

chemie“ (von DNPO) in Lösung ist. Eine hohe Zeitauflösung und breite spektrale Abstimmbarkeit sind dabei unabdingbar, um relevante Spezies eindeutig zu identifizieren und ihre Kinetik zu verfolgen. Quantenchemie und theoretische Modellierung liefern schließlich den Schlüssel zur Dekodierung der experimentellen Daten.

Experimentelles

In den Experimenten wurde ein kommerzielles Ti:Saphir-Lasersystem mit regenerativer Verstärkung (CPA2001, Clark) und einer Zeitauflösung von 150 fs zum Pumpen von zwei abstimmbaren optisch parametrischen Verstärkern (NOPOA, Clark, und TOPAS, Light Conversion) eingesetzt. λ_{pump} wurde auf die breite elektronische Absorptionsbande der Peroxide bei 266 nm abgestimmt und λ_{probe} wurde zwischen 300 und 800 nm variiert. Beide Laserpulse mit relativer Polarisation unter magischem Winkel (54.7°) wurden schwach fokussiert ($f=200$ mm) und in nahezu kollinearer Pump/Probe-Geometrie (5°) in einer Durchflusszelle (Schichtlänge: 0.1–0.2 mm) überlagert. Transiente Absorptionsdifferenzen wurden bei einer Wiederholrate von 1 kHz aufgenommen. Der experimentelle Aufbau für die IR-Absorptions-Spektroskopie mit ps-Zeitauflösung ist an anderer Stelle beschrieben.^[24] Die Peroxide wurden von Akzo Nobel (Research Center Deventer, Niederlande) synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Eingegangen am 6. Juni 2002,
veränderte Fassung am 19. September 2002 [Z19490]

- [1] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 965.
- [2] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Schroeder, U. Steegmüller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5552.
- [3] M. Buback, M. Kling, M. T. Seidel, F.-D. Schott, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Z. Phys. Chem.* **2001**, *215*, 717.
- [4] C. A. Barson, J. C. Bevington, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, *35*, 2955.
- [5] M. Buback, J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 583.
- [6] Y. Sawaki in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, New York, **1992**, S. 425.
- [7] J. Hashimoto, K. Segawa, H. Sakuragi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 261.
- [8] J. Wang, T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *92*, 53.
- [9] J. Chateauneuf, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2877.
- [10] S. Yamauchi, N. Hirota, S. Takahara, H. Misama, K. Sawabe, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4402.
- [11] D. E. Falvey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7419.
- [12] E. A. Morlino, M. D. Bohorquez, D. C. Neckers, A. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3599.
- [13] T. M. Brockman, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2210.
- [14] T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1992**, *20*, 1883.
- [15] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5071.
- [16] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, K. Henning, K. Luther, J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2230.
- [17] J. C. Owrusky, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 519.
- [18] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981.
- [19] C. Maul, K.-H. Gericke, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *16*, 1.
- [20] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G.

Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

- [21] M. Kieninger, O. N. Ventura, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 253.
- [22] D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8380.
- [23] B. Abel, J. Aßmann, P. Botschwina, M. Buback, M. Kling, R. Oswald, S. Schmatz, J. Schroeder, T. Witte, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [24] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Jasny, J. Schroeder, U. Stegmüller, *Appl. Phys. B* **1997**, *65*, 441.

Markierungssynthesen

Markierungsverlust bei der Umwandlung von $[^{18}\text{O}_2]$ Benzoesäure in $[^{18}\text{O}]$ Benzoylchlorid mit Oxalylchlorid**

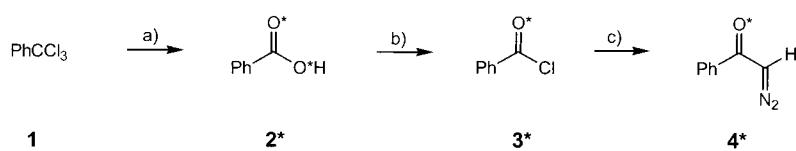
Peter Haiss und Klaus-Peter Zeller*

Im Rahmen einer mechanistischen Studie benötigten wir $[^{18}\text{O}]$ 2-Phenyl-2-oxodiaethan (**4***), das über die im Schema 1 gezeigte Reaktionsfolge hergestellt wurde. Als Markierungsreagens kam $[^{18}\text{O}]$ Wasser mit einem Anreicherungsgrad von 95 % zum Einsatz. Daraus ergibt sich die rechnerische Zusammensetzung der über die Hydrolyse von Benzotrichlorid (**1**) gebildeten Benzoesäure (**2***) zu 90.25 % $^{18}\text{O}_2$, 9.5 % $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und 0.25 % $^{16}\text{O}_2$. Die experimentelle Überprüfung der Zusammensetzung durch EI- (positiver Modus) und ESI-Massenspektrometrie (negativer Modus) bestätigte diese Isotopologen-Verteilung (90 % $^{18}\text{O}_2$, 10 % $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, < 1 % $^{16}\text{O}_2$). Das Auflösen der markierten Benzoesäure in Wasser/Acetonitril hatte keine Abnahme im ^{18}O -Gehalt zur Folge.

