

Synthese von (Trimethylstannyl)adamantan-Derivaten

Helmut Duddeck* und Md. Rabiul Islam^{a)}

Ruhr-Universität Bochum, Abteilung für Chemie,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 19. April 1983

Die Umsetzung bromierter Adamantanverbindungen mit (Trimethylstannyl)lithium lieferte eine Reihe von (Trimethylstannyl)adamantan-Derivaten. Wir fanden zusätzlich Fragmentierungs- und Reduktionsprodukte, die Rückschlüsse auf den Mechanismus zuließen. Überraschend ist die hohe Stereoselektivität der meisten Reaktionen. Durch Wurtz-Synthese wurde auch 2-Adamantyltriphenylstannan erhalten.

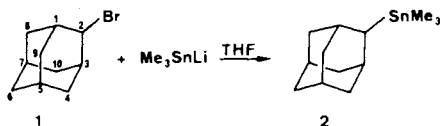
Synthesis of (Trimethylstannyl)adamantane Derivatives

Reaction of brominated adamantane compounds with (trimethylstannyl)lithium afforded a series of (trimethylstannyl)adamantane derivatives. Additionally, we found products from fragmentation and reduction reactions which allowed conclusions concerning the mechanisms. Surprisingly high stereoselectivities were observed in most instances. By Wurtz synthesis we obtained 2-adamantyltriphenylstannane.

Neben siliciumhaltigen¹⁾ Adamantanderivaten interessierten uns für unsere ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen auch solche mit anderen elektropositiven Substituenten ohne freie Elektronenpaare. Aus diesem Grunde synthetisierten wir eine Anzahl substituierter 2-Adamantyltrimethylstannane.

Die Umsetzung der Alkalimetallderivate von Organometallanionen ist seit über 50 Jahren erfolgreich für die Synthese von Tetraalkylzinn-Verbindungen verwendet worden²⁻⁵⁾. In neuerer Zeit sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit dem Mechanismus und der Stereochemie dieser Reaktion beschäftigen (vgl. Lit.⁶⁻¹⁴⁾ und darin zitierte Arbeiten).

Zur Synthese unserer Zielverbindungen bedienten wir uns daher dieser Reaktion, wobei bromhaltige Ausgangsverbindungen mit (Trimethylstannyl)lithium (Me_3SnLi) in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt wurden. So stellten wir z. B. den einfachsten Vertreter 2-Adamantyltrimethylstannan (**2**) dar, der bereits literaturbekannt ist^{13,15,16)}.

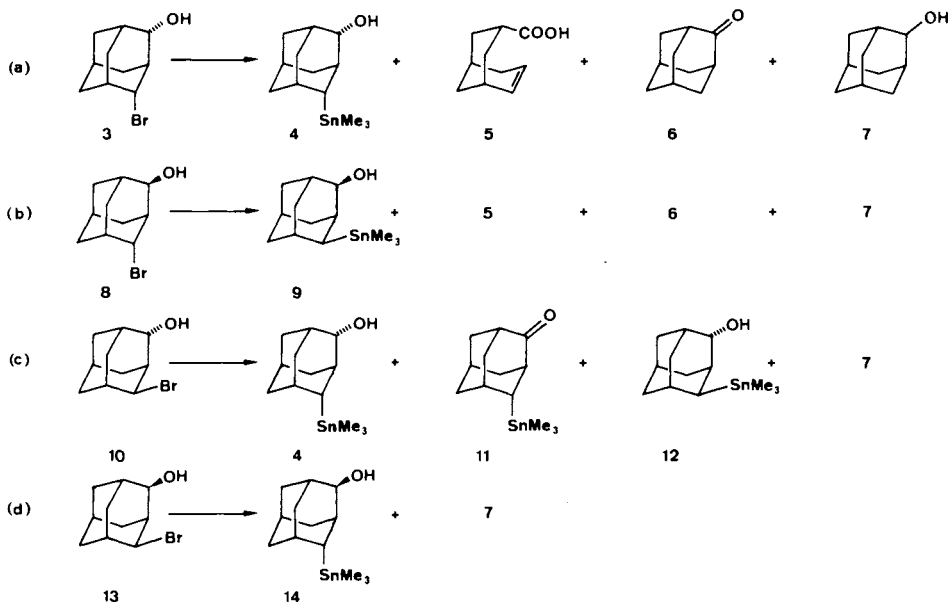


^{a)} Neue Anschrift: Jahangirnagar University, Department of Chemistry, Savar, Dacca, Bangladesh.

