

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an 1-Hetero-4-stanna-2,5-cyclohexadienen

Hans-Otto Berger, Heinrich Nöth* und Bernd Wrackmeyer*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

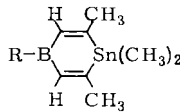
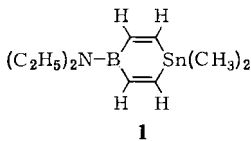
Eingegangen am 22. November 1978

NMR-Daten (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn) von 1-Hetero-4-stanna-2,5-cyclohexadienen werden mitgeteilt. Aufgrund der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten läßt sich in vielen Fällen eine nichtebene Ringstruktur ableiten.

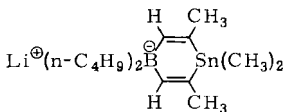
Nuclear Magnetic Resonance Investigations on 1-Hetero-4-stanna-2,5-cyclohexadienes

NMR data (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn) of 1-hetero-4-stanna-2,5-cyclohexadienes are reported. Chemical shifts and coupling constants of the various nuclei indicate in many cases a non-planar six-membered ring system.

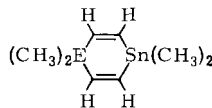
Die in den letzten Jahren entwickelte Chemie von Heterocyclohexadienen eröffnete den Zugang zu verschiedenen neuen Verbindungsklassen, etwa den Heteroaromaten¹⁾ und deren Derivate¹⁾. Außerdem weisen sie auch interessante Eigenschaften als Liganden in der Übergangsmetallchemie²⁾ auf. Für einige Systeme wurden bereits ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten mitgeteilt¹⁻³⁾, jedoch liegen bisher keine systematischen Untersuchungen, insbesondere aber noch keine Strukturuntersuchungen vor. Da sich vor allem die Stannacyclohexadiene als wichtige Klasse von Ausgangsverbindungen^{1a, c, 2)} auszeichnen, erschien es wünschenswert, mehr Informationen über ihre Konstitution zu sammeln. Wir haben darum eine große Anzahl von NMR-Parametern einer Vielzahl der Messung zugänglicher Kerne in Stannacyclohexadienen vom Typ 1–5 bestimmt.



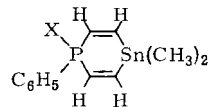
	R
2a	CH_3
b	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
c	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$
d	CH_3O



3



	E
4a	C
b	Si
c	Sn



	X
5a	-
b	Se

Die ermittelten ^1H -NMR-Daten finden sich in Tab. 1 zusammen mit den chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$, $\delta^{29}\text{Si}$, $\delta^{31}\text{P}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$; ^{13}C -NMR-Daten enthält Tab. 2, $\delta^{11}\text{B}$ -Werte Tab. 3, und Tab. 4 führt die Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{SnCCE})$ ($E = ^{11}\text{B}$, ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{31}P) auf.

^1H -NMR-Daten

Die $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Gruppe der Stannacyclohexadiene **1–4** liefert nur ein einziges ^1H -Resonanzsignal mit den zugehörigen $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten. Im 1-Stanna-4-boracyclohexadien **2b** tritt auch bei -100°C und einer ^1H -Frequenz von 200 MHz keine Aufspaltung dieses Signals auf. Dies legt eine planare oder verdrehte Struktur des Ringsystems nahe, die die Äquivalenz der SnCH_3 -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum bedingt.

Die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{SnCH}_3)$ liegen in der erwarteten Größenordnung von 54–63 Hz^{1c, 2, 4)}. Die ^1H -Resonanzen der $=\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppen in **2** und **3** belegen ebenfalls die magnetische Äquivalenz dieser Substituenten. Für sie wird in vielen Fällen eine allylische Kopplung $^4J(\text{HCCCH}_3)$ (≈ 1 Hz) beobachtet. Die Kopplung $^3J(^{119}\text{SnCCH}_3)$ ist erwartungsgemäß⁴⁾ groß und beträgt für **2a–d** konstant 48 Hz. Für die beiden 1-Phospha-4-stannacyclohexadiene **5** findet man zwei ^1H -Signale für die SnCH_3 -Gruppen, bedingt durch die unterschiedlichen Substituenten am Phosphor (Phenylgruppe und freies Elektronenpaar oder Se). Die Verbindungen **1**, **4** und **5** zeigen für die olefinischen Protonen AA'BB'-Systeme, die jedoch in erster Näherung als AB-Systeme behandelt werden können. Die Kopplungskonstanten liegen mit 16–19 Hz in dem Bereich, der für elektropositive Substituenten an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erwartet wird⁵⁾. Die ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektren von **5a** und **5b** belegen, daß kein Isomerengemisch vorliegt, da jeweils nur ein AB-System zu beobachten ist.

Kopplungen zwischen den olefinischen Protonen und den Heterokernen waren von besonderem Interesse, um zu überprüfen, ob analoge Verhältnisse zu H–H-Kopplungen in Olefinen vorliegen. In allen untersuchten Verbindungen konnten $^nJ(^{29}\text{Si}^1\text{H})$, $^nJ(^{31}\text{P}^1\text{H})$, $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ($n = 2, 3$) bestimmt werden. In den Boracyclohexadienen war $^nJ(^{11}\text{B}^1\text{H})$ mittels $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -heteronuklearen Doppelresonanzexperimenten nachzuweisen. Es gilt $^3J(^{11}\text{B}^1\text{H}) > ^2J(^{11}\text{B}^1\text{H})$. Die ^1H -Resonanzen der olefinischen Protonen sind in diesen Verbindungen aufgrund der teilweise relaxierten Kopplung mit den Bor-Kernen (^{11}B : $I = 3/2$; ^{10}B : $I = 3$) verschieden stark verbreitert und lassen sich bei Einstrahlung der entsprechenden ^{11}B -Resonanzfrequenz aufschärfen⁶⁾. Im Silastannacyclohexadien **4b** ist $^3J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) > ^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$, entsprechend den Befunden in anderen Vinylsilanen⁷⁾. Diese Ergebnisse entsprechen qualitativ den Kopplungsverhältnissen in Olefinen.






Die Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ($n = 2, 3$) zwischen Zinn und den olefinischen Protonen streuen über einen weiten Bereich (74–114 Hz, $n = 2$; 114–175 Hz, $n = 3$). Trotz der komplexen Abhängigkeit geminaler und vicinaler Kopplungen von Elektronegativität der Substituenten, von Interplanarwinkeln, Bindungswinkeln und Bindungslängen ist zu erwarten, daß in den Verbindungen **1–5** die $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ -Werte Änderungen der Ringstruktur reflektieren.

Vorausgesetzt, daß die Ringkonformation der Verbindungen **2a–d** analog ist, würde man bei dominierendem Einfluß der Elektronegativität infolge der unterschiedlichen Substituenten am Bor signifikante Differenzen zwischen den Kopplungen $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$

Tab. 1. ^1H -, ^{14}N -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR Daten^{a)} von Stannacyclohexadienen