Für die Derivatisierung zu $[^{18}\text{O}]$ Benzoylchlorid (**3***) wählten wir seiner präparativen Vorteile wegen Oxalylchlorid.^[1] Die Umsetzung von **3*** mit Diazomethan führte zu **4***, dessen Carbonylgruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbil-

[*] Prof. Dr. K.-P. Zeller, Dipl.-Chem. P. Haiss
Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5076
E-mail: kpz@uni-tuebingen.de

[**] Wir danken Prof. Dr. H.-J. Machulla, Sektion für Radiopharmazie, Universitätsklinikum Tübingen, für die großzügige Überlassung von $[^{18}\text{O}]$ Wasser.



Schema 1. Synthese des α -Diazoketons **4***, $* = ^{18}\text{O}$: a) $\text{H}_2^{18}\text{O}/110^\circ\text{C}/48\text{ h}$ Einschlussrohr; b) 3 Äquiv. $(\text{COCl})_2/77^\circ\text{C}/1\text{ h}$; c) $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Diethylether}/0^\circ\text{C}$.

Anhydride **7** und die in einigen Fällen isolierbaren Diacyloxalate **8** beteiligt (Schema 2).

Unabhängig von den Details der Reaktionabfolge sollte die Carbonylgruppe der Benzoesäure unversehrt im Benzoylchlorid erhalten bleiben. Unsere Beobachtung, wonach das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe im beträchtlichen Umfang einem Austausch unterliegt,

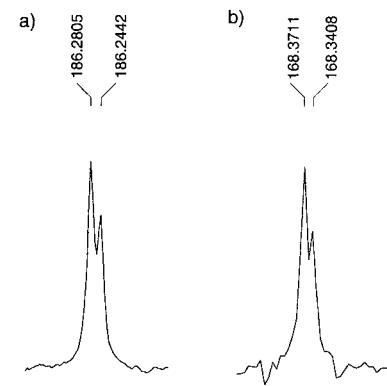
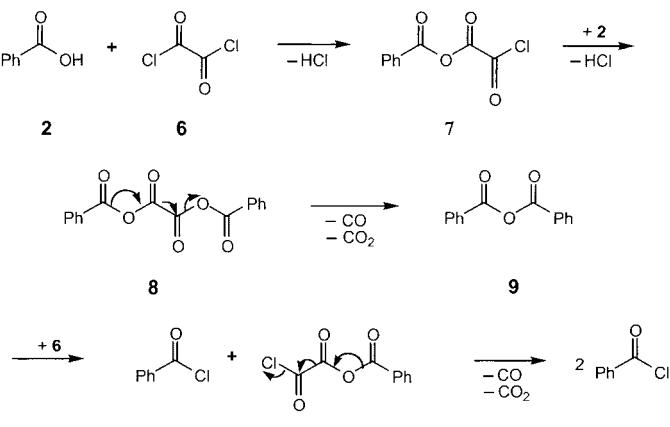


Abbildung 1. Carbonylsignalbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von a) $^{18}\text{O}|\text{2-Phenyl-2-oxodiazethan (4*)}$ und b) $^{18}\text{O}|\text{Benzoylchlorid (3*)}$.



Schema 2. Reaktion von Carbonsäuren mit Oxalylchlorid am Beispiel der Benzoesäure

dung 1a) unerwarteterweise zwei Resonanzsignale mit geringfügig unterschiedlicher chemischer Verschiebung aufweist ($\Delta\delta = 0.03$ ppm).

Risley und Van Etten^[2] haben bereits für die ¹³C-NMR-Signale von [¹⁶O]- und [¹⁸O]Carbonylgruppen einen Isotopeneffekt in der auch von uns gefundenen Größe beschrieben, wobei das Signal bei etwas höherer Feldstärke dem ¹⁸O-Isotopologen zuzuordnen ist. Aus den Signalintensitäten von **4*** kann abgeleitet werden, dass das angestrebte ¹⁸O-Isotopologe nur zu etwa 40 % vorliegt.

