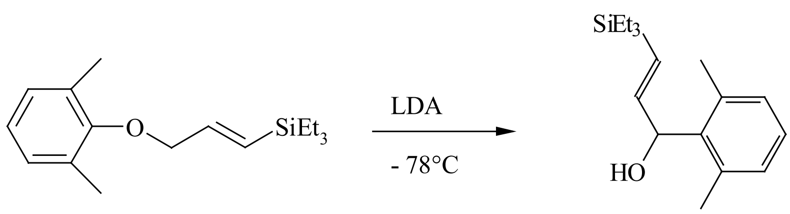
V.84: Auch bei -78°C findet noch eine heftige Reaktion statt, es findet sich auch hier im ^{29}Si-NMR-Spektrum ein großer Anteil an Hexaethyldisilan, allerdings erkennt man im IR-Spektrum auch, daß sich hier ein Anteil an Aldehyd gebildet hat. In diesem Fall liegt ein Gemisch aus Edukt, dem gewünschten Alkohol und dem durch anionische Oxy-Cope-Umlagerung [7, 13] entstandenen Aldehyd im Verhältnis 4:3:6 vor, wie man im ^{29}Si-NMR-Spektrum erkennen kann.

Das Produktgemisch enthält einen Anteil an 3-Hydroxy-4-methyl-1-(E)-triethylsilyl-hexa-1,5-dien von 10%.

V.85: Diese Umlagerung wird in Gegenwart der doppelten Menge an Base durchgeführt, um zu überprüfen, ob man vollständigem Umsatz zum Aldehyd erreichen kann. Man erhält jedoch ein ähnliches Ergebnis wie bei Versuch 93. Ein großer Anteil des Eduktes zersetzt sich, und ein Gemisch aus Alkohol, Aldehyd und den Zersetzungsprodukten entsteht.

In diesem Fall findet jedoch vollständiger Umsatz des Ethers statt. Obwohl man im IR-Spektrum deutlich eine Schwingung für die Carbonylfunktion erkennt (1720 cm^{-1}), ist im ^{29}Si-NMR-Spektrum nur ein Signal für den Alkohol zu sehen. Man erhält aus dem ^{29}Si-NMR-Spektrum eine Ausbeute von 10% 3-Hydroxy-4-methyl-1-(E)-triethylsilyl-hexa-1,5-dien.

V.86: Die Umsetzung des phenylsubstituierten Ethers erbringt in ähnlicher Weise eine Ausbeute von 10% des Umlagerungsproduktes. Bei dieser Umlagerungs-reaktion handelt es sich nicht um eine [2,3]-Wittig-Umlagerung, anhand der NMR-Spektren erhält man für das Produkt folgende Strukturformel:



134 **135**

Abb. 7.5.2: Umlagerungsreaktion mit LDA

Auch hier erkennt man eine deutliche Bande im IR-Spektrum für die C=O-Funktion, im ^{29}Si-NMR-Spektrum ist jedoch kein charakteristisches Signal eindeutig zu identifizieren. Denkbar ist eine Umlagerung unter Abspaltung der Silyl-Gruppierung.

V.87: Die Umlagerung des Geranylethers erbringt eine Ausbeute von 16% des gewünschten Alkohols, im IR-Spektrum kann man keine Carbonylfunktion erkennen.

V88, 89:

Neryl- sowie Cinnamylether zersetzen sich unter diesen Bedingungen vollständig unter Bildung von Hexaethyldisilan und siliciumfreien Produkten.

V.90: Die Umsetzung von (1'-Dihydropyranyl)-methyl-3-E-triethylsilyl-allyl-ether erbringt unter diesen Reaktionen die beste Ausbeute von 35% des Alkohols. In diesem Fall kann man keine Bande der C=O-Schwingung in IR festellen.

V.91: Bei der Umsetzung des β-Ionyl-3-E-triethylsilyl-allyl-ethers erhält man wiederum nur eine geringe Ausbeute des Alkohols (10%). Im IR-Spektrum erkennt man, daß in diesem Fall keine weitere Umlagerung zum Aldehyd stattgefunden hat.

Wie erwartet reagieren unter diesen Bedingungen die Silicium-Verbindungen heftiger als die entsprechenden Zinn-Verbindungen, obwohl im allgemeinen Zinn-Verbindungen wesentlich reaktiver sind. So verliefen die Umlagerungen der Zinn-Verbindungen (s. Abschnitt 7.3) problemlos bei Raumtemperatur und erbrachten außerdem wesentlich bessere Ausbeuten. Im Verlauf weiterer Untersuchungen[14)] soll festgestellt werden, ob ein weiteres Absenken der Reaktionstemperatur die Reaktion derart beeinflußt, daß man die Umlagerungsprodukte mit höheren Ausbeuten erhält, d.h. daß es zu einem geringeren Grad an Zersetzung der Edukte kommt.

Da es bei der Umlagerung in mehreren Fällen zur Bildung des Aldehyds als Nebenprodukt kam, wurde überprüft, ob eine Erhöhung der Basenmenge dazu führt, daß man nur den entsprechenden Aldehyd erhält. Man stellt jedoch fest, daß auch bei einem größeren Überschuß an Base ein unvollständiger Umsatz zum Aldehyd durch anionische Oxy-Cope-Umlagerung stattfindet.

8. Hydroformylierung von C-C-Doppelbindungen

Um die Palette der Hydroformylierung der ungesättigten Olefine zu vervollständigen, werden orientierende Arbeiten nach den in der Literatur bekannten Methoden [61)] geleistet.

Die ersten Untersuchungen, die **Roelen** bereits 1938 auf diesem Gebiet erfolgreich durchführte, sind für die Synthese von großer Bedeutung. Er nutzte Cobalt-Katalysatoren, um die Hydroformylierung von Olefinen - damals Oxo-Reaktion genannt- durchzuführen, bei der sich Aldehyde durch Addition von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine darstellen lassen. Kurze Zeit darauf fand man heraus, daß sich außer Cobalt- auch Rhodium-, Ruthenium- und Platin-Verbindungen als Katalysatoren eignen. Aufgrund des erheblich günstigeren Preises finden in der Industrie Cobaltkatalysatoren große Anwendung. Rhodiumkomplexe besitzen jedoch eine höhere Reaktivität und ermöglichen eine größere Stereospezifität.

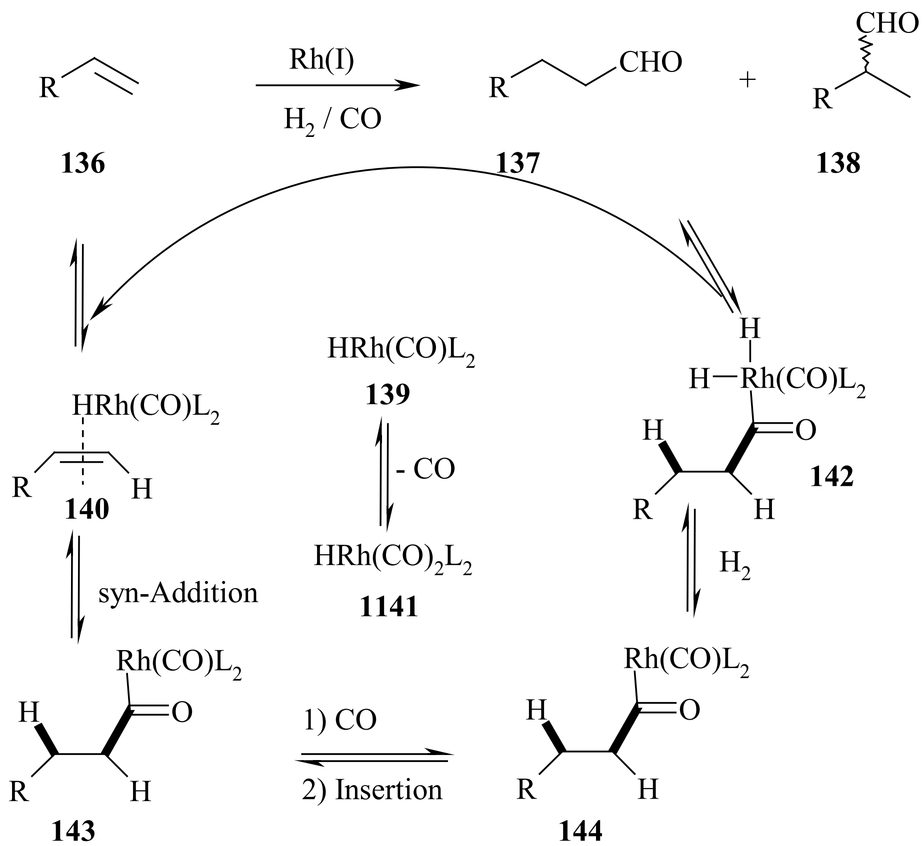
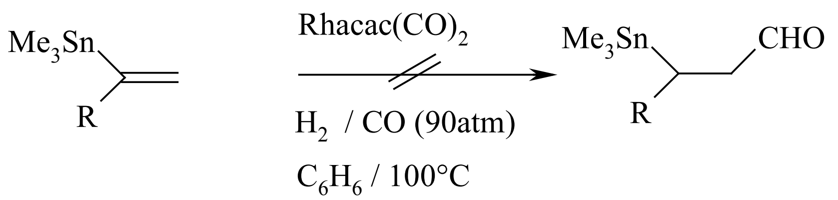


Abb. 8.1: Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung

Katalytisch aktiv ist ein 16-Elektronenkomplex **139**, der nach Koordination des Olefins **136** zu dem π-Komplex **140** in einer stereospezifischen syn-Addition den σ-Komplex **143** bildet. Nach erneuter Koordination und Insertion von CO entsteht der Acylkomplex **144**. Nach Addition von H_2 zum Rh(III)-komplex **142** erfolgt eine reduktive Eliminierung zum unverzweigten Produkt **137** sowie eine Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies **139**. Anstelle der Addition des Rhodiumfragments in **140** an das weniger substituierte Ende der Doppelbindung zu **143** kann die Addition auch in umgekehrter Weise erfolgen, wodurch es im Endeffekt zur Bildung des verzweigten Produkts **138** kommt.
Die weiter führenden Arbeiten einer Gruppe um **Lazzaroni** auf diesem Gebiet zeigen, daß im Fall von vinylischen Olefinen das unverzweigte Produkt **137** bevorzugt gebildet wird.

V.92,: Ein Übertragen dieser Methode auf α-stannylierte Olefine ist nicht möglich.

93 Die Edukte lassen sich selbst bei höherem Druck von Kohlenmonoxid und Wasserstoff nicht hydroformylieren. Auch eine Hydrierung der Doppelbindung wird nicht festgestellt. Auch die Ethoxy- bzw. Phenylsubstituenten haben keinen Einfluß auf die Bildung des gewünschten Produktes.



145 **146**

R = OEt, Ph

Abb. 8.2: Hydroformylierung von Vinylzinnverbidungen

9. Synthese von organometallsubstituierten Isoxazolen

Im Bereich der metallorganischen Chemie spielt die Synthese von silylierten und stannylierten Heterocyclen eine besondere Rolle. Als Ausgangsstoffe zur Synthese unterschiedlich substituierter Heterocyclen besitzen sie ein bemerkenswertes synthetisches Potential. Davon ausgehend können gezielt Regioisomere gewonnen werden, die auf anderem Weg schwierig darstellbar sind [62, 63]. Stannylierte Heterocyclen lassen sich z.B. als Synthese-Intermediate bei Zinn-Lithium-Transmetallierungen einsetzen. Gegenüber Arylsilanen besitzen stannylierte aromatische Verbindungen den Vorteil, daß die SnC-Bindung leichter gespalten werden kann [62]. Die Synthese von C5-silylierten Isoxazol-Derivaten (Abb. 9.1) ist über [2+3]-Cycloaddition gelungen [64, 65]; auch ist die analoge Darstellung von C5-stannylierten Isoxazol-Derivaten in der Literatur von **Yamanaka** erwähnt.

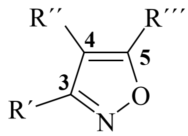


Abb. 9.1: Isoxazol

Aus diesem Grund ist es interessant, die Verfahren zur Herstellung C5-silylierter Isoxazol-Derivate auf entsprechende stannylierte Verbindungen zu übertragen.

Unter den Isoxazolen befinden sich zahlreiche biologisch aktive Verbindungen. Ein natürlicher Vertreter dieser Verbindungsklasse ist z.B. die Ibutensäure und deren Decarboxylierungsprodukt Muscimol, der psychoaktive Bestandteil des roten Fliegenpilzes (Amanita Muscaria) [66] (Abb.9.2). Isoxazol-Derivate werden in der Pharmazie auf vielfältige Art und Weise eingesetzt, z.B. als Antibiotika, Diuretika, Antimemitika, Muskel-Relaxantien Analgetika, und Gammaamino-buttersäure Agonisten [67]. Weitere Anwendung finden sie auch u.a. als Insektizide und Herbizide [67].

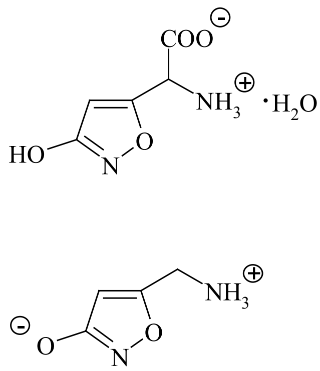
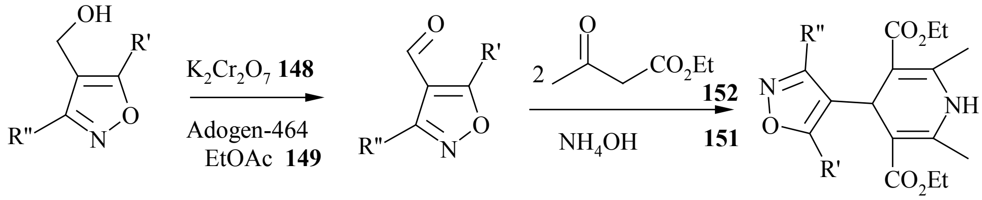


Abb. 9.2: Ibutensäure und Muscimol

In der präparativen Chemie werden Isoxazole häufig als eine maskierte Form von 1,3-Diketonen eingesetzt [68, 69]. Allgemein dienen sie der Synthese von funktionalisierten Molekülen, z.B. α-Cyanoketonen und α,β-ungesättigte etonen.

9.1 Synthese von C5-Trialkylsilylierten-Formyl-Isoxazolen

Die Synthese der Formyl-Isoxazole ist zum erstenmal von **Natale et al.** durch Oxidation von Isoxazol-Alkoholen mit Kaliumdichromat in einem neutralen organischen Lösungsmittel erfolgreich durchgeführt worden [70]. Hierbei bleibt der Ring erhalten und kann als Edukt für die Synthese von 4-(4`-Isoxazyl)-1,4-dihydropyridin Verwendung finden.



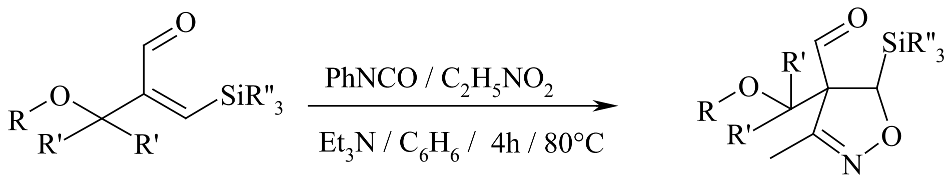
147 **150** **153**

R' = Alkyl
R" = Alkyl, Aryl

Abb. 9.1.1: Synthese von 4-Carbaldehyd-Isoxazolen

Eine Darstellungsmethode für silylierte Formylisoxazole ist bisher noch nicht beschrieben worden. In Kapitel 6.1 bereits synthetisierten silylformylierten Verbindungen werden mit Nitroethan umgesetzt.

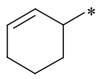
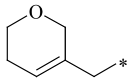
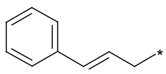
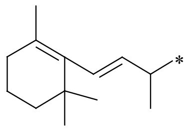
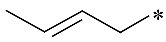
Abb. 9.1.2: Synthese von C5-silylierte Formyl-Isoxazole



103 **154**

Tab.14: Übersichtsdaten der C5-silylierten Aldehyd-Isoxazole

R'

V.	R	R	R"	Ausb[a]. / %
94		H	Et	62[b)]
95		H	Et	52[b)]
96		H	Et	72[c)]
97		H	Et	43[c)]
98		H	Et	45[c)]
99	Et	Me	Et	61[c)]

a)Säulenchromatographie mit SiO_2 , b) n-Hexa / EE c) PE / DE

V.94: Die Umsetzung von 2-(Cyclohex-2-enlmethoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan unter basischen Bedingungen ergibt 4-(Cyclohex-3-enyloxymethyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihydro isoxazol-4-carbaldehyd in 62%iger Ausbeute. Die Aufarbeitung erfolgt mittels SC mit Silicagel (n-Hexan / Ethylacetat (10:1)). Das gelbe Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht.

V.95: Die Umsetzung von 2-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmethoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan unter basischen Bedingungen ergibt 4-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmethoxy-methyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihy-droisoxazol-4-carbaldehyd in 52%iger Ausbeute. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch wie bei V.94.

V.96: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von 2-(3-Phenyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan unter basischen Bedingungen 3-Methyl-4-(3-phenyl-allyloxymethyl)-5-triethylsilyl-4,5-dihydroisoxazol-4-

carbaldehyd in 72%iger Ausbeute. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch mit Silikagel (Petrolether / Diethylether (10:2)).

V.97: Bei der Umsetzung von 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-allyloxy-methyl]-3-triethyl-prop-2-enal mit Nitroethan unter basichen Bedigungen entsteht das Endprodukt 3-Methyl-4-[1-methyl-3-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)allyloxymethyl]-5-triethylsilyl-4,5-dihydro-isxazol-4-carbaldehyd in 43% iger Ausbeute.

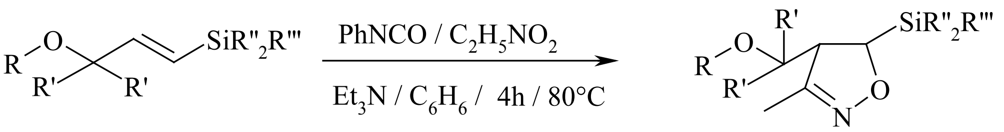
V.98: Die Umsetzung von 2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan unter basischen Bedingungen ergibt 4-(But-2-enyloxymethyl)-3-methyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol-4-carbaldehyd in 45 %iger Ausbeute.

V.99: Bei der Umsetzung von 2-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitriloxyd unter basischen Bedingungen entsteht 4-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol-4-carbaldehyd in 61 %iger Ausbeute.

Über die ganze Versuchsreihe entstehenden Ausbeuteverluste sind eventuell auf die Wahl der stationären Phase Silikagel zurückzuführen. Hier könnte möglicherweise eine Koordination zwischen dem Stickstoff des Isoxazols und dem Silicium des Silikagels stattgefunden haben.

9.2 Darstellung von 4-Substituierte3-methyl-5-trimethylsilyl-5-dihydro-isoxazolidine

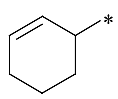
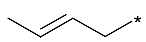
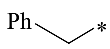
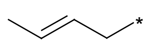
Die Synthese der C4-silyl-, C5-dihydro-isoxazoline ist noch nicht in der Literatur bekannt. Die durch rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung dargestellte (E)-Vinylsilyl-allylether eignen sich gut als dipolarophile Reagenzien.



93 **155**

Abb. 9.2.1: Darstellung von C4-silylo-, 5-dihydro-isoxazolidine

Tab.15: 1,3-dipolare Cycloaddition von (E)-Vinylsilanen und Phenylisocyanat

V.	R	R'	R"	R"'	Ausb$^{a)}$/%
100		H	Et	Et	40
101	Et	Me	Et	Et	25
102		H	Me	Ph	51
103		Me	Et	Et	34
104		H	Et	Et	54

a) Säulenchromatographie mit SiO_2

Bei der Umsetzung von Vinylsilylallylethern mit Phenylisocyanat und Nitroethan als Nitroethanquelle entstehen die bisher nicht bekannten in 5-Position silylierten Isoxazoline. Eine Abhängigkeit der Ausbeute von den verwendeten Resten am Ethersystem läßt sich dabei nicht beobachten.

V.100: Bei der Umsetzung von 3-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-cyclohexen mit Nitroethan entsteht 4-(Cyclohex-2-enyloxymethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol in 40%iger Ausbeute.

V.101: Die Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methyl-1-triethylsilyl-but-1-en mit Nitroethan ergibt 4-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol in 25%iger Ausbeute.

V.102: Die Umsetzung von {[3-(But-2-enyloxy)-propenyl]-dimethyl-silyl}-benzol mit Nitroethan ergibt 4-(But-2-enyloxymethyl)-4-(dimethyl-phenyl-silyl)-3-methyl-4,5-dihydro-isoxazol in 51%iger Ausbeute.

V.103: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von (1,1-Dimethyl-3-triethylsilyl-allyloxy-methyl)-benzol mit Nitroethan 4-(1-Benzyloxy-1-methyl-ethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol in 34%iger Ausbeute.

V.104: Die Umsetzung von 1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en mit Nitroethan ergibt 4-(But-2-enyloxymethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol in 54%iger Ausbeute.

In allen Fällen werden Ausbeuten zwischen 25-51 % erhalten. Ausbeute-Verluste sind evtl. auf die säulenchromatographische Aufarbeitung zurückzuführen.

Die Ausbeuten bei den Versuchen V.107 und V.109 betragen 50%, so daß hier ein Vergleich in Bezug auf den Einfluß der Substituenten auf die Ausbeute sich erübrigt.

Die Substituenten am Siliciumrest haben ebenfalls keinen signifikanten Einfluß auf die Ausbeuten.

9.3 Synthese von C4- und C5-stannylierten Isoxazolen

Die Stannylalkine, die durch rhodiumkatalysierte Hydrostannylierung von Propargylethern und durch Umsetzung terminaler Alkine mit Trialkylstannylamin hergestellt werden, bieten sich als ideale Edukte für 1,3-dipolare Cycloaddition mit zuvor in situ erzeugten 1-Trimethylsilyloxy-2-nitroethan an.

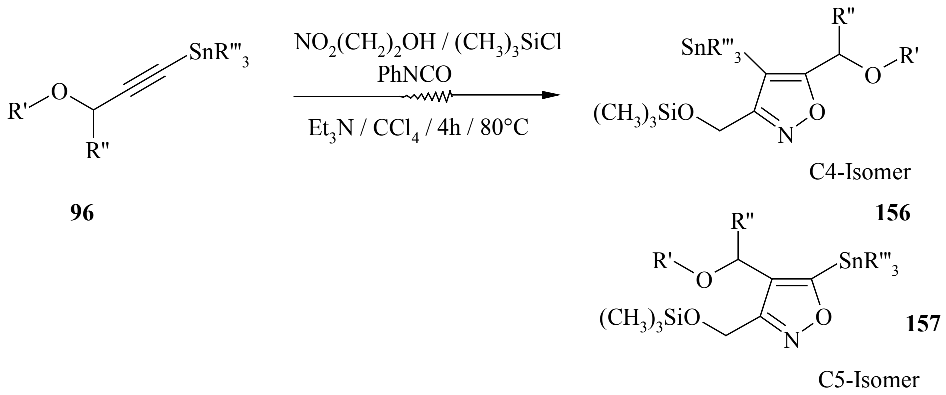
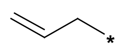
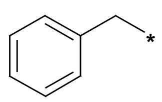
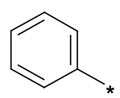
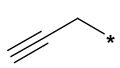
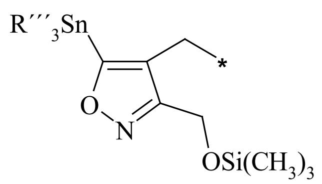


Abb. 9.3.1: Synthese von 4-Alkoxyalkyl-5-trialkylstannyl-3-trimethylsilyloxymethylisoxazolen

Tab. 16: Synthese von 4-Alkoxyalkyl-5-trialkylstannyl-3-trimethylsilyloxymethylisoxazolen

V.	R´	R´´	R´´´	Ausb.[a] / %
105		n-Pr	Me	10[b]
106		H	Me	72[b]
107		H	Me	79[c]
108		H	Me	75[c]
109/ 110	Me	H	n-Bu	24[c]
111		H	Me	83[b]

a)Säulenchromatographische Reinigung mit SiO_2 ; b) n-Hexa / EE; c) PE / DE

V.105: Die Umsetzung des Dipolarophils mit dem Nitroethan verläuft nicht vollständig; es liegt etwa 3 % Edukt vor. Der Anteil des Destannylierungsproduktes beträgt etwa 70 %, da die Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch nicht optimiert war und zusätzlich eine sterische Hinderung der Mehrfachbindung vorlag. Es stellt sich als ungünstig heraus, wenn man die Lösung des Stannylalkins mit Phenylisocyanat zu der basischen Lösung des 1-Trimethylsilyloxy-2-nitroethan zugibt anstatt umgekehrt. Die Regiochemie wird in Anwesenheit eines n-Propyl-Restes am α-C-Atom der Dreifachbindung zu Gunsten des C-4 stannylierten Isoxazoles beeinflußt. Die Bildung von ca. 14 % C-4 stannyliertem Isomer und ca. 13 % C-5 stannyliertem Isomer wird mittels ^{119}Sn-NMR im Rohprodukt beobachtet. Durch Säulenchromatographie können 10 % des C-4 stannylierten Isomeren isoliert werden.

V.106: Die Umsetzung des Eduktes verläuft vollständig und ohne Bildung von Destannylierungsprodukten. Das Verhältnis von C-4 stannyliertem Isomer zu C-5 stannyliertem Isomer beträgt 85 : 15. Die Isolierung des C-4-stannylierten Isomeren durch Säulenchromatographie ergibt eine Ausbeute von 72 %.

V.107: Das Edukt wird vollständig umgesetzt. Eine Bildung von etwa 5 % Destannylierungsprodukt ist zu beobachten. Der Anteil des C-5-stannylierten Isomeres liegt bei 5 %. Die Ausbeute des C-4 stannylierten Isomeres nach der Reinigung durch Säulenchromatographie beträgt 79 %.

V.108: Es erfolgt eine vollständige Umsetzung des Eduktes. Der Anteil des Destannylierungsproduktes liegt bei 5 %. Der Anteil von C-4-stannyliertem Isomer zu C-5 stannyliertem Isomer liegt bei 90 : 5. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie erhält man eine Ausbeute von 75 % C-5-stannyliertem Produkt.

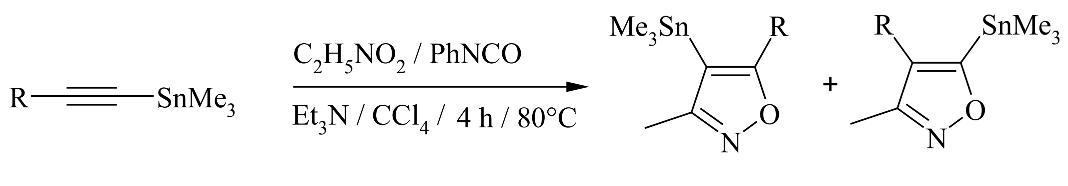
V.109: Die Umsetzung des Eduktes verläuft nicht vollständig. Es liegt etwa 62 % Edukt vor. Ursache dafür ist der Ansatz mit einem 1 : 1-Verhältnis von Dipolarophil und 1,3-Dipol. Zu diesem Zeitpunkt war die Synthese nicht vollständig optimiert. Es ist anzunehmen, daß das Nitroethan während der Reaktion zum Furoxan dimerisiert und sich somit der Cycloaddition mit dem Dipolarophil entzieht. Der Anteil von gebildeten C-4-zu C-5-

stannyliertem Isomer ist annähernd gleich. Von dem C-5 stannyliertem Produkt gewinnt man 20 % und von dem C-4-stannylierten Produkt 18 %. Durch den stärkeren induktiven Effekt der n-Butyl-Gruppen, im Vergleich zu den Methyl-Gruppen, wird die Bildung des C-5-stannylierten Isomeres begünstigt. Die Trennung der beiden Regioisomere gelang auch durch Säulenchromatographie nicht vollständig. Nach der Reinigung sind die Isomere zwar von dem Edukt befreit, es liegt aber noch eine Mischung der C-4 zu C-5 stannylierten Regioisomere in einem Verhältnis von 1 : 0,3 vor. Die Ausbeute des isolierten Regioisomerengemisches beträgt 9 %.

