

Ein bequemer Weg von Alkenylboranen zu Alkenylstannanen

Bernd Wrackmeyer* und Klaus Wagner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 25. November 1988

Key Words: Alkenylboranes / Alkenylstannanes

Alkenyldialkylborane **1** mit verschiedenen Substituenten an der C=C-Doppelbindung, einschließlich organometallischer Gruppen wie dem Trimethylstannyl- oder dem Trimethylsilyl-Rest, reagieren in Hexan mit (Diethylamino)- oder (Dimethylamino)trimethylstannan (**2**) in Gegenwart einer katalytischen Menge von Lithium-diethylamid (**3b**) oder -dimethylamid (**3a**) in hoher Ausbeute unter Beibehaltung der Konfiguration an der C=C-Doppelbindung zu den entsprechenden Alkenylstannanen **5** und Aminoboranen **4**. Durch Einsatz von (Diethylamino)trimethylplumban (**2c**) lassen sich die weniger stabilen Alkene **5Pb** erhalten. Ein Mechanismus wird vorgeschlagen, und ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Daten werden mitgeteilt.

Alkenylborane¹⁾ und Alkenylstannane²⁾ mit der C=C-Doppelbindung benachbart zum Bor- bzw. Zinn-Atom haben sich als äußerst vielseitige Reagentien in der metallorganischen- und organischen Synthese erwiesen. Die Verknüpfung der Chemie dieser beiden Verbindungsklassen, insbesondere ein direkter Weg von Alkenylboranen zu den Alkenylstannanen, erscheint darum als ein lohnendes Ziel. Die Hydroborierung von Alkinen¹⁾, die Reaktion von Trialkylalkinylboraten mit Elektrophilen¹⁾ und die Organoborierung von Alkinylstannanen³⁾ sind gut dokumentierte Beispiele für die stereoselektive Synthese der Alkenylborane **1**. Die Substitution des Bor-Atoms in Alkenylboranen durch andere Elemente wurde oft für die Protodeborylierung, Oxidation und in einer Vielfalt von Reaktionen, die zum Aufbau von C-C-Bindungen führen, ausgenutzt¹⁾. Bei letzteren Umsetzungen wird in manchen Fällen der Ersatz der =C-B-Einheit durch die =C-Ag-, =C-Cu- oder =C-Pd-Einheit in den jeweiligen Zwischenstufen für mechanistische Erklärungen postuliert⁴⁾. Tatsächlich scheint jedoch die wohlbekanntere Überführung von Alkenylboranen in Alkenylquecksilber(II)-Verbindungen⁵⁾ die einzige gesicherte Transmetallierungsreaktion zu sein.

Ergebnisse und Diskussion

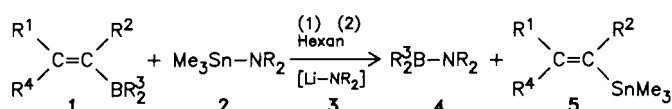
Wir haben jetzt einen bequemen Weg von Alkenylboranen zu Alkenylstannanen gefunden, wie Schema 1 zeigt. Die Alkenylborane **1** wurden unter folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: (i) Die Reaktion soll mit den gewöhnlichen Hydroborierungsprodukten terminaler Alkine ablaufen (z. B. indem das dimere 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan als Hydroborierungsmittel für die Synthese von **1** verwendet wird, z. B. **1a**). (ii) Es soll gezeigt werden, daß drei Alkylgruppen

A Convenient Route from Alkenylboranes to Alkenylstannanes

Alkenyldialkylboranes **1** with various substituents at the C=C double bond, including organometallic groups such as the trimethylstannyl or trimethylsilyl group, react in hexane solution with (diethylamino)- or (dimethylamino)trimethylstannane (**2**) in the presence of a catalytic amount of lithium dimethyl- or diethylamide (**3**) to give aminodialkylboranes **4** and alkenyltrimethylstannanes **5** in high yields with retention of the configuration at the C=C double bond. With (diethylamino)trimethylplumbane (**2c**) the less stable alkenes **5Pb** are obtained. A mechanism is proposed, and ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn -, and ^{207}Pb -NMR data are reported.