Umsetzung der 4-Brom-2-adamantanol-Epimeren mit Me_3SnLi

Bei dieser Reaktion erhielten wir neben den erwarteten 4-(Trimethylstannyl)-2-adamantanolen eine Reihe von Folgeprodukten, deren Untersuchung Aussagen über den Ablauf der Reaktion gestattet:

Schema 1

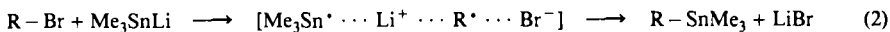


a) Reduktion zu 2-Adamantanol (7)

Betrachten wir zunächst die Reduktionen der epimeren 4-Brom-2-adamantane 3, 8, 10 und 13¹⁷⁾ zu 2-Adamantanol (7), weil daraus Rückschlüsse auf den Mechanismus möglich sind. Zwei grundsätzliche Alternativen werden in der Literatur diskutiert:



Bei ionischem Verlauf wird angenommen^{6,7,10)}, daß sich zunächst unter weitgehender Retention^{10,18)} ein Anionoid ($\text{R}-\text{Li}$) bildet. Anschließend findet eine elektrophile Substitution zum Tetraalkylstannan statt, deren stereochemischer Ablauf offenbar stark von der Struktur der Verbindung, aber auch vom Lösungsmittel und dem Alkali-Kation abhängt⁸⁾.



Bei radikalischem Verlauf^{11,13,14)} (Elektronen-Transfer) entsteht intermediär ein R^\bullet -Radikal, das mit einem $\text{Me}_3\text{Sn}^\bullet$ -Radikal zum Stannan $\text{R}-\text{SnMe}_3$ abreagiert.

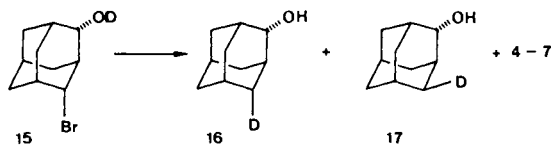
Der Verlauf der Gesamtreaktionen (1) und (2) ist in den Gleichungen stark vereinfacht dargestellt. Es ist anzunehmen, daß die Reaktionspartner nicht – wie angegeben –

monomer, sondern in oligomeren Clustern¹⁴⁾ vorliegen. Dabei wird diskutiert, daß der zweite Schritt zum Stannan je nach Reaktionsbedingungen innerhalb des Clusters oder z. B. über freie Radikale verlaufen kann^{13,14)}.

*Della et al.*¹²⁾ schlossen bei ihren Reaktionen von Brückenkopf-substituierten Bromiden mit Me_3SnLi zu den entsprechenden Stannanen – darunter auch 1-Adamantyltrimethylstannan – aus einem Vergleich mit relativen Stabilitäten der Carbanionen, daß die Reaktion ionisch verlaufen sein müsse. Dagegen zeigten die Versuche von *Kuivila et al.*¹³⁾, der u. a. 1- und 2-Bromadamantan mit Me_3SnNa umsetzte, daß hierbei vollständig radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden, da diese bei Anwesenheit sekundärer Phosphane als Radikalfänger ausschließlich zu Adamantan abreagierten. Umgekehrt wurde die Ausbeute an Stannan durch *tert*-Butylamin und andere typische Ionenfänger nicht wesentlich verringert¹³⁾.

Die gleiche Arbeitsgruppe hatte schon früher gezeigt¹⁹⁾, daß auch *tert*-Butylalkohol ein gutes Reagenz zum Abfangen intermediär auftretender Anionen ist.