Verbindung	$\delta^1\text{H}(1)$ [ppm]	$^3J(\text{H}_{(1)}, \text{H}_{(2)})$ [Hz]	$\delta^1\text{H}(2)$ [ppm]	$\delta^1\text{H}(\text{SnCH}_3)$ [ppm]	$\delta^1\text{H}(\text{CH}_3)$ [ppm]	Sonstige $\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
1 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{(1)(2)}{\text{C}}=\text{C}=\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7.21 (154.0)	17.5	7.26 (116.0)	0.17 (59.0)	—	3.30 (NCH ₂) 1.13 (NCH ₂ CH ₃) <i>J</i> (HH) 7.0 Hz	-160.0	—
2a $\text{C}_6\text{H}_5-\text{E}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6.92 (144.0)	—	—	0.22 (56.0)	2.23 (48.0)	0.85 (BCH ₃)	-157.6	—
2b $1-\text{C}_4\text{H}_9-\text{E}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7.00 (146.0)	—	—	0.23 (57.0)	2.25 (48.0)	0.99 (t-C ₄ H ₉)	-156.0	—
2c $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{E}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6.61 (146.0)	—	—	0.13 (54.0)	2.10 (48.0)	3.24 (NCH ₂) 1.07 (NCH ₂ CH ₃) <i>J</i> (HH) 7 Hz	-143.0	—
2d $\text{CH}_3\text{O}-\text{E}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6.46 (146.0)	—	—	0.21 (57.0)	2.18 (48.0)	3.84 (OCH ₃)	-141.0	—
3 $\text{Li}^{\oplus}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}^{\ominus}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6.75 (158.0)	—	—	0.22 (54.0)	2.09 (48.0)	2.0 bis -0.23 (m-C ₄ H ₉)	-149	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^1\text{H}(1)$ [ppm]	$^3J(\text{H}_{(1)}, \text{H}_{(2)})$ [Hz]	$\delta^1\text{H}(2)$ [ppm]	$\delta^1\text{H}(\text{SnCH}_3)$ [ppm]	$\delta^1\text{H}(\text{CH}_3)$ [ppm]	Sonstige $\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
4a 	6.47 (127.0)	14.8	6.00 (87.0)	0.17 (59.5)	—	1.28 (CCH ₃)	-161.7	—
4b 	7.00 (160.6)	18.8	7.39 (114.0)	0.13 (55.5)	—	0.11 (SiCH ₃)	-166.3	—
4c 	6.98 (174.8)	18.1	6.98 (108.05)	0.20 (54.1)	—	—	-177.5	—
5a 	6.90 (129.4)	16.6	6.65 (92.8)	0.25 (61.0)	0.32 (59.5)	7.22 - 7.50 (C ₆ H ₅)	-158.2	-22.0
5b 	6.84 (114.7)	16.8	7.15 (74.5)	0.41 (60.7)	0.48 (63.0)	7.44 - 8.06 (C ₆ H ₅)	-178.9	-1.9

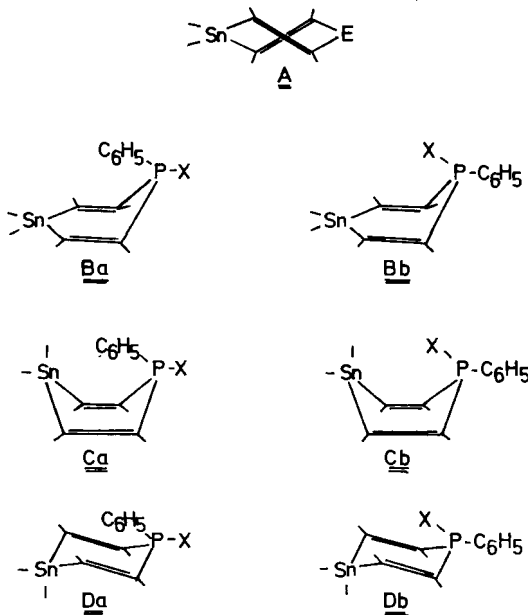
a) Standards: ¹H: TMS (intern); ¹⁴N: NaNO₃ in H₂O gesättigt (extern); ³¹P: H₃PO₄ (85proz.) (extern); ¹¹⁹Sn: (CH₃)₄Sn (intern). Werte in () sind Kopplungskonstanten ⁿJ (¹¹⁹Sn¹H) - ^b) $\delta^{14}\text{N}$: -255 ppm. - ^c) $\delta^{29}\text{Si}$: -29.0 ppm. - ^d) $^2J(^{31}\text{P}, \text{H}_{(1)})$ 30.3 Hz; $^3J(^{31}\text{P}, \text{H}_{(2)})$ 24.9 Hz. - ^e) $^2J(^{31}\text{P}, \text{H}_{(1)})$ 28.1 Hz; $^3J(^{31}\text{P}, \text{H}_{(2)})$ 47.6 Hz; $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ 688.3 Hz.

erwarten. Der Befund, daß ${}^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ für **2a–d** konstant 146–148 Hz beträgt, kann als Hinweis gelten, daß die unterschiedliche Gruppenelektro negativität der hier studierten Heterosubstituenten an der C=C-Doppelbindung die Größe von ${}^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ nur geringfügig beeinflusst. Darum schließen wir, daß vor allem strukturelle Unterschiede in der Reihe der Stannacyclohexadiene den Betrag von ${}^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und ${}^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ beeinflussen.

Die Unterschiede zwischen ${}^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$, die für die Verbindungen **1**, **4a–c** und **5b** offenkundig sind, führen wir deshalb auf Änderungen der Bindungswinkel im und am Ring zurück, die zum einen bedingt sind durch die Größe des Heterosubstituenten (**4c**!), zum anderen aber auch in einer mehr oder weniger starken Verdrihlung (**A**) des Stannacyclohexadien-Systems ihren Ursprung haben können.

Obwohl keine theoretische Grundlage vorliegt, ist es bemerkenswert, daß ${}^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und ${}^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ für **1**, **4a, b** und **5a, b** eine ungefähr lineare gegenseitige Abhängigkeit aufweisen, während die entsprechenden Werte für **4c** stark hiervon abweichen.

Für $E = \text{P}$ (**5a, b**) kann **A** aufgrund der pyramidalen Konformation des Phosphors und seiner hohen Inversionsbarriere nicht zutreffen; es dürfte dann kein einfaches AB-Spektrum für die olefinischen Protonen resultieren. Als Strukturmöglichkeiten bieten sich an: **B** mit Halbsesselkonformation und SnC_4 -Ebene oder **C** bzw. **D** mit Wannens- oder Sesselkonformation.

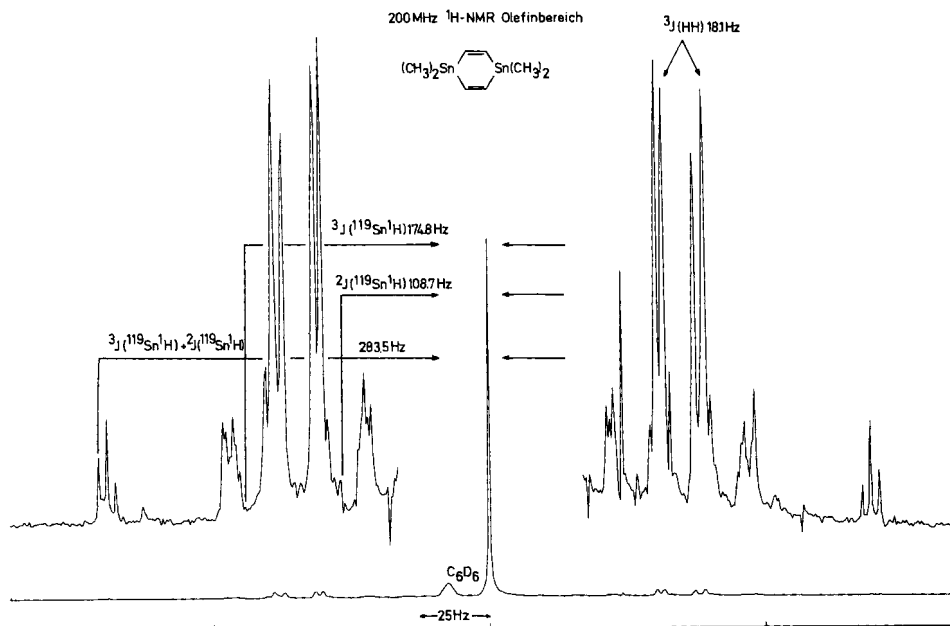


Während zwischen **B, C** und **D** mit Hilfe der ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten nicht unterschieden werden kann, sind aufgrund der Größe von ${}^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ die Vorschläge **Ba, Ca** und **Da** gegenüber der **b**-Alternative zu bevorzugen, wenn X ein freies Elektronenpaar repräsentiert. In verschiedenen Arbeiten ist darauf hingewiesen worden⁸⁾, daß die Größe der geminalen Kopplung für ${}^2J(^{31}\text{PC}^1\text{H})$ von der Orientierung des freien Elektronenpaares

am Phosphor relativ zur C–H-Bindung abhängt, wobei bei einem Torsionswinkel $0 \leq \Phi \ll 180^\circ$ eine große Kopplung (+ Vorzeichen) und bei größerem Torsionswinkel Φ kleinere Werte für ${}^2J({}^{31}\text{PC}^1\text{H})$ gefunden werden. Die Kopplungskonstante ${}^2J({}^{31}\text{PC}^1\text{H})$ von **5a** ist vergleichsweise groß (30,3 Hz) und weist auf einen geringen Torsionswinkel Φ zwischen dem freien Elektronenpaar und der C–H-Bindung hin. Dieser Befund ist mit den Strukturvorschlägen vom Typ **Ba**–**Da** zu vereinbaren. Die Sesselform **D** sollte jedoch bei der angenommenen Verdrilling energetisch ungünstig sein, weshalb wir den Strukturen **Ba** bzw. **Ca** eine größere Wahrscheinlichkeit einräumen⁹⁾.