neben der Diethylboryl-Gruppe an der C=C-Doppelbindung die Reaktion nicht behindern (**1d**). (iii) Die Reaktion soll andere organometallische Substituenten an der C=C-Doppelbindung tolerieren [Me_3Sn (**1b, c, f, g**), Me_3Si (**1e**)], zusätzlich zu $\text{R}^1 = \text{H}$ (**1b, 1c**), Alkyl (**1d**), Aryl (**1g**). Die notwendigen Reagentien, LiNMe_2 (**3a**) oder LiNEt_2 (**3b**) und

Schema 1



1, 5	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
a	nBu	H	C ₈ H ₁₄ *	H	2a, 3a: R = Me
b	H	Et	Et	SnMe ₃	2b, 3b: R = Et
c	H	iPr	iPr	SnMe ₃	Me ₃ Pb-NEt ₂ 2c
d	Me	Et	Et	Me	
e	Me	Et	Et	SiMe ₃	
f	Me	Et	Et	SnMe ₃	
g	Ph	Et	Et	SnMe ₃	
5fPb**	Me	Et	Et	SnMe ₃	

*BC₈H₁₄ = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl-Rest

**PbMe₃ statt SnMe₃ in 3-Position

(1) Für **1c** werden LiNMe_2 (**3a**)/ $\text{Me}_3\text{Sn-NMe}_2$ (**2a**) benötigt, für **1e** ist **3a** erforderlich, für die anderen Alkene **1** kann LiNEt_2 (**3b**) eingesetzt werden.

(2) **5b, c, f, g**: Die Reaktion ist vollständig nach 3 h bei 25°C; **5a**: 5 h bei 25°C; **5d**: 16 h bei 25°C; **5e**: 12 h bei 65°C.

$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$ (**2b**) sind im Handel erhältlich oder können leicht hergestellt werden [z. B. $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$ (**2a**)].

Wie aus Schema 1 ersichtlich, können viele neue Alkenylstannane **5** aus Alkenylboranen **1** unter Erhalt der Konfiguration an der C=C-Doppelbindung dargestellt werden. Einige wichtige NMR-Daten (^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) der Verbindungen **5** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Erstmals ist es gemäß Schema 1 gelungen, Bis(trimethylstannyl)alkene mit zwei verschiedenen Alkylgruppen oder einer Alkyl- und einer Arylgruppe an der C=C-Doppelbindung herzustellen. Andere Verfahren zur Synthese von (Z)-1,2-Bis(trimethylstannyl)alkenen, wie z. B. die Pd(0)-katalysierte Addition von Hexamethyldistannan an Alkine $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$, erfordern entweder aktivierte Alkine⁷⁾ (z. B. $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{R}$) oder terminale Alkine, einschließlich Acetylen⁸⁾. Wird (Diethylamino)trimethylplumban, $\text{Me}_3\text{Pb}-\text{NEt}_2$ (**2c**) anstelle von **2b** eingesetzt, erhält man analog die Alkenylplumbane **5Pb** als Rohprodukte (z. B. **5fPb**, vgl. Tab. 1 für die NMR-Daten). Sie sind thermisch viel weniger stabil als die Alkenyl-

stannane und konnten destillativ nicht mehr gereinigt werden.

Die Stereochemie der Alkene **5** folgt zwingend aus den NMR-Daten (vgl. Tab. 1 sowie den experimentellen Teil für ^1H -NMR). Bei den Bis(trimethylstannyl)alkenen **5b, c, f, g** wird die Stellung der Me_3Sn -Gruppen bereits aus den ^{119}Sn -NMR-Spektren ersichtlich, wenn man die Größe der $^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten ermittelt, wobei $|^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})_{\text{cis}}| < |^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})_{\text{trans}}|$ gilt^{8b,9)}. Im Fall von **1f** ist eine Mischung der (E/Z)-Isomeren leicht zugänglich¹⁰⁾. Behandelt man diese Mischung wie in Schema 1 angegeben, so resultiert ein entsprechendes Isomerengemisch mit gleichem Verhältnis der (E/Z)-Isomeren von **5f** mit den Me_3Sn -Gruppen in *trans*- bzw. *cis*-Stellung an der C=C-Doppelbindung.