Wir fanden bei unseren Umsetzungen von **3**, **8**, **10** und **13** (Schema 1) beträchtliche Mengen 2-Adamantanol (**7**), wobei die Ausbeuten stark von der Orientierung der Hydroxygruppe abhängen; bei äquatorialer Orientierung*) ist sie 17% (aus **3**) bzw. 19% (aus **10**), wogegen bei axialer Position viel größere Ausbeuten resultieren, nämlich 63% (aus **8**) und 74% (aus **13**). Durch Markierungsversuche konnten wir zeigen, daß es sich hierbei um eine Abfangreaktion der Hydroxygruppe handelt: Die analoge Umsetzung eines Deuteriooxyderivates **15** ergab die beiden 4-Deuterio-2-adamantanole **16** und **17** im Verhältnis 3:2²⁰⁾:



Die Bildung des nichtdeuterierten **7** läßt sich durch unvollständige Deuterierung und/oder geringe Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel oder Schutzgas erklären. Um ausschließen zu können, daß der Wasserstoff aus dem Lösungsmittel (THF) stammt, führten wir die Reaktion mit **10** (Schema 1c) auch in $[\text{D}_8]\text{THF}$ durch. Keines der Produkte wies Deuteriumeinbau auf.

Die Tatsache, daß die Ausbeute an **7** bei axialer Stellung der Hydroxygruppe so drastisch erhöht ist, legt die Vermutung nahe, daß die Abfangreaktion hauptsächlich intramolekular verläuft.

Es ist also zu vermuten, daß bei den in Schema 1 beschriebenen Reaktionen ein ionischer Verlauf dominiert.

b) Substitutionen zu den epimeren 4-(Trimethylstannyl)-2-adamantanolen

Die Ergebnisse der Substitutionsreaktionen (Schema 1) hinsichtlich der Stereochemie der Produkte sind überraschend. Ausgehend vom diäquatorialen **3** fanden wir aus-

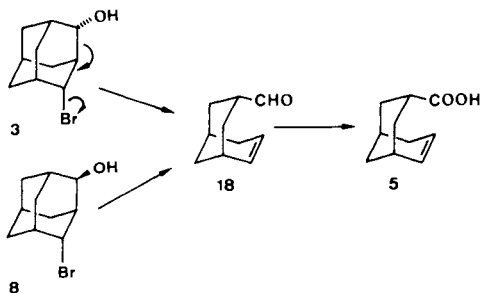
*) Die Bezeichnungen „axial“ und „äquatorial“ beziehen sich immer auf die Position des Substituenten relativ zum höchstsubstituierten Ring (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 und C-9).

schließlich das Retentionsprodukt **4** mit 16% Ausbeute, wogegen in den drei anderen Fällen die Inversion bei weitem überwog. Aus **8** erhielten wir 3.5% **9**, aus **13** 16% **14**, und bei **10** fanden wir neben 24% **4** und einer Spur **12** noch 21% des Ketons **11**, bei dem der Einbau der Trimethylstannylgruppe ebenfalls unter Inversion verlaufen ist. Wir nehmen an, daß sich **11** während der Aufarbeitung aus **14** gebildet hat.

Die beobachtete Stereoselektivität ist nur schwer zu erklären, zumal nicht sicher entschieden werden kann, ob radikalische oder ionische Zwischenstufen durchlaufen wurden. Bisher wurden bei der Umsetzung alkylierter Cyclohexylbromide im wesentlichen Epimerengemische gefunden^{10,11,14}). Auch die vermutete Tendenz¹⁴) zur bevorzugten Bildung der jeweiligen thermodynamisch stabileren Isomeren kann durch unsere Ergebnisse nicht bestätigt werden. Im Falle der Bromadamantane mit äquatorialer Hydroxygruppe (**3** und **10**) ist kein Grund zu erkennen, warum das erhaltene Stannan **4** so viel stabiler sein sollte als sein entsprechendes Epimeres **12**. Im Falle von **8** wird sogar das eindeutig ungünstigere Isomere **9** mit zwei axialen Substituenten gebildet.