V.110: Als Verhältnis von Dipolarophil zu 1,3-Dipol wurde hier 1 : 1,5 gewählt. In diesem Fall ist eine vollständige Umsetzung des Eduktes zu beobachten. Vor der Reinigung liegt das Verhältnis von C-4 zu C-5 stannyliertem Isomer bei 1 : 0,9. Nach Säulenchromatographie isoliert man eine Mischung der C-4 und C-5 stannylierten Regioisomere in einem Verhältnis von 1:0,3. Die Ausbeute des isolierten Regioisomeren-Gemisches beträgt 24 %.

V.111: Die Umsetzung des Eduktes verläuft vollständig. Das Verhältnis von C-4-stannyliertem Isomer zu C-5 stannyliertem Isomer beträgt 85 : 15. Durch Säulenchromatographie gelingt die Isolierung von 83 % des C-5-stannylierten Isomeren.

Die Synthese von 4-Alkoxyalkyl-3-methyl-5-trialkylstannylisoxazol ausgehend von einem Stannylalkin und einem Nitroethan ist in der Literatur nicht



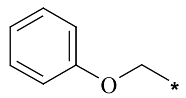
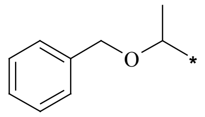
C4-Isomer C5-Isomer

70 **158** **159**

beschrieben. Diese Verbindungsklasse bietet sich aufgrund ihres hoch funktionalisierten Molekülbaus für mögliche Kupplungsreaktionen an.

Abb. 9.4.1: 1,3-dipolare Cycloaddition von Stannylalkinen mit Nitroethan

Tab. 17: Synthese von 4-Alkoxyalkyl-3-methyl-5-trialkylstannylisoxazol

V.	R	Ausb.[a)] / % C4-Isomer
112		92
113		60

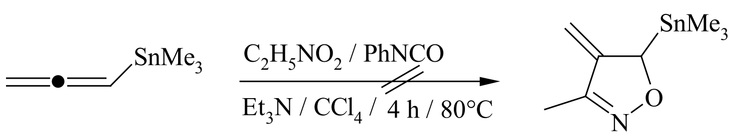
[a)] Säulenchromatographische Reinigung mit SiO_2/ n-Hexa / EE (10:2)

V.112: Das Edukt wird nicht vollständig umgesetzt; es liegen etwa 3 % des Eduktes nach der Umsetzung vor. Der Anteil des C-5-stannylierten Isomeren liegt bei 5 %. Die Ausbeute des C-4-stannylierten Isomeren nach der Reinigung durch Säulenchromatographie beträgt 92 %.

V.113: Die Umsetzung des Eduktes verläuft nahezu vollständig. Der Anteil von C-4-stannyliertem Isomer zu C-5 stannyliertem Isomer liegt bei 95 : 3 Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie erhält man eine Mischung der C-4 und C-5 stannylierten Regioisomere mit einem Verhältnis von 1 : 0,03. Die Ausbeute des isolierten Produktgemisches beträgt 60 %.

Als mögliche Dipolarophile für die 1,3-dipolare Cycloddition mit Nitroethanen bieten sich auch Allene an. Hier verwendet man 1-Trimethylstannyl-propa-1,2-dien als einfachstes stannyliertes Allen als Dipolarophil.

V. 114:



C5-Isomer

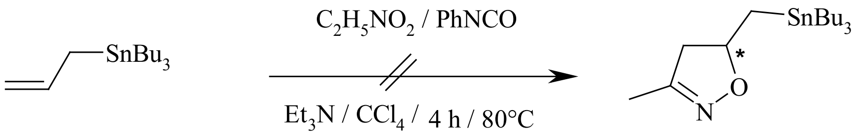
160 **161**

Nach ^{119}Sn-NMR-spektroskopischer Kontrolle der Reaktionsmischung und sukzessiver Erhöhung der Reaktionstemperatur über mehrere Tage wird ein Umsatz des Edukts zur gewüschten Zielverbindung nicht beobachtet.
Die Übertragung der Verfahren zur Herstellung C-4 silylierter Isoxazol-Derivate auf die Synthese von C-4 stannylierten Isoxazolen hat sich als erfolgreich herausgestellt.
Es ist notwendig, das Nitroethan bei der Reaktion im Überschuß einzusetzen, um einen vollständigen Umsatz des Eduktes zu erreichen. Bei der Anwesenheit eines zweiten Restes R´´ = n-Pr am α-ständigen C-Atom der Dreifachbindung des Stannylalkins ist eine Beeinflussung der Regiochemie zu beobachten. Die Ausbeuten der Regioisomere verschieben sich zu Gunsten des C-5 stannylierten Isoxazols. Im Fall von R´´ = H liegen die Ausbeuten zwischen 72 % und 83 %, mit einem Anteil von 5 % bis 15 % Nebenprodukt. Für R´´´ = n-Bu statt R´´ = Me liegen die Regioisomere in nahezu gleichen Verhältnissen vor. Eine naheliegende Erklärung für die Regiochemie ist der elektronische Einfluß der n-Butyl-Reste des Zinn-Atomes und die Tatsache, daß die n-Butyl-Reste sterisch anspruchsvoll sind.
Beim Vorliegen eines Trimethylsilyloxymethyl-Restes an der C-3-Position statt eines Methyl-Restes, liegen die Ausbeuten bei 60 % bis 90 %.

9.5 1,3-dipolare Cycloaddition mit Tributylallylstannan

Die Synthese von 3-Methyl-5-trimethylstannylmethyl-4,5-dihydro-isoxazol ist in der Literatur noch nicht bekannt. Die ähnliche Siliciumverbidungen hat **Lukevics** [64)] erfolgreich zur Reaktion gebracht.

V.115:



162 **163**

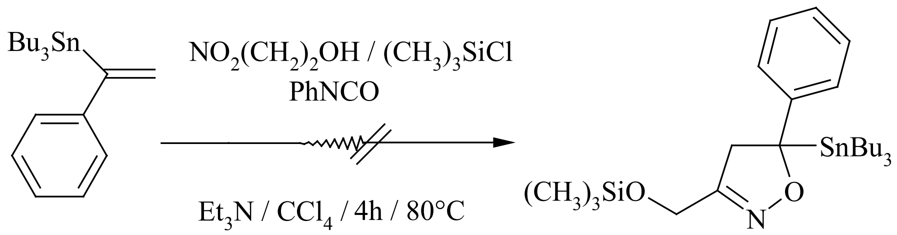
Abb. 9.5.1: Versuch zur Synthese von 4,5-Dihydro-3-methyl-5-tributylstannylmethylisoxazol

Die Reaktion verläuft uneinheitlich, so daß keine genaue Charakterisierung des Produktgemisches erfolgen kann.

9.6 1,3-dipolare Cycloaddition mit α-Trialkylstannylalkenen

Neben dem Einsatz von Stannylalkine als Dipolarophil, besteht die Möglichkeit, a-stannylierte Verbindungen (Kap.3.2 S.) als Dipolarophil einzusetzen.

V.116:

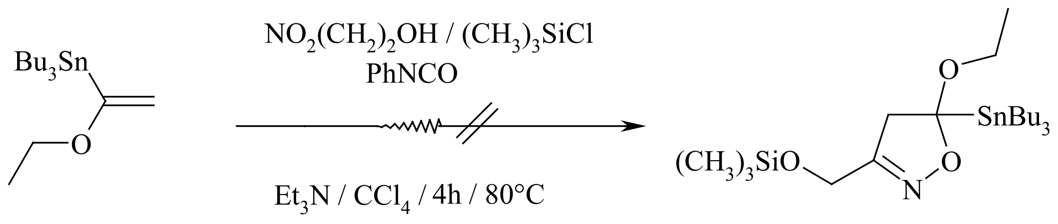


68 **164**

Abb. 9.6 1: Versuch zur Synthese von 4,5-Dihydro-5-phenyl-5-tributylstannyl-3-trimethylsilyl-oxy-methylisoxazol

Die Umsetzung führt nicht zu einem Cycloadditionsprodukt. Das Edukt wird bei der Umsetzung vollständig destannyliert.

V. 117:

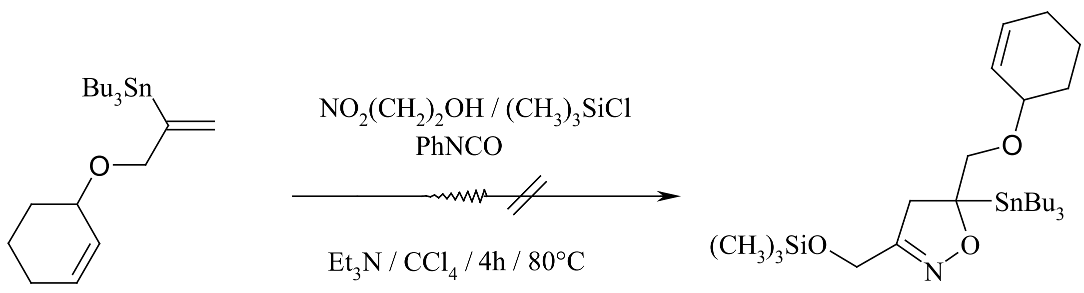


165 **166**

Abb. 9.6.2: Versuch zur Synthese von 4,5-Dihydro-5-ethoxy-5-tributylstannyl-3-trimethylsilyloxy-methylisoxazol

Das Edukt wird bei der Umsetzung vollständig destannyliert.

V. 118:



167 **168**

Abb. 9.6.3: Versuch zur Synthese von 4,5-Dihydro-5-(2-cyclohexenyl-5-tributylstannyl-3-trimethylsilyloxymethylisoxazol

Das Edukt wird bei der Umsetzung vollständig destannyliert.

Die Umsetzung der α-Trialkylstannylalkene mit 1,3-dipolaren Reagentien, erzeugt aus 1-Trimethylsilyloxy-2-nitroethan, führt in allen Fällen nicht zu den gewünschten Isoxazol-Derivaten.

Die Edukte werden bei der Umsetzung vollständig destannyliert. Der Grund für die Zersetzung ist wahrscheinlich die hohe Reaktivität der α-Trialkylstannylalkene.

10. Addition von Dialkylzinnhydridhalogeniden an Allylpropargylether

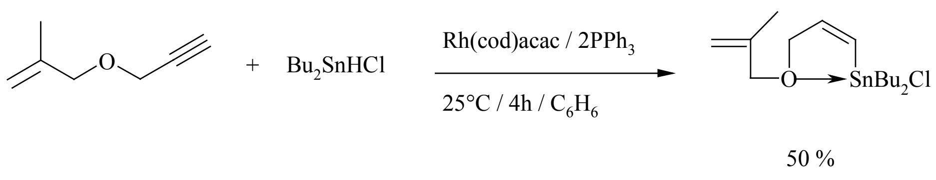
Als Synthesebausteine und für technische Anwendungen sind Stoffe der Verbindungsklasse $R'SnR_2X$ von großem Interesse, die neben funktionellen Gruppen in R bzw. R' zusätzlich noch ein Halogenatom oder eine Gruppe X mit einem -I-Effekt im Stannylrest tragen. Ein großer Teil der biologisch wirksamen Zinnverbindungen gehört zu der Reihe der Trialkylzinnhalogenide [48)] mit diesem strukterellen Aufbau.

Die bisherigen Synthesewege für Dialkylhalostannylalkene liefen über die Hydrostannylierung von Alkinen bzw. Synthese von Distannylalkenen aus Alkinen und Distannanen und anschließender Bromodemethylierung mit Dialkylzinndihalogeniden [71)].

Schon früh wurde die Hydrostannylierung von Alkenen mit Dialkylzinnhydridhalogeniden bekannt, die zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen führen [31)].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, die Hydrostannylierung mit in situ erzeugten Dialkylzinnhydridhalogeniden auf Allylpropargylethersysteme zu übertragen.

V. 119 Da die Hydrostannylierung unter Übergangsmetallkatalyse sehr gute Ergebnisse liefern [46, 48)], wurde die Umsetzung zunächst unter Katalyse von $Rh(cod)acac/2\ PPh_3$ durchgeführt (12.1).



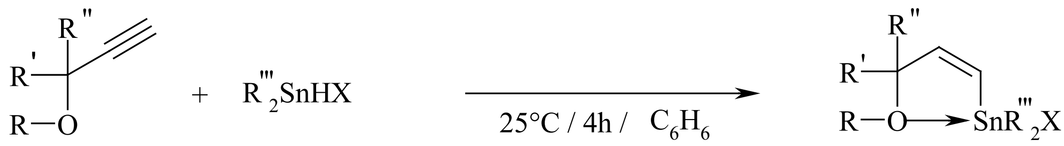
60 **169** **170**

(12.1)

Abb. 10.1: Rhodiumkatalysierte Tributylzinnhydridchloridaddition an terminalen Alkinen

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsgemisches vor der Aufarbeitung konnte vollständiger Umsatz des Alkins zum Additionsprodukt

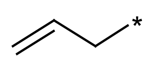
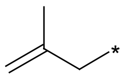
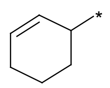
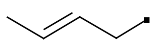
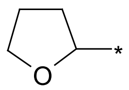
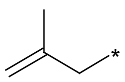
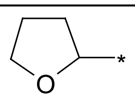
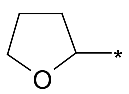
festgestellt werden, so daß die relativ großen Ausbeuteverluste auf die destillative Aufarbeitung zurückzuführen sind.
Wird auf den Rh-Katalysator verzichtet, lassen sich die Produkte in nahezu quantitativer Menge isolieren.



171 **169** **172**

Abb. 10.1: Tributylzinnhydridchloridaddition an terminalen Alkinen

Tab.18 Addition von Dialkylzinnhydridhalogeniden an Allylpropargyl-ethersysteme

V	R	R'	R''	R'''	X	Ausb./%
120		Pr	H	Bu	Cl	93
121		H	H	Bu	Cl	71
122		H	H	Bu	Cl	99
123		H	H	Bu	Cl	63
124	Et	Me	Me	Bu	Cl	98
125		H	H	Bu	Br	97
126		H	H	Bu	Br	98
127		H	H	Et	Cl	98
128		H	H	Me	Cl	98
129	Et	Me	Me	Me	Cl	97

V.120: Die Umsetzung von 1-3-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit in situ erzeugten Dibutylzinnhydridchlorid ergibt 1-(3-Chlorodibutyl-stannyl-allyloxy)-but-2-en in 93%iger Ausbeute. Die Reaktion ist nach 4h beendet.

V.121: Die Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-enyloxy)-propin mit Dibutylzinn-hydridchlorid ergibt (Z)-3-[3-(Dibutylchlorostannyl)-allyloxy]-2-methyl-propen in 71%iger Ausbeute. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation.

V.122: Bei der Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexen mit Dibutylzinn-hydridchlorid entsteht 3-(3-Dibutylchlolorostannyl-allyloxy)-cyclohexen in 99%iger Ausbeute.

V.123: Die Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Dibutylzinn-hydridchlorid ergibt (Z)-1-[3-(Dibutyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-but-2-en in 63%iger Ausbeute. Wie in V.120 wird hier ebenfalls mit Hilfe der Kugelrohrdestillation gereinigt, um eventuell die Kristallisation des Produktes zu erreichen. Es ist jedoch hier nach wie vor die flüssige Form des Produktes vorhanden, so daß die Destillation nur zu Ausbeuteverluste führt.

V.124: Die Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in mit Dibutylzinnhydrid-chlorid ergibt (Z)-1-(Dibutyl-chloro-stannyl)-3-ethoxy-3-methyl-but-1-en in 98%iger Ausbeute.

V.125: In diesem Fall ergibt die Umsetzung von 2-(Prop-2-inyloxy)-tetrahydro-furan mit Dibutylzinnhydridbromid das Endprodukt (Z)-2-(-Dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan in 97%iger Ausbeute. Die Aufarbeitung erfolgt wie in V.123.

V.126: Die Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-enyloxy)-propin mit Dibutylzinn-hydridbromid ergibt (Z)-3-[3-(Dibutyl-bromo-stannyl)-allyloxy]-2-methyl-propen in 98%iger Ausbeute. Die Aufarbeitung des Produktes endet mit Abtrennen des Lösungsmittels. Anschließend erfolgt die NMR-spektroskopische Untersuchung.

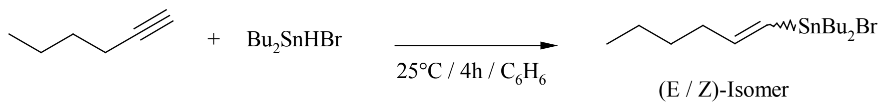
V.127: Bei der Umsetzung von 2-(Prop-2-inyloxy)-tetrahydro-furan mit Diethylzinn-hydridchlorid etsteht (Z)-2-(Diethyl-chloro-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan in 98%iger Ausbeute.

V.128: Die Umsetzung von 2-(Prop-2-inyloxy)-tetrahydro-furan mit Dimethyl-zinnhydridchlorid ergibt (Z)-2-(Dimethyl-chloro-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan in 98%iger Ausbeute.

V.129: Die Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in mit Dimethylzinnhydridchlorid ergibt (Z)-1-(Dimethyl-chloro-stannyl)-3-ethoxy-3-methyl-but-1-en in 97%iger Ausbeute. Das Produkt wird nach Abtrennen des Lösungsmittels NMR-spektroskopisch untersucht.

Es läßt sich kein signifikanter Unterschied auf die Ausbeuten in Abhängigkeit von den Alkylresten an Zinn, dem Halogen oder den Resten R', R''und R''' am Ether-Rest feststellen.

V.130: Die Umsetzung von 1-Hexin mit Dibutylzinnhydridbromid ergibt nicht das gewünschte Z-Isomer. Hier entsteht die (E/Z)-1-(Dibutyl-chloro-stannyl)-hex-1-en im verhälnis 1:1.



173 **169** 1 : 1 **174/175**

90 %

Abb. 10.1.8: Reaktion von 1-Hexin mit Dibutylzinnhydridbromid

Bei allen Umsetzungen außer V 135 wird ausschließlich das Z-Isomer gebildet, wie sich NMR-spektroskopisch zeigen läßt. Ursache hierfür ist eine Aufweitung der Koordinationssphäre des Zinnatoms zur Pentakoordination, so daß die Verbindungen letztlich wie folgt vorliegen (Abb. 10.1.3):

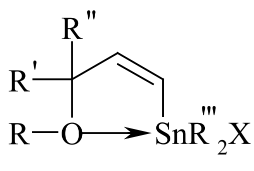
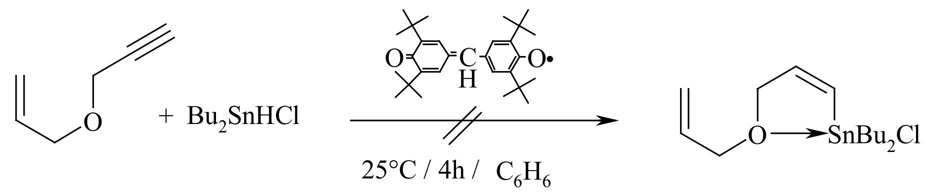


Abb. 10.1.3: Pentakoordination des Zinnatoms in den Produkten der Chlorohydrostannylierung

Der Mechanismus ist nicht näher bekannt, sowohl ein radikalischer als auch ein polarer Mechanismus ist denkbar. Daher werden in Folgenden verschiedene Reaktionen durchgeführt, die zur Klärung des Mechanismus beitragen sollen.

V.131: Wird die Umsetzung in Gegenwart von Galvinoxyl durchgeführt, so kann kein Umsatz beobachtet werden, das Alkin liegt unverändert vor (12.3).



176 **169** **177**

Abb. 10.1.4: Umsetzung in Gegenwart des Radikalfängers Galvinoxyl

(12.3)

V.132: Die Umsetzung von Dibutylzinnhydridchlorid mit Galvinoxyl ergibt eine interessante spektroskopische Information über das Vorliegen des Dibutylzinnhydridchloridmolelküls. Durch den Radikalfänger Galvinoxyl verschwindet der typische Signal des Dibutylzinn-hydridchlorids bei 35 ppm im ^{119}Sn-NMR. Eine Erweiterung des Sweep-Bereich bis 2000 ppm im ^{119}Sn-NMR-Spektrum führt nicht zur Ortung des Sn-Signals.

Dies läßt darauf schließen, daß die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus abläuft, der wie folgt aussehen könnte.

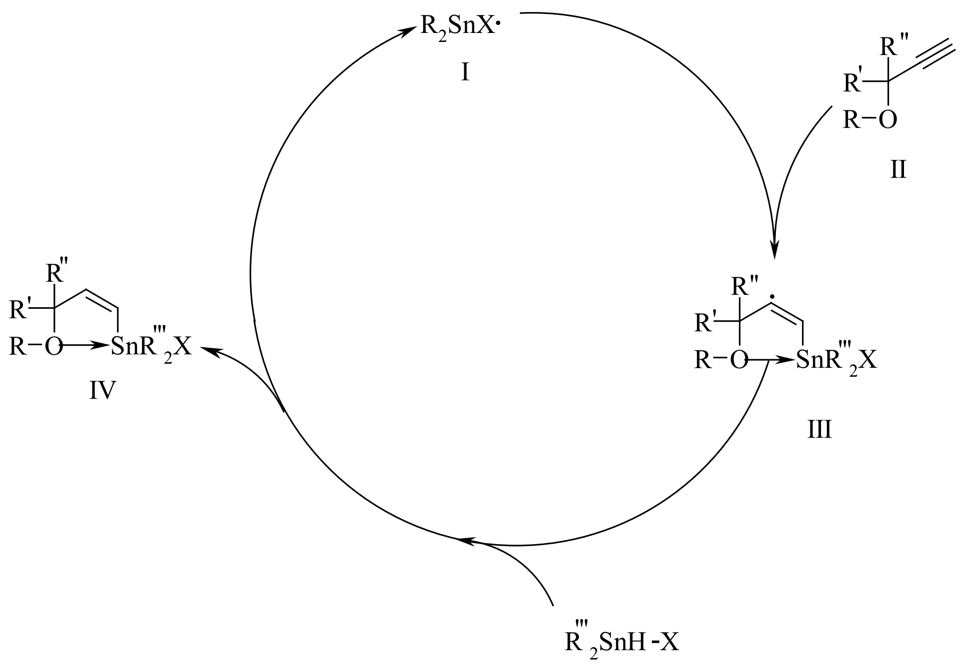
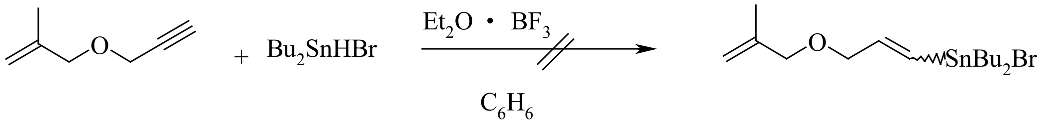


Abb. 10.1.5: Mechanismus der radikalische Reaktion von Alkinylethern mit Dialkylzinn-hydridhalogeniden

Zuerst wird das Stannylradikal **I** gebildet. **I** reagiert mit dem Propargylether **II** und es entsteht ein Vinylradikal **III**, welches mit dem noch in der Lösung befindlichen Dialkylhalogenidhydrid **I** weiter zu Endprodukt **IV** reagiert.
Um auch das E-Isomer zu erhalten, wurde versucht, die Hydrostannylierung in Gegenwart von BF_3 **.** OEt_2 durchzuführen.
Zum einen sollte damit von einem radikalischen Mechnismus zu einem ionischen Mechanismus übergegangen werden und zum anderen blockiert das BF_3-Etherat die Koordinationsstellen an Sauerstoff des Alkinylethers, so daß die bevorzugte Bildung des Z-Isomers unterdrückt werden sollte.
V.133: Bei der Umsetzung von 2-Methyl-3-(propen-2-inyloxy)-propen mit Dibutyl-zinnhydridbromid in Gegenwart von BF_3-Etherat kann kein Hydrostannylierungsprodukt nachgewiesen werden. Da die Reaktion exotherm ist, zersetzt sich Dibutyl-zinnhydridbromid in Dibutylzinnhydridbromid und

Dibutylzinn-dihydrid. Außerdem sind Spaltungsprodukte des Alkinylethers feststellbar.

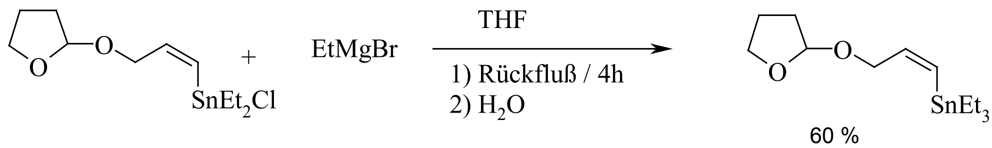


60 **164** **178**

Abb. 10.1.6: Ionischer Einfluß durch Bortrifluoretherat

Zur Überprüfung des Synthesepotentials der Dialkylhalovinylstannane wurden verschiedene Versuche durchgeführt.

V. 134: So ergibt die Umsetzung von 2-[3-(Diethyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-tetrahydrofuran mit Ethylmagnesiumbromid 2-(3-Triethylstannyl-allyloxy)-tetrahydrofuran. Dies stellt eine weitere Methode dar, selektiv zu den entsprechenden Z-Isomeren der Trialkylvinylstannane zu gelangen. Außerdem sollte es hiermit möglich sein, am Zinn unsymmetrisch substituierte Alkylvinylstannane zu generieren.



179 **180** **181**

Abb. 10.1.7: Grignard Reaktion von 2-[3-(Diethyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-tetrahydrofuran mit Ethylmagnesiumbromid

11. Kupplungsversuche

Eine elementare Rolle spielen palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen (sog. Stille-Kupplung), da diese Reaktionen unter milden Bedingungen ablaufen und eine Vielfalt funktioneller Gruppen an jedem der beiden Reaktionspartner erlauben. Darüber hinaus verlaufen sie sowohl stereospezifisch, als auch regioselektiv und mit hohen Ausbeuten. Daher eignen sich diese Reaktionen gut für die Synthese komplizierter organischer Verbindungen [17].

Im allgemeinen werden mit Metallen mittleren elektropositiven Charakters höhere Ausbeuten an Kupplungsprodukt und weniger Nebenreaktionen beobachtet. Als sehr vielseitig einsetzbar für palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen haben sich Organozinn-Verbindungen erwiesen.

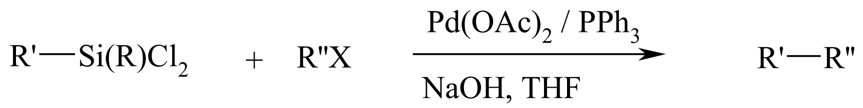
$$\underset{\mathbf{182}}{RX} + \underset{\mathbf{183}}{R'SnR''_3} \xrightarrow{[PdLn]} \underset{\mathbf{184}}{R{-}R'} + \underset{\mathbf{185}}{XSnR''_3}$$

R, R', R" = Me, Bu, Alkinyl-, Alkenyl-, Aryl-, Benzyl- oder Allylrest

Abb.11: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen

Die palladiumkatalysierte Kupplung von Stannylalkenen mit Elektrophilen, die sog. Stille-Reaktion, ist in den letzten Jahren vielfach zur Synthese von substituierten Alkenen angewendet worden.

Zwei verschiedene Katalysatorsysteme, $BzPdCl(PPh_3)_2$ [16] und $Pd(OAc)_2$ / PPh_3 [33] werden hier als Reaktionsbeschleuniger eingesetzt, um die Kupplungsreaktion erfolgreich durchzuführen. In der Literatur wurden ähnliche halogenhaltige Verbindungen, recherchiert, um Parallelen zwischen der Zinn- und Siliciumverbindungen zu finden. Man stößt auf die **Hiyama**-Reaktionen. Eine sehr nützliche Alternative zu dieser sogenannten Stille-Kupplungsreaktion von Organostannanen stellt die Verwendung von Organosilicium-Verbindungen dar. Nach **Hagiwara et al.** [33] läßt sich die Kreuzkupplungsreaktion auch in Abwesenheit von KF oder organischen Fluoridsalzen durchführen, wenn stattdessen zur Aktivierung NaOH verwendet wird (Abb. 11.1).