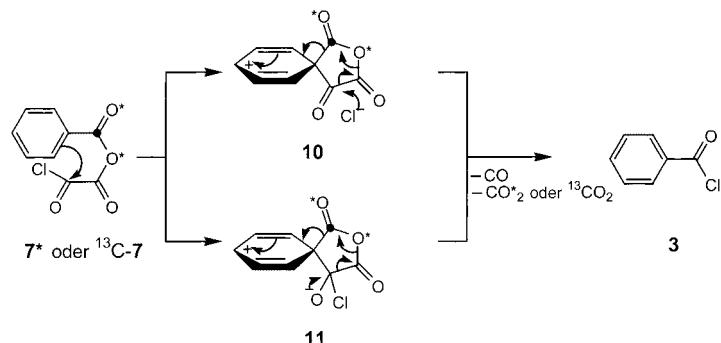
Wir führten den drastischen ^{18}O -Verlust zunächst auf eine Hydratisierungs-Dehydratisierungs-Abfolge in **4*** zurück, ausgelöst durch unabsichtliche Wasserspuren in der etherischen Diazomethan-Lösung. Dieser Verdacht erwies sich jedoch bei der nachträglichen Rückverfolgung als unbegründet, da bereits **3*** vom Markierungsverlust betroffen war. Das ^{13}C -Carbonyl-Signal von **3*** ist genau wie im Folgeprodukt in zwei Signale aufgespalten (Abbildung 1b). Die Hydrolyse des Zwischenprodukts (etwa 1 mg **3***, wenige Tropfen Wasser, Ultraschallbad) ergibt Benzoësäure, die gemäß dem Massenspektrum nur noch einen ^{18}O -Gehalt von 39.8 % hat. Erwartet wurden 95 %. Als Quelle für den erheblichen ^{16}O -Einbau kommt somit das als Reagens auf der Stufe **2***–**3*** verwendete Oxalylchlorid in Frage.

Die Verwendung von Oxalylchlorid (**6**) für die Herstellung von Carbonsäurechloriden aus Carbonsäuren geht auf eine klassische Arbeit von Adams und Ulich^[3] zurück. Je nach eingesetzter Menge an **6** führt die Reaktion mit Carbonsäuren zu Carbonsäureanhydriden **9** (<1 Äquiv.) oder direkt zu Acylchloriden **3** (>2 Äquiv.). Als Zwischenstufen sind die gemischten

zeigt, dass diese Sicht die tatsächlichen Vorgänge bei der Bildung des Benzoylchlorids nur unvollständig wiedergibt.

Als Erklärung für den ^{18}O -Markierungsverlust kommt ein intramolekularer Friedel-Crafts-Angriff an der *ipso*-Position im Zwischenprodukt **7*** in Frage, der parallel zu dem von Adams und Ulich postulierten Mechanismus stattfindet. Hierbei würde über einen spiro-artigen σ -Komplex (entweder **10** oder **11**) sowie nachfolgende Eliminierung von CO und markiertem CO_2 unmarkiertes Benzoylchlorid entstehen (Schema 3). Als Folge würde der vom Markierungsverlust betroffene Anteil der Benzoesäure die Carbonylgruppe als Ganzes verlieren. [Carboxy- ^{13}C]Benzoesäure (^{13}C -**7**) müsste somit unter Verlust der ^{13}C -Markierung umgesetzt werden.

Young und Robinson^[4] haben Natrium[carboxy-¹³C]benzoat mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin unter vollständiger Erhaltung der ¹³C-Markierung im [Carbonyl-]

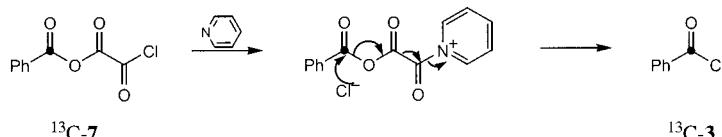


Schema 3. Intramolekularer *ipso*-Angriff im Zwischenprodukt **7*** oder $^{13}\text{C-7}$ verlangt den Verlust von ^{18}O aus **7*** und den nicht beobachteten Verlust von ^{13}C aus $^{13}\text{C-7}$. $*$ = ^{18}O , ● = ^{13}C .