Die Addition von Selen an **5a** liefert nur ein Isomeres **5b**, und da derartige Additionsreaktionen gewöhnlich unter Erhalt der Konfiguration am Phosphor verlaufen¹⁰⁾, sollte man für **5b** eine **5a**-analoge Struktur erwarten.

Das 1,4-Distannacyclohexadien **4c** zeigt im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett im Olefinbereich infolge der Äquivalenz dieser Protonen. Die Gegenwart von ${}^{119}\text{Sn}$ und ${}^{117}\text{Sn}$ mit großen Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{SnH})$ und ${}^3J(\text{SnH})$ führt zu einem Satellitenspektrum, aus dem sich auch die Kopplung ${}^3J({}^1\text{H}^1\text{H})$ ablesen läßt. Zudem findet man auch die Signale, die zu der Spezies mit zwei magnetisch aktiven Zinnisotopen gehören, kenntlich an ihrer Separierung, die ${}^2J({}^{119}\text{Sn}^1\text{H}) + {}^3J({}^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ bzw. ${}^2J({}^{117}\text{Sn}^1\text{H}) + {}^3J({}^{117}\text{Sn}^1\text{H})$ usw. beträgt, da in diesem Fall AA'BB'XX'- oder AA'BB'XY'-Spektren vorliegen (Abb. 1). Daß es sich bei diesen Systemen um AA'BB'-Spektren handelt, wird deutlich aus Abb. 2, die den ${}^1\text{H}$ -Olefinbereich des 1-Sila-4-stannacyclohexadiens wiedergibt und deutlich zusätzliche Signale zeigt, die auf die transannularen H–H-



[437.]

Abb. 1. 200-MHz- ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Olefinbereich) von 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distanna-2,5-cyclohexadien (**4c**)

Kopplungen zurückgehen. Auf eine Simulation dieser Spektren wurde jedoch in diesem Zusammenhang verzichtet, da keine offensichtliche Beziehung der Kopplungen AA' etc. zur Struktur besteht.

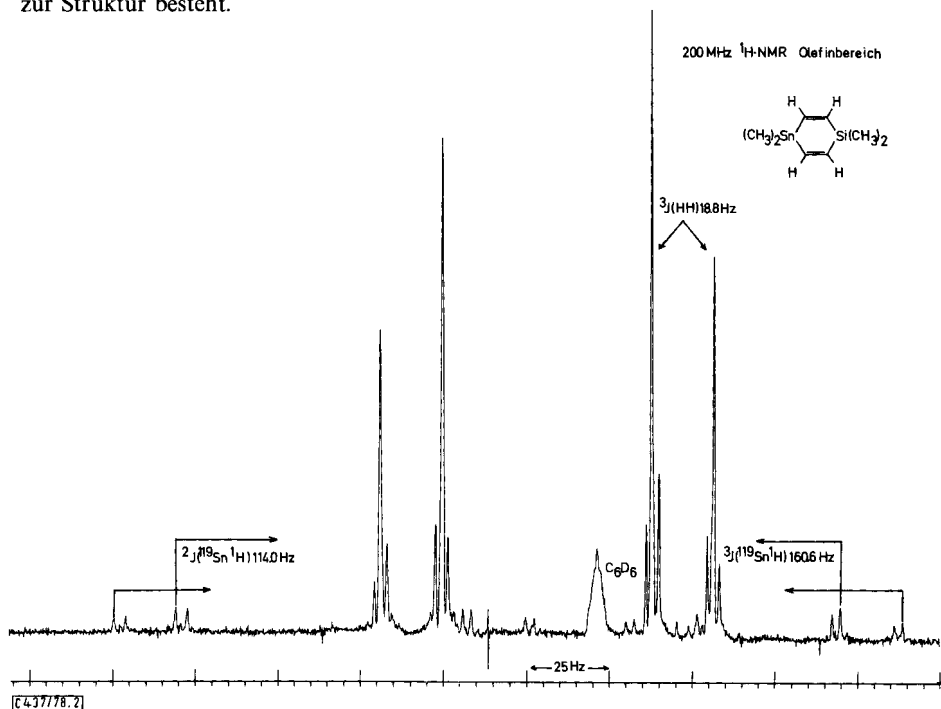


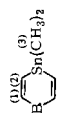
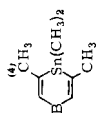
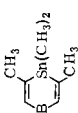
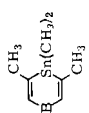
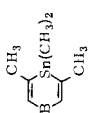
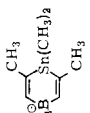

Abb. 2. 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Olefinbereich) von 1,1,4,4-Tetramethyl-1-sila-4-stanna-2,5-cyclohexadien (**4b**)

$^{13}\text{C-NMR-Daten}$

Die Anzahl der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale für die untersuchten Stannacyclohexadiene entspricht den Befunden der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzsignale ist in allen Fällen eindeutig aufgrund (i) der typischen chemischen Verschiebungen, (ii) der großen oder kleinen Kopplungen $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und (iii) der Verbreiterung der Resonanzsignale infolge teilweise relaxierter B-C-Kopplungen für die borgebundenen Kohlenstoffe.

Während die $\delta^{13}\text{C}$ -Daten der $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Gruppe (-7 bis -10 ppm) keine weitere Diskussion verlangen, ist diese für die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Olefin-Kohlenstoffe notwendig. Mit Ausnahme von **4a** finden sich deren ^{13}C -Resonanzen bei tieferem Feld als in Ethylen. Allgemein gilt, daß der paramagnetische Term σ_p über die Abschirmung des Kohlenstoffs in π -Systemen dominiert, und verschiedentlich wurden lineare Korrelationen zwischen der π -Elektronendichte $q_c^{\pi}(\text{sp}^2)$ und $\delta^{13}\text{C}$ gefunden¹¹⁾, die auch zur Erklärung von $\delta^{13}\text{C}$ von Olefinen mit Substituenten von Elementen aus der zweiten Periode des Periodensystems nützlich erscheinen. Von den beiden VB-Grenzstrukturen (E, F) sollte E für eine bessere, F für eine schlechtere Abschirmung des zum Substituenten X β -ständigen Kohlenstoffs verantwortlich sein.

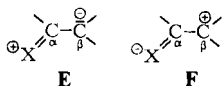
Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten^{a, b)} von Stannacyclohexadienen ($\delta^{13}\text{C}$ in ppm)