186 **182** **184**

R' = Aryl, Alkenyl

R" = Aryl, Alkenyl

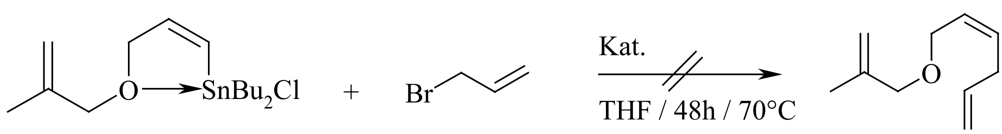
X = Chlor, Brom, Iod

Abb. 11.1: Kreuzkupplungsreaktion in Abwesenheit von KF oder organischen Fluoridsalzen

Verglichen mit der fluoridkatalysierten Kupplung wird die Reaktivität der C-Si-Bindung ebenso erhöht, allerdings verläuft die Reaktion von Aryl- oder Alkenylchlorsilanen mit organischen Halogeniden unter deutlich milderen Bedingungen. Die Kreuzkupplung von Ar-$SiRCl_2$ mit Arylhalogeniden verläuft in Gegenwart von sechs Äquivalenten NaOH, katalytischen Mengen $Pd(OAc)_2$ und PPh_3 bei ca. 60-80°C in THF. Es lassen sich mit dieser Reaktion Ausbeuten von 58-95 % erzielen. Trotz der stark basischen Reaktionsbedingungen werden funktionelle Gruppen wie Carbonyl- oder Cyanogruppen toleriert. Die Reaktion ist sensibel gegenüber der Variation der Base. Bei Verwendung von LiOH, KOH, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 wird das gewünschte Reaktionsprodukt lediglich in Spuren gebildet.

Überträgt man diese von **Hagiwara** [33)] erfolgreich durchgeführte Kreuzkupplung auf die Dialkylhaloalkenyl-Stannane unter Austausch des Aktivators NaOH gegen $NaHCO_3$, so erhält man, das Edukt zurück. Ein Austausch des Aktivators wurde aufgrund der instabilen Sn-C-Bindung gegenüber dem Natriumhydroxid vorgenomen (Abb.11.2).

V.135, 136



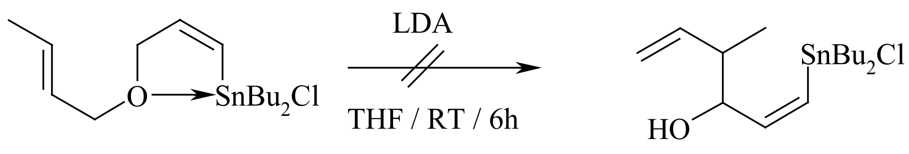
170 **187** **188**

Kat.: a) Ph_3P-$Pd(OAc)_2$

b) $BzPdCl(PPh_3)_2$

Die Ursache für dieses Verhalten liegt möglicherweise in der koordinativen Verknüpfung des Zinnatoms mit dem Ethersauerstoff, so daß die Spaltung der Sn-C-Bindung nicht mehr so leicht abläuft wie dies bei den entsprechenden Vinylstannanen der Fall ist.
Die Dialkylhaloalkenyl-stannane sollten prinzipiell auch mögliche Edukte für die von **Gießelmann** [23] an entsprechenden bisstannylierten Allylethersystemen durchgeführten [2,3]-Wittig-Umlagerung sein. Ein Versuch, diese Reaktion auch auf die halogensubstituierte Verbindungen zu übertragen, scheiterte (V. 137). Nach Aufarbeitung und spektroskopischen Untersuchungen erhält man neben dem 1-[3-(Dibutyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-but-2-en einige nicht identifizierbare Spaltprodukte (Abb.11.3).

V. 137

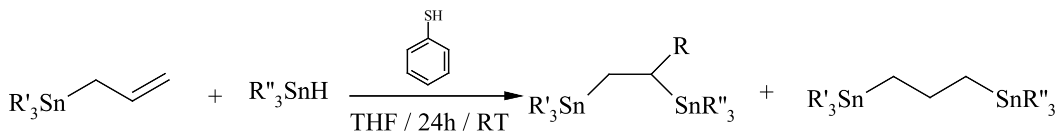


189 **190**

Eine Bildung von 1-(Dibutyl-chloro-stannyl)-hexa-1,5-dien-3-ol wird spektroskopisch nicht beobachtet.

12. Thiolkatalysierte Hydrometallierung von C-C Doppelbindungen

Thiolkatalysierte Reaktionen haben in der jüngsten Vergangenheit Einzug in derorganischen Synthese gefunden. Die Methodik ist elegant und einfach durchführbar. Der Mechnismus ist vermutlich radikalisch. Da die thiolkatalysierte Hydrostannylierung von α-stannierten Bisallylethersystemen bis jetzt noch nicht in der Literatur bekannt ist, wird hier versucht ein Hinweis diesbezüglich zu bekommen.



162 **69** **191** **192**

α - Addukt β - Addukt

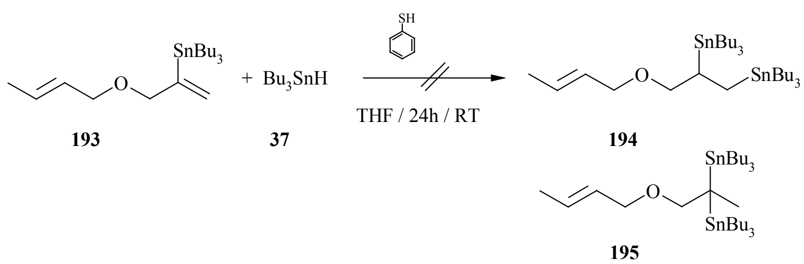
Tabelle 19: Thiolkatalysierte Hydrostannylierungsreaktionen

V.	R	R'	R"	Ausb. / %	α-Addukt % rel.	β-Addukt % rel.
138	H	Me	Me	85	50	50
139	OEt	Me	Me	75	60	40

Säulenchromatographie: c-Hexa, SiO_2

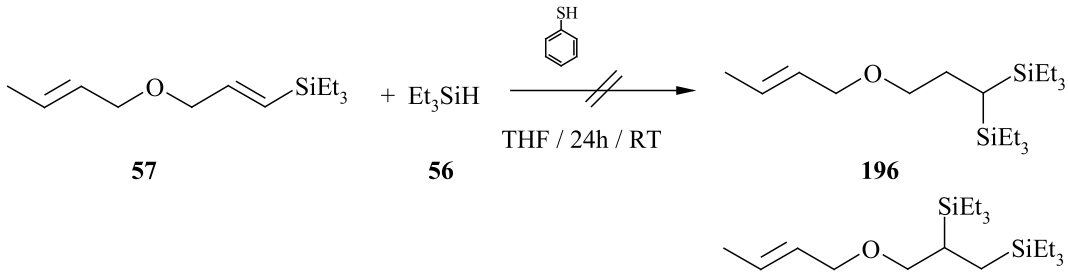
V. 140

Diese Methode läßt sich nicht auf die α-stannylierte Bis-allylether-Systeme übertragen. Man erhält nach 24h Reaktionszeit bei Raumteperatur und anschließender Erwärmung auf 70°C lediglich das Edukt zurück. Dies wird mit Hilfe der ^{119}Sn-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.



V. 146

Wie in Versuch 145 führt die Hydrosilylierung von E-Vinylsilan ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten **196** und **197**.



57 **56** **196** **197**

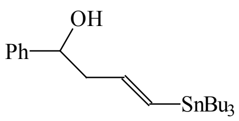
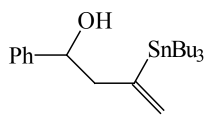
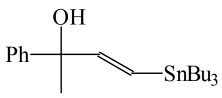
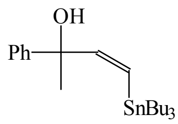
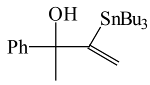
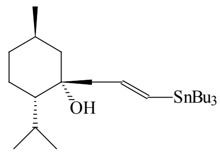
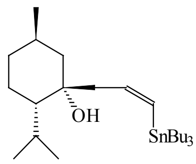
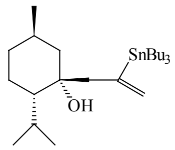
13. NMR-Spektren

13.1 Hydrostannylierung von Alkinole

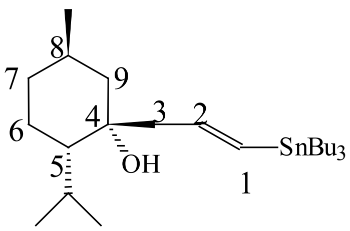
Tab. 20a :^{119}Sn-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole (Formeln s. Tab. 20b)

V.	δ(E-SnBu3)	δ(Z-SnBu3)	δ(α-SnBu3)
1	-51.5	n.b.	-45.1
2	-51.7	-62.5	-50.4
3	-51.8	-62.6	-44.6
4	-52.0	-63.4	-49.0

Tab. 20b: Produkte der Hydrostannylierungen (Versuche 1-4)

V.	E	Z	α
1			
2, 3			
4			

Die Numerierung der C-Atome ergibt sich aus folgendem Beispiel:



Tab. 21 : ^{13}C-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole

V./Prod.	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)
1/α	129.5	152.4 ^{1}J = 342.8 Hz	51.8
2/α	143.4	147.9 ^{1}J = 367.4	73.6
2/E	144.0 ^{1}J = 411.4	130.7	73.4
2/Z	144.0 ^{1}J = 411.4	130.7	73.4
3/α	129.7	150.3 ^{1}J = 377.2	72.6
3/E	143.1 ^{1}J = 390.8	133.5	72.6
3/Z	142.4 ^{1}J = 353.8	133.1	72.6
4/E	144.7 ^{1}J = 383.0	132.4	48.0

Tab. 22a : ^{13}C-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole

V./Prod.	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)
1/α	72.51	144.1	128.3
2/α	129.0	134.7	128.6
2/E	129.0	134.3	128.0
2/Z	129.0	134.3	128.0
3/α	147.7	127.1	125.4
3/E	146.8	127.1	125.4
3/Z	146.8	127.1	125.4
4/E	74.5	26.0	31.3

Tab. 22b : ^{13}C-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole

V./Prod.	δ(C-7)	δ(C-8)	δ(C-9)	δ(C-Rest)
1/α	127.5	125.8	-	-
2/α	126.5	-	-	30.0
2/E	126.5	-	-	30.0
2/Z	126.5	-	-	30.0
3/α	123.7	-	-	28.9
3/E	123.7	-	-	28.9
3/Z	123.7	-	-	28.9
4/E	31.3	25.98	27.97	22.2/23.5

Tab. 23a : ^{1}H-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole

V./Prod.	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)
1/α	5.9;m	-	5.4;d ^{3}J =2.8
2/α	5.4;d ^{3}J = 3 Hz	-	-
2/E	6.1;d ^{3}J = 17 Hz	5.75;dd ^{3}J = 20.6 Hz	-
2/Z	6.3;d ^{3}J = 10.5 Hz	6.0;d ^{3}J = 10 Hz	-
3/α	5.25;d ^{3}J = 3 Hz	-	-
3/E	6.1;m	5.65;dd ^{3}J = 19 Hz	-
3/Z	6.2;dd ^{3}J = 10.5 Hz	5.9;d ^{3}J = 8 Hz	-
4/E	6.0;d ^{3}J = 23 Hz	5.9;m	5.0;d ^{3}J = 4 Hz

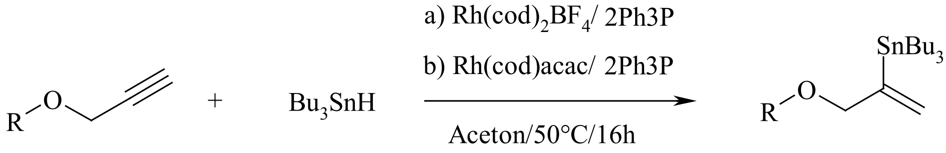
Tab. 23b : [1]H-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole

V./Prod.	δ(C^4-H)	δ(C^5-H)	δ(C^6-H)
1/α	4.6;m	-	7.2-7.3;m
2/α	-	7.2-7.5;m	-
2/E	-	7.2-7.5;m	-
2/Z	-	7.2-7.5;m	-
3/α	-	7.1-7.3;m	-
3/E	-	7.1-7.3;m	-
3/Z	-	7.1-7.3;m	-
4/E	-	-	2.0;m

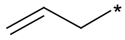
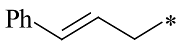
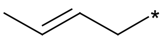
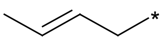
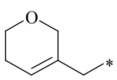
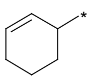
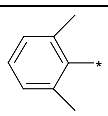
Tab. 23c : [1]H-NMR-Daten der hydrostannierten 1-Alkinole

V./Prod.	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)	δ(C^9-H)	δ(C^{Rest}-H)
1/α	-	-	-	-
2/α	-	-	-	1.4;s
2/E	-	-	-	1.4;s
2/Z	-	-	-	1.4;s
3/α	-	-	-	1.5;s
3/E	-	-	-	1.5;s
3/Z	-	-	-	1.5;s
4/E	2.0;m	2.2;m	2.0;m	1.6;m/ 2.4;m

13.2 2-Tributylstannyl-propenyl- allylether



Tab. 24 ^{119}Sn-NMR- Daten der 2-Tributylstannyl-propenyl- allylether, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$ in Hz

V.	R	^{119}Sn	$^{1}J(^{119}Sn-^{13}C_{Bu})$
5[a]		-47.1	378
6[a]		-49.3	377
7[a]		-46.9	375
8[b]		-46.9	378
9[a]		-46.8	373
10[b]		-46.9	370
11[b]		-43.8	377

Tab. 25 ^{1}H-NMR-Daten der 2-Tributylstannyl-propenyl- allylether, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{1}H-^{1}H)$ in Hz

V	δ(Bu_3Sn)	δ(C-1H)	δ(C-3H)	δ(C-4H)	δ(C-5H)	δ(C-6^E H)	δ(C-6^Z H)	δ(C-7H)			δ(C^{Rest} -H)
5[a]	0.8-1.7	5.1 d $^3J = 2.0$ $^3J_{(Sn-H)} = 67$	4.1 s	3.9 d $^3J = 5.5$	5.2 m	5.8 d $^2J = 1.5$	5.7 d $^2J = 1.5$	-			
6[a]	0.8-1.7	5.3 d $^3J = 1.5$ $^3J_{(Sn-H)} = 68$	4.2 s	4.1 d $^3J = 1.9$	6.3 m	6.6 d $^3J = 16$	-	-			7.3-7.5
7[a], 8[b]	0.8-1.6	5.2 d $^3J = 1.5$ $^3J_{(Sn-H)} = 66$	4.1 s	3.9 d $^3J = 1.7$	5.5 m	5.7 m	-	1.6 m			
9[a]	0.8-1.7	5.1 d $^3J = 2.1$ $^3J_{(Sn-H)} = 67$	4.04 s	3.9 d $^3J = 2.0$	-	5.7 m	-	2.0 m	2.2 m		
10[b]	0.8-1.6	5.4 d $^3J = 1.7$ $^3J_{(Sn-H)} = 66$	4.1 s	3.8 d $^3J = 2.6$	5.7 $^3J = 6$ $^3J = 10$	5.8 $^3J = 6$ $^3J = 10$	-	1.8	1.8	1.8	

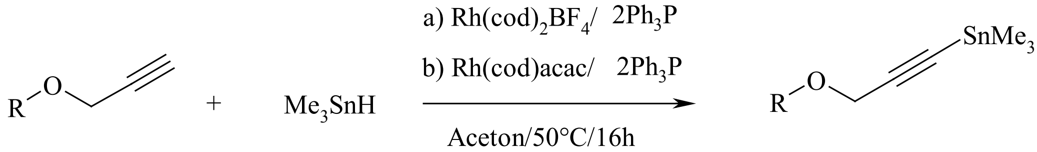
Tab.25a ^{13}C-NMR-Daten der2-Tributylstannyl-propenyl- allylether, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C)$ in Hz

V.	δ(Bu_3Sn)	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-9)	δ(C-10)	δ(C-11)	δ(C-12)
5[a]	9.98 348, 14.38, 27.34 57.6, 28.22 18.46	124.6 63.2	152.8 377.6	77.1 29.0	70.9	134.8	116.0	-	-			
6[a]	9.59 351 13.40, 27.20 57.9, 28.98 19.5	124.7 62.9	152.9 377	7.32 28.	70.7	125.7	132.0	136.8	127.6 125.5 128.5			
7[a] 8[b]	9.43 350 13.40, 27.20 56.9, 28.98 19.8,	123.25 63.2	153.69 378.45	76.90 28.18	70.43	127.36	128.03	17.28				

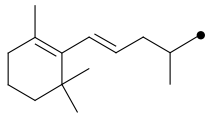
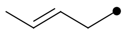
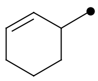
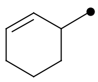
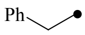
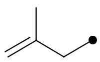
Tab. 25b ^{13}C-NMR-Daten der2-Tributylstannyl-propenyl- allylether, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C)$ in Hz

V.	δ(Bu_3Sn)	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-9)	δ(C-10)	δ(C-11)	δ(C-12)
9[a]	10.22 340 12.71 26.39 57.9 28.23 19.62	123.67 62.5	151.74 363.5	76.2 32.9	70.5	133.8	120.8	24.08	63.16	65.39		
10[b]	10.33 350 14.46 26.22 57.8, 28.34 19.56	124.84 62.0	154.56 370	76.12 33.0	74.08	128.87	131.21	20.26	26.22	31.59		

13.3 Hydrostannylierung von Allylpropargyl-ethersysteme



Tab. 26 ^{119}Sn-NMR- Daten der 3-Alkoxy-1-Stannylalkine, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$ in Hz

V.	R	^{119}Sn	$^{1}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$
13[a]		-70.0	408
14[a]		-68.3	406
15[a]		-68.9	404
16[b]		-66.9	408
17[b]		-66.8	404
18[a]		-66.9	409

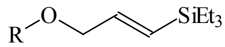
Tab.27 ^{1}H-NMR-Daten der 3-Alkoxy-1-Stannylalkin, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{1}H-^{1}H)$ in Hz

V.	δ(Me_3Sn)	δ(C-3H)	δ(C-4H)	δ(C-5H)	δ(C-6H)	δ(C-7H)	δ(C-8H)	δ(C-9H)	δ(C-10H)
13[a]	0.25 s 60	4.01d $^{4}J = 2.1$	4.5 dd $^{3}J = 8.4$ $^{3}J = 6.4$	5.22 $^{3}J = 15.8$ $^{3}J = 7.7$	6.60 d $^{3}J = 15.8$			1.59 m	1.43 m
14[a]	0.21 s 60	4.03 d	3.89	5.49	5.64	1.62			
15[a]	0.19 s 58	4.16 d	4.18 m	5.86 dd $^{3}J=12.65$ $^{4}J = 2.1$	5.57 dd $^{3}J=12.65$ $^{4}J = 2.1$				
16[b]	0.33 s 60	4.18 d	4.62 d	7.35 m					
17[b]	0.19 s 57	4.01 d	3.86 d	4.87 d $^{2}J = 1.5$	4.90 d	1.64 s			

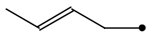
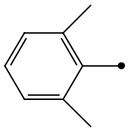
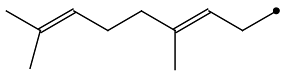
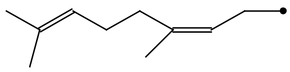
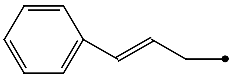
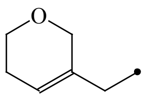
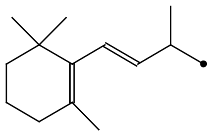
Tab.28 ^{13}C-NMR-Daten der 3-Alkoxy-1-Stannylalkine, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C)$ in Hz

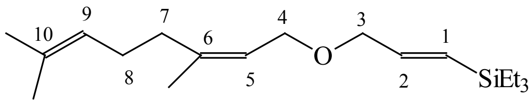
V.	δ(Me_3Sn)	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)	δ(C-9)	δ(C-10)	δ(C-11)	δ(C-Rest)
13[a]	-8.18 410	89.3 420	105.8 85	64.6	68.4	54.9	126.8	128.7	28.6	28.8	34.0	137.0	39.83, 19.47, 32.80, 130.70, 21.40, 21.80
14[a]	-8.01 406	89.50 420	104.9 83	57.6	70.10	128.5	130.40	17.5					
15[a]	-8.0 412	89.78 423	104.78 81	58.0	72.10	126.90	131.44	25.23	18.98	32.41			
16[b]	-7.94 404	90.16 418	104.70 77	57.93	71.92	143.30	125.71 127.42 128.24						
17[b]	-7.98 406	89.74 420	104.82 72	57.74	73.39	141.40	112.95	19.36					

13.4 E-1-Triethylsilyl-propenyl-allylether



Tab. 29 : ^{29}Si-NMR-Daten

V.	R	δ(Si)
23		-0.9
24		-0.1
25		-1.0
26		-1.0
27		-1.0
29		-1.1
30		-1.5



Tab. 30a : ^{13}C-NMR-Daten

V.	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)
23	143.7	128.2	73.0	70.9
24	141.8	128.0	74.1	155.1
25	145.1	126.5	71.5	66.1
26	143.2	128.0	72.1	65.3
27	143.6	132.3	73.0	70.6
29	143.8	128.7	77.8	71.8
30	142.2	127.8	74.54	69.1

Tab. 30b : ^{13}C-NMR-Daten

V.	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)
23	127.5	129.6	17.7	-
24	129.9	127.2	124.3	-
25	122.0	139.0	32.4	39.6
26	121.0	n.b.	31.9	25.8
27	126.0	128.2	136.6	128.4
29	135.0	122.7	25.4	64.4
30	125.7	133.8	126.9	134.9

Tab. 30c : ^{13}C-NMR-Daten

V.	δ(C-9)	δ(C-10)	δ(C-Rest)
23	-	-	-
24	-	-	-
25	124.2	130.9	25.5/26.5/16.1
26	124.3	130.7	24.7/22.5/16.6
27	127.5	126.4	-
29	66.6	-	-
30	37.5	30.8	17.4

Tab. 31a : ^{1}H-NMR-Daten

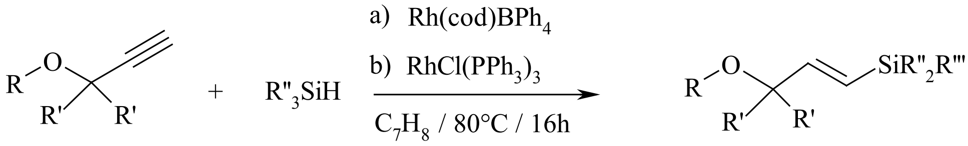
V.	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)
23	5.8;d ^{3}J=19 Hz	6.1;dt ^{3}J=19 Hz ^{3}J=5 Hz	4.0;d ^{3}J=5 Hz	3.9;d ^{3}J=6 Hz
24	6.0;dm ^{3}J=19 Hz ^{4}J=1.5 Hz	6.2;dq ^{3}J=15 Hz	4.5;dd ^{3}J=5 Hz	-
25	5.8;d ^{3}J=19 Hz	6.0;dm ^{3}J=14.3 Hz	3.8;m	3.8;m
26	5.8;dd ^{3}J=19 Hz ^{4}J=0.5 Hz	6.0;dt ^{3}J=19 Hz ^{3}J=5 Hz	3.9;dd ^{3}J=7 Hz ^{4}J=5 Hz	3.85;d ^{3}J=7 Hz
27	5.8;dd ^{3}J=19 Hz ^{4}J=1.2 Hz	6.0;dt ^{3}J=19 Hz ^{3}J=5 Hz	3.9;dd ^{3}J=7 Hz ^{4}J=5 Hz	3.9;dd ^{3}J=7 Hz ^{4}J = 1.5 Hz
29	5.8;bs	6.0;dt ^{3}J=19 Hz ^{3}J=5 Hz	3.9;dd ^{3}J=6 Hz ^{4}J=5 Hz	3.8;s
30	5.9;dm ^{3}J=19 Hz	6.1;dt ^{3}J=19 Hz ^{3}J=5.5 Hz	4.1;dd ^{3}J=6 Hz ^{4}J=5 Hz	3.85;dd ^{3}J=7 Hz ^{3}J = 18.8 Hz

Tab. 31b : ^{1}H-NMR-Daten

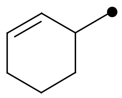
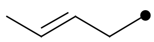
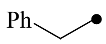
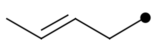
V.	δ(C^5-H)	δ(C^6-H)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)
23	5.5-5.6;m	5.5-5.6;m	1.6;d ^{3}J=7 Hz	-
24	7.0-7.2;m	-	-	-
25	5.2;bs	-	2.3;m	2.3;m
26	5.3;t ^{3}J=13.8 Hz	-	2.0;bs	2.2;bs
27	6.2;dt	6.5;dm	-	7.1-7.2;m

	^3J=15.8 Hz ^3J = 6.0 Hz	^3J = 16.1 Hz		
29	-	5.7;bs	2.1;bs	3.7;t ^3J=10.8 Hz
30	5.25;dd; ^3J = 8.0 Hz ^3J = 15.8 Hz	5.9;d ^3J=16 Hz	-	-

13.5 Hydrosilylierung von Allylpropargylethersysteme



Tab. 32 ^{29}Si - NMR Daten

V.	R	R'	R"	R'''	δ(^{29}Si)	$^{1}J_{(Si-C)}$
38		H	Et	Et	-0.98	51
39	Et	Me	Et	Et	-0.58	53
40		H	Me_2Ph	Ph	-11.00	n.b
41		Me	Et	Et	-0.58	53
42		H	Et	Et	-1.06	53

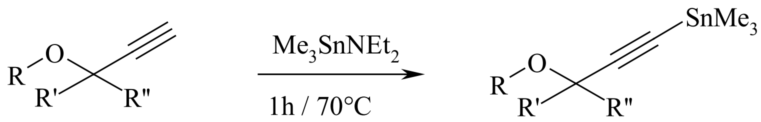
Tab. 33 ^{1}H-NMR-Daten, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^nJ(^1H-^1H)$ in Hz

V.	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)	δ(C^5-H)	δ(C^6-H)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)	δ(C^9-H)	δ(C^{10}-H)	δ(C^{11}-H)
38	5.76 d ^3J = 18.8	6.06 dt ^3J = 18.8	4.01 d ^4J = 1.3	3.80 m	5.68 m	5.57 m	1.75 m	1.75 m	1.75 m	0.51 q ^3J = 7.3	0.86 t ^3J = 7.3
39	5.59 d ^3J = 19	6.11 dt ^3J = 19	-	3.26 q ^3J =	1.09 t ^3J =	1.19	1.19	0.51 q ^3J = 7.2	0.87 t ^3J = 7.2	-	-
40	6.15 d ^3J = 19 ^3J = 9.5	6.20 dt ^3J = 19 ^3J = 9.5	4.02 d ^4J = 1.3	3.91 m	5.65 dt ^3J = 18.7	5.73 m	1.73 m	0.35 s	7.23 m	-	-
41	5.84 d ^3J = 19	6.20 dt ^3J = 19	-	4.45 s	7.24 m	1.42 m	1.42 m	0.6 q ^3J = 8.0	1.01 t ^3J = 8.0	-	-
42	5.81 d ^3J = 19 ^3J = 9.5	6.10 dt ^3J = 19 ^3J = 9.5	3.81	3.93	5.56 m	5.51 m	1.64	0.53 q ^3J = 7.3	0.91 t ^3J = 7.3	-	-

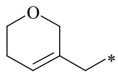
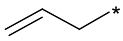
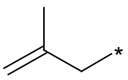
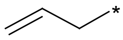
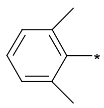
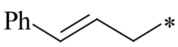
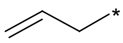
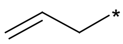
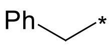
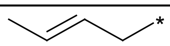
Tab. 34 ^{13}C-NMR-Daten, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten in Hz

V.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
38	127.33	144.43	71.23	69.76	127.77	130.60	24.99	19.20	28.84	3.24	7.16
39	123.73	152.98	78.02	75.85	16.04	25.91	25.91	3.35	7.22	-	-
40	126.72	146.30	71.13	72.67	127.41	129.70	17.75	129.20 130.03 128.93	1.68	-	-
41	127.03	152.68	76.72	65.10	124.70 127.21 128.04 139.67	25.99	25.99	3.38	7.31	-	-
42	127.41	145.00	69.58	69.33	126.85	127.81	16.73	3.64	6.42	-	-

13.6 3-Alkoxy-1-Stannylalkine



Tab. 34 ^{119}Sn-NMR- Daten, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$ in Hz