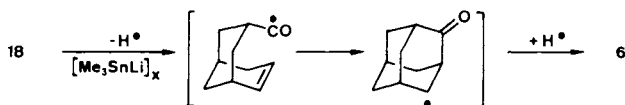
c) Fragmentierung

Bei der Reaktion der Ausgangsverbindungen mit äquatorialem Brom isolierten wir zwei weitere Produkte. Dies sind Bicyclo[3.3.1]non-2-en-endo-7-carbonsäure (**5**)^{21,22} (23% aus **3** und 22% aus **8**) sowie 2-Adamantanon (**6**) (8% aus **3** und 3.5% aus **8**). Es ist lange bekannt²³⁻²⁶), daß Adamantane mit Konfigurationen wie **3** und **8** zu Fragmentierungen neigen:



Dabei bildet sich primär der unbeständige Aldehyd **18**²⁶), der offenbar bei der Aufarbeitung durch Luftsauerstoff zur Säure **5** oxidiert wird.

Auch die Entstehung von 2-Adamantanon (**6**) läßt sich ausgehend von **18** erklären:

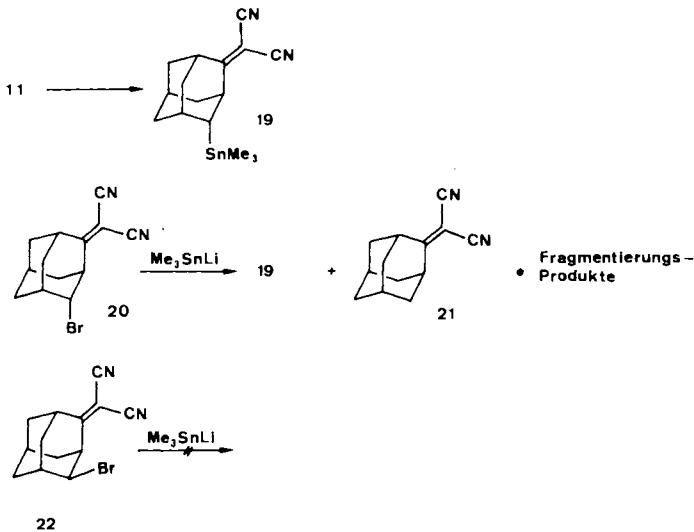


Der $(\text{Me}_3\text{SnLi})_x$ -Cluster kann als Radikalquelle angesehen werden¹⁴), so daß eine Rekombination denkbar ist.

Synthese weiterer zinnhaltiger Adamantan-Verbindungen

Das (Trimethylstannyl)keton **11** erhielten wir auch durch Jones-Oxidation²⁷⁾ des Alkohols **4** mit 87% Ausbeute. Dagegen lieferte die Umsetzung der 4-Brom-2-adamantanone^{1,28)} ausschließlich das Fragmentierungsprodukt **5**.

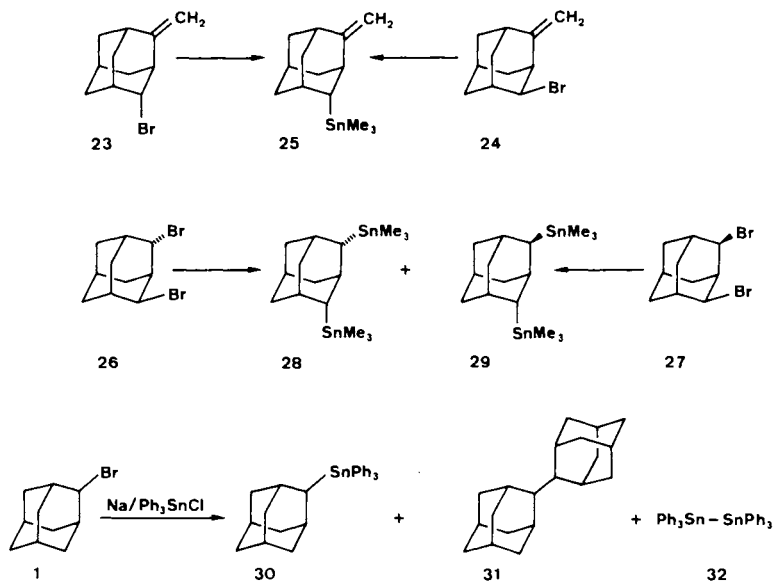
Die Reaktion von **11** mit Malononitril²⁹⁾ ergab das entsprechende Dicyanmethylen-derivat **19**, das auch bei der Stannylierung des Bromids **20**³⁰⁾ neben viel unsubstituiertem **21**³⁰⁾ erhalten wurde. Bei der letzteren Reaktion traten auch Fragmentierungsprodukte auf (die ¹H-NMR-Spektren zeigten Signale olefinischer Protonen), die aber alle kein Zinn enthielten und daher nicht weiter untersucht wurden. Das zu **20** epimere axiale Bromid **22**³⁰⁾ reagierte unter den üblichen Bedingungen nicht mit Me₃SnLi.