Verbindung	C (1)	C (2)	C (3)	C (4)	Sonstige
1 	151.50	152.93 (455.0)	-8.23 (355.0)	—	18.24 (NCH ₂ CH ₃) 45.06 (NCH ₂)
2a 	150.4	175.70 (444.0)	-10.20 (328.2)	31.20 (58.6)	16.1 (BCH ₃)
2b 	147.0	176.70 (441.0)	-10.91 (329.0)	30.90 (59.2)	27.0 (BC \rightleftharpoons) 27.73 (CH ₃)
2c 	143.80	163.20 (453.0)	-10.45 (322.1)	31.17 (60.2)	17.61 (NCH ₂ CH ₃) 44.62 (NCH ₂)
2d 	141.0	171.55 (441.3)	-11.15 (320.0)	30.04 (58.0)	53.15 (OCH ₃)
3 L₁ ^{a)} 	168.75 ^{c)}	145.22 (426)	-9.61 (320.8)	30.3 ^{d)}	27.65 ^{e)} 29.95 27.81 14.64 (BCH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃)
4a 	156.51 (11.0)	122.50 (440.0)	-9.35 (379.2)	—	40.28 C(CH ₃) ₂ 31.98 (CH ₃) (88.0) (15.1)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	Sonstige
4b $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	152,20 ^{d)} (14.6)	151,88 ^{g)} (470.0)	-9,59 (354)	-	-1,12 ^{h)} (SiCH ₃)
4c $(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	155,53 (495,6; 11,8)	155,53 (495,6; 11,8)	-7,33 (349,0)	-	-
5a $\text{C}_6\text{H}_5\text{-P} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	148,15 ^{b)} (7,3)	134,41 ^{d)} (438)	-9,32; (328,0) -9,46; (328,0)	-	135,66 (1-C) ^{k)} 134,40 (o-C) ^{k)} 128,64 (m-3) ^{k)} 129,30 (p-C) ^{k)}
5b $\text{Sb} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	144,85 ^{b)} (- ^{m)})	147,13 ^{b)} (- ^{m)})	-8,54; (- ^{m)}) -9,07; (- ^{m)})	-	130,43 (1-C) ^{l)} 132,08 (o-C) ^{l)} 128,06 (m-C) ^{l)} 131,71 (p-C) ^{l)}

^{a)} In C₆D₆ oder CDCl₃ mit internem Tetramethylsilan bzw. umgerechnet von C₆D₆ (128,0 ppm) oder CDCl₃ (77,1) auf (CH₃)₄Si = 0. - ^{b)} Kopplungskonstanten ⁿJ(¹⁹Sn¹³C) in () ± 3 Hz. - ^{c)} ¹J(¹³C¹¹B) 43 ± 3 Hz. - ^{d)} Infolge Überlappung mit ¹³C-Signalen von n-C₄H₉ nicht eindeutig zu bestimmen. - ^{e)} ¹J(¹³C¹¹B) 36 ± 3 Hz. - ^{f)} ¹J(²⁹Si¹³C) 69 Hz. - ^{g)} ²J(²⁹Si¹³C) < 5 Hz. - ^{h)} ¹J(²⁹Si¹³C) 52 Hz. - ⁱ⁾ ¹J(³¹P¹³C) 14,7 Hz. - ^{j)} ²J(³¹P¹³C) 12,21 Hz. - ^{k)} ⁿJ(³¹P¹³C): 3,7 Hz (n = 1); 20,75 Hz (n = 2); 8,34 Hz (n = 3); 1,0 Hz (n = 4). - ^{l)} ¹J(³¹P¹³C) 74,9 Hz. - ^{m)} Infolge ungenügendem Signal/Rausch-Verhältnis nicht beobachtet. - ⁿ⁾ ²J(³¹P¹³C) 2,3 Hz. - ^{o)} ⁿJ(³¹P¹³C): 96,7 Hz (n = 1); 11,5 Hz (n = 2); 12,7 Hz (n = 3); 3,5 Hz (n = 4).



In der Regel findet man jedoch auch bei Silyl- oder Stannylgruppen als Substituenten an der C=C-Doppelbindung eine ausgeprägte Verschiebung der Resonanz von C_β zu tiefem Feld¹¹⁾, die nur teilweise oder gar nicht mit der VB-Formel F zu erklären ist. Der induktive Effekt von Silyl- und Stannylgruppen sollte eine Erhöhung der σ -Elektronendichte des CC-Systems bewirken. Dies aber kann Anlaß dazu geben, daß die mittlere Anregungsenergie ΔE ¹²⁾ (indirekt proportional zu σ_p) gesenkt wird, d. h. die magnetfeldinduzierte Mischung von angeregten Zuständen mit Grundzuständen wird erleichtert, was insgesamt zu einer Zunahme von σ_p führt und damit einer Tieffeldverschiebung der magnetischen Resonanz. In der Tat deutet der Befund, daß $\delta^{13}C_{\alpha,\beta}$ im 1,4-Distannacyclohexadien den größten Wert in der Reihe **4a** – **c** aufweist, auf einen derartigen Mechanismus hin.

Im Fall von Vinyl- und Alkenylboranen wurden ¹³C-NMR-Messungen benutzt, um die Beteiligung einer VB-Grenzstruktur F nachzuweisen^{13, 14)}. Mit Zunahme der π -Akzeptorstärke des Bors ergeben sich mehr oder weniger stark ausgeprägte Verschiebungen der Resonanz von C_β zu tiefem Feld. Hingegen verschiebt sich für ein Amin-Addukt des Trivinylborans das $\delta^{13}C_\beta$ -Signal zu höherem Feld relativ zu den Vinylboranen selbst, da die Grenzstruktur F für Bor der Koordinationszahl 4 keine Rolle mehr spielen sollte. Die verschiedenen 1-Stanna-4-boracyclohexadiene **1** – **3** besitzen nahezu Modellcharakter zur Überprüfung dieses Sachverhaltes, da die Substituenten am Bor (NR₂, OR, R) dessen Elektronenmangel unterschiedlich stark über (pp) π -Wechselwirkungen absättigen und zudem in **3** vierfach koordiniertes Bor vorliegt. **1** und **2c** unterscheiden sich lediglich durch den Substituenteneffekt der olefinständigen CH₃-Gruppen. Die Resonanz des zum Bor β -ständigen olefinischen Kohlenstoffs findet sich in den Alkylbor-Derivaten **2a, b** bei tiefstem Feld, gefolgt vom Methoxyderivat **2d**. In Übereinstimmung mit der Annahme, daß BN-(pp) π -Wechselwirkungen stärker sind als solche zwischen Bor und Sauerstoff¹⁵⁾, ist die entsprechende ¹³C-Resonanz in **2c** noch stärker zu hohem Feld verschoben (ca. 8 ppm). In **3** schließlich tritt eine Hochfeldverschiebung der Resonanz von ¹³C β um ca. 18 ppm auf. Der Gang dieser Werte unterstützt die Annahme von B-C(sp²)-(pp) π -Wechselwirkungen in 1-Stanna-4-boracyclohexadienen.

Den Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch kein diagnostischer Wert zugemessen werden, zumal bereits verschiedentlich darauf hingewiesen wurde, daß einfache Beziehungen zwischen $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und dem zu erwartenden s-Charakter der Sn–C-Bindung nicht korrekt sind^{3c, 16)}. Zu wenig ist über die Beteiligung verschiedener Mechanismen an dieser Kopplung und auch über die Natur der Sn–C-Bindung an sich bekannt, um weitreichende Schlüsse zu ziehen. Einige Trends lassen sich jedoch feststellen.

In der Reihe der 1-Stanna-4-boracyclohexadiene **2a** – **d** sind die Kopplungen $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$, $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ sowie $^2J(^{119}\text{SnC}^{13}\text{CH}_3)$ weitgehend konstant in Übereinstimmung mit den beobachteten Kopplungen $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$. Dies legt nahe, daß die bor-ständigen Substituenten die Ringstruktur kaum beeinflussen. Gänzlich verschieden ist dagegen der Gang der Kopplungen $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ für die Verbindungen **3** und **4** im Einklang mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-Spektroskopie.

Unterschiedliche strukturelle Verhältnisse werden hierdurch aufgezeigt. In **3** sind beide Kopplungen verhältnismäßig klein, in **4a** ist $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ merklich größer als in **4b, c**. Dagegen nimmt $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ von **4a** (440.0 Hz) über **4b** (470.0) zu **4c** (495.6) stetig zu.

In entsprechend substituierten Alkinen $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}; \text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$ wird gerade der umgekehrte Gang beobachtet und mit einer zunehmenden Polarisierung der $\equiv\text{C}-\text{Sn}$ -Bindung begründet^{16b)}. Obwohl die $=\text{C}-\text{Sn}$ -Bindung in den Stannacyclohexadienen in der gleichen Weise beeinflusst werden könnte, muß man berücksichtigen, daß die Bindungswinkel in $=\text{C}-\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$ und $=\text{C}-\text{Sn}-\text{C}$ in den Stannacyclohexadienen durch Einführen des Ringgliedes E in der Reihe **4a-c** eine Aufweitung erfahren werden, während in den Stannylalkinen bei unterschiedlicher Substitution die Bindungswinkel $\equiv\text{C}-\text{Sn}-\text{C}$ und $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}$ unbeeinflusst bleiben sollten¹⁷⁾. Über die Werte für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ sollte man bei Kenntnis eines größeren Datensatzes somit zu Aussagen über die Bindungswinkel am Zinn gelangen.