V.	R	R'	R"	^{119}Sn	$^{1}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$
43		H	H	-70.2	404
44		H	H	- 65.2	404
45		H	H	- 70.1	406
46		Me	Me	- 65.2	404
47		H	H	- 69	406
48		H	H	- 66.9	405
49		H	Me	- 67.3	406
50		H	Pr	- 70.7	402
51		H	Me	- 66.5	407
52		H	H	-65.1	404

Tab. 35 ^{1}H-NMR-Daten, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{1}H-^{1}H)$ in Hz

V.	δ(Me_3Sn)	δ(C-3H)	δ(C-4H)	δ(C-5H)	δ(C-6H^{E})	δ(C-6H^{Z})	δ(C-7H)	δ(C-8H)	δ(C-9H)
43	0.22 s $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 60	4.05	4.02	-	5.79	-	2.09	3.67	3.65
44	0.15 $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 53	4.07d ^{4}J = 1.6	3.92 dd ^{3}J = 6.0 ^{4}J = 1.5	5.84 m	5.27 dq ^{3}J = 17.3 ^{4}J = 1.8	5.13 dq ^{3}J = 10.17 ^{4}J = 1.5			
45	0.22 s $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 57	4.04dd	3.89 dd	-	4.96 d	4.83 d	1.67 s		
46	0.30 s $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 59	4.48 d	-	2.29 s	6.93 m				
47	0.29 s $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 60	4.23 dd	4.14 d	6.25	6.63 m		7.20- 7.38 m		
48	0.22 s $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 56	4.17 m	3.92 q	5.87 m	5.26m	5.22 m	1.38 d		

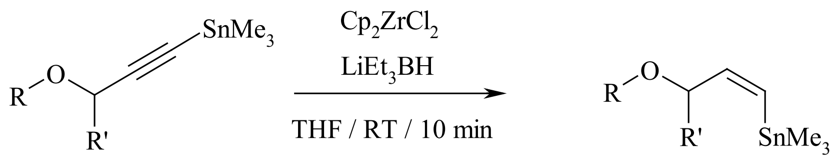
49	0.22 s $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 55	4.02	3.90	5.84	5.11	5.25	0.88 t	1.40 m	1.62 m
50	0.27 $^{1}J_{(Sn-H)}$= 57	4.45 4.48	4.17	1.43	7.28				
51	0.22 $^{1}J_{(Sn-H)}$= 59	4.05	3.90	5.50	5.64	-	1.62		
52	0.15 $^{1}J_{(Sn-H)}$= 59	4.05d ^{4}J= 1.6	3.37dd ^{3}J= 6.0	5.80m	5.27dq ^{3}J= 17.0	5.14dq ^{3}J= 10.17			

Tab. 36 ^{13}C-NMR-Daten, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C)$ in Hz

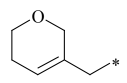
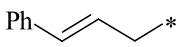
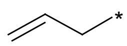
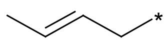
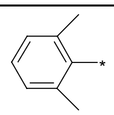
V.	δ(Me$_3$Sn)	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)	δ(C-9)
43	-8.0 411	104.6 84	90.1 423	57.5	70.7	133.6	123,4	24.9	63.9	66.1
44	-8.06 412	104.5 85	89.7 421	57.8	70.3	133.6	117.4			
45	-8.1 414	104.8 85	89.69 425	57.7	73.4	141.4	112.7	29.4		
46	-8.0 410	104.3 83	90.7 420	59.6	152.1	155.0	124.0	128.0	16.38	
47	-7.9 412	104.8 86	90.2 421	58.0	70.1	128.4	133.0	136.5	125.3$_{ar.}$ 127.7$_{ar.}$ 128.3$_{ar.}$	

48	-7.8 413	108.9 85	87.9 420	64.9	69.4	134.5	117.1	22.3		
49	-8.01 413	108.2 85	88.5 423	69.1	70.0	134.6	116.9	37.9	18.3	13.7
50	-8.0 412	109.0 84	88.1 424	64.4	70.4	138.0	127.0_{ar} 127.9_{ar} 128.7_{ar}	22.3		
51	-8.0 411	104.9 85	89.5 422	57.5	70.0	128.5	130.4	17.6		
52	-8.01 408	104.3 85	89.5 420	57.2	70.3	132.6	117.1	17.1	29.1	

13.7 3-Alkoxy-1-Stannylalkene



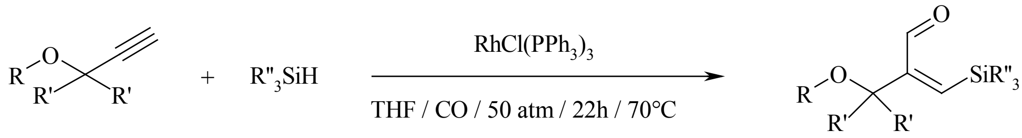
Tab. 37 ^{119}Sn-NMR- Daten, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

V.	R	R'	^{119}Sn(Me$_3$Sn)	^{1}J(^{119}Sn-^{13}C$_{Me}$)
53		H	- 55.9	346
54		H	- 57.2	345
55		Me	- 56.6	347
56		H	- 59.2	345
57		H	- 56.9	344

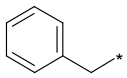
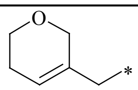
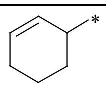
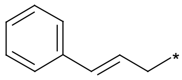
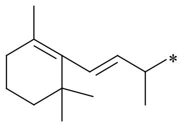
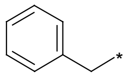
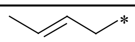
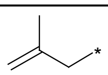
Tab. 38 ^{13}C-NMR-Daten der 3-Alkoxy-1-Stannylalken, chemische Verschiebung δ in ppm und Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C)$ in Hz

V.	δ(Me_3Sn)	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)	δ(C-9)
53	-9.7 344	131.8 366	143.2 -	68.6	70.9	134.0	122.4	24.6	63.6	65.8
54	-8.0 345	132.2	143.4	67.7	70.5	127.5	132.4	136.6	126.3 - } ar 128.5	
55	-8.1 347	131.2	150.2	76.7	69.1	134.7	120.0	21.7		
56	-8.2 344	130.9	143.4	67.8	70.1	127.4	128.7	14.1		
57	-9.4 344	131.5	143.7	65.3	135.2	128.3	127.7	125.5	14.1	

13.8 Silylformylierung von allylpropargylether Systeme



Tab.39 ^{29}Si - NMR Daten

V.	R	R'	R"	δ(^{29}Si)	$^{1}J_{(Si-C)}$
58[a]		Me	Me	-0.35	55
59		H	H	-1.06	55
60		H	H	-0.80	55
61		H	H	-0.48	53
62		H	H	-0.71	55
63		H	H	-0.42	54
64		H	H	-0.64	55
65	Et	Me	Me	-0.34	54
66		H	H	-0.73	53

a) Rh(cod)acac / $2PPh_3$

Tab. 40 ^{13}C-NMR - Daten der, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{29}Si- ^{13}C)$ in Hz

V.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-Rest
58[a]	144.01 57	158.13	77.36	63.03	137.23	126.22	127.42	127.33	127.42	126.22	25.32	25.32	3.93 53	191.99
59	146.54 60	153.10	67.44	72.62	134.21	123.05	25.02	64.08	66.25	4.03 52	7.38	191.23	-	-
60	147.55 55	153.55	65.72	73.07	127.41	130.93	25.06	19.06	28.26	5.10 52	7.22	192.64	-	-
61	148.54 57	153.32	67.87	71.69	127.70	132.42	136.58	125.65	128.25	127.64	4.93 53	7.38	192.78	-
62	145.17 57	155.12	66.60	77.72	137.69	130.24	6.09 54	8.14	191.66	138.20	131.23	33.43	20.16	40.21 34.55, 29.46
63	144.34 55	152.75	64.12	72.06	137.97	129.99	128.16	127.45	128.16	129.99	4.52 53	6.69	193.01	-
64	147.71 59	153.40	64.32	71.53	125.11	129.75	17.46	3.86 53	7.17	194.03	-	-	-	-
65	145.10 60	159.42	76.82	57.56	15.62	26.18	26.18	4.79 54	7.37	191.67	-	-	-	-
66	144.36 58	153.00	66.88	73.65	141.20	18.29	4.50 55	6.40	190.26	-	-	-	-	-

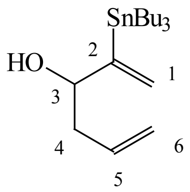
Tab. 41 a ^{1}H-NMR-Daten der, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{1}H-{}^{1}H)$ in Hz

V.	C-1H	C-3H	C-4H	C-5H	C-6^{E} H	C-6^{Z} H	C-7H	C-8H	C-9H	C-10H	C-11H	C-12H	C-RestH
58[a]	6.81 s	-	4.26 s	-	7.22 m	3.34 m	3.34 m	0.62 q $^{3}J = 7.3$	0.84 t $^{3}J = 7.3$	9.81 s	-	-	
59	6.80 s	3.88 d $^{4}J = 1.3$	3.85 m	-	5.85 m	-	2,12 m	4.9 m	3.72 t $^{3}J = 5.6$	0.71 q $^{3}J = 7$	0.93t $^{3}J =7$	9.43 s	
60	7.13 s	4.29 d $^{4}J = 1.3$	3.90 m	5.88 m	5.81 m	-	1.56 m	1.56 m	1.56 m	0.76 q $^{3}J = 8$	0.99 t $^{3}J = 8$		
61	6.84 s	4.19 d $^{4}J = 1.3$	4.12 dt $^{3}J = 6.0$ $^{4}J = 1.3$	6.23 dt $^{3}J =$ 15.5 $^{3}J = 6.0$	-	6.52 dm $^{3}J =$ 15.5	7.36 m	0.65 q $^{3}J = 8$	0.92 t $^{3}J = 8$	9.73 s	-	-	-
62	7.3 s	3.95 d 4.10 d $^{4}J = 1.6$	4.89 dd $^{3}J = 7.6$ $^{3}J = 6.6$	5.25 dd $^{3}J =$ 15.8 $^{3}J = 8.2$	5.98 d $^{3}J =$ 15.8	-	-	-	1.59 m	1.43 m	0.68 q $^{3}J = 7$	0.9.1 t $^{3}J = 7$	1.89 dt 1.90 $^{3}J = 6.0$ 0.92 s, 0.98 s, 1.59 bs, 1.26 d $^{3}J = 6.3$

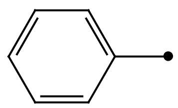
Tab. 41 b ^{1}H-NMR-Daten der, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^nJ(^1H-^1H)$ in Hz

V.	C-1H	C-3H	C-4H	C-5H	C-6^E H	C-6^Z H	C-7H	C-8H	C-9H	C-10H	C-11H	C-12H
63	6.82 s	4.11 d $^4J = 1.3$	4.45 s	7.24 m	0.61 q $^3J = 8$	-	0.85 t $^3J = 8$	9.38 s	-	-	-	-
64	6.81 s	4.6 d $^4J = 1.5$	3.84 m	5.50 $^3J = 15.4$ $^3J = 6.8$	5.62 $^3J = 15.4$ $^3J = 6.8$	-	1.62 d $^3J = 6$	0.73 q	0.94 t	9.48 s	-	-
65	6.71 s	-	3.23 q $^3J = 6.5$	1.10 t $^3J = 6.5$	3.4 m	-	3.4 m	0.65 q $^3J = 7.6$	0.87 t $^3J = 7.6$	9.77 s	-	-
66	6.0 s	4.9 d $^4J = 1.6$	3.77 s	-	5.16 ds 5.06 bs	-	1.91 s	0.70 q $^3J = 7.4$	0.97 t $^3J = 7.3$	10.02 s	-	-

13.9 2-Tributylstannyl-alken-2-ole



Tab. 42 : ^{119}Sn-NMR-Daten der 2-Tributylstannyl-1-alken-3-ole

V.	R	δ(^{119}Sn)
73		-45.5
74	H	-46.9

Tab. 42a : ^{13}C-NMR-Daten der 2-Tributylstannyl-1-alken-3-ole mit $^{1}J(^{119}Sn-^{13}C)$-Kopplungen

V.	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)
73	136.3	150.8 ^{1}J = 311.0 Hz	71.0	64.2
74	134.8	158.6 ^{1}J = 383.0 Hz	77.0	67.9

Tab. 42b : ^{13}C-NMR-Daten der 2-Tributylstannyl-1-alken-3-ole

V.	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-Rest)
73	125.3	116.0	132.4	128.2/127.4/ 130.0
74	117.9	n.b.	-	-

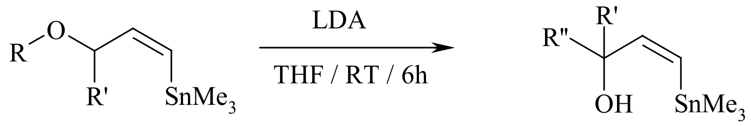
Tab. 43a : ^{1}H-NMR-Daten der 2-Tributylstannyl-1-alken-3-ole mit $^xJ(^1H-^1H)$-Kopplungen

V.	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)
73	5.3;m	-	4.2;d 5.5 Hz	4.0;dd ^3J=5.6 Hz ^4J=3.9 Hz
74	5.1;d	-	4.2;dd ^3J=3.5 Hz ^4J=1.3 Hz	4.1;dd ^3J=6.2 Hz ^4J=1 Hz

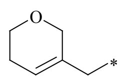
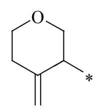
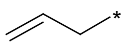
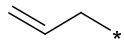
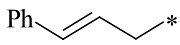
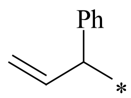
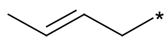
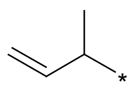
Tab. 44 b : ^{1}H-NMR-Daten der 2-Tributylstannyl-1-alken-3-ole mit $^xJ(^1H-^1H)$-Kopplungen

V.	δ(C^5-H)	δ(C^6-H)	δ(C^7-H)	δ(C^{Rest}-H)
73	5.1;m	5.7;m	-	7.1-7.4;m
74	5.1;dm ^3J=13 Hz	5.8;m	-	-

13. 10 1-Z-Trimethylstannylalken-3-ole



Tab. 45 ^{119}Sn-NMR- Daten der 4-Alkyl(Aryl)-1-trimethylstannyl-hexa-1-5-dien-3-ol, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$ in Hz

V.	R	R'	R"	$^{119}Sn(Me_3Sn)$	$^{1}J(^{119}Sn-^{13}C_{Me})$
75		H		-55.89	n.b
76		Me		-58.85	n.b.
77		H		-56.74	n.b.
79		H		-55.23	n.b.

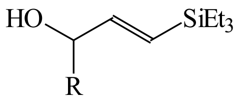
Tab. 46 : ^{1}H-NMR-Daten der 4-Alkyl(Aryl)-1-trimethylstannyl-hexa-1-5-dien-3-ol, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{1}H-^{1}H)$ in Hz

V.	δ(Me_3Sn)	δ(C-1H)	δ(C-2H)	δ(C-3H)	δ(C-4H)	δ(C-5H)	δ(C-6H^E)	δ(C-6H^Z)	δ(C-8H)
76	0.1	5.9 dd	6.22 dd	-	3.85	5.17 m ^3J = 17.5 ^4J = 1.5	5.08 ^3J = 10.54 ^4J = 1.5	5.12 ^3J = 10.54 ^4J = 1.5	1.77
77	0.2	6.3	6.5	4.08	3.47	5.09	5.58	5.12	7.2_{ar}
78	0.2	5.9 ^3J = 12 ^4J = 1.2	6.1 ^3J = 12 ^4J = 1.2	3.7	2.33	5.19 ^3J = 17.5 ^3J = 10.32 ^3J = 6.5	5.06 ^3J = 10.32 ^4J = 1.2	4.90 ^3J = 17.5 ^2J = 1.7 ^4J = 1.2	1.22

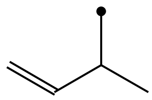
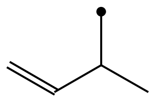
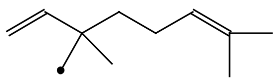
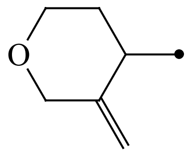
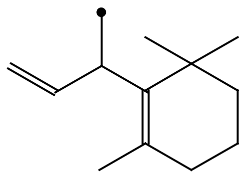
Tab. 47 ^{13}C-NMR-Daten der 4-Alkyl(Aryl)-1-trimethylstannyl-hexa-1-5-dien-3-ol, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn-^{13}C)$ in Hz

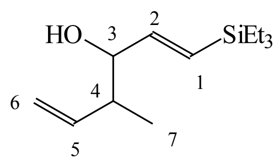
V.	δ(Me_3Sn)	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-8)	δ(C-9)
76	-9.0 347	124.5 452	149.2 -	73.8 70	46.3	130.2	116.5	25.3	
77	-7.9 354	127.5 450	142.5 -	83.5 69	45.1	138.7	116.40	126.33 127.54 128.81	
78	-8.3 n.b.	129.0 n.b	147.7 n.b.	70.5	22.9	140.6	115.6	16.3	

13.11 1-E-Triethylsilyl-alken-3-ole



Tab. 48 : ^{29}Si-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole

V.	R	δ(Si)
84		-0.70
85		-1.2
87		-0.75
88		-0.81
89		-1.3



Tab. 59 a : ^{13}C-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole

V.	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)
84	147.5	127.1	77.9	46.9
85	149.5	125.4	78.0	45.9
87	145.9	126.9	82.1	43.6
88	147.9	126.1	77.4	43.1
89	147.3	128.3	74.9	50.1

Tab. 59 b : ^{13}C-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole

V.	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)
84	140.1	115.3	22.0	-
85	141.1	115.7	22.3	-
87	142.9	113.8	37.3	22.5
88	144.2	107.9	68.2	64.1
89	134.9	124.5	21.8	124.5

Tab. 59 c : ^{13}C-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole

V.	δ(C-9)	δ(C-10)	δ(C-Rest)
84	-	-	
85	-	-	22.7/15.7
87	124.0	127.5	25.2/17.1/ 15.5
88	29.6	-	-
89	123.1	66.9	60.4/38.6/ 12.9/21.8

Tab. 50 a : ^{1}H-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole mit $^xJ(^1H-^1H)$-Kopplungen

V.	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)
84	5.7;m	6.0;m	3.9;m	2.3;dm
85	5.9;m	6.2;dm ^3J = 16 Hz	4.0;dd ^3J = 7 Hz ^4J = 5 Hz	2.5;m
87	6.0;m	5.7;dm ^3J = 20 Hz	3.7;m	-
88	5.8;dd ^3J = 21 Hz ^4J = 1.8 Hz	6.0;ddd ^3J = 19 Hz ^3J = 6.5 Hz ^4J = 2.0 Hz	4.3;m	2.3;m
89	5.7;dd ^3J = 19 Hz	6.0;dd ^3J = 19 Hz ^3J = 7 Hz	4.3;m	1.8;m

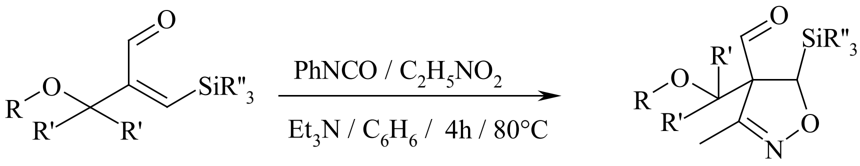
Tab. 50 b : ^{1}H-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole mit $^xJ(^1H-^1H)$-Kopplungen

V.	δ(C^5-H)	δ(C^6-H)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)
84	5.7;m	5.0;m	1.7;m	-
85	5.7;m	5.0;m	1.7;m	-
87	5.7;m	Z:5.1;dm ^3J = 11 Hz	2.0;m	2.0;m
90	-	Z:4.95;bs E:4.90;bs	4.0;m	3.63;m
91	5.5;dd ^3J = 21 Hz ^3J = 6.5 Hz	5.6-5.7; qd ^3J = 21 Hz ^3J = 1.5 Hz	1.6;d ^3J = 6.5 Hz	-

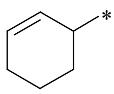
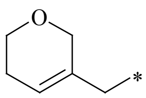
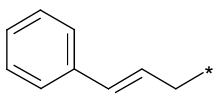
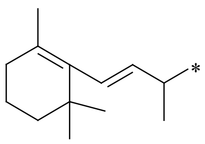
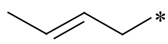
Tab. 50 c : ^{1}H-NMR-Daten der 1-E-Triethylsilyl-alk-1-en-3-ole mit $^{x}J(^{1}H-^{1}H)$-Kopplungen

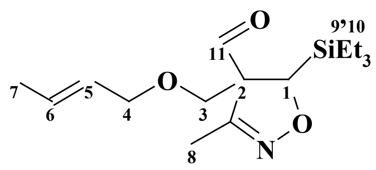
V.	$\delta(C^{9}$-H)	$\delta(C^{10}$-H)	$\delta(C^{Rest}$-H)
84	-	-	-
85	-	-	-
87	5.1;m	-	1.5-1.7;m
90	1.75;m	-	-
91	-	1.5;t ^{3}J = 14 Hz	1.8;m/1.5;t

13.12 5-trialkylsilylisoxazoline



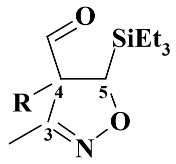
Tab. 51

V.	R	R'	R"	δ (SiR''')
94		H	Et	5.47
95		H	Et	5.59
96		H	Et	-2.17
97		H	Et	5.51
98		H	Et	5.91
99	Et	Me	Et	6.21



Tab.52 ^{1}H-NMR Daten der 5-trialkylsilylisoxazoline, chemische Verschiebung δ in ppm, Koplungskonstanten $^{n}J(^{1}H-\ ^{1}H)$ in Hz

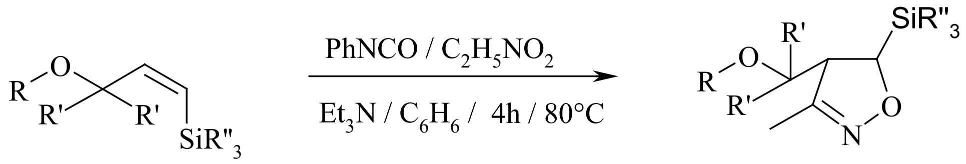
V.	δ(C^{1}-H)	δ(C^{3}-H)	δ(C^{4}-H)	δ(C^{5}-H)	δ(C^{6}-H)	δ(C^{7}-H)	δ(C^{8}-H)	δ(C^{9}-H)	δ(C^{10}-H)	δ(C^{11}-H)	δ(C^{12}-H)	δ(C^{13}-H)
94	3.05 s	3.67 m	3.93 d	5.69 d ^{3}J = 10.17 ^{2}J = 2.6	5.82 d ^{3}J = 10.17 ^{2}J = 2.6	1.92 m	1.93 s	1.95 m	1.98 s	0.95 t	0.67 q	9.71 s
95												
96	2.86 s	3.67 m	4.5 d ^{3}J = 10.5	7.0 ^{3}J = 15.5 ^{3}J = 6.5	7.22 ^{3}J = 15.5 ^{3}J = 6.5	7.3 $m_{ar.}$						9.52 s
97												
98	2.90 s $^{1}J_{(Si-H)}$ = 28	3.56 d	3.83 d	5.44 m	5.82 m	1.65 m	1.94 s	0.63 q	0.92 t	9.5 s		
99	3.05 s $^{1}J_{(Si-H)}$ = 34	-	1.8 t ^{2}J = 6.6	3.4 q ^{2}J = 6.6	1.09 s	1.09 s	1.89 s	0.63 q	0.91 t	9.8 s		



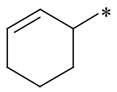
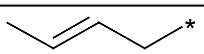
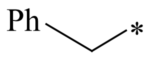
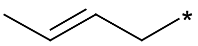
Tab.53 ^{13}C-NMR-Daten der 5-trialkylsilylisoxazoline, chemische Verschiebung δ in ppm, Koplungskonstanten $^{n}J(^{29}Si- ^{13}C)$ in Hz

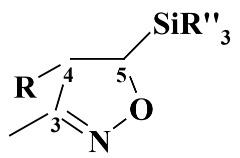
V.	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-Rest)
94	158.01	93.95	41.66	67.63, 73.98, 129.12, 131.10, 25.08, 19.12, 28.23, 14.10, 6.55, 3.87, 199.33
95	157.84	93.60	41.66	68.91, 65.87, 123.40 133.80, 24.85, 19.10, 7.19, 3.97, 198.80
96	158.07	93.73	41.75	63.0, 73.09, 124.33, 128.87 , 137.15, 128.82, 129.64, 130.33, 19.16, 3.89, 6.55, 194.30
97	157.96	93.84	41.83 54	67.83, 78.45, 130.25, 134.94, 128.09, 136.59, 39.26, 33.7, 32.60, 19.17, 199.05
98	152.89	92.98	40.70	67.65, 72.20, 129.49, 125.46, 16.72, 10.96, 6.25, 2.90, 197
99	-	-	-	-

13. 13 5-trialkylsilylisoxazoline



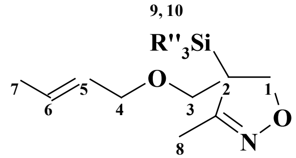
Tab. 54 ^{29}Si-NMR-Daten der 4-Allyloxymethyl-3-methyl-4-trimethylsilanyl-4.5-dihydro-isoxazol

V.	R	R'	R"$_3$	δ (^{29}Si)	$^1J_{(Si-C)}$
100		H	Et_3	6.15	48
101	Et	Me	Et_3	6.70	52
102		H	Me_2Ph	-7.53	50
103		Me	Et_3	7.02	47
104		H	Et_3	6.1	51



Tab.55 ^{13}C-NMR-Daten der 5-trialkylsilylisoxazoline, chemische Verschiebung δ in ppm, Koplungskonstanten $^{n}J(^{29}Si-\,^{13}C)$ in Hz

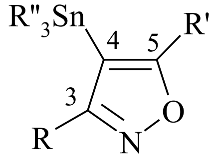
V.	C-3	C-4	C-5	C-Rest
100	151.67	52.85	45.05	70.67, 69.73, 129.22, 126.17, 26.68, 26.47, 17.93, 17.44, 5.76, 2.22
101	154.31	62.58	39.00	75.63, 57.79, 53.36, 25.86, 15.99, 10.82, 7.17, 3.27
102	157.95	48.00	36.58	70.83, 69.85, 129.19, 127.68, 17.58, 14.07, 0.70, 125.68, 127.41, 129.39, 132.79, 144.25, 146.22
103	154.39	62.92	39.08	64.08, 129.80, 129.91, 127.33, 128.52, 12.64, 7.73, 3.64
104	152.45	57.79	39.78	71.17, 69.11, 125.84, 29.47, 16.76, 10.91, 6.51, 3.34



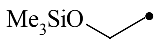
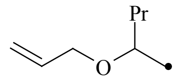
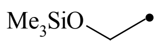
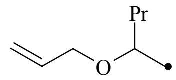
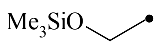
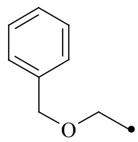
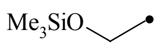
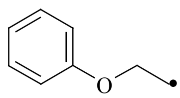
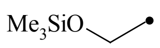
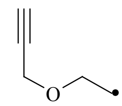
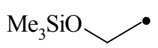
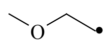
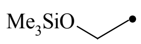
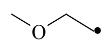
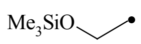
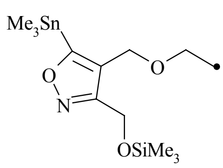
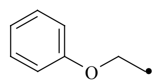
Tab. 56 ^{1}H-NMR Daten der 4-trialkylsilylisoxazoline, chemische Verschiebung δ in ppm, Koplungskonstanten $^nJ(^1H-^1H)$ in Hz

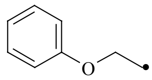
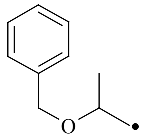
V.	δ(C^1-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)	δ(C^5-H)	δ(C^6-H)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)	δ(C^9-H)	δ(C^{10}-H)	δ(C^{11}-H)	δ(C^{12}-H)
100	3.32 s	4.00 s	3.98 d	5.72 m	6.02	1.45	1.60	1.70	1.87s	0.85 t	0.49 q
101	2.25 s	-	3.23 q	1.07	1.18 s	2.05 s	0.86 t	0.48 q			
102	3.70 s	3.76	3.98	5.70	5.55	1.65	1.72 s	0.30 s	7.22 m	7.39 m	7.47 m
103	3.23 s	-	4.39	7.01 m	7.39 m	7.51 m	1.17 s	1.85 s	0.86 t	0.57 q	
104	3.38 s	3.82 d	3.91 d	5.63 m	5.55	1.62	1.89 s	0.87 t	0.50 q		