¹³C]benzoylchlorid umgewandelt. Dabei sollte, diesmal unter Abspaltung von NaCl, im ersten Teilschritt zunächst das zu **7*** isotopologe **13C-7** entstehen. Das Ausbleiben eines ¹³C-Markierungsverlusts würde demzufolge den intramolekularen *ipso*-Angriff ausschließen. Dies könnte jedoch auch auf das Pyridin zurückzuführen sein, das die Umsetzung zu markiertem [Carbonyl-¹³C]benzoylchlorid (**13C-3**) katalysiert und so die konkurrierende intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung (**13C-7→3**) zurückdrängt (Schema 4).

Diese Überlegung machte es erforderlich, [Carboxy-¹³C]Benzoesäure unter identischen Bedingungen wie **2*** mit Oxalylchlorid umzusetzen und das gebildete Benzoylchlorid einer Isotopenanalyse zu unterziehen. Die Hydrolyse des erhaltenen Benzoylchlorids unter Rückgewinnung von Benzoesäure und deren massenspektrometrische Analyse zeigte die vollständige Erhaltung der ¹³C-Markierung (89.5 % ¹³C) an. Unsere Untersuchungen führten also zu dem erstaunlichen Ergebnis, dass bei der Umsetzung der Benzoesäure mit überschüssigem Oxalylchlorid zu Benzoylchlorid das Carbonylsauerstoffatom in einem Ausmaß von ca. 60 % ausgetauscht wird, während gleichzeitig das Carbonylkohlenstoffatom seine Identität vollständig beibehält.

Zur Erklärung dieses Sachverhalts schlagen wir als Reaktionsmechanismus die reversible Bildung des 1,3-Dioxetans **12**^[5] oder alternativ der 1,3,5-Trioxane **13** oder **14** aus Benzoylchlorid und Oxalylchlorid vor (Schema 5). Solche Zwischenstufen erklären zwangsläufig die Äquilibrierung der O-Atome des Benzoylchlorids und Oxalylchlorids ohne intermolekularen Austausch der Carbonyl-C-Atome und stehen somit in Einklang mit unseren hier beschriebenen Experimenten.

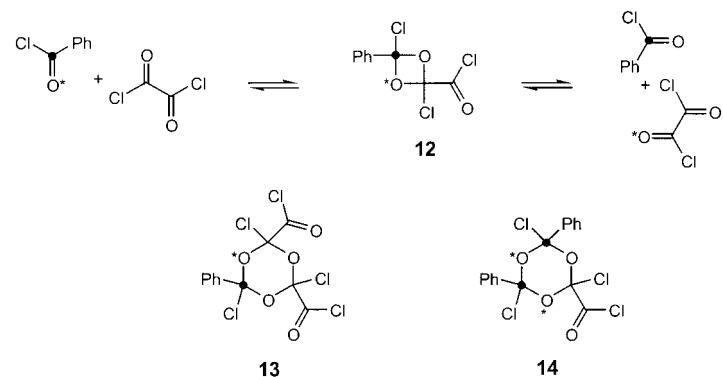


Schema 4. Katalytischer Zerfall von ¹³C-7 zu ¹³C-3 durch Pyridin.

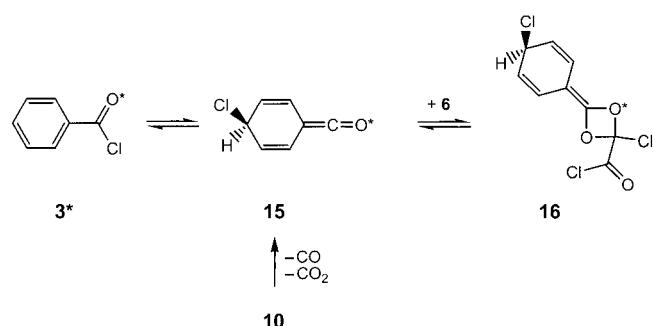
Ähnliche Zwischenstufen – mit gleichen Ergebnissen – sind prinzipiell auch als der Bildung von **3** parallel geschaltete Gleichgewichte zwischen dem Edukt **2** oder den Zwischenstufen **7**, **8** und **9** einerseits und **6** andererseits vorstellbar. Da Benzoylchlorid von allen im Reaktionsgemisch möglichen Benzoesäurederivaten die höchste Carbonylreaktivität hat, sehen wir in ihm allerdings den geeigneteren Kandidaten.

Als besonders reaktive Carbonylverbindung ist auch die intermediäre Bildung des Cyclohexadienylidenketens **15**^[6] durch Isomerisierung von **3*** oder Zerfall des Ionenpaares **10** in Betracht zu ziehen (Schema 6). Die Zwischenstufe **15** könnte in analoger Weise einen O-Austauschprozess mit **6** eingehen, z. B. über **16**.