Das *exo*-Methylenderivat **25** erhielten wir aus den beiden Bromiden **23**³⁰⁾ und **24**, die beide durch Wittig-Reaktion der Bromadamantanone²⁸⁾ leicht zugänglich sind. Beide Reaktionen (**23** → **25** und **24** → **25**) verlaufen stereoselektiv unter Retention bzw. Inversion; andere Produkte konnten nicht isoliert werden. Dies beweist zugleich, daß – wie erwartet – intermediär keine Zinnhydride auftreten, da diese sofort die Doppelbindung reduzieren würden³¹⁾.

Die Umsetzung der beiden Dibromide **26** und **27**^{30,31)} lieferte jeweils ein Gemisch der Bis(trimethylstannyl)adamantane **28** und **29** in sehr guten Gesamtausbeuten, allerdings in sehr unterschiedlichem Verhältnis (3:2 aus **26** und 9:1 aus **27**). Vor allem bei der Reaktion **27** → **28** + **29** (9:1) erkennt man wieder eine sehr hohe Stereoselektivität (Inversion). Das diaxiale Epimere konnte nicht nachgewiesen werden.

Zu Vergleichszwecken synthetisierten wir auch noch das bisher unbekannte 2-Adamantyltriphenylstannan (**30**) durch Wurtz-Synthese⁹⁾. Dabei erhielten wir 19% **30**, 19% 2,2'-Biadamantan (**31**)³²⁾ und 15% Ph₃SnSnPh₃ (**32**)⁹⁾ (vgl. auch Synthese von 2-Adamantyltrimethylsilan¹⁾). Ganz ähnliche Ergebnisse hatte auch *Roberts*⁹⁾ mit 1-Chloradamantan erhalten.



¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der stannylierten Adamantanverbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Signalzuordnung basiert auf den gleichen Methoden wie in Lit.¹⁾ beschrieben. Nichtadditivitäten der individuellen Substituenteneffekte (Δ) spiegeln intramolekulare Substituenten-Wechselwirkungen wider und werden nur für C-2, C-4 und C-9 erwartet (siehe Klammerwerte in Tab. 1)^{1,30}. Δ -Werte, die signifikant größer sind als $|1|$ ppm, treten in Tab. 1 nur selten auf und wurden schon an anderer Stelle diskutiert^{1,33}.

H. D. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, M. R. I. dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Experimenteller Teil

Spektroskopische und chromatographische Methoden: siehe Lit.¹⁾. Die Massenangaben in den Massenspektren beziehen sich auf das Isotopomere der höchsten Häufigkeit (¹²⁰Sn).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen nach Schema 1: 3 mmol des entsprechenden Bromadamantan-Derivates in 5–10 ml absol. THF werden unter Argon zu einer gut gerührten, auf 0°C gekühlten, tiefgrün gefärbten Lösung von Me₃SnLi in THF³⁴⁾ (aus 4 mmol Me₃SnCl und 30 mmol Li) zugetropft, wobei sich die Lösung langsam entfärbt. Das Reaktionsgemisch läßt man noch weitere 15 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysiert mit gesättigter Ammoniumchloridlösung. Danach wird dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Als Nebenprodukt entsteht Hexamethyldistannan, das durch Abdampfen und/oder chromatographisch leicht abgetrennt werden kann.