13. 14 4-Alkoxyalkyl-3-methyl-4-trialkylstannylisoxazole



Tab. 57 ^{119}Sn-NMR: Chemische Verschiebung und Kopplung

V.	R	R'	R"	δ (SnR$_3$'')	Isomer
105			Me	-41.2 379.1	a
105			Me	-42.7 380.1	b
106			Me	-415 382.3	a
107			Me	-40.1 379.6	a
108			Me	-40.8 381.5	a
109/110			Bu	-51.2 377.6	a
109/110			Bu	-56.0 378.9	b
111			Me	-40.5 381.4	a
V. 112	Me		Me	-41.17	a

				379.2	
V. 112	Me		Me	-42.72 382.5	b
V. 113	Me		Me	-41.45 378	a

a) C4-Isomer b) C5-Isomer

Tab. 58 ^{29}Si-NMR: Chemische Verschiebung δ in ppm und Kopplung ^1J(Si-C) in Hz

V.	$\delta(^{29}Si)$	^1J
105	-21,69	57,9
106	-21,67	58,3
107	-21,69	57,5
108	-21,84	56,3
109	-21,70	56,4
110	-21,70	57,6
111	-21,71	57,8

Tab. 59 ^{13}C-NMR: Chemische Verschiebung in ppm und Kopplungskonstante in Hz

V.	δ (C-4)	δ (C-3)	δ (C-5)	δ (C-6)	δ (C-7)	δ (C-8)	δ (C-9)	δ (C-10)	δ (C-11)	δ (C-12)	δ (C-13)	δ (C-14)	δ (C-15)
105 a	167.3 n.b	108.5 $^{2}J = 290$	173.4 $^{3}J = 365$	58.9	-0.53 $^{1}J = 58$	73.5	-7.9 $^{1}J = 384$	36.7	18.3	13.5	69.8	132.8	117.2
105 b	167.4 n.b	106.2 n.b	176.8 $^{1}J = 274$	58.6	-0.76 $^{1}J = 60$	73.5	-7.7 $^{1}J = 382$	37.5	18.5	13.5	69.4	134.2	117.2
106 a	167.7 28.10	108.1 $^{2}J = 296$	173.5 $^{1}J = 366$	57.3	-1.0 $^{1}J = 59$	63.0	-0.9 $^{1}J =$ 382.0	72.6	137.1	119.9	123.4	126.0	-
107 a	168.0 $^{3}J = 26.9$	108.6 $^{2}J = 294$	172.0 $^{1}J = 363$	57.3	-0.5 $^{1}J = 59.3$	61.5	-8.3 $^{1}J =$ 384.0	157.8	114.6	129.6	121.6	-	-

108 a	168.3 $^{3}J = 28.0$	109.1 $^{2}J = 288$	173.2 1J = 366	58.0	-0.1 $^{1}J = 58.3$	63.2	-7.6 $^{1}J =$ 384.0	64.0	79.2	76.1	-	-	-
109 110 a	167.4 29.16	107.1 $^{2}J = 394$	173.4 $^{1}J = 361$	58.0	-0.83 60	65.5	55.8	10.3 $^{1}J = 364$	26.9	28.8 $^{3}J = 20$	13.4	-	-
109 / 110 b	158.7 26.0	114.1	178.8 $^{2}J = 273$	56.6	-0.75 60.3	64.5	56.1	9.9 $^{1}J = 367$	26.9	28.8 $^{3}J = 20$	13.4	-	-
111 a	167.8 28.56	108.8	172.4	57.5	-0.6	63.5	-8.3 60.3	-	-	-	-	-	-
112 a	164.5	109.1 $^{1}J = 32$	171.7 ^{1}J 0 57	13.1	61.8	-8.6 $^{1}J = 379$	157.7	114.6	129.5	121.6	-	-	-
113 a	163.0	105.34	176.1	13.1	82.56	-9.0	25.8	69.3	136.8	120.3	126.8	123.5	-

			n.b			^{1}J = 381							

a) C4-Isomer b) C5-Isomer

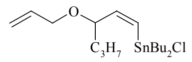
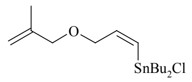
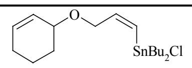
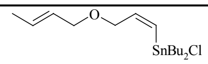
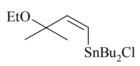
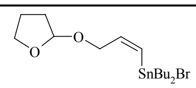
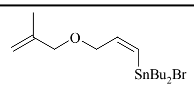
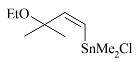
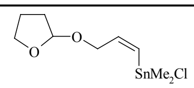
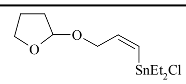
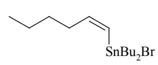
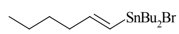
Tab. 60 ^{1}H-NMR: Chemische Verschiebung in ppm und Kopplungskonstanten in Hz

V.	δ(C^6-H)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)	δ(C^9-H)	δ(C^{10}-H)	δ(C^{11}-H)	δ(C^{12}-H)	δ(C^{13}-H)	δ(C^{14}-H)	δ(C^{15}-H)
105 a	4.67 s	0.14 s $^2J = 119$	1.30 t $^3J = 14$	0.34 s $^2J = 58$	1.72 q $^1J = 21$	1.52 sext $^3J = 30$	0.92 t $^3J = 15$	3.95 ddt	5.88 m	Z - 5.12 dq E - 5.22 dq
105 b	4.66 s	0.09 s $^2J = 119$	1.30 t $^3J = 14$	0.40 s $^2J = 58$	1.80 q $^1J = 21$	1.52 sext $^3J = 30$	0.92 t $^3J = 15$	3.95 ddt	5.88 m	Z - 5.12 dq E - 5.22 dq
106 a	4.70 s	0.13 s	5.23 s	0.33 s $^2J = 58$	4.58 s	-	7.37 m	7.37 m	7.37 m	-
107 a	4.67 s	0.12 s	5.06 s	0.31 s $^2J = 58$	-	6.93 d	7.29 m	6.98 t $^1J = 15$	-	-
108 a	4.63 s	-0.03 s	5.06 s	0.21 s $^2J = 59$	2.38 s	-	2.125	-	-	-
109 / 110 a	4.61 s	0.10 s $^2J = 18$	4.42 s	1.07 t	1.48 q $^3J = 23$	1.30 sext. $^3J = 36$	0.86 t $^3J = 15$	3.34 s	-	-
109 / 110 b	4.61 s	0.5 s $^2J = 18$	4.37 s	1.07 t	1.48 q $^3J = 23$	1.30 sext. $^3J = 36$	0.85 t $^3J = 15$	3.34 s	-	-

111 a	4.67 s	0.13 s $^2J = 58$	5.21 s	0.31 s $^2J = 58$	-	-	-	-	-	-
112 a	2.29 s	5.03 s	0.31 s $^1J = 58$	-	6.92 d $^3J = 8$	7.28 m	6.97 t $^3J = 15$	-	-	
113 a	2.10 s	4.02 s	0.10 s $^1J = 57$	1.35 d $^3J = 7$	4.99 s	-	7.12 m	7.12 m	7.12 m	

13. 15 1-Halogendialkylstannyl-3-alkoxy-1-Propene

Tab. 64 ^{119}Sn-NMR-Daten der 1-Hallogendialkylstannyl-3-alkoxy-1-Propene, chemische Verschiebung δ in ppm und Kopplungskonstanten ^{n}J (^{119}Sn- ^{13}C) in Hz

V.		^{119}Sn(Bu_2Sn)	$^{1}J(^{119}Sn-^{13}C_{Bu})$
120		7.9	451
121		1.5	450
122		13.2	450
123		2.3	447
124		8.4	466
125		12.1	442
126		1.2	450
127		1.7	490
128		24.3	481
129		38.8	430
130^{Z}		67.2	457
130^{E}		56.6	n.b

Tab. 65 ^{1}H-NMR Daten der 1-Hallogendialkylstannyl-3-alkoxy-1-Propene, chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten $^nJ(^1H-{}^1H)$ in Hz

	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)	δ(C^5-H)	δ(C^6-H^E)	δ(C^6-H^Z)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)	δ(C^9-H)	δ($SnBu_2$)
120	6.15 $^3J^z$ = 12.7 $^1J_{(Sn-H)}$ = 101	6.51 $^3J^z$ = 12.7 $^2J_{(Sn-H)}$ = 228	4.04 m	4.10 ddt ^4J = 2.0	5.29 m	5.25 dq ^2J = 2.0 ^3J = 6.0	5.15 dq ^3J = 7.8 ^4J = 1.9	n.b. überlagert	1.19 überlagert	1.19 überlagert	0.81-1.76
121	6.25 $^3J^z$ = 12.7 $^1J_{(Sn-H)}$ = 100	6.55 $^3J^z$ = 12.7 $^2J_{(Sn-H)}$ = 220	4.3 dd ^3J = 4.8 ^4J = 2.3	3.98 dd	-	4.97 d ^2J = 1.6	4.92 d 1.6	1.71 s	-	-	0.8-1.70
122	6.0 dt $^3J^z$ = 12.7 $^1J_{(Sn-H)}$ = 99	6.58 d $^3J^z$ = 12.7 $^2J_{(Sn-H)}$ = 220	4.16 m	5.89 d ^3J = 10	5.59 m ^3J = 7.1	5.64 m ^3J = 9.5	5.62 m ^3J = 9.5	1.75 m	1.75 m	1.75 m	0.8-1.70
123	6.16 dt $^3J^z$ = 12.7 $^1J_{(Sn-H)}$ = 102	6.56 d $^3J^z$ = 12.7 $^2J_{(Sn-H)}$ = 224	4.05dd ^3J = 6.5 ^4J = 2.0	4.01dd ^3J = 7.0 ^4J = 2.1	5.44 dt $^3J^E$ = 18 ^3J = 7.0	5.71 m	-	1.70 überlagert	-	-	0.8-1.7

124	6.0 d $^{3}J^{Z}$ = 12.0 $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 102	6.48 d $^{3}J^{Z}$ = 12.0 $^{2}J_{(Sn-H)}$ = 225	-	3.5 q ^{3}J = 5.6	3.6 t ^{3}J = 6.0	1.22 s	-	1.22 s	-	-	0.8-1.70
125	6.06 m $^{3}J^{Z}$ = 12.7 $^{1}J_{(Sn-H)}$ = 101	6.46 m $^{3}J^{Z}$ = 12.7 $^{2}J_{(Sn-H)}$ = 218	4.20 m	5.1 d dt $^{3}J^{Z}$ = 14.0 $^{3}J^{E}$ = 19	3.75 m	3.75 m	-	3.95 m	-	-	0.8-1.70

	δ(C^1-H)	δ(C^2-H)	δ(C^3-H)	δ(C^4-H)	δ(C^5-H)	δ(C^6-H^E)	δ(C^6-H^Z)	δ(C^7-H)	δ(C^8-H)	δ(R_2X)
126	6.52 m $^3J^z = 12.3$ $^3J = 4.8$ $^1J_{(Sn-H)} =$ 103	6.20 d $^3J^z = 12.3$ $^3J = 4.8$ $^2J_{(Sn-H)} =$ 218	4.3 d $^3J = 7.9$ $^4J = 2.5$	4.93 d	-	4.95 d $^2J = 1.6$	4.97 d $^2J = 1.6$	1.71 s überlagert	-	0.8-1.7
127	6.8 m $^3J^z = 12.0$ $^1J_{(Sn-H)} =$ 94	6.60 d $^3J^z = 12.0$ $^2J_{(Sn-H)} =$ 220	4.23 d	5.15 d	2.02 m	2.02 m	-	3.95 t	-	1.2, 1.8 t, q $^3J =$
128	6.54 m $^3J^z = 12.0$ $^1J_{(Sn-H)} =$ 104	6.18 d $^3J^z = 12.0$ $^2J_{(Sn-H)} =$ 223	4.20 dt	5.13 dd	1.8 m	1.8 m	-	4.0 m	-	0.63 s
129	6.50 m $^3J^z = 12.0$ $^1J_{(Sn-H)} =$ 103	6.10d $^3J^z = 12.0$ $^2J_{(Sn-H)} =$ 223	-	3.47 q	1.29 t	1.26 s	1.26 s	-	-	0.63
130	6.12 m $^3J^z = 12.5$ $^1J_{(Sn-H)} =$	6.15 d $^3J^z = 12.5$ $^2J_{(Sn-H)} =$	2.18 d	1.56 m	1.36 m	0.88 t	-	-	-	0.8-1.7
130	6.42 m $^3J^z = 18.0$ $^1J_{(Sn-H)} =$	5.93 d $^3J^z = 18.0$ $^2J_{(Sn-H)} =$	2.10 d	1.21 m	1.27 m	0.88 t	-	-	-	0.8-1.7

Tab. 66 ^{13}C-NMR- Daten der 1-Hallogendialkylstannyl-3-alkoxy-1-Propene, chemische Verschiebung δ in ppm, Koplungskonstanten $^{n}J(^{119}Sn- ^{13}C)$ in Hz

	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)	δ(C-9)	δ($SnBu_2$)
120	130.8 567	145.6 268	70.0 184	78.4	132.7	120.3	34.1	20.0	18.0	13.3, 19.3, 26.0, 28.9
121	130.7 562	141.9 264	74.8 169	70.8 29	139.3	15.5	9.0	-	-	13.3, 19.9, 26.2, 28.0
122	131.0 563	141.8 264	74.3 151	67.4 30	129.5	127.7	19.3	24.4	27.5	13.2, 20.6, 26.0, 27.5
123	130.8 563	141.9 265	71.5 171	70.0 30	137.1	125.1	17.7	-	-	13.2, 19.0, 26.1, 28.0
124	127.4 565	152.1 n.b	58.5	79.0	15.7	26.4	26.4	-	-	13.3, 20.0, 26.1, 27.7
125	129.4 518	140.9 262	104.4 116	67.2 31	31.3	23.3	67.7		-	13.1, 19.2, 25.9, 20.0

	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	δ(C-4)	δ(C-5)	δ(C-6)	δ(C-7)	δ(C-8)	δ(R_2X)
126	130.6 540	140.7 264	74.9 140	70.5 30	139.0	115.3	18.8	-	13.2, 20.2, 26.0, 28.3
127	128.7 536	142.0 356	104.8 38	67.81 30	31.8	23.6	68.19	-	12.9, 9.8
128	129.8 628	141.5 408	104.8 38	67.0 40	31.1	23.8	68.0	-	1.9 490
129	127.5 664	152.5 404	58.4	79.8	16.6	25.3	25.3	-	1.8 488
130	126.0 451	151.8 266	30.7	36.6 82	17.6	16.5	12.9	-	13.0, 21.2, 26.0, 27.3
130	127.7 424	150.2 250	29.7	36.1 80	17.6	16.5	12.6	-	13.0, 21.4, 26.1, 27.2

14 Zusammenfassung

1. Während die Hydrosilylierung von Propargyl-allyl-ether-systemen selektiv E-Vinylsilane ergibt, erhält man bei der analogen Hydrostannylierung unterschiedliche Produkte: Im Falle der Ethersysteme erhält man selektiv das α-Vinylstannan, im Falle der 1-Alkinole Produktgemische aus den drei isomeren Vinylstannanen.

Die unterschiedliche Selektivität der Reaktionen kann zum einen durch sterische oder elektronische Gründe, wie zum Beispiel eine bevorzugte Koordination am Sauerstoff, erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß hier ein vollständig anderer Mechanismus vorliegt. Während E- und Z-Vinylsilane Produkte mit anti-Markownikow-Orientierung sind, wie sie zum Beispiel bei einem radikalischem Mechanismus auftreten, ist das α-Vinylsilan ein Markownikow-Produkt, wie es bei Reaktionen mit ionischem Verlauf auftritt.

Es wird zudem beobachtet, daß die Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluß auf die Produktbildung ausübt.

Ein Austausch des Tributylzinnhydrids gegen andere Alkylzinnhydride bringt völlig überraschende Ergebnisse. So erhält man beim Einsatz des Trimethylzinnhydrids das Stannylalkin. Triethyl- und Triphenylzinnhydrid ergeben ein Isomerengemisch aus α-, E-und Z-Isomer. Diese unterschiedliche Additionsrichtung zeigt, wie verschieden die Alkylzinnhydride in ihrer Reaktivität sind.

2. Auch bei den Hydrosilylierungen der Allyl-Propargylether kann man ähnliche Einflüsse feststellen. Änderungen der Zusammensetzung der Reaktionsmischung und der Temperatur verändern das Produkt-Nebenproduktverhältnis entscheidend

3. Die Silylformylierungsreaktionen verlaufen gegenüber der Hydrosilylierungsreaktionen nicht stereospezifisch. Hier erhält man keine isomerenreine Verbindungen.

4. Die Umlagerungen von monometallierten Bisallylethersystemen mit LDA liefern unterschiedliche Ergebnisse. Während sich die Zinn-Verbindungen problemlos mit guten Ausbeuten umlagern lassen, zersetzen sich die hydrosilylierten Ether unter diesen Bedingungen zum Teil und man erhält geringe bis mäßige Ausbeuten.

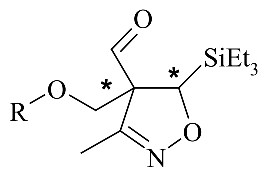
Es ist zu vermuten, daß durch niedrigere Reaktionstemperaturen oder durch milderer Basen die Ausbeuten verbessert werden können. Dies soll Gegenstand weiterer Untersuchungen [27] sein.

5. Auch die Umlagerungen der silyloformylierten Verbindungen mit LDA und LDEA liefern nicht die erwarteten Alkohole bzw. Aldehyde. Grund hierfür könnte die stabile Form der α-, β-ungesättigten Aldehyd Funktion sein.

6. Die 1,3-dipolare Addition von Nitroethanen hat sich als geeignetes Verfahren zur Synthese von C4-stannylierten Isoxazol-Derivaten herrausgetellt. Sie wurde analog der Darstellung C5-silylierter Isoxazol-Derivate durchgeführt[3,4], wobei für die entsprechenden stannylierten Verbindungen eine geeignete Synthesevorschrift erarbeitet wurde. Eine Schwierigkeit bei der Übertragung des erwähnten Verfahrens auf stannylierte Substanzen stellt die höhere Reaktivität der Zinnkomponenten im Vergleich zu den Siliciumhomologen dar. Aus diesem Grund werden die Synthesen u.a. unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Nitroethane werden nach der Methode von **Mukaiyama-Hoshino** über eine basenkatalysierte Dehydratisierung von Phenylisocyanat in situ erzeugt[13]. Nitroethanol wird durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Et_3N und wasserfreiem CCl_4 in die geschützte Form überführt. Es zeigt sich als erforderlich, das 1,3-dipolare Reagenz im Überschuß einzusetzen, um einen vollständigen Umsatz des Dipolarophils zu erreichen.

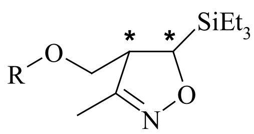
7. Die Umsetzung von α-stannylierten Alkenen zu den entsprechenden Isoxazolderivaten führt nach 1,3-dipolarer Addition zu keinem Ergebnis, was möglicherweise auf die hohe Reaktivität von α-stannylierten Alkenen zurückzuführen. Die Edukte werden beim Versuch die Reaktion durchzuführen vollständig destannyliert

8. Die Umsetzung von silyloformylierten Allylpropargylethersystemen mit Nitroethanen lassen sich erfolgreich durchführen. Bei der Umsetzung entsteht aufgrund der Blockierung der 3-Position durch die Aldehydfunktion nur das

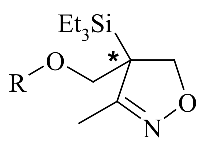


C5-silylierte Isoxazol-Derivat. Es lassen sich Diastereomere isolieren.

9. Die Synthese der C4-silylierten Isoxazol-Derivate konnte ebenfalls durch Umsetzung der Nitroethane mit hydrosilylierten Allypropargylethersystemen in einer [2+3]-Cycloadditionsreaktion durchgeführt werden. Hier entsteht jedoch ein Gemisch aus C4- und C5-Isomeren im Verhältnis von 1 : 0.3.



C5-Isomer



C4-Isomer

10. Ein in situ erzeugtes Nitron als 1,3-dipolare Spezies kann nicht mit Stannylalkin zu Isoxazolidin umgesetzt werden. Grund hierfür ist der saure Charakter des Ytterbiumtriflats, das zur Erzeugung des Nitrons dient, was die C-Sn-Bindung polarisiert und so die Cycloaddition verhindert.

11. Die Additionsreaktion zwischen Dialkylhalogenzinnhydriden und Allylethersys-temen verläuft stereospezifisch zu den Z-Isomeren. Die Reaktion findet ohne Beteiligung eines Katalysators statt, wobei die Ausbeuten fast quantitativ sind. Die mechanistische Untersuchungen mit Galvinoxyl deuten auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus hin.

12. Thiolkatalysierte Hydrostannylierungsreaktionen lassen sich nach **Ratier et al**. nicht auf α-stannylierte Allylpropargylethersysteme übertragen.

15 Dank

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Organische Chemie I der Universität Dortmund und allen Mitarbeitern der Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Lehnig und Prof. Dr. T. N. Mitchell danke ich für die gute Zusammenarbeit.
Mein besonderer Dank gilt folgenden Damen und Herren. ohne deren Zusammenarbeit diese Arbeit schwer gelungen wäre.

NMR - Spektren	Herrn F. Ardjmandian
Elementaranalysen	Herrn M. Hüffner
Gaschromatogramme	Frau A. Bokelmann
GC-MS-Spektren	Herrn D. Köpke
Massenspektren	Frau S. Marzian, Herrn P. Urschel

Mein besonderer Dank gilt Dr. M. Niestroj und Dr. F. Gießelmann für die anregende und gehaltvollen wissenschaftlichen Diskussionen.
Für die zeitweilige Mitarbeit von Frau Dipl.-Chem. S. Dieckmann, E. Gourzoulidou und Herrn Prof. Dr. A. F. El-Farargy danke ich ganz herzlich.
Für die zeitweilige Unterstützung im Labor danke ich Frau C. Nettelbeck und Frau S. Thangaraya.
Für gute Zusammenarbeit im Labor 704 gilt mein besonderer Dank Herrn Dipl. Chem. U. König.
Für die gute Teestube sorgten Herr Dipl. Chem. R. Böduel und Herr F. Ardjmandian.
Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. T. N. Mitchell und den Herren Dr. M. Niestroj, Frau Dipl.-Chem. S. Dieckmann und Dr. F. Gießelmann sei für das Korrekturlesen des Manuskriptes gedankt.

16. Experimenteller Teil

16.1 Allgemeine Arbeits- und Analysenmethoden

Bei allen Reaktionen werden Normalschliff-Glasapparaturen verwendet. Bei luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen werden die Umsetzungen in trockener Argonatmosphäre durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt, werden für die Umsetzungen nach üblichen Methoden getrocknete, unter Argon destillierte und aufbewahrte Lösungsmittel verwendet.

Für säulenchromatographische Trennungen wird, soweit nicht anders vermerkt, Kieselgel 60 (Korngröße 60-200 µm) der Firma Merck, Darmstadt, verwendet. Adsorptivfiltrationen werden an basischem Aluminiumoxid (Aktivität II-III nach Brockmann) der Firma ICN Biomedicals, Eschwege, durchgeführt. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie werden DC-Aluminiumfertigplatten, Kieselgel 60 F_{254} und Aluminiumoxid 60 F_{254} neutral, der Firma Merck, Darmstadt, verwendet.

Die Druckreaktionen werden in Laborautoklaven der Firma Berghof (Typ A, 250 ml, PTFE-Einsatz), sowie in von der Werkstatt des Fachbereichs Chemie, Universität Dortmund, hergestellten Autoklaven (Typ B, 70 ml Glaseinsatz) durchgeführt. Beide Typen sind aus Edelstahl nach DIN 14571 gefertigt. Die Temperatureinstellung erfolgt durch Messung an einer Heizkalotte, wobei nach der Aufwärmphase die Innentemperatur ca. 20°C weniger beträgt als die protokollierte Außentemperatur.

Folgende Analyseinstrumente standen zur Verfügung:

IR:	Nicolet Impact 400 D
GC:	Carlo Erba 4160 mit Säule CP-SIL 5CB, 25m
	Fisons GC 800 mit Säule CP-SIL 5CB, 25
	Fisons GC 900 mit Säule CP-SIL 19CB, 15
GC-MS:	Dani 8521a (CP-SIL 5CB, 25m) mit MAT Finigan ITD 800

16. 2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Fa.Bruker gemessen

Kern	Standard (δ/ppm, Kalibrierung)	DPX 300	DRX 400
^{1}H	$CDCl_3$ (7.24, intern)	300.13 MHz	400.13 MHz
^{13}C	CDl_3 (77.0, intern)	75.47 MHz	100.61 MHz
^{29}Si	Me_4Si (0.0, extern)	59.63 MHz	79.49 MHz
^{119}Sn	Me_4Sn (0.0, extern)	111.92 MHz	149.21 MHz

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte in 5% (^{1}H-NMR) bzw. 20%.(^{13}C, ^{119}Sn, ^{29}Si) Lösung in $CDCl_3$. Zur Erleichterung der Zuordnung der Signale in den ^{13}C-NMR-Spektren wurden zusätzlich DEPT-Spektren angefertigt.

16.2.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

$[Rh(cod)_2]BF_4$ wurde aus $[Rh(cod)Cl]_2$, Cyclooctadien und $AgBF_4$ hergestellt[15)].

[Rh(cod)]acac wurde aus $[Rh(cod)Cl]_2$ und Acetylacetonat hergestellt[16)].

Die Propargylallylether wurden nach Williamsonsche durch Umsetzung von Propargylalkohol und dem entsprechenden Alkylhalogenid mit KOH dargestellt[17)].

n-Butyllithium wurde aus Li-Pulver und Butylchlorid hergestellt[18)].

Die 1-Alkinole waren eine freundliche Schenkung von Herrn Dr. B. Schmidt.

Die übrigen eingesetzten Substanzen waren handelsübliche Chemikalien.

Die Zuordnung der IR-Daten erfolgt gemäß folgender Tabelle:

Tab. 22 : Zuordnung der wichtigsten IR-Banden

Valenzschwingung		Wellenzahl in cm^{-1}	Art der Schwingung / Bemerkungen
C-H	Alkane	2850-2960 1350-1470 1430-1470	C-H-Streckschwingung C-H-Beugeschwingung -CH_2-Gruppe;C-H-Beugeschwingung
C-H	Olefine disubstituiert,cis disubstituiert,trans disubstituiert,gem	3020-3080 675-730 960-970 885-895	C-H-Streckschwingung C-H-Beugeschwingung C-H-Beugeschwingung C-H-Beugeschwingung
C-H	Aromatische Ringe	3000-3100	C-H-Streckschwingung
C=C	Olefine	1640-1680	C-C-Streckschwingung
C-C	Aromatische Ringe	1450-1600	vier Banden, einzelne davon oft verdeckt
C-O	Ether	1080-1300	Genaue Lage von Struktur abhängig; Ether meist bei 1100
C=O	Aldehyde, Ketone	1690-1760	
O-H	Alkohole, mit H-Brücken	3200-3600	OH-Streckschwingung
C-Si		720-730	
C-Sn		500-550	

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1: Hydrostannylierung von 1-Alkinen AAV(I)

Apparatur: 50ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

Die Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und anschließend argoniert. Man legt (0.04 mmol) $[Rh(cod)_2]BF_4$ bzw. Rh(cod)acac und 21 mg (0.08) mmol PPh_3 vor, fügt 12 ml abs. Aceton zu und läßt 5 min rühren. Danach werden 8 mmol des Alkins sowie 2,0 ml (12 mmol) Tributylzinnhydrid zugegeben. Man läßt 16 h bei 50 °C rühren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Anschließend fraktionert man im Ölpumpenvakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2: Rhodiumkatalysierte Darstellung von Stannylalkinen AAV(II)

Apparatur: 50ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

Die Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und anschließend argoniert. Man legt (0.04 mmol) $[Rh(cod)_2]BF_4$ bzw. Rh(cod)acac und 21 mg (0.08) mmol PPh_3 vor, fügt 12 ml abs. Aceton zu und läßt 5 min rühren. Danach werden 8 mmol des Alkins sowie 2,0 ml (12 mmol) Trimethylzinnhydrid zugegeben. Man läßt 16 h bei 50 °C rühren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Anschließend fraktionert man im Ölpumpenvakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3: Hydrosilylierung von 1-Alkinen AAV(III)

Apparatur: 50ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon gefüllten Apparatur wird eine Lösung von 16 mg (0.04 mmol) $[Rh(cod)_2]BF_4$ und 21 mg (0.08 mmol) PPh_3 in 12 ml abs.

