

Journal of Organometallic Chemistry, 148 (1978) 257–266
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON ZINN-SUBSTITUIERTEN PENTADIENDERIVATEN

PETER JUTZI* und JOSEF BAUMGÄRTNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Oktober 1977)

Summary

(1*E*, 4*E*)-1,5-Bis(trimethylstannyl)pentadiene-1,4 (III), 1*E*-1-trimethylstannyl-pent-1-ene-4-yne (IV) and the 1,1-dialkyl-1-stannacyclohexadienes-2,5 VII and VIII have been synthesized by hydrostannation of pentadiyne-1,4. (1*E*, 4*E*)-1,5-Dibromopentadiene-1,4 (IX) is formed from III and 1,1,2,4,5,5-hexabromopentane (X) from IX by reaction with bromine. Butyllithium reacts with III to give (1*E*, 4*E*)-1,5-dilithium pentadiene-1,4 (XI). The reactions of butyl- and methylithium with VII and VIII give only the monolithium compounds XIII, XV and XVII. All lithium compounds are characterised in the form of their trimethylsilyl derivatives XII, XIV, XVI and XVIII. ¹H NMR, IR, UV and mass spectral data are described.

Zusammenfassung

(1*E*, 4*E*)-1,5-Bis(trimethylstannyl)pentadien-1,4 (III), 1*E*-1-Trimethylstannyl-pent-1-en-4-in (IV) und die 1,1-Dialkyl-1-stannacyclohexadiene-2,5 VII und VIII sind durch Hydrostannierung des Pentadiäns-1,4 dargestellt worden. Durch Reaktion mit Brom wird aus III das (1*E*, 4*E*)-1,5-Dibrompentadien-1,4 (IX) und aus IX das 1,1,2,4,5,5-Hexabrompentan (X) gebildet. Butyllithium reagiert mit III zum (1*E*, 4*E*)-1,5-Dilithium-pentadien-1,4 (XI). Bei der Reaktion von Butyl- und Methylithium mit VII und VIII entstehen nur die Monolithiumverbindungen XIII, XV und XVII. Alle Lithiumverbindungen werden in Form ihrer Trimethylsilylderivate XII, XIV, XVI und XVIII charakterisiert. ¹H-NMR-, IR-, UV- und MS-Daten werden beschrieben.

Hydrostannierungsreaktionen mit Alkinen und Polyalkinen sind in der Literatur schon öfter beschrieben worden [1]. Durch Einsatz des Pentadiäns-1,4 konnte Ashe erstmals Zinn-substituierte Pentadienderivate synthetisieren [2]: So entsteht bei Umsetzung mit Dibutylstannan das 1,1-Dibutyl-1-stannacyclohexadien-2,5, aus welchem in Analogie zum 9,9-Dimethyl-9-stanna-

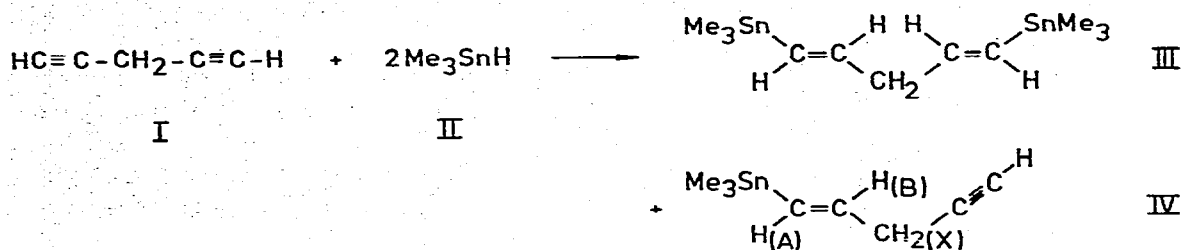
9,10-dihydroanthracen [3–5] Heteroaromaten mit Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe dargestellt werden können.

Im Zusammenhang mit der Synthese des (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dilithiumpentadiens-1,4 [6] haben auch wir uns mit Hydrostannierungsreaktionen des Pentadiins-1,4 beschäftigt. Hierüber und über einige Reaktionen der entstandenen Verbindungen wird im folgenden berichtet.

Hydrostannierungen

Pentadiin-1,4, welches erstmals von Ben-Efraim und Sondheimer [7] ausführlich beschrieben worden ist, erweist sich als thermisch nicht sonderlich stabil und kann nur schwer in grösseren Mengen rein dargestellt werden. Wir verwendeten bei unseren Versuchen deshalb stets eine Lösung des Pentadiins in Tetrahydrofuran (Darstellung siehe Experimentelles).

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Trimethylstannan (II) mit einem Äquivalent Pentadiin-1,4 (I) unter wiederholter Zugabe eines Radikalstarters erhielten wir nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zwei Verbindungen: In etwa 60% Ausbeute entstand das α,α -Diadditionsprodukt (1*E*, 4*E*)-1,5-Bis(trimethylstannyl)-pentadien-1,4 (III) und in etwa 8% Ausbeute das Monoadditionsprodukt (1*E*)-1-Trimethylstannyl-pent-1-en-4-in (IV).