Tab. 1. ¹³C-chemische Verschiebungen stannylierter Adamantane^{a)}; die Klammerwerte sind Abweichungen (Δ) von den berechneten Verschiebungen¹⁾

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	SnMe ₃	Andere
2 ^{b)}	32.1	40.0	32.1	36.5	28.7	38.2	28.3	40.9	36.5	40.9	-9.7	
30	32.4	43.3	32.4	36.9	28.6	38.0	28.2	40.7	36.9	40.7	-	140.1 (C-1); 137.3, 128.3 (C-2/6' und C-3/5'), 128.4 (C-4)
4	34.9	76.5 (-1.3)	38.0 ^{c)}	37.3 ^{c)} (-1.6)	30.7	36.5	27.5	31.4	39.8 (0.0)	29.8	-9.5	
9	34.8	73.8 (+0.4)	38.4	34.2 (+0.8)	31.4	41.0	28.0	36.1	31.1 (+1.2)	38.7 (-1.1)	-9.5	
12	34.9	75.2	38.3	37.1	31.3	36.5	27.2	31.3	35.6	34.3	-9.4	
14	34.9	75.2 (-2.6)	39.1	31.3 ^{c)} (-2.1)	31.2 ^{c)}	36.4	27.1	38.1	34.2 (-0.1)	35.5	-9.5	
11	47.2	218.3 (-1.4)	50.1	40.4 (-1.0)	31.2	35.0	27.4	39.2	44.5 (+2.2)	37.3	-9.2	
19	38.9	195.0 (-0.7)	42.2 ^{c)}	41.8 ^{c)} (-0.1)	31.0	34.5	27.0	39.6	45.6 (+2.8)	37.6	-9.1	C(CN) ₂ : 75.8, CN: 111.9/111.7 = CH ₂ : 99.4
25	39.2	160.0 (-1.3)	42.5 ^{c)}	41.6 ^{c)} (-0.5)	32.0	35.9	28.2	39.3	43.4 (+0.4)	38.1	-9.5	
28	32.7	44.0 (+0.9)	36.0	44.0 (+0.9)	32.7	37.1	28.5	37.1	44.3 (+0.3)	35.4	-9.7	
29	32.2	43.5 (+0.4)	36.0	39.0 (+0.3)	32.2	36.8	28.8	41.8	39.6 ^{c)} (0.0)	39.5 ^{c)}	-9.7	

a) In Deuteriochloroform ohne TMS; Referenz war der mittlere Peak des CDCl₃-Signals (δ = 77.05). — b) Die Signale entsprechen den in Lit.¹⁶⁾ angegebenen. — c) Die Werte können paarweise vertauscht sein.

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten sowie Analysendaten stannilyierter Adamantanverbindungen

	Ausb.	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR	MS ^{a)} m/e (Intensität)	Summenformel (Molmasse)	C	H
2	65%	37–38	2890; 2835	2.3–1.55 (m, 15H); 0.06 (s, 9H, SnCH ₃); ² J(¹¹⁷ SnH) = 48.1; ² J(¹¹⁹ SnH) = 50.3 Hz	300 (3%, M ⁺); 285 (34); 165 (19); 135 (100); 93 (13); 79 (20); 67 (20)	C ₁₃ H ₂₄ Sn (299.0)	Ber. 52.22 Gef. 52.00	8.09 7.90
4	16%	118–120	3575; 3400; 2850; 2825; 1440; 1000; 920	3.90 (m, 1H, 2-H); 2.15–1.36 (m, 14H); 0.1 (s, 9H, SnCH ₃); ² J(¹¹⁷ SnH) = 48.0; ² J(¹¹⁹ SnH) = 50.0 Hz	316 (2%, M ⁺); 301 (22); 283 (4); 165 (29); 135 (25); 134 (100); 91 (73); 79 (33)	C ₁₃ H ₂₄ OSn (315.0)	Ber. 49.56 Gef. 50.20	7.68 7.70
9	3%	100–102	3580; 3400; 2875; 2840; 1440; 1005; 900	3.95 (m, 1H, 2-H); 2.36–1.30 (m, 14H); 0.1 (s, 9H, SnCH ₃)	316 (2%, M ⁺); 301 (12); 283 (5); 165 (27); 135 (5); 134 (100); 91 (64); 79 (36)	C ₁₃ H ₂₄ OSn (315.0)	Ber. 49.56 Gef. 49.50	7.68 7.50
11	21% (aus 10) 87% (aus 4)	55–56	2915; 2860; 1720; 1700; 1442; 1080	2.50 (m, 1H, 3-H); 2.33 (m, 1H, 1-H); 2.23–1.76 (m, 11H); 0.13 (s, 9H, SnCH ₃); ² J(¹¹⁷ SnH) = 51, ² J(¹¹⁹ SnH) = 53 Hz	314 (10%, M ⁺); 299 (50); 271 (80); 165 (89); 149 (30); 135 (23); 121 (100); 79 (65); 67 (38)	C ₁₃ H ₂₄ OSn (313.0)	Ber. 49.88 Gef. 49.90	7.08 7.10
14	16%	–	3575; 3400; 2850; 2825; 1440; 1000; 920	3.87 (m, 1H, 2-H); 2.17–1.41 (m, 14H); 0.06 (s, 9H, SnCH ₃); ² J(¹¹⁷ SnH) = 48; ² J(¹¹⁹ SnH) = 51 Hz	316 (1%, M ⁺); 301 (33); 283 (1); 229 (5); 165 (31); 153 (100); 135 (11); 134 (50); 91 (66); 79 (42)	C ₁₃ H ₂₄ OSn (315.0)	Ber. 49.56 Gef. 50.80	7.68 7.50