Aceton vorgelegt, die man 5 min rühren läßt. Danach werden 8 mmol des Alkins sowie 1,4 g (12 mmol) Triethylsilan zu dieser Lösung zugegeben. Man läßt 16 h bei 50 °C rühren, entfernt das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer und reinigt das Produkt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether(30-60):Diethylether (9:1))[2)].

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4: Darstellung von Stannylalkinen mit Stannylamin AAV(IV)

Apparatur: 2 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In der evakuierten, ausgeheizten und mit Argon gefüllten Apparatur wird 100g (0.5 mmol) Trimethylzinnchlorid in 130 ml Diethylether aufgelöst und zu einer Lösung von 150 ml Diethylether und 66.6 ml Diethylamin (0.64 mol) und 446.6 ml n-Butyllithium(0.5 mol) bei Raumtemperatur innerhalb von einer halben Stunde getropft. Nachdem die weiße Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt hat, kondensiert man das Produkt zusammen mit einem Lösungsmittel bei 52°C im Wasserstrahlvakuum. Nach der Feindestillation erhält man das Produkt bei 52°C und 12 Torr in einer 95 %ige Ausbeute.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5: Herstellung der Z-Stannylalkene AAV(V)

Apparatur: 100ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

Man löst 1.06g (5.3mmol) Cp_2ZrCl_2 in THF (14ml) unter Lichtausschluß, tropft innerhalb von 1h 7ml (0.8M) $LiEt_3BH$ zu und läßt die Mischung 2h beim Raumtemperatur rühren. Es entsteht eine klare gelbe Lösung, zu welcher 1.33ml (5.3mmol) Stannylalkin langsam zugetropft werden. Anschließend wird 10min bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-lösung hydrolysiert.

Die Feststoffe werden mit eine Argonfritte separiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereingte organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird eingeengt und das Produkt im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6: Silylformylierung der Ethersysteme AAV(VI)

Apparatur: Autoklav

In den Tefloneinsatz eines Berghof-Laborautoklaven werden jeweils das Substrat, das Lösungsmittel und der Katalysatorvorläufer eingewogen. Nach Zugabe eines Magnetrührstäbchens wird der Einsatz in die Edelstahlhülse gegeben und der Autoklav verschlossen. Durch Aufdrücken/Entspannen von Argon wird der Autoklav gespült. Anschließend wird der gewünschte Kohlenmonoxiddruck (Angaben bei Raumtemperatur), die Heizung und der Magnetrührer eingestellt.
Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Autoklav aus der Heizkalotte entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entspannen des Autoklaven wird die Lösung in einen Kolben abpipettiert; an der Luft zersetzt sich der Katalysator oxidativ. Die Lösung wird anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt und über eine kurze Säule (Aluminiumoxid (Akt II-III)10 cm Länge, 3 cm Durchmesser) mit Diethylether und später mit Ethanol eluiert. Die Eluate werden gesammelt und wiederum am Rotationsverdampfer eingeengt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7: Stannylformylierung der Ethersysteme AAV(VII)

Apparatur: Autoklav

In den Tefloneinsatz eines Berghof-Laborautoklaven werden das Substrat, das Lösungsmittel und der Katalysatorvorläufer eingewogen. Nach Zugabe eines Magnetrührstäbchens wird der Einsatz in die Edelstahlhülse gegeben und der

Autoklav verschlossen. Durch Aufdrücken/Entspannen von Argon wird der Autoklav gespült. Anschließend wird der gewünschte Kohlenmonoxiddruck (Angaben bei Raumtemperatur), die Heizung und der Magnetrührer eingestellt.
Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Autoklav aus der Heizkalotte entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entspannen des Autoklaven wird die Lösung in einen Kolben abpipettiert; an der Luft zersetzt sich der Katalysator oxidativ. Die Lösung wird anschließend in einer Stikstoffalle einkondensiert und das Produkt unter Argon destillativ gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8: [2,3]-Wittig-Umlagerung mit LDA bzw. LDEA AAV(VIII)

Apparatur: 50ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

Die Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und mit Argon befüllt. Zu einer Lösung von 0,50 ml (3,6 mmol) Diisopropylamin in 10 ml abs. THF wird langsam 5,04 ml (3,6 mmol) n-Butyllithium zugetropft. Man läßt 0,5 h bei Raumtemperatur rühren, gibt danach bei gegebener Temperatur 3mmol der umzulagernden Verbindung zu und läßt bei gleicher Temperatur 6 h rühren. Zur Hydrolyse werden 15 ml Wasser zugegeben, anschließend wird dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt gegebenenfalls durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether (30-60):Diethylether (9:1)) gereinigt[13, 14)].

Allgemeine Arbeitsvorschrift 9: Hydroformylierung von metallsubstituierte C-C- Doppelbindungen AAV(IX)

Apparatur: Autoklav

In den Tefloneinsatz eines Berghof-Laborautoklaven werden jeweils das Substrat, das Lösungsmittel und der Katalysatorvorläufer eingewogen. Nach Zugabe eines Magnetrührstäbchens wird der Einsatz in die Edelstahlhülse gegeben und der Autoklav verschlossen. Durch Aufdrücken/Entspannen von Argon wird der Autoklav gespült. Anschließend wird der gewünschte Kohlenmonoxid- und Wasserstoffdruck (Angaben bei Raumtemperatur), die Heizung und der Magnetrührer eingestellt.
Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Autoklav aus der Heizkalotte entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entspannen des Autoklaven wird die Lösung in einen Kolben abpipettiert; an der Luft zersetzt sich der Katalysator oxidativ. Die Lösung wird anschließend in einer Stickstoffalle einkondensiert und das Produkt unter Argon destillativ gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 10: Herstellung der silylhydroformylierten Isoxazole ausgehend von Nitroethan AAV(X)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben**,** mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In den ausgeheizten und argonierten 100 ml Dreihalskolben werden Phenylisocyanat, Benzol, ein Tropfen Et_3N und die entsprechende Siliciumverbindung vorgelegt. Die basische Lösung des Nitroethans wird innerhalb von 4 h zugetropft und nach vollständiger Zugabe 2-4 h bei 90°C gerührt. Die dunkle Lösung wird filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2/n-Hex:EE oder DE:PE) erhält man ein gelbes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 100°C von Lösungsmittelrückständen befreit wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 11: Herstellung der silylierten Isoxazole ausgehend von Nitroethan AAV(XI)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben, mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In den ausgeheizten und argonierten 100 ml Dreihalskolben werden Phenylisocyanat, Benzol, ein Tropfen Et_3N und die entsprechende Siliciumverbindung gegeben. Die basische Lösung des Nitroethans wird innerhalb von 4 h zugetropft und nach vollständiger Zugabe 2-4 h bei 90°C gerührt. Die dunkle Lösung wird filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2/n-Hex:EE oder DE:PE) erhält man ein gelbes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 100°C von Lösungsmittelrückständen befreit wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 12: Herstellung der stannylierten Isoxazole ausgehend von 2-Nitroethanol AAV(XII)

Apparatur: 100ml Dreihalskolben, mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In den ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben wird unter Argon wasserfreies CCl_4 vorgelegt. 2-Nitroethanol, Me_3SiCl und Et_3N werden unter Rühren in den Kolben gegeben, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Die Suspension wird 1h bei RT gerührt und anschließend unter Argon-Atmosphäre direkt in den Tropftrichter filtriert. In den ausgeheizten und argonierten 100 ml Dreihalskolben werden Phenylisocyanat, CCl_4, ein Tropfen Et_3N und die entsprechende Zinnverbindung gegeben. Die basische Lösung des geschützten 2-Nitroethanols wird innerhalb von 4 h zugetropft und nach vollständiger Zugabe 2-4 h bei 90°C gerührt. Die dunkle Lösung wird filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2/n-Hex:EE oder DE:PE) erhält man ein gelbes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 100 °C von Lösungsmittelrück-ständen befreit wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 13: Herstellung der stannylierten Isoxazole ausgehend von Nitroethan AAV(XIII)

Apparatur: 100 ml Dreihalskolben, mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In den ausgeheizten und argonierten 100 ml Dreihalskolben werden Phenylisocyanat, Benzol, ein Tropfen Et_3N und die entsprechende Zinnverbindung gegeben. Die basische Lösung des Nitroethans wird innerhalb von 4 h zugetropft und nach vollständiger Zugabe 2-4 h bei 90 °C gerührt. Die dunkelfarbene Lösung wird filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2/n-Hex:EE oder DE:PE) erhält man ein gelbes Öl, welches mittels Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar und einer Temperatur. von 100 °C von Lösungsmittelrückständen befreit wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 14: Addition von Dialkylhalogenzinnhydriden an Allylpropargylethersysteme AAV(XIV)

Apparatur: 50ml Dreihalskolben, mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Argon-T-Stück werden 2.5 mmol des Dialkylzinndihalogenids vorgelegt und 2.5 mmol Dialkylzinndihydrids bei 0°C langsam innerhalb von 10 min unter Rühren zugetropft. Nachdem die Mischung 0.5 h bei RT gerührt hat, tropft man 5 mmol des Alkins verdünnt mit 5 ml Benzol innerhalb von 10 min zu und läßt weitere 4 h bei RT rühren. Nach Einkondensieren des Lösungsmittels in eine Stickstoffalle wird das Produkt spektroskopisch untersucht.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 15: Thiolkatalysierten Hydrosilylierung von C-C-Doppelbindungen AAV(XV)

Apparatur: 25ml Dreihalskolben, mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

Es wird zu einer Mischung von (0.018 mol) Thiophenol und (0.018 mol) Allylstannan in 15 ml THF innerhalb von 10 min (0.045 mol) Triethylsilan zugetropft. Die Mischung wird 48h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abdestillieren des Lösungsmittels säulenchromatographisch (Cyclohexan / Al_2O_3) .

Allgemeine Arbeitsvorschrift 16: Hydrostannyierung von C-C-Doppelbindungen AAV(XVI)

Apparatur: 50ml Dreihalskolben, mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück, Magnetheizrührer, Rührkern

Es wird zu einer Mischung von (0.018 mol) Thiophenol und (0.018 mol) Allylstannan in 15ml THF innerhalb von 10 min (0.045 mol) Trialkylzinnhydrid zugetropft. Die Mischung wird 48h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abdestillieren des Lösungsmittels säulenchromatographisch (Cyclohexan / Al_2O_3) .

<u>Versuch 1:</u>	**Umsetzung von 4-Hydroxy-4-phenyl-but-1-in mit Tributyl-zinnhydrid in Gegenwart von [Rh(cod)$_2$]BF_4/ 2PPh_3**	
Ansatz :	4-Hydroxy-4-phenyl-but-1-in	(2.7 mmol)
	[Rh(cod)$_2$]BF_4	(0.015 mmol)
	PPh_3	(0.030 mmol)
	Bu_3SnH	(4 mmol)
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	0,56 g (51%) mit 80% 4-Hydroxy-4-phenyl-1(E)-tributylstannyl-but-1-en und 20% 4-Hydroxy-4-phenyl-2-tributylstannyl-but-1-en	
IR-Daten:	520 (C-Sn), 3450 (O-H), 2854, 2872, 2926, 2960 (C-H), 3030 3063, 3086 (C-H) 1450-1600(aromat. Ring), 880, 890 (C-H)	

<u>Versuch 2</u>	**Umsetzung von 1-Methyl-1-phenyl-propargylalkohol mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von [Rh(cod)$_2$]BF_4/2PPh_3**	
Ansatz :	1-Methyl-1-phenyl-propargylalkohol	(8.0 mmol)

	Bu_3SnH	(6.7 mmol)
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	3,0 g (86%) eines Gemischs aus 37% 1-Methyl-1-phenyl-1(E)-tributylstannyl-allyl-alkohol, 19% 1-Methyl-1-phenyl-1(Z)-tributylstannyl-allyl-alkohol und 44% 1-Methyl-1-phenyl-2-tributylstannyl-allylalkohol	
IR-Daten:	540 (C-Sn), 3450 (O-H), 2853, 2871, 2925, 2957 (C-H), 3028, 3060 (C-H) 873 (C-H), 1450-1600 (aromat. Ring)	

Versuch 3: **Umsetzung von 1-Methyl-1-phenyl-propargylalkohol mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2PPh_3$**

Ansatz :	4-Hydroxy-4-phenyl-but-1-in	(8.0 mmol)
	Bu_3SnH	(6.7 mmol)
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	2,8 g (80%) eines Gemischs aus 37% 1-Methyl-1-phenyl-1(E)-tributylstannyl-allyl-alkohohol, 26% 1-Methyl-1-phenyl-1(Z)-tributylstannyl-allyl-alkohohol und 37% 1-Methyl-1-phenyl-2-tributylstannyl-allylalkohohol	
IR-Daten:	541 (C-Sn), 3455 (O-H), 2853, 2871, 2925, 2957 (C-H), 3028, 3060 (C-H) 867 (C-H), 1450-1600 (aromat. Ring)	

Versuch 4: **Umsetzung von But-3-in-2-ol mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ $2PPh_3$**

Ansatz :	But-3-in-2-ol	(8 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.04 mmol)
	PPh_3	(0.08 mmol)
	Bu_3SnH	(18 mmol)
	Aceton	12 ml
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	1.7g (51 %) eines Gemisches aus E (57 %), Z (31 %) und α (12 %)	

Versuch 5: **Umsetzung von Propargyl-allylether mit Tributylzinn-hydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3**

Ansatz:	Propargyl-allylether	8.0 mmol
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	0.81g (27%) 2-Tributylstannyl-bisallylether	

Versuch 6: **Umsetzung von Propargyl -(3'-phenyl-)allylether mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2PPh_3$**

Ansatz:	Propargyl-(3'-phenyl-)allylether 8,0 mmol
Durchführung :	AAV I
Ausbeute :	2.8 g (75%) 3'-Phenyl-2-tributylstannyl-bisallylether
IR-Daten:	507(C-Sn)/ 3027 , 3060 ,3081 /2852 ,2870 ,2925 ,2955 (C-H)

1256, 1418, 1376 (C-H), 964 (C-H), 875 (C-H), 1450-1600, 4 Banden (aromat. Ring) 1073, 1119 (C-O)

<u>**Versuch 7:**</u>	**Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ $2PPh_3$**	
Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	(16 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.08 mmol)
	PPh_3	(0.16 mmol)
	Bu_3SnH	(24 mmol)
	Aceton	16 ml
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	5.8g (90 %) 1-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-but-2-en	

<u>**Versuch 8:**</u>	**Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod) acac/2 PPh_3**	
Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	(16 mmol)
	Rh(cod) acac	(0.08 mmol)
	PPh_3	(0.16 mmol)
	Bu_3SnH	(24 mmol)
	Aceton	16 ml
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	5.46g (85 %)	

<u>**Versuch 9:**</u>	**Umsetzung von 5-(Prop-2-inyloxy)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2PPh_3$**	
Ansatz:	5-(Prop-2-inyloxy)-3,6-dihydro-2H-pyran	(16 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.08 mmol)
	PPh_3	(0.16 mmol)
	Bu_3SnH	(24 mmol)
	Aceton	16 ml
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	6.5g (92 %) 5-(2-Tributylstannyl-allyloxymethyl-3,6-dihydro-2H-pyran	

<u>**Versuch 10:**</u>	**Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)- cyclohexan mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod) acac/2 PPh_3**	
Ansatz:	3-(Prop-2-inyloxy)-	(12.4 mmol)
	cyclohexan	(0.06 mmol)
	Rh(cod) acac	(0.12 mmol)
	PPh_3	(18 mmol)
	Bu_3SnH	16 ml
	Aceton	
Durchführung :	AAV I	

Ausbeute :	4.5g (85 %) 3-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-cyclohexan	
<u>Versuch 11:</u>	**Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-(prop-2-inyloxy)-benzol mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3**	
Ansatz:	1,3-Dimethyl-2-(prop-2-inyloxy)-benzol	(8 mmol)
	Rh(cod)acac	(0.06 mmol)
	PPh_3	(0.04 mmol)
	Bu_3SnH	(10 mmol)
	Aceton	10 ml
Durchführung :	AAV I	
Ausbeute :	2.63g (73 %) 1,3-Dimethyl-2(2-tributylstannyl-allyloxy)-benzol	
Versuch 12	**Umsetzung von Phenylacetylen mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3**	
Ansatz	Phenylacytylen	(8 mmol)
	Rh(cod)acac	(0.06 mmol)
	PPh_3	(0.04 mmol)
	Bu_3SnH	(7 mmol)
	Aceton	10 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	2.63g (94 %) (1-Tributylstannyl-vinyl)-benzol	
<u>Versuch 13:</u>	**Umsetzung von 1,3,3-Trimethyl-2-[3-(prop-2-inyloxy)-but-1-enyl]-cyclohexen mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ 2PPh_3**	
Ansatz:	1,3,3-Trimethyl-2-[3-(prop-2-inyloxy)-but-1-enyl]-cyclohexen	(8 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.04 mmol)
	PPh_3	(0.08 mmol)
	Me_3SnH	(12 mmol)
	Aceton	10 ml
Durchführung :	AAV II	
Ausbeute :	2.13g (65 %) 1,3,3-Trimethylstannyl-2-[4-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-pent-1-en	
<u>Versuch 14:</u>	**Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ 2PPh_3**	
Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	(8 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.04 mmol)
	PPh_3	(0.08 mmol)
	Me_3SnH	(12 mmol)

	Aceton	10 ml
Durchführung :	AAV II	
Ausbeute :	1.42 g (65 %) 1-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-but-2-en	

Versuch 15: **Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)- cyclohexan mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/ $2PPh_3$**

Ansatz:	3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexan	(8 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.04 mmol)
	PPh_3	(0.08 mmol)
	Me_3SnH	(12 mmol)
	Aceton	10 ml
Durchführung :	AAV II	
Ausbeute :	1.5g (61 %) 3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-cyclohexen	

Versuch 16: **Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)- cyclohexan mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3**

	3-(Prop-2-inyloxy)-	(8 mmol)
	cyclohexan	(0.04 mmol)
	Rh(cod)acac	(0.08 mmol)
	PPh_3	(12 mmol)
	Me_3SnH	10 ml
	Aceton	
Durchführung :	AAV II	
Ausbeute :	1.5g (61 %)3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-cyclohexen	

Versuch 17: **Umsetzung von (Prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac/2 PPh_3**

Ansatz:	3-(Prop-2-inyloxy)-	(8 mmol)
	cyclohexan	(0.04 mmol)
	Rh(cod)acac	(0.08 mmol)
	PPh_3	(12 mmol)
	Me_3SnH	10 ml
	Aceton	
Durchführung :	AAV II	
Ausbeute :	2.0 g (84 %)(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol	

Versuch 18: **Umsetzung von 2-Methyl-3-(Prop-2-inyloxy)- propen mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3**

Ansatz:	2-Methyl-3-(Prop-2-inyloxy)- propen	(8 mmol)
	$[Rh(cod)_2]BF_4$	(0.04 mmol)

	PPh_3	(0.08 mmol)
	Me_3SnH	(12 mmol)
	Aceton	10 ml

Durchführung : AAV II

Ausbeute : 1.5 g (68 %)2-Methyl-3-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propen

<u>Versuch 19:</u> **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Trietylstannan in Gegenwart von Rh(cod)acac /2 PPh_3**

Ansatz:

1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	(8 mmol)
Rh(cod)acac	(0.04 mmol)
PPh_3	(0.08 mmol)
Et_3SnH	(12 mmol)
Aceton	10 ml

Durchführung : AAV II

Ausbeute : 2.3g (92 %) α-4-Propenyloxy-2-triethylstannyl-but-1-en 30% und (E/Z)- 4-Propenyloxy-1-triethylstannyl-but-1-en 20%/50%

<u>Versuch 20:</u> **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triphenylzinnhydrid in Gegenwart von Rh(cod)acac /2 PPh_3**

Ansatz:

1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	(8 mmol)
Rh(cod)acac	(0.04 mmol)
PPh_3	(0.08 mmol)
Ph_3SnH	(12 mmol)
Aceton	10 ml

Durchführung : AAV II

Ausbeute : 2.8g (76 %) α-4-Propenyloxy-2-triphenylstannyl-but-1-en 50% und (E/Z) 4-Propenyloxy-1-triphenylstannyl-but-1-en (20%/30%)

<u>Versuch 21:</u> **Umsetzung von Propargyl-allylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3**

Ansatz: Propargyl-allylether 8.0 mmol

Durchführung : AAV III

Bemerkung: Es erfolgt keine Reaktion des Ethers mit Triethylsilan.

<u>Versuch 22:</u> **Umsetzung von Propargyl-allylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$/2 PPh_3**

Ansatz : Propargyl-allylether 16 mmol

Durchführung : AAV III

Bemerkung: Obwohl gemäß IR-Spektrum die C,C-Dreifachbindung nicht mehr im Produkt vorhanden ist, erfolgte keine Reaktion des Ethers mit Triethylsilan

<u>Versuch 23:</u> **Umsetzung von Propargyl-crotylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz: Crotyl-propargyl-ether 12 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 2.5 g (92%) Crotyl-1(E)-triethylsilylallylether
IR-Daten : 722 (C-Si), 1100(C-O), 2875, 2911, 2954 (C-H), 1647 /1672 (C=C)/ 966 (C-H)

<u>Versuch 24:</u> **Umsetzung von Propargyl-(2,6-dimethyl)-phenylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz : Propargyl-(2,6-dimethyl)-phenylether 8.0 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 1.22 g (61%) (2',6'-Dimethyl)-phenyl-1(E)-triethylsilylallylether
IR-Daten: 722 (C-Si), 1162, 1093 (C-O), 2875, 2911, 2955 (C-H), 3020 , 3039 (C-H) 1621 (C=C)

<u>Versuch 25:</u> **Umsetzung von Propargyl-geranylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz : Propargyl-geranylether 8.0 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 1.8 g (70%) Geranyl-1(E)-triethylsilylallylether
IR-Daten : 722 (C-Si), 1102 (C-O), 2876, 2912, 2934, 2954 (C-H)

<u>Versuch 26:</u> **Umsetzung von Propargyl-nerylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz : Propargyl-nerylether 8.0 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 1.8 g (70 %) Neryl-3(E)-triethylsilylallylether
IR-Daten : 722 (C-Si), 1100 (C-O), 2875, 2912, 2935, 2954 (C-H)

<u>Versuch 27:</u> **Umsetzung von Propargyl-(3'-phenyl)-allylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**
Ansatz : Propargyl-(3'-phenyl)-allylether 2.7 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 3.1 g (85 %) 3'-Phenyl-allyl-3(E)-triethylsilylallylether
IR-Daten : 733 (C-Si), 1116 (C-O), 966 (C-H), 2844, 2874, 2909, 2953 (C-H)

<u>Versuch 28:</u> **Umsetzung von 3-Propyl-propargyl-allyl-ether mit Triethylsilanin Gegen-wart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz : 3-Propyl-propargyl-allyl-ether 8.0 mmol
Durchführung : AAV III
Bemerkung: Es erfolgt keine Umsetzung des Ethers mit Triethylsilan.

<u>Versuch 29:</u> **Umsetzung von Propargyl-(1'-dihydropyranyl)-methylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz : Propargyl-(1'-Dihydropyranyl)-ethylether 16 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 3.44 g (80%) (1'-Dihydropyranyl)-methyl-3(E)-triethylsilyl-allyl-ether
IR-Daten: 723 (C-Si), 975 (C-H), 1111(C-O), 2848 , 2875, 291, 2936, 2954 (C-H)

<u>Versuch 30:</u> **Umsetzung von Propargyl-β-ionylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**
Ansatz : Propargyl-β-ionylether 16 mmol
Durchführung : AAV III
Ausbeute : 4.5 g (84%), davon 34 % b-Ionyl-3(E)-triethylsilylallylether
IR-Daten : 722 (C-Si), 1092 (C-O),2830 , 2874, 2911, 2931, 2955(C-H)

<u>Versuch 31:</u> **Umsetzung von Propargyl-geranylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/2\ PPh_3$**

Ansatz :

Propargyl-geranylether	8.0 mmol
Et_3SiH	8.0 mmol
$[Rh(cod)_2]BF_4$	0.04 mmol
PPh_3	0.08 mmol
Aceton	10 ml

Durchführung : AAV III (3d bei Raumtemperatur)
Ausbeute : 2.1 g Rohprodukt mit Geranyl-1(E)-triethylsilylallylether und hier nicht charakterisierbarem Nebenprodukt
IR-Daten: 722 (C-Si), 1102 (C-O), 2875, 2912, 2934, 2955 (C-H)

NMR-Daten: Die ^1H, ^{13}C und ^{29}Si-NMR-Daten entsprechen denen, die man in Versuch 30 erhält.

<u>Versuch 32:</u> Umsetzung von Propargylgeranylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4/\ PPh_3$

Ansatz :

Propargylgeranylether	8.0 mmol
Et_3SiH	12.0 mmol

	$[Rh(cod)_2]BF_4$	0.04 mmol
	PPh_3	0.04 mmol
	Aceton	10 ml
Durchführung :	AAV III (3 d bei Raumtemperatur)	

Versuch 33: **Umsetzung von Propargyl-geranylether mit Triethylsilan in Gegenwart von $[Rh(cod)_2]BF_4$**

Durchführung : AAV III (24 h bei Raumtemperatur)

Ausbeute : 2.7 g Rohprodukt mit Geranyl-1(E)- triethylsilylallylether, Hexa-ethyldisilan und hier nicht charakterisierbarem Nebenprodukt

IR-Daten : 731 (C-Si), 1101 (C-O), 2875, 2912, 2934, 2955 (C-H)

NMR-Daten: Die ^{1}H, ^{13}C und ^{29}Si-NMR-Daten entsprechen denen, die man in Versuch 30 erhälten.