Reaktionsbedingungen und Mechanismus

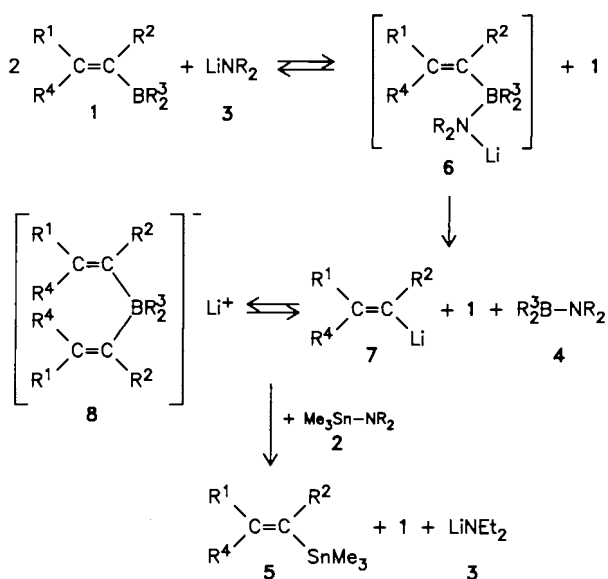
In Schema 2 wird ein Mechanismus für die obige Reaktion vorgeschlagen, der auf umfangreichen ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen der Reaktionslösungen von **1** und LiNEt_2 (mit und ohne Zugabe von $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$) beruht. Ist kein $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$ zugegen, zeigen diese Messungen, daß die Konzentration von **1** beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur abnimmt, während neue ^{11}B - und ^{119}Sn -Resonanzsignale erscheinen. Dabei sind im ^{11}B -NMR-Spektrum die Signale bei $\delta = 44-46$ typisch für die Aminoborane **4**¹¹⁾, und die scharfen (Linienbreite < 100 Hz) Signale bei δ ca. -12 bis -16 lassen sich Tetraorganylboraten wie z. B. **8** zuordnen¹¹⁾. Gleichzeitig werden in den ^{119}Sn -NMR-Spektren zwischen $\delta = -49$ und -65 breite intensitätsschwache Signale beobachtet, die man ebenfalls **8** zuschreiben kann. Die Linienbreite der ^{119}Sn -Resonanzen ist charakteristisch für eine partiell relaxierte skalare Kopplung $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ ca. 20 bis 30 Hz [setzt man z. B. **1f** mit $n\text{BuLi}$ um, so findet man $\delta^{11}\text{B} = -14.8$, $\delta^{119}\text{Sn} = -49.7$ und $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B}) = 17$ Hz]. Die ^{11}B -Resonanzsignale für ein Ami-

Tab. 1. ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR Daten^{a,b)} neuer Alkenylstannane **5**