$^2J(^{119}\text{SnC}=\text{C})$ konnte lediglich in **4** und **5a** bestimmt werden. Diese Kopplungskonstanten sind erwartungsgemäß klein (11.0, 14.6, 11.8, 7.3 Hz). Ihr Vorzeichen ist negativ bei **4c** [die reduzierte Kopplungskonstante $^2K(^{119}\text{SnC}=\text{C})$ ist demnach positiv, da ^{119}Sn ein negatives magnetogyrisches Verhältnis besitzt], wie sich aus $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -off resonance-Experimenten ergibt. In den Stannacyclohexadienen stehen dem Zinn zwei Wege zu dieser Kopplung zur Verfügung, und der Betrag ist in Wirklichkeit die Summe aus $^2J(^{119}\text{SnC}=\text{C})$ und $^4J(^{119}\text{SnC}=\text{CX}^{13}\text{C})$, weshalb die beobachteten Größen nicht ohne weiteres mit $^2J(^{119}\text{SnC}=\text{C})$ (< 6 Hz) vom Tetravinylstannan¹⁸⁾ vergleichbar sind. Die Ermittlung von $^2J(^{119}\text{SnC}=\text{C})$ in **3** mittels $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Experimenten mißlang, da der Fuß des Resonanzsignals wegen der Anwesenheit von ^{10}B (natürliche Häufigkeit 19.81%, $I = 3$), merklich verbreitert war und darum die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}=\text{C})$ beträgt in **4b** 69 Hz und liegt damit zwischen den Werten, die für Tetravinylsilan (70 Hz) und Dimethyldivinylsilan (66 Hz) gefunden wurden¹⁹⁾. Ebenso entspricht $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{CH}_3)$ (52 Hz) den Erwartungen. Dies gilt auch für den Befund, daß $^2J(^{29}\text{SiC}=\text{C})$ kleiner als 5 Hz ist.

Kopplungen zwischen Bor und Kohlenstoff sind in **1** und **2a-d** nicht direkt zu beobachten, da die Quadrupolrelaxation des dreibindigen Bors zu schnell erfolgt. Die ^{13}C -Resonanzsignale sind darum lediglich breit infolge der unvollständigen Ausmittlung von $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$. In **3** hingegen bedingt die tetraedrische Umgebung des Bors einen geringeren Feldgradienten, und die Quadrupolrelaxation ist daher weniger effektiv. Dies ermöglicht die Beobachtung von zwei Werten für $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in **3**. Der Wert von 36 Hz ($\text{B}-\text{nC}_4\text{H}_9$) ist vergleichbar mit analogen Werten für Tetraalkylammonium-tetraalkylboraten (39.7–40.8 Hz)²⁰⁾, während $^1J(=\text{C}^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (43 Hz) zwischen dem Wert für Tetraphenylborat (49.5 Hz)²¹⁾ und Tetraalkylboraten²⁰⁾ liegt. Für eine Einschätzung dieser Größe hinsichtlich der $\text{B}-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Bindung liegt kein Vergleichsmaterial vor, denn es handelt sich um die erste beobachtete $^{13}\text{C}-^{11}\text{B}$ -Kopplung in Alkenylboraten.

Die Vorzeichen der Kopplungen des Phosphors zu den olefinischen Kohlenstoffen des Cyclohexadiens **5a** wurden nicht bestimmt. Im Vergleich zu entsprechenden Werten von Phenyldivinylphosphan²²⁾ ($-13.91, +23.16$ Hz) wird $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}=\text{C})$ zu 14.45 Hz und $^2J(^{31}\text{PC}=\text{C})$ zu 12.21 Hz gefunden, wobei sich die Zuordnung aufgrund der kleinen

und großen $^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (7.3 bzw. 438 Hz) eindeutig ergibt. Außerdem wurde verschiedentlich gezeigt, daß der Betrag und das Vorzeichen von $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ähnlich wie bei ^{31}P -H-Kopplungen von der relativen Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor zur C–C-Bindung abhängen^{22, 23}.

Unabhängig vom Vorzeichen ist der kleine Wert von $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ein Hinweis auf die Strukturvorschläge, die aus den ^1H -NMR-Spektren von **5a** folgen. Die Kopplung von ^{31}P mit den Phenylkohlenstoffen $^nJ(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ($n = 2, 3, 4$) ist von vergleichbarer Größenordnung wie in Phenyldivinylphosphan oder Triphenylphosphan²², während für $n = 1$ ein wesentlich kleinerer Absolutwert beobachtet wurde (Fußnote^k) in Tab. 2). Dies legt unterschiedliche endo- und exocyclische Bindungswinkel am Phosphor nahe, vergleichbar mit den Verhältnissen in 1-Phenylphosphol (–8.63 Hz) und 1-Phenyl-2-phospholen (25.87 Hz)²².

In **5b** hat $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ wegen des vierfach koordinierten Phosphors einen größeren Wert. $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ (olefinischer Kohlenstoff) ist hingegen kleiner als in **5a**. Die Abhängigkeit der Größe der geminalen Kopplung $^2J(^{31}\text{P}(V)^{13}\text{C})$ von der Struktur ist nicht eindeutig geklärt²⁴.

¹¹B-NMR-Daten

Für viele Verbindungen des dreibindigen Bors gilt eine lineare Beziehung zwischen berechneter π -Elektronendichte am Bor und $\delta^{11}\text{B}$ ²⁵). Abweichungen von dieser Beziehung sind insbesondere dann gegeben, wenn zusätzliche Einflüsse, wie diamagnetische Anisotropie von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen²⁶) oder allgemein Anisotropieeffekte ausgehend von benachbarten Schweratomen (z. B. Br) wirksam sind. In der Regel findet man, daß letztere weitgehend unabhängig von der Koordinationszahl des Bors sind. Darum nehmen wir den Befund, daß $\delta^{11}\text{B}$ von **3** (–16.9 ppm) im Erwartungsbereich liegt (16–18 ppm²⁷), als Hinweis, daß die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von **1** und **2** von Anisotropieeffekten kaum beeinflusst werden und damit die mehr oder weniger starken (pp) π -Wechselwirkungen des Bors mit seinen Liganden widerspiegeln. Zum Vergleich mit den 1-Stanna-4-boracyclohexadienen bieten sich cyclische und nichtcyclische Dialkenylborane an, deren Werte ebenfalls mit in Tab. 3 aufgenommen wurden. Die ^{11}B -Resonanzen von **2a** und **b** sind zwar gegenüber Methyldivinylboran geringfügig zu höherem Feld verschoben, liegen jedoch im Vergleich zu 1-Methyl-1-bora-2,5-cyclohexadien²⁸) um 8–9 ppm bei tieferem Feld. Dies kann auf eine stärkere Verdrillung des Ringes in **2a** und **b** zurückzuführen sein, zumal die ^{11}B -Resonanzen in den persubstituierten 1-Stanna-4-boracyclohexadienen^{3d}) um weitere 8–10 ppm zu tiefem Feld verschoben sind. Somit deuten auch die ^{11}B -NMR-Daten auf eine nichtplanare Ringstruktur hin, die möglicherweise das eigenartige Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse erklärt²⁹). Beim Ersatz der Alkylgruppen am Bor durch Alkoxy- oder Dialkylaminogruppen werden Hochfeldverschiebungen der ^{11}B -Resonanz gefunden, die starke exocyclische (pp) π -Wechselwirkungen belegen. Hierfür ist auch die Lage der ^{14}N -Resonanzen von **1** und **2c** charakteristisch³⁰).