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Ausb.	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR	MS ^{a)} m/e (Intensität)	Summenformel (Molmasse)	C	H
19	78% (aus 11) 8% (aus 20)	62–63	2875; 2825; 2200; 1580; 1440; 900	3.5 (m, 1H, 4-H); 3.23 (m, 1H, 3-H); 3.03 (m, 1H, 1-H); 2.38–1.35 (m, 10H); 0.21 (s, 9H, SnCH ₃)	362 (11%, M ⁺); 347 (19); 317 (35); 197 (4); 165 (100); 135 (24); 120 (4)	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ Sn (361.1)	Ber. 53.22 Gef. 53.50	6.14 6.15
25	78% (aus 23) 78% (aus 24)	Öl	3050; 2900; 2825; 1635; 1435; 1250; 1080; 870	4.47 (s, 2H, C = CH ₂); 2.53 (m, 2H, 1/3-H); 2.13–1.66 (m, 11H); 0.1 (s, 9H, SnCH ₃)	312 (2%, M ⁺); 297 (86); 165 (64); 147 (60); 135 (28); 119 (82); 105 (65); 91 (100)	C ₁₄ H ₂₄ Sn (311.0)	Ber. 54.06 Gef. 53.80	7.78 7.90
28/29^{b)}	87% (aus 26) 95% (aus 27)	Öl	2850; 2800; 1440; 1170; 800	2.27–1.78 (m, 28H); 0.16, 0.23 (2 s, 36H)	464 (1%, M ⁺); 449 (2); 329 (3); 313 (7); 299 (10); 165 (100); 135 (33); 120 (5)	C ₁₆ H ₃₂ Sn ₂ (461.8)	Ber. 41.61 Gef. 40.40	6.98 6.70
30	19%	101–102	3050; 3000; 2880; 2825; 1478; 1445; 1300; 1095; 1070; 1020; 995; 938	7.37 (m, 15H); 2.8 (m, 1H); 2.3 (m, 2H), 1.88 (m, 12H)	486 (2%, M ⁺); 408 (1); 351 (100); 197 (26); 135 (26); 110 (16); 93 (11)	C ₂₈ H ₃₀ Sn (485.2)	Ber. 69.30 Gef. 69.40	6.23 6.20

a) Die Massenangaben beziehen sich auf das Isotopomere der höchsten Häufigkeit (¹²⁰Sn). – b) Nicht trennbare Gemische; Identifizierung über die ¹³C-NMR-Spektren.

Verbindung **12** wurde nur im Gemisch mit **4** isoliert und durch seine ^{13}C -NMR-Signale identifiziert.

2-Adamantyltriphenylstannan (**30**): Nach Lit.⁹⁾ werden 305 mg 2-Bromadamantan (**1**) (1.42 mmol) und 690 mg Triphenylzinnchlorid (1.79 mmol) in 8 ml absol. Cyclohexan bei ca. 50°C gelöst. Die noch warme Lösung wird unter Argon zu einer gut gerührten Suspension von 210 mg Natrium (9.13 mmol) in 5 ml absol. Cyclohexan getropft. Die Reaktionsmischung, die sich langsam schwarz verfärbt, wird über Nacht unter Rückfluß gekocht, danach noch warm abfiltriert und der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen ergeben nach Eindampfen ein öliges Rohprodukt, aus dem **30** chromatographisch von **1**, **31** und **32** abgetrennt werden kann.