Nr	$\text{R}^1-\text{C}(\alpha)=\text{C}(\beta)-\text{R}^2$		$\text{R}^1-\text{C}(\alpha)=\text{C}(\beta)-\text{SnMe}_3$		$\delta^{13}\text{C}(\text{R}^4)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{SnMe}_3)$	$\delta^{119}\text{Sn}$
	$\delta^{13}\text{C}(\alpha)$	$\delta^{13}\text{C}(\beta)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{R}^1)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{R}^2)$			
5a	149.5 [6.0]	128.1 [475.2]	37.7, 31.4 ^{c)} [73.0][6.0]	--	--	-9.8 [349.8]	-39.8
5b	141.7 [78.5, 516.1]	170.3 [498.1, 34.3]	--	40.5, 14.9 [101.9, 15.2, 73.6] 9.3]	-7.6 [340.1]	-7.4 [323.7]	-50.5 [432.3]
5c	138.5 [77.4, 518.8]	175.3 [505.1, 30.5]	--	43.6 22.7 [94.8, 16.4, 68.7] 7.1]	-7.2 [340.1]	-6.3 [321.6]	-52.9 [440.1]
5d	139.8 [32.7]	139.3 [518.0]	16.8 [57.8]	28.0, 14.8 [55.6] [< 3]	27.7 [53.4]	-8.1 [329.0]	-46.0
5e	147.0 [63.0]	157.9 [532.8]	18.0 [85.0]	29.3, 14.0 [63.2] [9.0]	0.7 [< 2]	-5.2 [325.9]	-52.6 ^{d)}
5f	150.6 [77.1, 528.0]	159.9 [524.8, 67.0]	21.6 [90.3, 72.3]	28.5, 14.5 [68.1, 13.4, 86.6] 9.5]	-6.7 [320.7]	-6.3 [319.9]	-51.8 [525.3]
5f ^{f)}	148.8 [564.5]	167.9 [56.2]	21.5 [72.0]	30.3 14.2 [82.8] [13.0]	-7.0 [322.5]	1.2 [322.5]	-69.7 ^{g)} [912.8]
5fPb ^{f)}	147.8 [564.5]	157.9 [56.2]	21.5 [72.0]	30.3 14.2 [82.8] [13.0]	-7.0 [322.5]	1.2 [322.5]	-47.7 (R ⁴) [912.8]
5g	158.8 [78.3, 506.6]	161.5 [524.8, 61.0]	14.7.3 ^{h)} [75.7]	31.0, 15.7 [63.3, 10.9]	-6.5 [329.8]	-6.3 [323.7]	-51.4 [443.3]
							-47.8 (R ⁴) ⁱ⁾

a) In C_6D_6 ($\delta^{13}\text{C} = 128.0$) ($\approx 5-10\%$) bei $27-28^\circ\text{C}$; $\delta^{119}\text{Sn}$, $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{207}\text{Pb}$ in ppm relativ zu externem Me_4Sn , Me_4Si bzw. PbMe_4 . - b) Die Werte $^nJ(^{119}\text{SnX})$ ($n = 1, 2, 3, 4$; $X = ^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}$) in Hz (± 0.5 Hz) sind in [] angegeben. - c) Weitere ^{13}C -Resonanzen für R^1 : $\delta = 22.7$ [< 2], 14.2 [< 2]. - d) $\delta^{29}\text{Si} = -12.1$, $^3J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}) = 49.5$ Hz. - e) Vgl. mit den ^{119}Sn -NMR Daten des (E)-Isomeren: $\delta = -59.2, -58.1$ [958.1]. - f) In () sind die Kopplungskonstanten $^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ angegeben. - g) $\delta^{207}\text{Pb}$; in [] $^3J(^{207}\text{Pb}^{119}\text{Sn})$. - h) Weitere ^{13}C -Resonanzen für R^1 : $\delta = 143.5$ (ortho), 126.5 (meta), 125.0 (para). - i) Vgl. mit den ^{119}Sn -NMR Daten des (E)-Isomeren: $\delta = -56.8, -53.4$ [832.2].

Schema 2. Vorschlag für den Mechanismus der Synthese von Alkenylstannanen **5** aus Alkenylboranen **1**



noborat des Typs **6** sollten bei höheren Frequenzen liegen¹¹⁾ und zudem aufgrund der geringeren Symmetrie der Ladungsverteilung um den ¹¹B-Kern eine signifikant größere Linienbreite aufweisen.

Innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur ändern sich in den meisten untersuchten Beispielen die ¹¹B- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren nochmals merklich. Laut ¹¹B-NMR-Spektren finden sich neue Signale, ebenfalls im Bereich für Tetraorganylborate, und in den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren findet man neben Signalen unvollständig charakterisierter Produkte die ¹¹⁹Sn-Resonanzen für **5**. Somit wird eine Me₃Sn-Gruppe übertragen, und als Quelle für Me₃Sn-Gruppen kommt in Abwesenheit von **2** nur **1** in Betracht. Die Ausgangsverbindung **1** kann z. B. mit der Vinylithium-Spezies **7** die Me₃Sn-Gruppe gegen Lithium austauschen, womit die Entstehung von **5** und verschiedener Tetraorganylborate zu erklären ist. Unter gleichen Bedingungen, jedoch in Gegenwart von **2b**, lassen sich im ¹¹B-NMR-Spektrum neben der intensiven ¹¹B-Resonanz für **4** nur Spuren der Tetraorganylborate nachweisen, und nach den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren liegen bereits unmittelbar nach Erwärmen auf Raumtemperatur beträchtliche Mengen **5** vor. Es ist bekannt, daß sich Aminotriorganylborate – besonders in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln – in Aminoborane und Tetraorganylborate umwandeln können¹²⁾. Auch bei der Synthese eines peralkylierten 1,4-Dihydro-1,4-distannins fungiert Diethyl-(diethylamino)boran als Abgangsgruppe¹³⁾.