²⁹Si-NMR-Daten

Wenig Vergleichsmaterial liegt vor, um den $\delta^{29}\text{Si}$ -Wert von **4b** (Tab. 1, Fußnote^c) zu diskutieren. Die ^{29}Si -Resonanz liegt bei höherem Feld relativ zu Dimethyldivinylsilan

Tab. 3. $\delta^{11}\text{B}$ -Werte^{a)} von 1-Stanna-4-boracyclohexadienen und von Vergleichsverbindungen

Verbindung	^{11}B [ppm]	Lösungs- mittel	Verbindung	^{11}B [ppm]	Lösungs- mittel
3 $\text{Li}^{\oplus}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}^{\ominus}$ 	- 16.9	C_6D_6	$\text{Li}^{\oplus}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{B}^{\ominus}$	- 17.6 ^{b)}	Ether
			$\text{Li}^{\oplus}(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{B}^{\ominus}$	- 16.1 ^{b)}	Ether
2a	+ 61.8	CH_2Cl_2	$\text{CH}_3\text{-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 60.9 ^{c)}	CDCl_3
			$\text{CH}_3\text{-B}^{\ominus}$ 	+ 52.8 ^{d)}	CDCl_3
2b $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 61.9	CH_2Cl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 61.8 ^{e)}	CH_2Cl_2
			$\text{CH}_3\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	+ 64.4 ^{f)}	—
1 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 30.7	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{N-B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	+ 37.0 ^{g)}	—
2c $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 33.7 ^{g)}	CH_2Cl_2		+ 32.4 ^{e)}	CH_2Cl_2
2d $\text{CH}_3\text{O-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 38.3	CH_2Cl_2	$\text{CH}_3\text{O-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 37.0 ^{c)}	CDCl_3
			$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 37.6 ^{e)}	CH_2Cl_2
			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O-B}^{\ominus}\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 	+ 37.0 ^{c)}	CH_2Cl_2

^{a)} Gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externen Standard, positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebungen zu tiefem Feld. — ^{b)} R. J. Thompson und J. C. Davis jr., *Inorg. Chem.* **4**, 1464 (1965). —

^{c)} Verbindungen konnten bisher nicht rein erhalten werden. — ^{d)} Lit.²⁸⁾. — ^{e)} G. Rub, Diplomarbeit, Universität München 1975. — ^{f)} C. D. Good und D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1162 (1962). — ^{g)} Lit.^{1c)}.

(- 12.9 ppm)³¹⁾ und auch zum permethylierten 1,4-Disilacyclohexadien (- 19.0 ppm)³²⁾. Letzteres mag auf den Einfluß der Methylsubstituenten an den olefinischen Kohlenstoffen und auf die Substitution des Zinns durch Silicium zurückzuführen sein. Offensichtlich ist jedoch der Trend, daß der Ringschluß zum Cyclohexadienderivat allgemein eine Verschiebung der ^{29}Si -Resonanz zu höheren Feldstärken gegenüber vergleichbaren nicht-cyclischen Silanen bedingt. Dies entspricht der ^{119}Sn -Resonanz (siehe dort), während die

chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ des Methylenkohlenstoffs in **4a** nicht merklich beeinflusst wird. Voraussetzung zur Beobachtung derartiger Effekte scheint somit der elektropositive Charakter des Heteroelementes und/oder die Anwesenheit energetisch niedrig liegender d-Orbitale zu sein.

^{119}Sn -NMR-Daten

Im Vergleich zu nichtcyclischen Dialkenylstannanen³³⁾ findet man die ^{119}Sn -Resonanzen in Analogie zu $\delta^{29}\text{Si}$ bei höheren Feldstärken (Tab. 1). Bereits kleine Änderungen der elektronischen Umgebung des Zinns, insbesondere unterschiedliche Bindungswinkel am Zinn, wirken sich beträchtlich auf die Lage der ^{119}Sn -Resonanz aus³³⁾.

Die Differenz $\Delta^{119}\text{Sn}$ zwischen **1** und **2c** (17 ppm) wird dem Substituenteneffekt der Methylgruppen in **2c** zugeschrieben. Dagegen weisen die $\Delta^{119}\text{Sn}$ -Werte zwischen **2c** einerseits und **2a, b** andererseits (14,6, 13,0 ppm) auf eine Änderung der elektronischen Umgebung am Zinn hin, da alle anderen Daten (^{13}C -, ^{11}B -Daten sowie Kopplungskonstanten) auf eine weitgehend gleiche Ringkonformation der 1-Stanna-4-boracyclohexadiene schließen lassen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist zu wenig über $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte bekannt, um zu erklären, weshalb die ^{119}Sn -Resonanz von **2a** und **b** gegenüber **2c** und **d** zu höherem Feld verschoben ist. Dieser Effekt mag jedoch als zusätzliche Bestätigung dafür gelten, daß in der Tat elektronische Veränderungen des Cyclohexadiensystems erfolgen, wenn das Bor exocyclische Substituenten trägt, die nur wenig zur Ab-sättigung seines Elektronenmangels beitragen.

Wie bereits bei der Diskussion der Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C} =)$ angedeutet, ist mit einer Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel an Zinn beim Übergang von **4a** zu **4c** zu rechnen. Es ist bekannt, daß die ^{119}Sn -Resonanz von Stannacyclopentan um 96 ppm bei tieferem Feld relativ zu Stannacyclohexan³³⁾ verschoben ist. Noch größer sind die Unterschiede $\Delta^{119}\text{Sn}$ zwischen Stannacyclohexadienen und Stannacyclopentadienen (> 140 ppm³⁴⁾). Als Erklärung bietet sich der kleinere endocyclische CSnC-Bindungswinkel der letzteren an. Somit wäre die gute Abschirmung des Zinns in **4c** vereinbar mit der vermuteten Aufweitung der endocyclischen CSnC-Bindungswinkel. Hinzu kommen können noch Einflüsse auf $\delta^{119}\text{Sn}$, verursacht durch die unterschiedlichen Kerne in 4-Stellung (C, Si, Sn), denn dieser Trend gilt auch für Alkynylstannane $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), ist dort aber weniger stark ausgeprägt^{16c)}. Die $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte von **3** und **5a** liegen im erwarteten Bereich.

Von besonderem Interesse sind die Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{SnE})$ ($\text{E} = ^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}$) (Tab. 4). Mit Ausnahme von $\text{E} = ^{13}\text{C}$ wurden diese erstmals beobachtet. Zur gemeinsamen Diskussion ihrer Werte empfehlen sich die reduzierten Kopplungskonstanten^{11, 36)}

$$^3K(^{119}\text{SnE}) = \frac{4\pi^2}{h} \frac{^3J(^{119}\text{SnE})}{\gamma(^{119}\text{Sn})\gamma(\text{E})},$$

um die Abhängigkeit von individuellen kernmagnetischen Eigenschaften zu vermeiden. Die relevanten Daten finden sich in Tab. 4.

Die Vorzeichen der Werte $^3J(^{119}\text{SnE})$ wurden lediglich für $\text{E} = ^{119}\text{Sn}$ (**4c**) und $\text{E} = ^{31}\text{P}$ (**5a**) bestimmt. Infolge des negativen magnetogyrischen Verhältnisses der beiden Isotope

Tab. 4. Kopplungskonstanten ${}^3J({}^{119}\text{SnE})$ (Hz) und reduzierte Kopplungskonstanten ${}^3K({}^{119}\text{SnE})$ (nm^{-3}) in 1-Stanna-2,5-cyclohexadienen

Verbindung	${}^3J({}^{119}\text{SnE})$	E	${}^3K({}^{119}\text{SnE})$
1 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	(-) 80 ^{a)}	${}^{11}\text{B}$	(+) 5.57
3 $\text{Li}^{\oplus}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	(-) 60	${}^{11}\text{B}$	(+) 4.18
4a $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	(-) 88	${}^{13}\text{C}$	(+) 7.82
4b $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	(+) 156	${}^{29}\text{Si}$	(+) 17.54
4c $(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	+ 1620	${}^{119}\text{Sn}$	+ 97.09
5a $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	- 96	${}^{31}\text{P}$	+ 5.30
5b $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{array}{c} \text{Se} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	(-) 322	${}^{31}\text{P}$	(+) 17.78

^{a)} In Klammern stehende Vorzeichen wurden experimentell nicht ermittelt. Die Angaben beruhen auf dem Befund, daß ${}^3K(\text{Sn Sn})$ positiv ist.