Die zinnhaltigen Adamantanverbindungen zeichnen sich durch einen charakteristischen, unangenehmen Geruch aus und wirken hautreizend, so daß mit Gummihandschuhen gearbeitet werden sollte. Da Organozinn-Verbindungen häufig stark toxisch sind, empfiehlt sich vorsichtiger Umgang mit den Substanzen.

- 1) H. Duddeck und M. R. Islam, Chem. Ber. **117**, 554 (1984), vorstehend.
- 2) C. A. Kraus und R. H. Bullard, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2131 (1926).
- 3) W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967; W. P. Neumann, The Organic Chemistry of Tin, Wiley, New York 1970.
- 4) J. G. A. Luijten und G. J. M. van der Kerk, in The Bond to Carbon, Bd. 1/II, S. 91, A. G. Macdiarmid (Hrsg.), Marcel Dekker, New York 1968.
- 5) D. D. Davis und C. E. Gray, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **6**, 283 (1970).
- 6) K. Sisido, S. Kozima und K. Takizawa, Tetrahedron Lett. **1967**, 33.
- 7) G. S. Koermer, M. L. Hall und T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7205 (1972).
- 8) H. G. Kuivila, J. L. Considine und J. D. Kennedy, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7206 (1972).
- 9) R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem. **63**, 159 (1973).
- 10) W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh und D. Doddrell, J. Org. Chem. **43**, 898 (1978).
- 11) J. San Filippo jr., J. Silberman und P. J. Fagan, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4834 (1978).
- 12) E. W. Della und H. R. Patney, Aust. J. Chem. **32**, 2243 (1979).
- 13) G. F. Smith, H. G. Kuivila, R. Simon und L. Sultan, J. Am. Chem. Soc. **103**, 833 (1981).
- 14) W. Kitching, H. A. Olszowy und K. Harvey, J. Org. Chem. **47**, 1893 (1982).
- 15) D. Doddrell, I. Burfitt, W. Kitching, M. Bullpitt, C.-H. Lee, R. J. Mynott, J. L. Considine, H. G. Kuivila und R. H. Sarma, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1640 (1974).
- 16) H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma und R. J. Mynott, J. Organomet. Chem. **111**, 179 (1976).
- 17) H. Duddeck, Tetrahedron **34**, 247 (1978).
- 18) W. H. Glaze, C. M. Selman, A. L. Ball jr. und L. E. Bray, J. Org. Chem. **34**, 641 (1969).
- 19) Literaturzitate 12–14 in Lit.¹³⁾
- 20) H. Duddeck und M. R. Islam, Org. Magn. Reson. **21**, 140 (1983).
- 21) D. Faulkner und M. A. McKerver, J. Chem. Soc. C **1971**, 3906.
- 22) T. Sasaki, S. Eguchi und T. Toru, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3390 (1969).
- 23) C. A. Grob, Angew. Chem. **81**, 543 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 535 (1969).
- 24) A. C. Udding, H. Wynberg und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1968**, 5719.
- 25) J. A. Peters, Synthesis **1979**, 321.
- 26) T. Sasaki, S. Eguchi und T. Toru, J. Org. Chem. **35**, 4109 (1970); **36**, 3460 (1971).
- 27) K. Bowdon, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1946**, 39.
- 28) H. Duddeck, Org. Magn. Reson. **7**, 151 (1975).
- 29) A. W. J. D. Dekkers, J. W. Verhoeven und W. N. Speckamp, Tetrahedron **29**, 1691 (1973).
- 30) H. Duddeck und H. T. Feuerhelm, Tetrahedron **36**, 3009 (1980).
- 31) H. Duddeck, unveröffentlichte Ergebnisse aus der Habilitationsschrift, Univ. Bochum 1978.
- 32) J. Wieringa, Dissertation, Univ. Groningen 1973.
- 33) H. Duddeck und M. R. Islam, Org. Magn. Reson., im Druck.
- 34) C. Tamborski, F. E. Ford und E. J. Soloski, J. Org. Chem. **28**, 237 (1963).

[139/83]