Daß Aminoborate **6** als Zwischenstufen auftreten, steht im Einklang mit der Beobachtung, daß die Reaktion nach Schema 1 nicht abläuft, wenn die Gruppen R² und R³ sperriger werden (z. B. R¹ = Me, R⁴ = SnMe₃, R² = R³ = *i*Pr), oder wenn das Lithium-dialkylamid sterisch anspruchsvoller wird (z. B. Lithium-diisopropylamid oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid), und damit die Bildung des Aminoborates **6** unterdrückt wird. Weniger reaktive Alkenylborane (z. B. **1e**) reagieren nur nach Schema 1, wenn LiNMe₂ (**3a**) verwendet wird, und bei **1c** ist außer **3a** auch noch **2a** erforderlich, um eine glatte Reaktion zu ermöglichen. In Abwesenheit des Lithium-dialkylamids **3** reagiert keine der Verbindungen **1** mit **2b** bei Raumtemperatur oder nach 12 h in siedendem Hexan. Jedoch setzen sich **1a, d** mit Me₃Sn-NMe₂ (**2a**) innerhalb von 2 bis 5 h bei Raumtemperatur zu den Alkenylstannanen **5a, d** und den Aminoboranen **4** um. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Bildung der Aminoborate **6** (in denen man sich das Lithium-Atom auch durch die Me₃Sn-Gruppe ersetzt denken kann, wenn es die sterischen Verhältnisse zulassen), da die Alkenylborane mit sperrigeren Substituenten (z. B. **1c, e, f, g**) nicht mit **2a** reagieren.

Wird die Reaktion nach Schema 1 in Tetrahydrofuran (THF) anstelle von Hexan durchgeführt, erhält man völlig andere Ergebnisse. Generell wird bei Raumtemperatur keine merkliche Reaktion und beim Erhitzen Zersetzung unter Bildung einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte beobachtet. Bekanntlich hängt die Aggregation der Lithium-dialkylamide stark von der Natur des Lösungsmittels ab¹⁴⁾. In unserem Fall (Schema 1, 2) scheint ein nicht-koordinierendes Lösungsmittel erforderlich zu sein, um das Entstehen Sol-

vens-getrennter Ionenpaare für **6** zu unterbinden. Solange für **6** ein hoher Aggregationsgrad besteht, ist die Nähe der Lithium-Atome zu dem olefinischen Kohlenstoff(B-C=C)-Atom gewährleistet, und damit ist der Weg offen zu **7** (das sich über **1** im Gleichgewicht mit **8** befinden kann) und zu **4**. Der Ersatz von LiNEt₂ oder LiNMe₂ durch NaNH₂ in Toluol oder THF führt zu ganz anderen Produkten, wenn sich ein anderer organometallischer Substituent an der C=C-Doppelbindung in *cis*-Stellung zur Boryl-Gruppe befindet, wie für **1e**, R⁴ = SiMe₃, beschrieben¹⁵⁾.