${}^{117/119}\text{Sn}$ ist es von Vorteil, die reduzierten Kopplungen zu vergleichen. In **4c** führt das ${}^{119}\text{Sn}-\{^1\text{H}\}$ -off-resonance-Experiment somit zu einem Vergleich von ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{117}\text{Sn})$ mit ${}^nK({}^{117}\text{Sn}^1\text{H})$ ($n = 2, 3$; olefinische Protonen) und belegt gleiches Vorzeichen für diese Kopplungen. In Tetravinylstannan besitzen alle Sn-H-Kopplungen ${}^nK({}^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ positives Vorzeichen³⁵⁾, auch ${}^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -off-resonance-Experimente ergaben gleiches Vorzeichen für die entsprechenden Werte ${}^nK(\text{Sn}^1\text{H})$ in **4c**, denen in Analogie zu Tetravinylzinn ein positives Vorzeichen zugeordnet wird. Demnach besitzt ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{117}\text{Sn})$ (durch Multiplikation mit $\gamma^{119}\text{Sn}/\gamma^{117}\text{Sn}$ auf ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{119}\text{Sn})$ umzurechnen) ein positives Vorzeichen, und bedingt durch die negativen magnetogyrischen Verhältnisse beider beteiligten Kerne ist ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{119}\text{Sn})$ ebenfalls positiv. In **5a** läßt sich das Vorzeichen von ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$ durch ${}^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ heteronukleare Doppelresonanzexperimente bei Beobachtung der ${}^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale der olefinischen Protonen bestimmen. Aus dem Vergleich von ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$ mit ${}^nK({}^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ($n = 2, 3$) ergibt sich die Identität der Vorzeichen. ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$ ist demnach positiv, während ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$ negativ ist. Die Vorzeichen der übrigen reduzierten Kopplungskonstanten ${}^3K({}^{119}\text{SnE})$ wurden in Analogie zu $E = {}^{119}\text{Sn}, {}^{31}\text{P}$ als positiv angenommen, und verschiedene Argumente (s. u.) stützen unter anderem diese Annahme.

In den 1-Stanna-4-boracyclohexadienen **1** und **3** liegen die ersten Beispiele für eine aufgelöste B-Sn-Kopplung über drei Bindungen vor. Bei den übrigen Derivaten **2a–d** findet sich das ^{119}Sn -Resonanzsignal bei Raumtemperatur lediglich als breites Singulett. Es ist naheliegend, den Unterschied von 20 Hz zwischen $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ in **1** und **3** mit dem geringeren s-Charakter der $\text{B}^{\ominus}\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Bindung in **3** zu erklären, doch hat es sich in anderem Zusammenhang oftmals erwiesen, daß solche Begründungen das Problem zu sehr vereinfachen. Wie aus den Kopplungskonstanten von **3** hervorgeht, dürfte es eine andere Ringkonformation als **1** haben, und allein dies könnte die unterschiedlichen Werte $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ bedingen.

Wenn die vicinale Kopplung $^3K(^{119}\text{SnE})$ vom Fermi-Kontakt-Term dominiert wird, läßt sich analog zur MO-Behandlung von Pople und Santry³⁶⁾ folgender Ausdruck schreiben:

$$^3K(^{119}\text{SnE}) = \frac{64\pi^2\beta^2}{9} \cdot \psi_{s-E}^{2(0)} \cdot \psi_{s-E}^{2(0)} \cdot M$$

$\psi_{s-E}^{2(0)}$ stellt die Valenz-s-Elektronendichte des betreffenden Kerns dar und M reflektiert die Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Kernen. Setzt man trotz möglicher struktureller Unterschiede der Stannacyclohexadiene in erster Näherung gleiche Bindungsverhältnisse voraus, dann ist der Quotient $^3K(^{119}\text{SnE})/^3K(^{119}\text{SnE}')$ ein Maß für das Verhältnis der Valenz-s-Elektronendichten $\psi_{s-E}^{2(0)}/\psi_{s-E'}^{2(0)}$.

Zum Test bieten sich **4a** und **3** an, für die nach Towl und Schaumburg³⁷⁾ das Verhältnis der Valenz-s-Elektronendichten ($E = ^{13}\text{C}$; $E' = ^{11}\text{B}$) 1.98 beträgt. Aus dem Verhältnis $^3K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})/^3K(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ ergibt sich in befriedigender Übereinstimmung der Wert 1.87.

Die Tab. 4 lehrt, daß auch das erwartete Verhältnis von ca. 2³⁸⁾ für $E = ^{29}\text{Si}$ und $E' = ^{13}\text{C}$ (**4b**, **4a**) reproduziert wird, denn aus $^3K(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})/^3K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ folgt der Wert 2.24. Ein Vergleich von $^1J(^{119}\text{SnE})$ mit $^1J(^{13}\text{CE})$ ergab, daß $\psi_{s-E}^{2(0)}/\psi_{s-E'}^{2(0)}$ ungefähr 9 beträgt³⁹⁾, und das entsprechende Verhältnis $\psi_{s-E}^{2(0)}/\psi_{s-E'}^{2(0)}$ kann mit ca. 4.5 angesetzt werden³⁸⁾. Mit $^3K(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})/^3K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 12.42$ (**4c**, **4a**) und $^3K(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})/^3K(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}) = 5.54$ (**4c**, **4b**) ergeben sich hier beträchtliche Abweichungen von den erwarteten Werten. Dies muß jedoch nicht notwendigerweise das Resultat von merklichen Beiträgen anderer Kopplungsmechanismen sein (Orbital- bzw. Spin-Dipol-Term), da auch die anderen NMR-Parameter darauf hindeuten, daß wegen der Winkeländerungen am Zinn andere Bindungsverhältnisse vorliegen sollten. Darum kann M auch in erster Näherung nicht als Konstante angesehen werden. Molekülmodelle zeigen, daß sich die beiden Zinnatome in **4c** räumlich sehr nahe kommen können, weshalb man hier einen Beitrag einer "through-space"-Kopplung für $^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ vermuten und eine oberflächliche Betrachtung ihres großen Wertes (1620 Hz) zu einem solchen Schluß verführen könnte. Wie aber oben gezeigt, steht das Resultat besser mit Änderungen der Bindungswinkel am Zinn in **4c** gegenüber **4a b** im Einklang, das ohne merkliche Beiträge durch "through-space"-Kopplung zu interpretieren ist. Um diesen Befund weiter abzusichern, haben wir alle NMR-Parameter von **4c** sowohl in Reinsubstanz bei Temperaturen von 40–70 °C als auch in verdünnter Lösung in C_6D_6 bei Raumtemperatur bestimmt. Es treten keine Änderungen auf, abgesehen von geringfügigen Einflüssen des Lösungsmittels (1 ppm) auf die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$.

In den 1-Phospha-4-stannacyclohexadienen **5a**, **b** ist ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$ in **5b** der Größe nach vereinbar für ein Element der dritten Periode (vgl. mit ${}^3K({}^{119}\text{Sn}{}^{29}\text{Si})$), während der entsprechende Wert in **5a** sich nicht ohne weiteres einreihen läßt. Wie bereits erwähnt, beeinflusst die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor zur =C–Sn-Bindung ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$. Hinzu kommt, daß sich bei Anwesenheit freier Elektronenpaare an einem der an der Kopplung beteiligten Kerne generell Schwierigkeiten zur Voraussage des Betrags der Kopplungskonstanten ergeben und ihre Einordnung im Vergleich zu anderen Kopplungen, an denen ausschließlich Elemente mit offener s-Schalen-Konfiguration beteiligt sind, nicht einfach ist.

Dr. W. McFarlane wissen wir Dank für die Benutzung der Einrichtungen für ${}^1\text{H}\text{-}\{{}^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimente. Herrn Professor Dr. G. E. Herberich danken wir für die Überlassung von **4b** und **4c** für unsere NMR-Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Beschaffung des Bruker WP-200-NMR-Spektrometers zu ganz besonderem Dank verpflichtet, ebenso für ein Ausbildungsstipendium und Reisemittel an B. W.