Versuch 34: **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von $Pd(PPh_3)_2Cl_2$**

Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	15.0 mmol
	Triethylsilan	15.0 mmol
	Aceton	10 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	kein Umsatz	

Versuch 35: **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von $RhCl(PPh_3)_3$**

Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	18.3 mmol
	Triethylsilan	9.30 mmol
	$RhCl(PPh_3)_3$	0.5 mmol
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	2.1 g (84 %) (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en	

Versuch 36: **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von Rh(cod)acac/ PPh_3**

Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	12 mmol
	Triethylsilan	12 mmol
	Rh(cod)acac	0.04 mmol
	PPh_3	0.04 mmol
	Aceton	10 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	2.69 g (98 %) (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en	

Versuch: 37 **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Triethylsilan in Gegenwart von $Rh(cod)BPh_4$**

Ansatz:	2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-	9.8 mmo

	propen	
	Triethylsilan	l2 mmol
	Rh(cod)BPh_4	0.08 mmol
	PPh_3	0.16 mmol
	Aceton	10 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	1 g (55 %)	

Versuch: 38 **Umsetzung von 5-(Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Triethylsilan in Gegenwart von RhCl(PPh_3)$_3$**

Ansatz:	5-(Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran	24 mmol
	Triethylsilan	36 mmol
	RhCl(PPh_3)$_3$	15 mmol
	Toluol	15 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	4.85 g (80 %) (E)-3-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-cyclohexan	

Versuch: 39 **Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methhyl-but-1-in mit Triethylsilan in Gegenwart von RhCl(PPh_3)$_3$**

Ansatz:	3-Ethoxy-3-methhyl-but-1-in	24 mmol
	Triethylsilan	36 mmol
	RhCl(PPh_3)$_3$	0.5 mmol
	Benzol	10 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	5.2 g (94 %) 3-Ethoxy-3-methyl-1-triethylsilyl-but-1-en	

Versuch: 40 **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Dimethylphenylsilan in Gegenwart von Rh(cod) BPh_4**

Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	16 mmol
	Dimethylphenylsilan	24 mmol
	Rh(cod) BPh_4	1 mmol
	PPh_3	0.04 mmol
	Toluol	10 ml
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	3.6 g (60 %) Endprodukt (E)-{[3-(But-2-enyloxy)-propenyl]-dimethyl-silyl}-benzol	

Versuch: 41 **Umsetzung von(1,1-Dimethyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Triethylsilan in Gegenwart von RhCl(PPh_3)$_3$**

Ansatz:	(1,1-Dimethyl-prop-2-inyloxymethyl)-benzol	24 mmol
	Triethylsilan	36 mmol
	RhCl(PPh_3)$_3$	0.5 mmol
	Toluol	10 ml

Durchführung:	AAV I
Ausbeute:	3g (80 %) (E)-(1,1-Dimethyl-3-triethylsilyl-allyloxymethyl)-benzol

Versuch: 42	**Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en mit Triethylsilan in Gegenwart von Rh(cod) BPh_4**	
Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	8 mmol
	Triethylsilan	12 mmol
	Rh(cod) BPh_4	0.04 mmol
	PPh_3	0.04 mmol
Durchführung:	AAV I	
Ausbeute:	2.7g (70 %) (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en	

<u>Versuch 43:</u>	**Umsetzung von 5-(Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Trimethylstannyl-diethylamin**	
Ansatz:	5-(Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H- pyran	(15mmol) 2.3 ml
	Trimethylstannyl-diethylamin	(15mmol) 3.12 g
Durchführung :	AAV II oder 4	
Ausbeute :	4.0 g (86 %) 5-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran	

<u>Versuch 44:</u>	**Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethyl-Stannylamin**	
Ansatz:	3-(Prop-2-inyloxy)-propen	(15mmol) 1.44 ml
	Trimethylstannyl-diethylamin	(15mmol) 3.12 g
Durchführung :	AAV II oder 4	
Ausbeute :	3.3 g (90 %) 3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propen	

<u>Versuch 45:</u>	**Darstellung von 2-Methyl-3-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyl-oxy)-propin**	
Ansatz:	2-Methyl-3-(prop-2-ynyloxy)-propin	(15mmol) 1.65ml
	Trimthylstannylamin	(15mmol) 2.83ml
Durchführung :	AAV II oder 4	
Ausbeute :	3.9 g (95 %) 2-Methyl-3-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-propin	

<u>Versuch 46:</u>	**Darstellung von 3-Allyloxy-3-methyl-1-trimethyl-stannylbutin**	
Ansatz:	3-Allyloxy-3-methyl-butin	(15mmol) 1.86ml
	Trimthylstannylamin	(15mmol) 2.83ml
Durchführung :	AAV II oder 4	
Ausbeute :	3.3 g (83 %) 3-Allyloxy-3-methyl-1-trimethylstannyl-butin	

<u>**Versuch 47:**</u>	**Darstellung von 1.3-Dimethyl-2-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-benzol**	
Ansatz:	1.3-Dimethyl-2-(prop-2-inyloxy) -beznol	(15mmol) 2.3 ml
	Trimthylstannylamin	(15mmol) 2.83 ml
Durchführung :	AAV II odr IV	
Ausbeute :	4.5 g (93 %) 1,3-Dimethyl-2-(3-trimethylstannyl-prop-2-inyloxy)-benzol	
<u>**Versuch 48:**</u>	**Darstellung von [3-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-propenyl]-bezol**	
Ansatz:	[3-(Prop-2-enyloxy)-propenyl] -benzol	(20mmol) 3.3 ml
	Trimthylstannylamin	(20mmol) 3.7 ml
Durchführung :	AAV II, IV	
Ausbeute :	6.2 g (93 %) [3-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-propenyl]-benzol	
<u>**Versuch 49:**</u>	**Darstellung von 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-butin**	
Ansatz:	3-Allyloxy-butin	(30ml) 3.3 ml
	Trimethylstannyl-diethylamin	(30mmol) 5 ml
Durchführung :	AAV II oder IV	
Ausbeute :	3.8 g (95 %)	
<u>**Versuch 50:**</u>	**Darstellung von 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-hexin**	
Ansatz:	3-Allyloxy-hexin	(30mmol) 4.14 ml
	Trimethylstannyl-diethylamin	(30mmol) 5 ml
Durchführung :	AAV II oder IV	
Ausbeute :	8.3 g (92 %)	
<u>**Versuch 51:**</u>	**Darstellung von 1-Methyl-3-trimethylstannyl-prop-2-enyloxy-methyl)-benzol**	
Ansatz:	(1-Methyl-prop-2-enyloxymethyl)-benzol	(30.2mmol) 4.83 ml
	Trimethylstannyl-diethylamin	(30.2mmol) 5.7 g
Durchführung :	AAV II oder IV	
Ausbeute :	8.1 g (90 %)	
<u>**Versuch 52:**</u>	**Darstellung von 1-(3-Trimethylstannyl-prop-2-enyloxy)-but-2-en**	
Ansatz:	1-(3-Prop-2-inyloxy)-but-2-en	(20mmol) 2.2 ml
	Trimethylstannyl-diethylamin	(20mmol) 4.16 g
Durchführung :	AAV II oder IV	

Ausbeute : 5.0 g (92 %)

<u>Versuch 53:</u> **Darstellung von 5-(3-Trimethylstannyl-allyloxymethyl)-3,6-dihy-dro-2H-pyran**

Ansatz:

5-(3-Trimethylstannyl-prop-2- inyloxy-methyl)-3,6-dihydro-2H- pyran	(0.28 mmol)
Cyclopentadienylzirkoniumdichlorid	(0.56mmol)
Lithumtriethylbohrhydrid	0.163 g
Tetrahydrofuran	(0.8M) 0.7 ml
	4 ml

Durchführung : AAV V

Ausbeute : GC-Ausbeute (20 %) nicht isoliert

<u>Versuch 54:</u> **Darstellung von [3-(3-Trimethylstannyl-prop-2-enyloxy)-propenyl]-bezol**

Ansatz:

[3-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-propenyl]-bezol	(5.3mmol) 1.06 g
Cyclopentadienylzirkoniumdichlorid	
Lithumtriethylbohrhydrid	
Tetrahydrofuran	(0.8M) 7 ml
	14 ml

Durchführung : AAV V

Ausbeute : GC Ausbeute (19 %). Das Produkt kann nicht auf Grund der geringen Menge isoliert werden.

<u>Versuch 55:</u> **Darstellung von 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-buten**

Ansatz:

3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-butin	
Cyclopentadienylzirkoniumdichlorid	(9.5mmol) 1.9g
Lithumtriethylborhydrid	
Tetrahydrofuran	(0.8M) 10 ml
	14 ml

Durchführung : AAV V

Ausbeute : GC Ausbeute (20 %). Das Produkt kann nicht auf Grund der geringen Menge isoliert werden.

<u>Versuch 56:</u> **Darstellung von 1-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-but-2-en**

Ansatz:

1-(3-Trimethylstannyl-prop-2-enyloxy)-but-2-en	
Zirkonozenhydridchlorid	0.55g
Tetrahydrofuran	10 ml

Durchführung : AAV V

Ausbeute : GC Ausbeute (28 %). Das Produkt kann auf Grund der

geringen Menge nicht isoliert werden.
Bei diesem Versuch hat man das Schwarzsche Reagens nicht in Situ erzeugt sondern kristallin vorgelegt. Dennoch beobachtet man bezuglich der Ausbeuten kein Unterschied der beiden Methoden.

Versuch 57: **Darstellung von 1.3-Dimethyl-2-(3-trimethylstannyl-allyloxy-methyl)-benzol**

Ansatz: 1.3-Dimethyl-2-(3-trimethyl-stannyl-prop-2-enyloxy)- benzol

Cyclopentadienylzirkonium-chlorid	(10 mmol) 2.9 g
Lithumtriethylborhydrid	(0.8M)(10mmol)9.5ml
Tetrahydrofuran	40 ml

Durchführung : AAV V

Ausbeute : GC Ausbeute (33 %). Das Produkt kann nicht auf Grund der geringen Menge isoliert werden.

Versuch 58: **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Triethylsilan**

Ansatz :

2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen	8 mmol
Triethylsilan	12 mmol
Rh(cod)acac	0.04 mmol
Tetrahydrofuran	10 ml

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 1.3 g (34%) 2-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmtehoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

Versuch 59: **Umsetzung von 5((Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Triethylsilan**.

Ansatz :

von 5((Prop-2-inyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran	16 mmol
Triethylsilan	24 mmol
$RhCl(PP_3)_3$	0.5 mmol
Tetrahydrofuran	10 ml

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 3.2 g (68 %) 2-(Cyclohex-2-enylmethoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

Versuch 60: **Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexen mit Triethylsilan**

Ansatz : 3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexen 16 mmol

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 4.3 g (95 %) 2-(3-Phenyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

Versuch 61: **Umsetzung von [3-(Prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol mit Triethylsilan**

Ansatz :

[3-(Prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol	16 mmol

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 1.62 g (92 %) 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trmiethyl-cyclohex-1-enyl)-allyloxy-methyl]-3-triethyl-prop-2-enal

Versuch 62: **Umsetzung von 1,3,3-Trimeethyl-2-[3-prop-2-inyloxy)-but - 1-enyl]-cyclohexen mit Triethylsilan**

Ansatz : 1,3,3-Trimeethyl-2-[3-prop-2-inyloxy)-but-1-enyl]-cyclo-hexen

12 mmol

Triethylsilan	18 mmol
$RhCl(PPh_3)_3$	0.38 mmol
Tetrahydrofuran	15 ml

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 3 g (67 %) 2-(Benzyloxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

Versuch 63: **Umsetzung von (Prop-2-inyloxymethyl)-benzol mit Triethylsilan**

Ansatz :

(Prop-2-inyloxymethyl)-benzol	24 mmol
Triethylsilan	32 mmol
$RhCl(PPh_3)_3$	0.5 mmol
Tetrahydrofuran	15 ml

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 2.9 g (40 %) 2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

Versuch 64: **Umsetzung von 1-(Prop-2-inyloxymethyl)-but-2-en mit Triethylsilan**

Ansatz :	1-(Prop-2-inyloxymethyl)-but-2-en	16 mmol
	Triethylsilan	24 mmol
	$RhCl(PP_3)_3$	0. mmol
	Tetrahydrofuran	15 ml

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 2.9 g (70 %)2-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

<u>Versuch 65:</u> **Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in mit Triethylsilan**

Ansatz :	3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in	
	Triethylsilan	16 mmol
	$RhCl(PP_3)_3$	24 mmol
	Tetrahydrofuran	0.5 mmol
		15 ml

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 2.37 g (61 %) 2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

<u>Versuch 66:</u> **Umsetzung von [3-(Prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol mit Triethylsilan**

Ansatz :	[3-(Prop-2-inyloxy)-propenyl]-benzol	15 mmol

Durchführung : AAV VI

Ausbeute : 1.62 g (65 %) 2-(2-Methyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal

<u>Versuch 67:</u> **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethylzinnhydrid**

Ansatz :	2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen	9.8 mmol
	Trimethylzinnhydrid	12 mmol
	$Rh[(cod)]BF_4$	0.04 mmol

PPh_3	0.08 mmol
CO	50 bar
Aceton	10 ml

Durchführung : AAV VII

Ausbeute : 2.23 g (68 %)

Versuch 68: **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethylzinnhydrid**

Ansatz :

2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen	8 mmol
Trimethylzinnhydrid	12 mmol
$Rh[(cod)]BF_4$	0.08 mmol
PPh_3	0.04 mmol
CO	100 bar
Aceton	10 ml

Durchführung : AAV VII

Ausbeute : 2.0 g (62 %)

Versuch 69: **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Trimethylzinnhydrid**

Ansatz : wie V.73
200 bar

Durchführung : AAV VII

Ausbeute : 2.13 g (65 %)

Versuch 70: **Umsetzung von 5-(Prop-2-inyoxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Tributylzinnhydrid**

Ansatz :

5-(Prop-2-inyoxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran	8 mmol
Tributylzinnhydrid	9 mmol
Rh(cod)acac	0.04 mmol
CO	50 bar
Toluol	15 ml

Durchführung :	AAV VII
Ausbeute :	2.9 g (85 %)
Versuch 71:	**Umsetzung von 5-(Prop-2-inyoxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Tributylzinnhydrid**
Ansatz :	wie V. 75 CO 100 bar
Durchführung :	AAV VII
Ausbeute :	2.73 g (80 %)
Versuch 72:	**Umsetzung von 5-(Prop-2-inyoxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit Tributylzinnhydrid**
Ansatz :	wie V. 75 CO 200 bar
Durchführung :	AAV VII
Ausbeute :	2.0 g (60 %)
Versuch 73:	**Umsetzung von 2-Tributylstannyl-allyl-(3'-phenyl)-allylether mit LDA bei Raumtemperatur**
Ansatz :	2-Tributylstannyl-allyl-(3'-phenyl) -allylether 3,0 mmol
Durchführung :	AAV VIII, Zutropfen bei Raumtemperatur, anschließend 6h bei Raumtemperatur rühren
Ausbeute :	1.25 g (90%) 3-Hydroxy-4-phenyl-2-tributylstannyl-hexa-1,5-dien
IR-Daten :	520 (C-Sn), 3400(O-H), 3026 , 3060, 3081 (C-H)/2854, 2871 , 2925, 2956 (C-H) 1450-1600, 4 Banden (aromat. Ring)
Versuch 74:	**Umsetzung von 2-Tributylstannylbisallylether mit LDA bei Raum-temperatur**
Ansatz :	2-Tributylstannyl-allyl- (3'-phenyl)-allylether 3,0 mmol
Durchführung :	AAV VIII, aber: Zutropfen bei Raumtemperatur, anschließend 6h bei Raum-temperatur rühren
Ausbeute :	0.7 g (88%) 3-Hydroxy-2-tributylstannyl-hexa-1,5-dien
IR-Daten :	520 (C-Sn), 3386 (O-H), 2855, 2872, 2925 , 2957 (C-H), 874 (C-H)

Versuch 75:	Darstellung von 1-(3-Methylen-tetrahydro-pyran-4-yl)-3-trimethylstannyl-prop-2-en-1-ol Umsetzung von 5-(3-Trimethylstannyl-allyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit LDA
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute:	GC 15 %
Versuch 76:	**Darstellung von 3-Methyl-1-trimethylstannyl-hexa-1.5-dien-3-ol** Umsetzung von 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-buten mit LDA
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute:	GC 11 %
Versuch 77:	**4-Cyclohexa-1.3-dienyl-1-trimethylstannyl-hexa-1.5-dien-3-ol** Umsetzung von [3-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-propenyl]benzol mit **LDA**
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute:	GC 25 %
Versuch 78:	**4-Methyl-1-trimethylstannyl-hexa-1.5-dien-3-ol** Umsetzung von 1-(3-Trimethylstannyl-allyloxy)-but-2-en mit **LDA**
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute:	GC 13 %
Versuch 79:	**Umsetzung von 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-but-1-en mit LDEA**
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute :	Edukt zurückerhalten
Versuch 80:	**Umsetzung von 5-(3-Trimethylstannyl-allyloxymethyl)-3,6-dihydro-2H-pyran mit LDEA**
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute :	Edukt zurückerhalten
Versuch 81:	**Umsetzung von 1-(3-Trimethylstannyl-allyloxymethyl)-but-2-en mit LDEA**
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h
Ausbeute :	Das Edukt erhält man zurück
Versuch 82:	**Umsetzung von 1,3-dimethyl-2-(3-trimethylstannyl-allyloxy)-benzol mit LDEA**
Durchführung :	AAV VIII bei RT / 6h

Ausbeute : Das Edukt erhält man zurück

<u>Versuch 83:</u> **Umsetzung von Crotyl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei Raumtem-peratur**

Ansatz : 3 mmol Crotyl-3(E)-triethylsilylallylether
Durchführung : AAV VIII (Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur)
Es erfolgt Abspaltung von Hexaethyldisilan.

<u>Versuch 84:</u> **Umsetzung von Crotyl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei -78°C**
Ansatz : Crotyl-3(E)-triethylsilylallyl-ether 3 mmol
Durchführung : AAV VIII
Ausbeute: 0.6 g davon 10 % Anteil des Alkohols
<u>^{29}Si-NMR:</u> -0,62 ppm (Edukt); -0,97 ppm (Aldehyd)

<u>IR</u>-Daten : 725 (C-Si), 3435 (O-H), 1731 (C=O), 1098 (C-O), 2876, 2912, 2937, 2957 (C-H)

<u>Versuch 85</u>: **Umsetzung von Crotyl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei -78°C**

Ansatz :	Crotyl-3(E)-triethylsilylallyl-ether	3 mmol
	Diisopropylamin	7,2 mmol
	n-Butyllithium	7,2 mmol

Durchführung : AAV VIII
Ausbeute: 1.39g mit 10% Alkohol
<u>IR</u>-Daten : 730 (C-Si), 3406 (O-H), 1720 (C=O), 2875, 2913, 2935 , 2957 (C-H),967 (C-H)

<u>Versuch 86:</u> **Umsetzung von (2',6'-Dimethyl)-phenyl-3(E)-triethylsilylallyl-ether mit LDA bei -78°C**
Ansatz : (2',6'-Dimethyl)-phenyl-3(E)-triethylsilylallylether 1 mmol
Durchführung : AAV VIII
Ausbeute : 0.2g mit 10 % Anteil des Alkohols.
<u>NMR-Daten:</u>
<u>^{29}Si-NMR:</u> -0.82 ppm
<u>^{13}C-NMR:</u> 141.7 ppm (C-1); 127.6 ppm (C-2); 83.3 ppm (C-3); 153.9 ppm (C-4); 128.4 ppm (C-5); 124.7 ppm (C-6); 129.7 ppm (C-7); 123.7 ppm (C-8); 136.6 ppm (C-9)
<u>^{1}H-NMR:</u> 6.8 ppm, m (C^1-H); 6.9 ppm, m (C^2-H); 4.4 ppm, m (C^3-H); 6.8-7.2 ppm (C^{ar}-H)
<u>IR-Daten:</u> 728 (C-Si)/ 1091 (C-O)/ 3386 (O-H)/ 2875 , 2914 , 2924 , 2955 (C-H)/ 3026 , 3040 (C-H)/ 1450-1600, 4 Banden (arom. Ring)/ 695(C-H)

Versuch 87 :	**Umsetzung von Geranyl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei -78°C**	
Ansatz :	Geranyl-3(E)-triethylsilylallylether	1,5 mmol
	Diisopropylamin	3,6 mmol
	Butyllithium	3,6 mmol
Durchführung :	AAV VIII	
Ausbeute :	0.34 g mit 16 % Anteil des Alkoholes	
IR-Daten :	724(C-Si), 1096 (C-O), 3425 (O-H), 2875, 2913, 2933, 2956 (C-H)	

Versuch 88:	**Umsetzung von Neryl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei -78°C**
Ansatz :	1,4 mmol Neryl-3(E)-triethylsilylallylether
Durchführung :	AAV VIII
Bemerkung:	Es erfolgt Zersetzung des Eduktes.

Versuch 89:	**Umsetzung von 3'-Phenyl-allyl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei -78°C**	
Ansatz :	3'-Phenyl-allyl-3(E)- triethyl-silylallylether	3 mmol
	Diisopropylamin	7,2 mmol
	n-Butyllithium	7,2 mmol
Durchführung :	AAV VIII	
Bemerkung:	Das Edukt zersetzte sich vollständig.	

Versuch 90:	**Umsetzung von (1'-Dihydropyranyl)-methyl-3(E)-triethylsilyl-allylether mit LDA bei -78°C**	
Ansatz :	(1'-Dihydropyranyl)-methyl-3(E)-triethylsilyl-allyl-ether	3 mmol
Durchführung :	AAV VIII	
Ausbeute :	0.68g mit 35% Anteil des Alkohols	
IR-Daten :	723 (C-Si), 1096 (C-O), 3591 (O-H), 2875, 2912, 2961 (C-H)	

Versuch 91:	**Umsetzung von β-Ionyl-3(E)-triethylsilylallylether mit LDA bei -78°C**	
Ansatz :	β-Ionyl-3(E)-triethylsilylallylether	3 mmol
Durchführung :	AAV VIII	
Ausbeute :	1.28 g mit 10% Anteil des Alkoholes	
IR-Daten :	723 (C-Si), 3357 (O-H), 2874, 2933, 2959 (C-H)	

Versuch 92:	**Umsetzung von 1-Ethoxy-1-trimethylstannyl-ethen mit CO / H_2**

Ansatz :	1-Ethoxy-1-trimethylstannyl-ethen	5.56 mmol
	Rhacac(CO)$_2$	0.54 mmol
	CO / H$_2$	(100 / 100) bar
	Benzol	10 ml
Durchführung :	AAV IX	
Ausbeute :	Das Edukt erhält man zurück	

<u>Versuch 93:</u> **Umsetzung von(1-Tributylstannyl-vinyl)-benzol mit CO / H$_2$**

Ansatz :	(1-Tributylstannyl-vinyl)-benzol	3.0 mmol
	Rhacac(CO)$_2$	0.27 mmol
	CO / H$_2$	(100 / 100)
	Toluol	5 ml
Durchführung :	AAV IX	
Ausbeute :	Das Edukt erhält man zurück	

<u>Versuch 94:</u> **Umsetzung von 2-(Cyclohex-2-enylmethoxy)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan**

Ansatz :	2-(Cyclohex-2-enylmethoxy)-3-triethylsilyl-prop-2-enal	10 mmol
	Phenylisocyanat	20 mmol
	Triethylamin	0.5 mmol
	Nitroethan	10 mmol
	Benzol	25 ml
Durchführung :	AAV X	
Ausbeute :	2.1 g (62 %) 4-(Cyclohex-3-enyloxymethyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihydro isoxazol-4-carbaldehyd	

<u>Versuch 95:</u> **Umsetzung von 2-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmethoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan**

Ansatz :	2-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmethoxy-methyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal	10 mmol
Durchführung :	AAV X	
Ausbeute :	1.85 g (52 %) 4-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-ylmethoxy-methyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihy-droisoxazol-4-carbaldehyd	

<u>Versuch 96:</u> **Umsetzung von 2-(3-Phenyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan**

Ansatz :	2-(3-Phenyl-allyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal	5 mmol
Durchführung :	AAV X	
Ausbeute :	1.3 g (72 %) 3-Methyl-4-(3-phenyl-allyloxymethyl)-5-triethylsilyl-4,5-dihydroisoxazol-4-carbaldehyd	

<u>Versuch 97:</u>	**Umsetzung von 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-Cyclohex-1-enyl)-allyloxy-methyl]-3-triethyl-prop-2-enal mit Nitroethan**	
Ansatz :	2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-Cyclohex-1-enyl)-allyloxy-methyl]-3-triethyl-prop-2-enal	8 mmol
	Phenylisocyanat	16 mmol
	Triethylamin	0.5 mmol
	Nitroethan	8 mmol
	Benzol	25 ml
Durchführung :	AAV X	
Ausbeute :	1.43 g (43 %) 3-Methyl-4-[1-methyl-3-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)allyloxymethyl]-5-triethylsilyl-4,5-dihydro-isxazol-4-carbaldehyd	

<u>Versuch 98:</u>	**Umsetzung von 2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan**	
Ansatz :	2-(But-2-enyloxymethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal	5 mmol
Durchführung :	AAV X	
Ausbeute :	0.8 g (45 %) 4-(But-2-enyloxymethyl)-3-methyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol-4-carbaldehyd	

<u>Versuch 99:</u>	**Umsetzung von 2-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal mit Nitroethan**	
Ansatz :	2-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-triethylsilyl-prop-2-enal	5 mmol
Durchführung :	AAV X	
Ausbeute :	0.86g (61 %) 4-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-methyl-5-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol-4-carbaldehyd	

<u>Versuch 100:</u>	**Umsetzung von 3-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-Cyclohexen mit Nitroethan**	
Ansatz :	3-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-Cyclohexen	5 mmol
	Phenylisocyanat	10 mmol
	Triethylamin	5 mmol
	Nitroethan	5 mmol
	Benzol	10 ml
Durchführung :	AAV XI	
Ausbeute :	0.6g (40 %) 4-(Cyclohex-2-enyloxymethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol	

Versuch 101:	**Umsetzung von 3-Ethoxy-3-methyl-1-triethylsilyl-but-1-en mit Nitroethan**	
Ansatz :	3-Ethoxy-3-methyl-1-triethylsilyl-but-1-en	10 mmol
Durchführung :	AAV XI	
Ausbeute :	0.7 g (25 %) 4-(1-Ethoxy-1-methyl-ethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol	

Versuch 102:	**Umsetzung von {[3-(But-2-enyloxy)-propenyl]-dimethylsilyl}-benzol mit Nitroethan**	
Ansatz :	{[3-(But-2-enyloxy)-propenyl]-dimethylsilyl}-benzol	10 mmol
Durchführung :	AAV XI	
Ausbeute :	1.55 g (51 %) 4-(But-2-enyloxymethyl)-4-(dimethyl-phenyl-silyl)-3-methyl-4,5-dihydro-isoxazol	

Versuch 103:	**Umsetzung von (1,1-Dimethyl-3-triethylsilyl-allyloxymethyl)-benzol mit Nitroethan**	
Ansatz :	(1,1-Dimethyl-3-triethylsilyl-allyloxymethyl)-benzol	6 mmol
Durchführung :	AAV XI	
Ausbeute :	0.65 g (34 %) 4-(1-Benzyloxy-1-methyl-ethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol	

Versuch 104:	**Umsetzung von 1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en mit Nitroethan**	
Ansatz :	1-(3-Triethylsilan-allyloxy)-but-2-en	6.6 mmol
Durchführung :	AAV XI	
Ausbeute :	1.0 g (54 %) 4-(But-2-enyloxymethyl)-3-methyl-4-triethylsilyl-4,5-dihydro-isoxazol	

Versuch 105:	**Umsetzung von 3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-1-hexin mit**		
Ansatz:	2-Nitroethanol	(10 mmol)	0.91 g
	$(CH_3)_3SiCl$	(20 mmol)	2.17 g
	Et_3N	(20 mmol)	2.02 g
	Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
	3-Allyloxy-1-trimethylstannyl-1-hexin	(10 mmol)	3.01 g
	CCl_4		15 ml
Durchführung:	AAV XIII **SC:** SiO_2, n-Hex:EE (10:1)		
Ausbeute:	0.45 g (10%) 4-(1-Allyloxy-butyl)3-trimethylsilyloxymethyl-5-trimethylstannylisoxazol		

<u>Versuch 106:</u> **Umsetzung von 3-Benzoxy-1-trimethylstannyl-1-propin mit**

Ansatz:

2-Nitroethanol	(10 mmol)	0.91 g
$(CH_3)_3SiCl$	(16 mmol)	1.74 g
Et_3N	(16 mmol)	1.6 g
Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
3-Benzyloxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(1.2 mmol)	0.36 g
CCl_4		15 ml

Durchführung: AAV XIII **SC:** SiO_2, n-Hex:EE (3:1)

Ausbeute: 0.39 g (72%) 4-Benzyloxymethyl-3-trimethylsilyloxymethyl-5-trimethylstannylisoxazol

<u>Versuch 107:</u> **Umsetzung von 3-Phenoxy-1-trimethylstannyl-1-propin mit**

Ansatz:

2-Nitroethanol	(15 mmol)	1.37 g
$(CH_3)_3SiCl$	(25 mmol)	2.72 g
Et_3N	(25 mmol)	2.53 g
Phenylisocyanat	(30 mmol)	3.57 g
3-Phenoxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(7.5 mmol)	2.21 g
CCl_4		25 ml

Durchführung: AAV XIII **SC:** SiO_2, PE(60-90):DE (3:1)

Ausbeute: 2.61 g (79%) 4-Phenoxymethyl-3-trimethylsilyloxymethyl-5-trimethylstannylisoxazol

<u>Versuch 108:</u> **Umsetzung von 3-(Prop-2-inyloxy)-1-trimethylstannyl-1-propin mit**

Ansatz:

2-Nitroethanol	(15 mmol)	1.37 g
$(CH_3)_3SiCl$	(25 mmol)	2.72 g
Et_3N	(25 mmol)	2.53 g
Phenylisocyanat	(30 mmol)	3.57 g
3-Phenoxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(6,8 mmol)	1.76 g
CCl_4		25 ml

Durchführung: AAV XIII **SC:** SiO_2, PE(60-90):DE (10:4)

Ausbeute: 2.5 g (75%)4-Propargyloxymethyl-3-trimethylsilyloxymethyl-5-trimethylstannylisoxazol

<u>Versuch 109:</u> **Umsetzung von 3-Methoxy-1-trimethylstannyl-1-propin mit**

Ansatz:

2-Nitroethanol	(10mmol)	0.91 g
$(CH_3)_3SiCl$	(20 mmol)	2.17 g
Et_3N	(20 mmol)	2.02 g
Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
3-Methoxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(10 mmol)	2.4 g
CCl_4		25 ml

Durchführung: AAV XIII **SC:** SiO_2, PE(60-90):DE (2:1)
Ausbeute: 24(%)4-Methoxymethyl-3-trimethylsilyloxymethyl-5-tributylstannylisoxazol

Versuch 110: **Umsetzung von 3-Methyloxy-1-trimethylstannyl-1-propin mit**

Ansatz:

2-Nitroethanol	(15mmol)	1.37 g
$(CH_3)_3SiCl$	(25 mmol)	2.72 g
Et_3N	(25 mmol)	2.53 g
Phenylisocyanat	(30 mmol)	3.57 g
3-Methyloxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(5,7 mmol)	1.37 g
CCl_4		25 ml

Durchführung: AAV XIII **SC:** SiO_2, PE(60-90):DE (2:1)
Ausbeute: 24(%)4-Methoxymethyl-3-trimethylsilyloxymethyl-5-tributylstannylisoxazol

Versuch 111: **Umsetzung von 1-Trimethylstannyl-3-(3-trimethylstannyl-2-propinyloxypropin)1-propin mit**

Ansatz:

2-Nitroethanol	(3 mmol)	0.27 g
$(CH_3)_3SiCl$	(4 mmol)	0.43 g
Et_3N	(4 mmol)	0.40 g
Phenylisocyanat	(6 mmol)	0.71 g
1-Trimethylstannyl-3-(3-trimethylstannyl-2-propinyloxypropin)1-propin	(1 mmol)	0.42 g
CCl_4		25 ml

Durchführung: AAV XIII **SC:** SiO_2, n-Hex:EE (10:4)
Ausbeute: 0.59 g (83%) 3-Trimethylsilyloxymethyl-4-(3´-trimethylsilyl-oxymethyl-5´-trimethyl-stannylisoxazol-4´-ylmethoxymethyl)-5-trimethylstannyl-isoxazol

Versuch 112: **Umsetzung von 3-Phenoxy-1-trimethylstannyl-1-propin mit**

Ansatz:

Nitroethan	(10 mmol)	0.75 g
Et_3N		0.5 ml
Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
3-Phenoxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(10 mmol)	3.01 g
Benzol		25 ml

Durchführung: AAV XIV
Ausbeute: 3.24 g (92%) 3-Methyl-4-phenoxymethyl-5-trimethylstannyl-isoxazol

<u>Versuch 113:</u>	**Umsetzung von 3-Benzoxy-1-trimethylstannyl-1-propin**		
Ansatz:	Nitroethan	(11 mmol)	0.83 g
	Et_3N		0.5 ml
	Phenylisocyanat	(22 mmol)	2.62 g
	3-Benzoxy-1-trimethylstannyl-1-propin	(11 mmol)	3.55 g
	Benzol		25 ml
Durchführung:	AAV XIV		
Ausbeute:	2.51 g (60%) 4-(1-Benzoxyethyl)3-methyl-5-trimethylstannyl-isoxazol		

<u>Versuch 114:</u>	**Umsetzung von 1-Trimethylstannyl-propa-1,2-dien mit Nitroethan**		
Ansatz:	1-Trimethylstannyl-propa-1,2-dien	5 mmol	
Durchführung:	AAV XIV		
Ausbeute:	Kein Umsatz		

<u>Versuch 115:</u>	**Umsetzung von Tributylallylstannan**		
Ansatz:	Nitroethan	(11 mmol)	0.75 g
	Triethylamin		0.5 ml
	Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
	Tributylallylstannan	(10 mmol)	3.31 g
	Benzol		25 ml
Durchführung:	AAV XIV		
Ausbeute:	8(%) 4,5-Dihydro-3-methyl-5-isoxazol		

<u>Versuch 116:</u>	**Umsetzung von 1-Tributylstannyl-1-phenylethen**		
Ansatz:	2-Nitroethanol	(10 mmol)	0.91 g
	$(CH_3)_3SiCl$	(20 mmol)	2.2 g
	Triethylamin	(20 mmol)	2.02 g
	Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
	1-Tributylstannyl-1-phenylethen	(3,3 mmol)	1,30 g
	CCl_4		25 ml
Durchführung:	AAV XIII		
Ausbeute:	Das Edukt wird destannyliert.		