Der Vorteil in der Verwendung von **2a, b** als Elektrophil besteht darin, daß in **2** gleichzeitig ein sehr stark nucleophiles Zentrum vorliegt, welches das Li⁺-Ion koordinieren kann, sowohl in den Lithium-dialkylamiden¹⁶⁾ als auch in **6, 7** oder **8**. Es ist denkbar, daß die Umwandlung von **6** in **8** und die Reaktion von **8** mit **2** über eine Vinylithium Spezies **7** verlaufen. Das Vorliegen von **7** erklärt, daß die Behandlung von **1g** (R¹ = Ph) mit **3b** (ohne Zugabe von **2b**!) zum (*E*)-Isomer von **5g** führt, neben anderen nicht identifizierten Zersetzungsprodukten. *cis/trans*-Isomerie von Vinylithium Verbindungen ist gut bekannt, insbesondere wenn Phenylgruppen an der C=C-Doppelbindung gebunden sind¹⁷⁾. Würde **7** keine Rolle spielen, sollten sich bei der direkten Umsetzung von **8** mit **2** größere Mengen von Me₃Sn-R³ bilden (in Konkurrenz zur Übertragung der Vinylgruppe). Die experimentellen Befunde (¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der Reaktionslösungen) lassen jedoch nur Spuren von Me₃Sn-R³ erkennen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. R. Köster für die großzügige Überlassung von Triethylboran und der Alkenylborane **1d, e** sowie für die Durchführung einiger Massenspektren und Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die Herstellung und Handhabung aller Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Alkenylborane (**1a**¹⁸⁾, **1b, c, f, g**¹⁹⁾, **1d**²⁰⁾, **1e**²¹⁾), Plumblyl- und Stannylamine (**2a**⁶⁾, **2b**²²⁾, **2c**²³⁾) wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften erhalten. Der Einsatz käuflicher und selbst hergestellter Lithiumdialkylamide **3a, b** führte zu identischen Resultaten. – Instrumente: NMR-Spektren: Jeol-FX-90Q-, Bruker-AC-200- und -AC-300-Spektrometer (vgl. Tab. 1) mit Multikern-Ausrüstung. – Massenspektren: Finnigan MAT CH 5.

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung von Alkenylstannanen 5 aus den Alkenylboranen 1 (vgl. Schema 1 für andere Reaktionsbedingungen)

(*Z*)-2,3-Bis(trimethylstannyl)-2-penten (**5f**): Eine Suspension aus 1.18 g (5.0 mmol) (Diethylamino)trimethylstannan (**2b**) und ca. 1 mmol des Lithium-dialkylamids (0.05 g **3a**) oder (0.08 g **3b**) in 50 ml Hexan wird auf -78 °C gekühlt. Das Alkenylboran **1f** (1.5 g, 5.0 mmol) wird in einer Portion unter Rühren zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt. Die Kontrolle mittels ¹¹B- und ¹¹⁹Sn-NMR zeigt, daß die Umsetzung zu **4** und **5f** nach ca. 3 h vollständig ist. Nachdem das unverbrauchte Lithiumdialkylamid abfiltriert ist, werden Hexan und das Aminoboran **4** i. Vak. entfernt, und die fraktionierende Destillation des Rückstandes liefert 1.44 g (73%) reines **5f** als farblose, mäßig luftempfindliche

Flüssigkeit (Sdp. 55°C/10⁻² Torr). — EI-MS (70 eV): *m/z* (% relative Intensität) = 398 (0.5) M⁺, 233 (35) M⁺ — Me₃Sn, 165 (100) Me₃Sn⁺. — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.15 [51.6] s, 9H, SnMe₃; 0.16 [51.5] s, 9H, SnMe₃; 1.92 [50.2, 14.1] s, 3H, =CMe; 2.39 [63.6, ≤ 5] q, 2H, 0.88 t, 3H, =C—Et.

C₁₁H₂₆Sn₂ (395.4) Ber. C 33.39 H 6.62
Gef. C 33.65 H 6.38

(*E*)-1-(Trimethylstannyl)-1-hexen (**5a**) kann wie vorstehend gewonnen werden oder über die direkte Umsetzung von **1a** (1.02 g, 5.0 mmol) mit (Dimethylamino)trimethylstannan (**2a**) (1.04 g, 5.0 mmol) in Hexan. Letztere Reaktion ist nach 2 h bei 25°C beendet. Die Produkte **4** und **5a** werden durch fraktionierende Destillation gereinigt, wobei 1.05 g **5a** (85%) erhalten werden (Sdp. 76–78°C/12 Torr). — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.11 [54.6] s, 9H, SnMe₃; 5.98 m, 2H, HC=CH; 2.09 m, 2H, 1.29 m, 4H, 0.85 t, 3H, =C—*n*Bu.