Experimenteller Teil

Für Routine- ${}^1\text{H}$ - und ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren standen ein Varian-A 60 und ein Varian-HA 100 NMR Spektrometer zur Verfügung. ${}^1\text{H}\text{-}\{{}^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimente wurden mittels eines Jeol-C 60 H Gerätes durchgeführt, wobei die ${}^{119}\text{Sn}$ -Frequenz von einem Schlumberger-FS 30 Frequenzgenerator erzeugt wurde, der gleichzeitig die grundlegende Spektrometerfrequenz kontrollierte. Für weitere Messungen von ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}$, ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{31}\text{P}$ und ${}^{119}\text{Sn}$ diente ein Bruker-WP 200 NMR Spektrometer. Dabei war der ${}^1\text{H}$ -Meßkopf für heteronukleare Entkopplungsexperimente ${}^1\text{H}\text{-}\{X\}$ abstimmbar. Die ${}^{11}\text{B}$ -, ${}^{14}\text{N}$ -, ${}^{29}\text{Si}$ -, ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe einer Multikerneinheit aufgenommen. Für ${}^{13}\text{C}\text{-}\{{}^1\text{H}, {}^{11}\text{B}\}$ -Messungen benutzten wir einen selektiven ${}^{13}\text{C}$ -Meßkopf mit doppelt abstimmbarer ${}^1\text{H}$ -Entkopplerspule.

Versuche, ${}^{119}\text{Sn}$ -Spektren rauschentkoppelt aufzunehmen, waren trotz des negativen magnetogyrischen Verhältnisses erfolgreich (relaxation delay = 0); dagegen erwies sich für das ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **4b** die „inverse gated“ ${}^1\text{H}$ -Entkopplung (delay time 10 s) als notwendig, um den negativen NOE zu unterdrücken. Während die meisten Kopplungen ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C})$ bei hinreichender Spektrenakkumulation aus den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ersichtlich waren, ließen sich die Kopplungen ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{11}\text{B})$ nur aus dem ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum entnehmen, da die ${}^{11}\text{B}$ -Resonanzsignale zu breit für eine eindeutige Identifizierung der ${}^{117}/{}^{119}\text{Sn}$ -Satelliten waren. Die Kopplungen ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{29}\text{Si})$ und ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{31}\text{P})$ wurden sowohl in den ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren als auch in den ${}^{29}\text{Si}$ - bzw. ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beobachtet.

Die Verbindungen **1**, **2a–d** und **5a** erhielten wir nach Lit.²⁹⁾ Von **3** wurde eine kleine Probe nur für NMR-Meßzwecke hergestellt durch Umsetzung zweier Äquivalente n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ mit **2d** in Hexan. Ebenso wurde **5b** in geringer Menge durch Reaktion von überschüssigem Selen mit **5a** hergestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. **4a** erhielten wir nach der Literaturvorschrift^{2a)}.

Literatur

- 1) ^{1a)} P. Jutzi und J. Baumgärtner, J. Organomet. Chem. **148**, 247 (1978), und dort zitierte Literatur. – ^{1b)} G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, Synthesis **1977**, 842. – ^{1c)} B. Wrackmeyer und H. Nöth, Z. Naturforsch. Teil B **29**, 564 (1974). – ^{1d)} H.-O. Berger und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 641 (1975).
- 2) ^{2a)} G. E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **110**, 760 (1977). – ^{2b)} G. E. Herberich und B. Hessner, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 180 (1978).

- ³⁾ ^{3a)} A. J. Ashe III und T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 407. — ^{3b)} J. Meijer, P. Vermeer, H. D. Verkräijsje und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 1326 (1973). — ^{3c)} B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **145**, 183 (1978). — ^{3d)} L. Killian und B. Wrackmeyer, ebenda **153**, 153 (1978).
- ⁴⁾ V. S. Petrosyan, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **11**, 115 (1977).
- ⁵⁾ J. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution NMR Spectroscopy*, Pergamon Press, London 1966.
- ⁶⁾ ^{6a)} V. V. Negrebetski, V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, P. V. Petrovskii, Yu. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 1882 (1974) [*Chem. Abstr.* **81**, 168 741 p (1974)]. — ^{6b)} V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, V. V. Negrebetski und A. Y. A. Shchteinsneider, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 226 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 41 102 t (1972)].
- ⁷⁾ D. Krebs und H. Dreeskamp, *Spectrochim. Acta, Part A* **24** (1969).
- ⁸⁾ ^{8a)} J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *Chem. Commun.* **1968**, 1469. — ^{8b)} J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard und J. B. Robert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4593. — ^{8c)} M. Schoufs, J. Meyer, P. Vermeer und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 241 (1974). — ^{8d)} G. Märkl und T. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2599. — ^{8e)} G. Märkl, T. Matthes, A. Donaubauer und H. Baier, ebenda **1975**, 3171.
- ⁹⁾ Von einer der beschriebenen Verbindungen soll eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.
- ¹⁰⁾ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.
- ¹¹⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York-London 1972.
- ¹²⁾ M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).
- ¹³⁾ ^{13a)} L. W. Hall, J. D. Odum und P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4527 (1975). — ^{13b)} Y. Yamamoto und I. Moritani, *J. Org. Chem.* **40**, 3434 (1975).
- ¹⁴⁾ B. Wrackmeyer, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr.*, im Druck.
- ¹⁵⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **106**, 1145 (1973).
- ¹⁶⁾ ^{16a)} T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **141**, 289 (1977). — ^{16b)} B. Wrackmeyer, ebenda **166**, 353 (1979).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} L. S. Khaikin, V. P. Novikov, L. V. Vilkov, V. S. Zavagorodnii und A. A. Petrov, *J. Mol. Struct.* **39**, 91 (1977). — ^{17b)} L. S. Khaikin, V. P. Novikov und L. V. Vilkov, ebenda **42**, 129 (1977). — ^{17c)} V. P. Novikov, L. S. Khaikin und L. V. Vilkov, ebenda **42**, 139 (1977).
- ¹⁸⁾ H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma und R. J. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **111**, 179 (1976).
- ¹⁹⁾ G. C. Levy, D. M. White und J. D. Cargioli, *J. Magn. Res.* **8**, 280 (1972).
- ²⁰⁾ D. J. Hart und N. T. Ford, *J. Org. Chem.* **39**, 363 (1974).
- ²¹⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4940 (1969).
- ²²⁾ T. Bongaard und H. J. Jakobsen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3353.
- ²³⁾ G. A. Gray und S. E. Cremer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 367.
- ²⁴⁾ J. J. Breen, S. I. Featherman, L. D. Quin und R. C. Stocks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 657.
- ²⁵⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 416 (1973), und dort zitierte Literatur.
- ²⁶⁾ B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem. Ber.* **110**, 1086 (1977).
- ²⁷⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds in NMR Basic Principles and Progress*, Ed. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- ²⁸⁾ A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu und T. von Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6865 (1975).
- ²⁹⁾ H.-O. Berger, H. Nöth, G. Rub und B. Wrackmeyer, in Vorbereitung.
- ³⁰⁾ W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **105**, 2883 (1972).
- ³¹⁾ R. L. Scholl, G. E. Maciel und W. K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6367 (1972).
- ³²⁾ D. Seyferth, D. C. Annarelli und S. C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6382 (1976).
- ³³⁾ J. D. Kennedy und W. McFarlane, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd.* **1**, 235 (1974).
- ³⁴⁾ ^{34a)} L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.* **132**, 213 (1977). — ^{34b)} L. Killian und B. Wrackmeyer, ebenda **148**, 137 (1978).
- ³⁵⁾ L. Lunazzi und F. Taddei, *Spectrochim. Acta, Part A* **25**, 611 (1969).
- ³⁶⁾ J. A. Pople und D. P. Santry, *Mol. Phys.* **8**, 1 (1964).
- ³⁷⁾ A. D. C. Towl und K. Schaumburg, *Mol. Phys.* **22**, 49 (1971).
- ³⁸⁾ W. D. Knight, *Solid State Phys.* **2**, 120 (1956).
- ³⁹⁾ J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 386.