Für die Umwandlung der markierten Benzoesäuren haben wir 3 Äquivalente Oxalylchlorid eingesetzt. Davon bleiben nach der Bildung des Benzoylchlorids 2 Äquivalente für die Bildung des Gleichgewichts mit **12** oder **13/14** als Zwischenstufe übrig. Für die Verteilung der Sauerstoffatome



Schema 5. Sauerstoffatom-Austausch zwischen [¹⁸O]Benzoylchlorid (**3***) und Oxalylchlorid (**6**) über das 1,3-Dioxetan **12** oder die 1,3,5-Trioxane **13** und **14**.



Schema 6. O-Austausch über die Keten-Zwischenstufe **15**.

entfallen somit auf ein ¹⁸O-Atom vier ¹⁶O-Atome. Bei vollständiger Äquilibrierung sollte demnach noch 20 % des aus **2*** gewonnenen Benzoylchlorids ¹⁸O-markiert sein. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h finden wir einen Markierungsgrad von 39.8 % ¹⁸O, was schließen lässt, dass der O-Austauschprozess noch nicht im Gleichgewichtszustand ist. Bei längeren Reaktionszeiten ist demnach eine weitere Abnahme des ¹⁸O-Markierungsgrades zu erwarten.

Eingegangen am 28. Juni 2002 [Z19636]

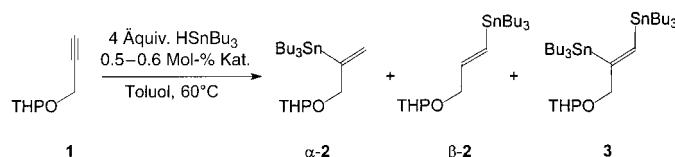
- [1] R. Salmon in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**, S. 3814–3817.
- [2] J. M. Risley, R. L. Van Etten, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4609–4614.
- [3] R. Adams, L. H. Ulich, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 599–611.
- [4] D. J. Young, M. J. T. Robinson, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2000**, *43*, 121–126.
- [5] Über die Chemie der 1,3-Dioxetane ist wenig bekannt, obwohl sie MO-Untersuchungen^[6] zufolge stabiler sein sollten als ihre intensiv erforschten 1,2-Isomere.^[7] In Lit. [7] wird unter Berücksichtigung der Literatur bis 1995 die Existenz von authentischen 1,3-Dioxetane sogar verneint. Unsere Literaturdurchsicht ergab, dass 1,3-Dioxetane vereinzelt als Reaktionsprodukte beschrieben werden, z. B. Lit. [8].
- [6] a) P. N. V. P. Kumar, X. D. Wang, B. Lam, T. A. Albright, E. D. Jemmis, *J. Mol. Struct.* **1989**, *194*, 183–190; b) T. H. Lay, T.

- Yamada, P.-L. Tsai, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2471–2477.
- [7] C. R. Saha-Möller, W. Adam in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 1B* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, A. Padwa), Elsevier, Amsterdam, **1996**, S. 1041–1082.
- [8] a) L. S. Boulos, I. T. Hennawy, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *84*, 173–179; b) D. Bankston, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2003–2006.
- [9] Den interessanten Hinweis auf die mögliche Beteiligung einer Keten-Zwischenstufe verdanken wir einem der Gutachter.

enoaten erzielten Piers et al. in sehr guten Ausbeuten.^[7] Hier zeigen wir, dass man distannylierte (*Z*)-Olefine nicht nur Palladium-katalysiert erhalten kann, sondern auch mit Isonitril-Komplexen der Elemente der 6. Nebengruppe, und dies unter Verwendung von Tributylzinnhydrid.

In unserem Arbeitskreis beschäftigen wir uns seit geraumer Zeit mit der regioselektiven Hydrostannylierung von Alkinen mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN}t\text{Bu})_3]$ (**A**).^[8] Dieser Katalysator erweist sich als sehr robust und zuverlässig, und er ergibt exzellente Selektivitäten zugunsten des sterisch mehr gehinderten α -stannylierten Produkts. Da mit diesem Katalysator z. B. bei Propargylethern nicht dieselben hohen Ausbeuten erzielt wurden wie bei Propargylestern oder -alkoholen, versuchten wir, den Katalysator weiter zu optimieren. Daher synthetisierten wir eine Reihe weiterer Isonitril-Komplexe durch Ligandaustausch ausgehend von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit entsprechenden Isonitrilen,^[9] u. a. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CNPh})_3]$ (**B**).^[10] Dieser Komplex zeigte eine deutlich langsamere Umsetzung und ergab ein deutlich schlechteres Verhältnis von α - zu β -Produkten sowie ein unerwartetes Nebenprodukt: 19% (relativer Anteil) distannyliertes Produkt **3** bei der „Hydrostannylierung“ von Tetrahydropyran-1-propargylether (**1**) (Schema 1). Dieses Nebenprodukt wurde auch mit anderen Komplexen erhalten, allerdings nie zu mehr als 5%.