(*Z*)-1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-buten (**5b**): Ansatz: 1.43 g (5.0 mmol) **1b**; Ausb. 1.68 g **5b** als farblose Flüssigkeit (Sdp. 53–55°C/10⁻² Torr). — EI-MS (70 eV): *m/z* (% relative Intensität) = 384 (4) M⁺, 219 (27) M⁺ — Me₃Sn, 165 (100) Me₃Sn⁺. — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.15 [53.2] s, 9H, Me₃Sn; 0.18 [52.5] s, 9H, Me₃Sn; 6.73 [92.4, 203.5] t, 1H, =CH; 2.34 [48.2, 5.5] q, t, 2H, 1.00 t, 3H, =C—Et.

C₁₀H₂₄Sn₂ (381.4) Ber. C 31.47 H 6.34
Gef. C 31.45 H 6.50

(*Z*)-3-Methyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-1-buten (**5c**): Ansatz: 1.64 g (5.0 mmol) **1c**; Ausb. 1.56 g (79%) **5c** als farblose Flüssigkeit (Sdp. 37°C/10⁻³ Torr). — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.16 [53.4] s, 9H, SnMe₃; 0.19 [51.6] s, 9H, SnMe₃; 6.70 [91.1, 209.6] s, 1H, =CH; 2.50 sept, 1H, 0.89 d, 6H, =C—*i*Pr.

2-Methyl-3-(trimethylstannyl)-2-penten (**5d**) kann auch über die direkte Umsetzung von **1d** (0.76 g, 5.0 mmol) mit **2a** (1.04 g, 5 mmol) während 5 h bei 25°C und anschließende fraktionierende Destillation mit 82% Ausb. als farblose Flüssigkeit gewonnen werden (Sdp. 70–74°C/12 Torr). — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.12 [52.5] s, 9H, SnMe₃; 1.63 [9.4] s, 3H, 1.70 [12.0] s, 3H, =CMe₂; 2.17 [64.0] q, 2H, 0.90 t, 3H, =C—Et.

(*Z*)-2-(Trimethylsilyl)-3-(trimethylstannyl)-2-penten (**5e**): Ansatz: 1.19 g (5.0 mmol) **1e**, Ausb. 1.17 g (78%) **5e** als farblose Flüssigkeit (Sdp. 50–53°C/10⁻² Torr). — EI-MS (70 eV): *m/z* (% relative Intensität) = 306 (4) M⁺, 291 (11) M⁺ — Me, 165 (10) Me₃Sn⁺, 141 (56) M⁺ — Me₃Sn, 73 (100) Me₃Si⁺. — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.09 s, 9H, Me₃Si; 0.16 [50.4] s, 9H, Me₃Sn, 1.77 [12.6] s, 3H, =C—Me; 2.35 [64.0] q, 2H, 0.91 t, 3H, =C—Et.

C₁₁H₂₆SiSn (304.7) Ber. C 43.30 H 8.60 Si 9.20 Sn 38.90
Gef. C 43.33 H 8.92 Si 9.10 Sn 38.79

(*Z*)-1-Phenyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-1-buten (**5g**): Ansatz: 1.82 g (5.0 mmol) **1g**; Ausb. 1.72 g (75%) **5g** als farblose Flüssigkeit (Sdp. 75–77°C/10⁻² Torr). — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.07 [52.3] s, 9H, Me₃Sn; 0.26 [51.9] s, 9H, Me₃Sn; 0.85 t, 3H, 2.22 q, 2H, =C—Et; 7.15 m, 5H, Ph.