<u>Versuch 117:</u>	**Umsetzung von 1-Ethoxy-1-tributylstannylethen**		
Ansatz:	2-Nitroethanol	(10 mmol)	0.91 g
	$(CH_3)_3SiCl$	(20 mmol)	2.2 g
	Triethylamin	(20 mmol)	2.02 g
	Phenylisocyanat	(20 mmol)	2.38 g
	1-Ethoxy-1-tributylstannyl-ethen	(8.3 mmol)	3.0 g

	CCl_4	25 ml
Durchführung:	AAV XIII	
Ausbeute:	Das Edukt wird destannyliert.	

<u>Versuch 118:</u> **Umsetzung von 3-(2-tributylstannyl-allyloxy)-cyclohexen**

Ansatz:	2-Nitroethanol	(15 mmol)	1.37 g
	$(CH_3)_3SiCl$	(25mmol)	2.72 g
	Triethylamin	(25 mmol)	2.53 g
	Phenylisocyanat	(30 mmol)	3.57 g
	3-(2-tributylstannyl-allyloxy)-cyclohexen	(5 mmol)	2.14 g
	CCl_4		25 ml
Durchführung:	AAV XIII		
Ausbeute:	Das Edukt wird destannyliert.		

<u>Versuch 119:</u> **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Dibutylzinnhydridchlorid**

Ansatz:	2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen	8 mmol
	Dibutylzinndihydrid	2.5 mmol
	Dibutylzinndichlorid	2.5 mmol
	Rh(cod)acac	0.04 mmol
	PPh_3	0.08 mmol
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.52 g (50 %)	

<u>Versuch 120:</u> **Darstellung von 1-(3-Dibuthylchlorostannyl-allyloxy)-but-2-en**

Ansatz:	1-(3-Prop-2-enyloxy)-but-2-en	(8mmol) 1.0 ml
	Dibutylzinndihydrid	(5mmol) 1.1ml
	Dibutylzinndichlorid	(5mmol)1.5g
	Benzol	5ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	2.7 g (93 %)	

<u>Versuch 121:</u> **Darstellung von 2-Methyl-3-(3-dibuthylchlorostannyl-allyloxy-propen**

Ansatz:	2-Methyl-3-(prop-2-enyloxy)-propin	(8 mmol) 1.3 ml
	Dibutylzinndihydrid	(5 mmol) 1.1ml
	Dibutylzinndichlorid	(5 mmol) 1.5g
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.0 g (71 %)	

<u>Versuch 122:</u>	**Darstellung von 3-(3-Dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy)-Cyclohexen**	
Ansatz:	3-(Prop-2-inyloxy)-cyclohexen	4 mmol
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.6 g (99 %)	
<u>Versuch 123:</u>	**Darstellung von 1-[3-(Dibutyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-but-2-en**	
Ansatz:	1-(Prop-2-inyloxy)-but-2-en	8 mmol
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.5 g (63 %)	
<u>Versuch 124:</u>	**Darstellung von 1-(Dibutyl-chloro-stannyl)-3-ethoxy-3-methyl-but-1-en**	
Ansatz:	3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in	
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.5 g (98 %)	
<u>Versuch 125:</u>	**Darstellung von 2-(3-Dibutyl-bromo-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan**	
<u>Ansatz:</u>	2-(Prop-2-inyloxy)-tetrahydro-furan	(4mmol) 0.6 ml
	Dibutylzinndihydrid	(3mmol) 0.7 ml
	Dibutylzinndibromid	(3mmol) 1.17 g
	Benzol	5ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.8 g (97 %)	
<u>Versuch 126:</u>	**Darstellung von 2-Methyl-3-(3-dibutylbromostannyl-allyloxy-propen**	
Ansatz:	2-Methyl-3-(prop-2-enyloxy)-propin	(4 mmol) 0.65 ml
	Dibutylzinndihydrid	(2 mmol) 0.5 ml
	Dibutylzinndibromid	(2 mmol) 0.78 g
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.6 g (98 %)	
<u>Versuch 127:</u>	**Darstellung von 3-[3-(Diethyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-2-methyl-propen**	
Ansatz:	2-(Prop-2-inyloxy)-tetrahydro-furan	3 mmol
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1 g (98 %	
<u>Versuch 128:</u>	**Darstellung von 2-(3-Dimethyl-chlorostannyl-allyloxy)-**	

tetrahydro-furan

Ansatz:	2-(Prop-2-inyloxy)-tetrahydro-furan	4 mmol
	Dimethylzinndihydrid	2 mmol
	Dimethylzinndichlorid	2 mmol
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.23 g (98 %)(Z)-2-(Dimethyl-chloro-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan	

Versuch 129: **Darstellung von 3-Ethoxy-3-methyl-1-dimethylchloro-stannyl-but-1-en**

Ansatz:	3-Ethoxy-3-methyl-but-1-in	(4 mmol) 0.44 g
	Dimetylzinndihydrid	(2 mmol) 0.5 ml
	Dimetylzinndichlorid	(2 mmol) 0.44 g
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.15 g (97 %)(Z)-1-(Dimethyl-chloro-stannyl)-3-ethoxy-3-methyl-but-1-en	

Versuch 130: **Darstellung von 1-Bromodibutylstannyl-hex-1-en**

Ansatz:	1-Hexin	(4 mmol) 0.45 m
	Dibutylzinndihydrid	(2 mmol) 0.5 ml
	Dibutylzinndibromid	(2 mmol)0.78 g
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	
Ausbeute:	1.39 g (90 %)(E/Z)-1-(Dibutyl-chloro-stannyl)-hex-1-en im verhälnis 1:1 E-/Z-Isomer Verteilung 1:1.	

Versuch 131: **Umsetzung von 3-Vinyloxy-propin**

Ansatz:	3-Vinyloxy-propin	4 mmol
	Dibutylzinndihydrid	2 mmol
	Dibutylzinndichlorid	2 mmol
	Galvinoxyl	4 mmol
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XV	
Ausbeute:	Kein Umsatz Das Alkin wird zurück gewonnen	

Versuch 132: **Umsetzung von Dibutylzinnhydridchlorid mit Galvinoxyl**

Ansatz:	Dibutylzinndihydrid	2 mmol
	Dibutylzinndichlorid	2 mmol
	Galvinoxyl	4 mmol
	Benzol	5 ml
Durchführung:	AAV XIV	

Ausbeute: ^{119}Sn-NMR-spektroskoie zeigt kein charakteristischen Signal des Dibutylzinnhydridchlorid bei -35ppm an.

Versuch 133: **Umsetzung von 2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen mit Dibutylzinnhydridchlorid und Bortrifluoroetherat**

Ansatz:

2-Methyl-3-(prop-2-inyloxy)-propen	4 mmol
Dibutylzinndihydrid	2 mmol
Dibutylzinndichlorid	2 mmol
Bortrifluoroetherat	4 mmol
Benzol	5 ml

Durchführung: AAV XIV: Das Alkin wird hier in einem Tropftrichter mit 2.5 ml Benzol und BF_3*Et_2O zusammen gegeben und langsamm zu der zuvor vorbereitete Dibutylzinnhydridchlorid bei 0°C zugetropft.

Ausbeute: Kein Umsatz

Versuch 134: **Darstellung von 2-(3-Triethylstannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan**

Ansatz:

(Z)-2-(Diethyl-chloro-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan	2 mmol
Ethylmagnesiumbromid	4 mmol
Diethyleter	15 ml

Durchführung: Die Grignardlösung wird in einem 3-Halskolben aus 2 mmol Ethylbromid und 2.5 mmol Magnesiumspänen in Diethylether vorbereitet. Anschließend wird 2 mmol (Z)-2-(Diethyl-chloro-stannyl-allyloxy)-tetrahydro-furan, verdünnt in Diethylether, langsamm zugetropft. Nach 1h Erhitzen unter Rückfluß bei 40°C wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mit Hilfe des Ölpumpenvakuums destilliert.

Ausbeute: 0.2 g (60 %)

Versuch 135: **Umsetzung von 2-Methyl-3-(3-dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy-propen mit Ph_3P-Pd(OAc)**

Ansatz:

2-Methyl-3-(3-dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy-propen	2 mmol
Ph_3P-Pd(OAc)	5 mol %
Alylbromid	2mmol
$NaHCO_3$	1 mol %
THF	5 ml

Durchführung: In einem 25 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden zunächst 1 mol % des Ph_3P-Pd(OAc) und 1.0 mol %$NaHCO_3$ als aktivators. und das Allylbromid unter Argon vorgelegt. Im nächsten Schritt tropft man innerhalb von 10 min 2 mmol 2-Methyl-3-(3-dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy-propen verdünt mit 5 ml Terahydrofuran zu und läßt 24h bei 70°C unter

	Rückfluß rühren. Nach der Aufarbeitung erhält man das Edukt züruck.	
Ausbeute:	Es wird kein Umsatz fest gestellt. Die ^{119}Sn-NMR-spektroskopische Untersuchung aus der Reaktionsmischung zeigt das Eduktsignal bei 1.54 ppm an.	
<u>Versuch 136:</u>	**Umsetzung von 2-Methyl-3-(3-dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy-propen mit Benzyl(chloro) bis (triphenylphosphan Pd(II)**	
<u>Ansatz:</u>	2-Methyl-3-(3-dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy)-propen	2 mmol
	Allylbromid	2 mmol
	$BzPdCl(PPh_3)_2$	1 mol %
	THF	5 ml
Durchführung:	In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden zunächst 1 mol % $BzPdCl(PPh_3)_2$ und das Allylbromid unter Argon vorgelegt. Im nächsten Schritt tropft man innerhalb von 10 min 2 mmol 2-Methyl-3-(3-dibutyl-chloro-stannyl-allyloxy-propen verdünt mit 5 ml Terahydrofuran zu und läßt 24h bei 70°C unter Rückfluß rühren. Nach der Aufarbeitung erhält man das Edukt züruck.	
Ausbeute:	Kein Umsatz	
<u>Versuch 137:</u>	**Umsetzung von 1-[3-(dibutyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-but-2-en mit LDA**	
<u>Ansatz:</u>	1-[3-(dibutyl-chloro-stannyl)-allyloxy]-but-2-en	3 mmol
Durchführung:	AAV VIII	
Ausbeute:	kein Umsatz	
<u>Versuch 138:</u>	**Trimethylvinylstannan mit Trimethylzinnhydrid**	
<u>Ansatz:</u>	Trimethylvinylstannan	5 mmol
	Trimethyzinnhydrid	5 mmol
	Thiophenol	5 mmol
	Tetrahydrofuran	5 ml
Durchführung:	AAV XV	
Ausbeute:	1.15 g (85 %)	
<u>Versuch 139:</u>	**Umsetzung von 1-Ethoxy-1-trimethylstannyl-ethen mit Trimethylzinnhydrid**	
<u>Ansatz:</u>	1-Ethoxy-1-trimethylstannyl-ethen	5 mmol
	Trimethyzinnhydrid	5 mmol
	Thiophenol	5 mmol
	Tetrahydrofuran	5 ml
Durchführung:	AAV XV	

Ausbeute:	1g (75 %)	
<u>**Versuch 140:**</u>	**Umsetzung von 1-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-but-2-en mit Tributylzinnhydrid**	
<u>**Ansatz:**</u>	1-(2-Tributylstannyl-allyloxy)-but-2-en	5 mmol
	Trimethyzinnhydrid	5 mmol
	Thiophenol	5 mmol
	Tetrahydrofuran	5 ml
Durchführung:	AAV XV	
Ausbeute:	kein Umsatz	
<u>**Versuch 141:**</u>	**Umsetzung von (E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en mit Tributylzinnhydrid**	
<u>**Ansatz:**</u>	(E)-1-(3-Triethylsilyl-allyloxy)-but-2-en 5mmol	
	Trimethyzinnhydrid	5 mmol
	Thiophenol	5 mmol
	Tetrahydrofuran	5 ml
Durchführung:	AAV XV	
Ausbeute:	kein Umsatz	

17 Literaturverzeichnis

[1] S. L. Buchwald, S. J. LaMaire, R. B. Nielsen, B. T. Watson, S. M. King Tetrahedron Letters, **28** (19987) 3895.

[2] W. P., Neumann, Synthesis **1987**, 655.

[3] C, Elschenbroich, Organometallchemie: Eine kurze Einführung, von C. , Elschenbroich, u. Salzer, A.; 3., durchges. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1990**.

[4] a) D. P.Curran, Synthesis, **417** (1988) 489.
b) R. H., Poller, The Chemistry of Organotin Compounds, Logos Press, London **1970**.

[5] a) D. P. Curran; C.P. Jasprese ; T.C. Fevig, Chem. Rev. , **91** (1991) 1237.
b) W. P. Neumann, Metall **37** (1983) 1227.

[6] W. P. Neumann, Metall , **38** (1984) 828.

[7] K. Dey, C. Eaborn und D. R. Walton, J. Organomet. Chem. , 1 (1970/71) 151.

[8] W. P. Neumann und C. Wicenec, Chem. Ber., **124** (1994) 2297.

[9] W. P. Neumann, H. Hillgärtner, K. M. Baines, R. Dicke, K. Vorspohl, U. Kobs und U. Nußbeutel, Tetrahedron, 45 (1989) 951.

[10] M. A. Tius und J. K. Kawakami, Synlett, **1993** 207.

[11] M. Niestroj, W. P. Neumann und O. Thies, Cem. Ber., **127** (1994) 1131.

[12] M. Niestroj, Dissertation, Universität Dortmund, **1995**.

[13] J. K. Stille, Angew. Chem. **98** (1984) 504; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25** (1986) 508.

[14] I. P. Beletskaya, J. Organomet. Chem., **250** (1983) 551.

[15] T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem. **304** (1986) 1.

[16] J. K. Stille, Angew. Chem. **98** (1984) 504.

[17] J. P. Ferezon, M. Julia, Y, Li, L, W, Liu und A. Pancrazi, Synlett, **1991** 53.

[18] V. Farina, S. R. Baker, D. A. Benigi, S. I. Hauk und C. Sapino Jr., J. Org. Chem., **55** (1990) 5833.

[19] T. N. Mitchell, Synthesis, **1992** 803.

[20] D. C. Billington, C. David und D. Willison, Tetrahedron Lett., **25** (1984) 4041

[21] N. Asao, Jian-Xiu Liu, T. Sudon and Y. Yamamoto, J. Cem. Soc., Chem. Commun., **1995** 2405.

[22] B. H. Lipshutz, R. Keil and E. L. Ellsworth, Tetrahedron Lett., 1990, **31** 7257

[23] F. Gießelmann, Dissertation, Universität Dortmund **1995**.

[24]: R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe, J. Org. Chem. **1995**, 60, 3045-3051.

[25] F. Gießelmann, Diplomarbeit, Universität Dortmund **1992**.

[26] I. Ojima, R. J. Donovan, M. Eguchi, W. R. Shay, P. Ingallina, A. Korda, Q. Zeng, Tetrahedron 1993 **49** 5431.

[27] T. Nakai, K. Mikami, S. Taya und Y. Fujita, J. Am.Chem. Soc., **103** (1981) 6492.

[28] S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram and G. S. Hammond **1987**.

[29] T. Sakamoto, Y. Kondo, D. Uchiyama and H. Yamanaka, Tetrahedron **47** (28) 1991 5111.

[30] E. Lukevics, V. Dirnens, A. Kemme, J. Popelis, J. Organomet. Chem. **521** (1996) 235-244.

[31] M. Massol, J. Satge und B. Bonyassieres, Synth. Inorg. Metalorg. Chem. **3** (1973) 1.

[32] T. N. Mitchell, S. N. Moschref, J. Chem. Soc, Chem. Commun. **11** (1998) 1201.

[33] E. Hagiwara, K. Gouda, Y. Hatanaka, T. Hiyama, Tetrahedron Lett. **38** (1997) 439.

[34] M. P. Lambert, M. Ratier, J. Organomet. Chem. **467** (1995) 181.

[35] J. C. Meurice, M. Vallier, M. Ratier, J. G. Dubondin, J. Organomet.Chem. **542** (1997) 67.

[36] J. C. Meurice, M. Vallier, S. Andre, M. Ratier, J. G. Duboudin, J. Organomet. Chem. **491** (1995) C5.

[37] M. B. Haque, B. P. Roberts, Tetrahedron Lett., **37** (1996) 9123.

[38] a) A. J. Leusink und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem., **16** (1969) 91.
b) A. J. Leusink, H. A. Budding und J. W. Marsman, J. Organomet. Chem., **9** (1967) 285.

[39] J. C. Bottaro, R. N. Hanson und D. E. Seitz, J. Org. Chem., **46** (1981) 5221.

[40] J. -P. Quintard und M. Pereyre, J. Organomet. Chem., **42** (1972) 75.

[41] A. Amamria, Dissertation, Universität Dortmund, **1982**.

[42] H. X. Zhang, F. Guibe und G. Balavoine, J. Org. Chem. **55** (1990) 1857.

[43] T. N. Mitchell und A. Amamria, J. Organomet. Chem., **252** (1983) 47.

[44] F. Gießelmann, Diplomarbeit, Universität Dortmund **1992**.

[45] H. Miyake und K. Yamamura, Chem. Lett., **1989** 981.

[46] K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada und T. Matsuda, Chem. Lett. (**1988**) 881.

[47] R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe, J. Org.Chem. **60** (1995) 3045.

[48] .K. Kikukawa, Chemistry Leters **1988** 881-884.

[49] I. Ojima, N. Closs, P. Ingallina, Organometallics **9** (1990) 3127.

[50] R. S. Tanke, R.H. Crabtree, J. Am.Chem. Soc. **12** (1990) 7984.

[51] T. Nakai, K. Mikami, Chem. Rev **86** (1986) 885-902.

[52] W. P. Neumann, die Organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke, Verlag, Stuttgart **1967** 23.

[53] I. Ojima, R. J. Donovan, M. Eguchi, W. R. Shay, P. Ingallina, A. Korda und Q. Zeng, Tetrahedron **49** (1993) 5431-5444.

[54] R. B.Woodward, R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry; Academic Press: New York **1970**.

[55] A. F. Thomas, R. Dubini, Helv. Chim. Acta 57 (**1974**) 2084.

[56] A. W. Murray, Molecular Rearrangements in Organic Reaction Mechanisms, A. C. Kinpe und W. E. Watts (Eds)., John Wiley and Sons, New York **1985** 445.

[57] S. R. Wilson, Org. React. **43** (1993) 1.

[58] S. Rhodes und N. R. Rawlins, Org. React., **22** (1975) 1.

[59] F. E. Ziegler, Chem. Rev., **88** (1988) 1423.

[60] V. Rautenstrauch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 4 (1970).

[61] Nachr. Chem. Tech. Lab.. 44 (1996) 996.

[62] M. Pereyre, J.-P.Quintard und A. Rahm, Tin in Organic Synthesis, **134**, **181**, **203**, Butterworths London **1987**.

[63] D. Häbich und F. Effenberger, Synthesis **1979**, 841.

[64] E. Lukevics, V. Dirnens, A. Kemme und J. Popelis, J. Organomet. Chem. **521** **(**1996**)** 235.

[65] L. Birkhofer und R. Stilke, Chem. Ber. **107** (1974) 3717.

[66] D. Martinez, Rauschdrogen und Stimulantien, S. 77-79, Urania, Leipzig **1994**.

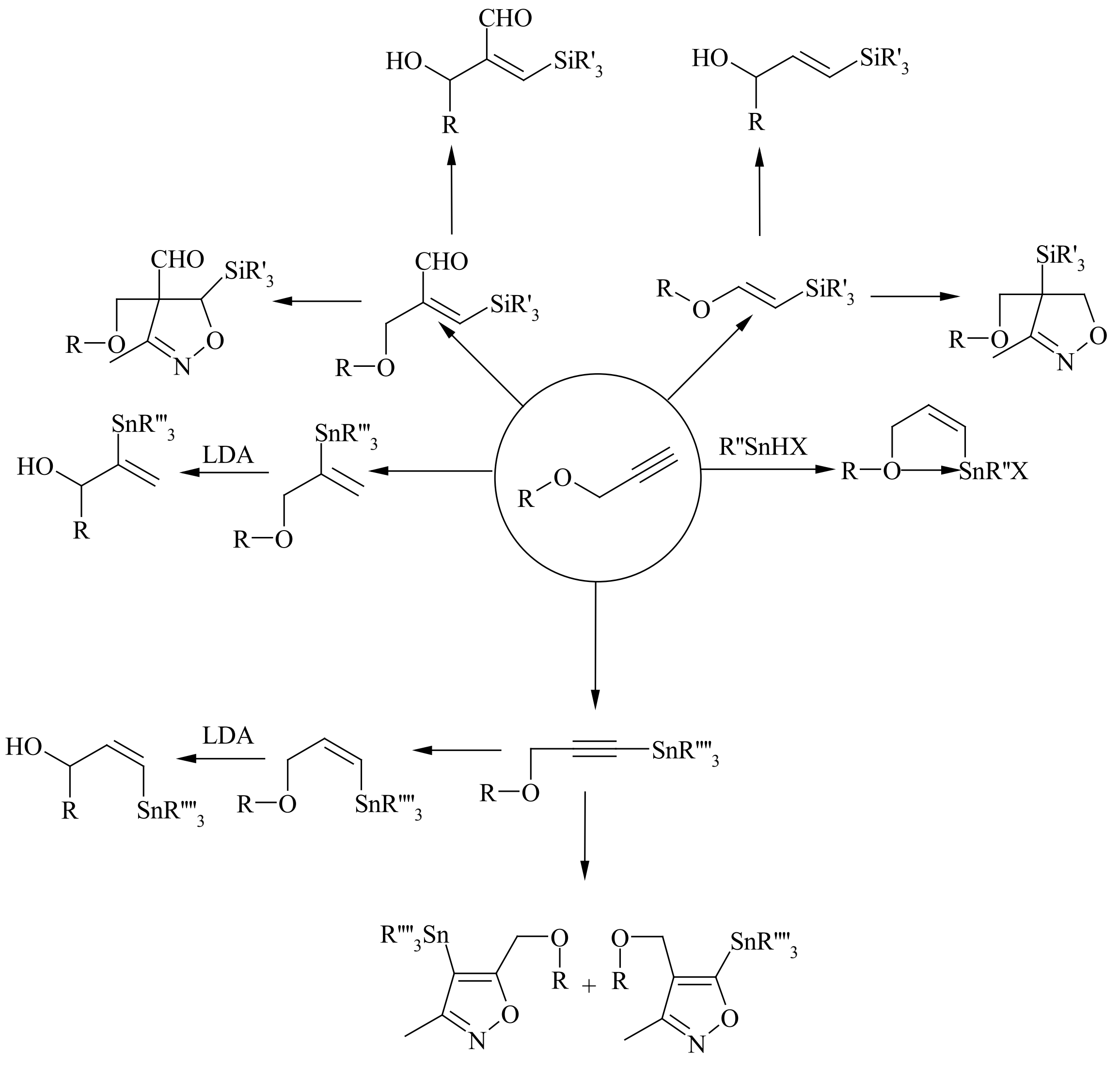
[67] S.A.Langund Jr., Y.-I. Lin in Comprehensive Heterocyclic Chemistry (Hrsg.: A.R. Katritzky und C.W. Rees), Vol. 1, S. 1ff, Pergamon Press, Oxford **1984**.

[68] T. Eicher und S. Hauptmann, Chemie der Heterocyclen, Kap. 5.26**,** Thieme, Stuttgart **1994**.

[69] P. G. Baraldi, A. Barco, S. Benett und G. P. Pollini, Synthesis **1987** 857.

[70] N.R. Natale und Y. R. Mirzaei in Org. Prep. Proced. Int. **25 (**1993**)** 515-556.

[71] R. Wickenkamp, Dissertation, Universität Dortmund **1987**.



CHO
HO
SiR'3
R
HO
SiR'3
R
CHO
SiR'3
R
O
N
O
CHO
SiR'3
R
O
R
O
SiR'3
SiR'3
R
O
N
O
SnR'''3
HO
R
LDA
SnR'''3
R
O
R
O
R''SnHX
R
O
SnR''X
LDA
HO
R
SnR''''3
R
O
SnR''''3
R
O
SnR''''3
R''''3Sn
O
R
N
O
+
O
R
SnR''''3
N
O