Dieses Ergebnis war für uns zunächst überraschend, und wir vermuteten, dass aufgrund der geringeren Reaktivität des Phenylisocyanid-Komplexes die Zersetzung des Zinnhydrids unter H_2 -Abspaltung und Bildung des Distannans mit der



Schema 1. Mono- und Distannylierung von **1**. THP = Tetrahydropyranyl.

*Sascha Braune und Uli Kazmaier**

Vinylstannane haben sich durch die Möglichkeit der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung mit Halogeniden, Säurechloriden oder Triflaten zu wichtigen Bausteinen in der Naturstoffsynthese entwickelt.^[1] Aufgrund ihrer breiten Anwendbarkeit und ihrer hohen Toleranz gegenüber funktionalen Gruppen besteht ein reges Interesse an der Synthese dieser organischen Zinnverbindungen. Der direkteste Zugang zu ihnen ist die Addition von Zinnhydriden an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen, die Hydrostannylierung. Diese Reaktion ermöglicht es jedoch nicht, zwei Funktionalitäten auf einmal einzuführen.^[2] Einer der wenigen Ansätze, mit denen dies gelingt, ist die Nickel-katalysierte Carbostannylierung von terminalen Alkinen, bei der neben einem Trialkylzinnrest gleichzeitig ein Allylrest eingeführt wird.^[3] Weitere Möglichkeiten sind die Palladium-katalysierte Addition je eines Silyl- und eines Stannylrestes (Silylstannylierung)^[4] sowie die Distannylierung. So gelang Mitchell et al. die Palladium-katalysierte Reaktion von terminalen Alkinen mit Hexaalkyldistannanen, wobei die besten Resultate mit dem aufgrund seiner Toxizität nicht ganz unproblematischen Hexamethyl-distannan erzielt wurden.^[5] Die Autoren konnten auch zeigen, dass die beiden eingeführten Zinnreste chemoselektiv weiter umgesetzt werden können, was den präparativen Nutzen dieser distannylierten (*Z*)-Olefine in der Organischen Chemie unterstreicht.^[6] Die Distannylierung von nichtterminalen acetylenischen Estern zu (*Z*)-Bis(trimethylzinn)alk-2-

Hydrostannylierung konkurriert und somit das Distannylierungsprodukt durch eine (metallkatalysierte) Addition des Distannans an die Dreifachbindung erklärt werden kann. Solche Zersetzungreaktionen sind unter Palladium-katalysierten Bedingungen bekannt,^[11] und Palladium-Komplexe erlauben ja auch die Addition von Distannanen an Alkine.^[5] Erst vor kurzem berichteten Lautens et al. über ein analoges Nebenprodukt einer Pd-katalysierten Hydrostannylierung.^[4e] Bei der Umsetzung von **1** mit Hexabutyldistannan in Gegenwart unserer Molybdän-Komplexe konnte jedoch keinerlei Reaktion beobachtet werden. Also ist offensichtlich nicht „freies“ Distannan für die Addition verantwortlich, sondern die „Zersetzung“ muss in der Koordinationssphäre des Metalls erfolgen, wahrscheinlich in Gegenwart von koordiniertem Alkin.

Dass Wolfram und Molybdän mit Trialkylzinnverbindungen Komplexe eingehen, ist durchaus bekannt.^[12] Erste MoHSnR_3 -Komplexe konnten Bel'skii et al. kristallisieren und röntgenographisch charakterisieren.^[13] Brown et al. konnten zeigen, dass $[\text{HMn}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ mit HSnBu_3 unter reduktiver Eliminierung von Wasserstoff zu einem Komplex vom Typ

[*] Prof. Dr. U. Kazmaier, Dipl.-Chem. S. Braune
Universität des Saarlandes
Institut für Organische Chemie
Im Stadtwald, Geb. 23.2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-2409
E-mail: u.kazmaier@mx.uni-saarland.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247 und Ka880/5) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.