(*Z*)-3-(Trimethylplumbyl)-2-(trimethylstannyl)-2-penten (**5fPb**): Darstellung wie **5f** (1.50 g, 5.0 mmol **1f**) unter Verwendung von 1.62 g (5.0 mmol) Me₃Pb—NEt₂ (**2c**) anstelle von **2b**. Nach 1 h bei 25°C wird vom Ungelösten abfiltriert und Hexan zusammen mit **4** i. Vak. entfernt. Der Rückstand zersetzt sich beim Versuch der Destillation. Das Rohprodukt enthält **5fPb** zu ca. 85% (¹H-, ¹³C-,

¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-NMR). — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ¹H *J*(²⁰⁷Pb¹H) [*J*(¹¹⁹Sn¹H)] = 0.17 [51.6] s, 9H, SnMe₃; 0.79 (53.4) s, 9H, PbMe₃; 1.93 (22.4) [49.7] s, 3H, =C—Me; 2.53 (124.6) q, 2H, 0.88 t, 3H, =C—Et.

CAS-Registry-Nummern

1a: 69322-45-8 / **1b**: 66088-87-7 / **1c**: 66088-88-8 / **1d**: 118798-60-0 / **1e**: 79483-02-6 / **1f**: 66088-90-2 / **1g**: 66088-94-6 / **2a**: 993-50-0 / **2b**: 1068-74-2 / **2c**: 58747-22-1 / **3a**: 3585-33-9 / **3b**: 816-43-3 / **4** (R³ = C₆H₁₄, R = Me): 63366-67-6 / **4** (R³ = R = Et): 4023-39-6 / **4** (R³ = *i*Pr, R = Et): 105395-92-4 / **4** (R³ = Et, R = Me): 7397-47-9 / **5a**: 17421-54-4 / **5b**: 118798-61-1 / **5c**: 118798-62-2 / **5d**: 3043-31-0 / **5e**: 118798-63-3 / **5f**: 118798-65-5 / **5fPb**: 118198-66-6 / **5g**: 118798-64-4 / ²⁰⁷Pb: 14119-29-0 / ¹¹⁹Sn: 14314-35-3

- ^{1a}) R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) (R. Köster, Ed.), 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 176–213, Thieme, Stuttgart 1982; Bd. XIII/3c, S. 215–374, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{1b}) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London 1988.
- M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1987.
- ^{3a}) B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon, Germanium, Tin Lead Compds.* **6** (1982) 75. — ^{3b}) B. Wrackmeyer *Boron Chemistry* (Proceedings of the 6th International Meeting on Boron Chemistry, IME-BORON VI) (S. Hermanek, Ed.), S. 387–415, World Scientific, Singapore 1987.
- ^{4a}) Vgl. Lit. ^{1b}), S. 35, 41, 306. — ^{4b}) Für AgC= vgl. E. J. Corey, T. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4013. — ^{4c}) Für CuC= vgl. H. Yatagai, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1640. — ^{4d}) Für PdC= vgl. H. Yatagai, Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 702.
- R. C. Larock, *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, S. 15–20, Springer Verlag, Berlin 1985.
- K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- E. Piers, R. T. Skerlj, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 626.
- ^{8a}) T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) C45. — ^{8b}) T. N. Mitchell, A. Amamria, *J. Organomet. Chem.* **304** (1986) 257.
- B. Wrackmeyer, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
- B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **5** (1986) 1709.
- ^{11a}) B. Wrackmeyer, *Annual Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61. — ^{11b}) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds in NMR-Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 14, Springer, Berlin 1978.
- Lit. ^{1a}), Bd. XIII/3b, S. 852, 1983.
- S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1170.
- Neuere Literatur, vgl. ^{14a}) P. Renaud, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5702. — ^{14b}) J. S. DePue, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5524.
- R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 972.
- Die Wechselwirkung zwischen Me₃Sn—NEt₂ und Li⁺-Ionen folgt aus der raschen Bildung (¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopischer Nachweis) von Me₃Sn—NMe₂ in „heterogenen“ Mischungen von Me₃Sn—NEt₂ und LiNMe₂ in Hexan.
- ^{17a}) R. Knorr, E. Lattke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969. — ^{17b}) W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6033.
- H. C. Brown, C. G. Scouten, R. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 96.
- G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 1400.
- Lit. ^{1a}), Bd. XIII/3a, S. 202.
- ^{21a}) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669. — ^{21b}) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.
- C. M. Wright, E. L. Muetterties, *Inorg. Synth.* **10** (1967) 137.
- K. Niedenzu, E. F. Rothger, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2** (1972) 1.

[326/88]