Verbindung III, eine farblose Flüssigkeit, zersetzt sich bei Raumtemperatur nach einigen Tagen unter Bildung von rotbraunen Polymeren, kann jedoch bei -10°C längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Die Struktur von III wird durch spektroskopische Daten zwar nicht eindeutig belegt, jedoch durch Folgereaktionen zweifelsfrei bestätigt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III zeigt für die Me_3Sn -Protonen ein Singulett, ein komplexes Multiplett für die CH_2 -Protonen und ein nicht näher analysierbares Multiplett für die olefinischen Protonen. Das Auftreten von weiteren Resonanzsignalen sehr geringer Intensität spricht für das Vorliegen eines weiteren Isomeren, das destillativ nicht abgetrennt werden konnte. Im IR-Spektrum von III findet man neben C—H-, C=C- und Sn—C-Valenz- und Deformationsschwingungen noch eine starke Bande bei 990 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich vermutlich um die C—H-“out of plane“-Deformationsschwingung, wie sie bei *trans*-substituierten Alkenen gefunden wird [8].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IV zeigt für die Me_3Sn -Gruppe ein Singulett, für den Alkin-Wasserstoff ein Triplett, für die CH_2 -Protonen ein Multiplett und für die olefinischen Protonen ein AB-Spektrum, dessen Resonanzsignale jeweils in Triplets aufgespalten sind. Im IR-Spektrum findet man unter anderem charakteristische Schwingungen des C=C—H-Gerüsts bei 3310 und 2100 cm^{-1} sowie

wie bei III eine Bande bei 990 cm^{-1} für eine C—H-Schwingung eines *trans*-substituierten Olefins. Die in den Massenspektren von III und IV auftretenden Fragmentierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

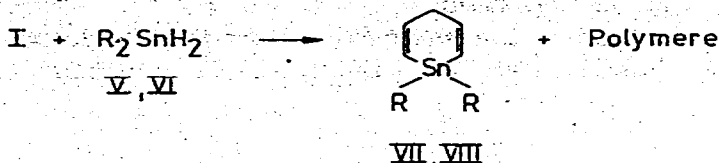
Während bei der Reaktion von I mit II eine *cis*-Addition zum *trans*-Produkt stattfindet, erhält man bei der Umsetzung von I mit Dialkylstannanen neben

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN III, IV, VII, VIII, XII, XIV, XVI UND XVIII
70eV, Tieftemperatureinlass; bezogen auf ^{120}Sn

<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int.%	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int.%
III			IV		
381	$M-\text{CH}_3$	5	229	$M-\text{H}$	24
231	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	10	215	$M-\text{CH}_3$	100
229	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Sn}, -2\text{H}$	16	199	$M-2\text{CH}_3, -\text{H}$	7
215	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Sn}, -\text{H}, -\text{CH}_3$	100	185	$M-3\text{CH}_3$	24
201	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Sn}, -2\text{CH}_3$	8	165	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	19
185	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Sn}, -3\text{CH}_3, -\text{H}$	31	151	$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}$	22
165	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	40	135	CH_3Sn	30
151	$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}$	43	120	Sn	15
135	CH_3Sn	53			
120	Sn	9	VIII		
			217	$M+\text{H}$	2
			201	$M-\text{CH}_3$	10
VII			185	$M-2\text{CH}_3, -\text{H}$	2
243	$M-\text{C}_4\text{H}_9$	100	151	$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}$	4
185	$M-2\text{C}_4\text{H}_9, -\text{H}$	39	135	CH_3Sn	11
175	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Sn}$	14	120	Sn	6
159	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Sn}$	12	71	C_5H_{11}	88
135	CH_3Sn	8	57	C_4H_9	100
121	SnH	32			
120	Sn	333	XIV		
			430	M	0.1
XII			373	$M-\text{C}_4\text{H}_9$	0.6
212	M	0.7	317	$M-2\text{C}_4\text{H}_9, +\text{H}$	0.5
197	$M-\text{CH}_3$	9	291	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$	2
139	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	3	235	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}$	3
124	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Si}, -\text{CH}_3$	21	193	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{H}$	2
109	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Si}, -2\text{CH}_3$	31	179	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SnH}_2$	5
73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	100	147	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$	28
59	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	24	139	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_6$	100
45	CH_3SiH_2	20	120	Sn	3
			73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	94
			59	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	70
XVI			XVIII		
331	$M-\text{C}_4\text{H}_9$	3	289	$M-\text{CH}_3$	35
249	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCH}_3$	3	274	$M-2\text{CH}_3$	53
207	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	23	217	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Si}, -\text{CH}_3, +\text{H}$	74
193	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{H}$	10	201	$M-(\text{CH}_3)_3\text{Si}, -2\text{CH}_3$	24
151	$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}$	47	187	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Sn}$	15
135	CH_3Sn	23	165	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	100
120	Sn	14	151	$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}$	50
73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	100	135	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	78
59	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$	25	120	Sn	24
			73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	100

Polymeren auch zyklische Produkte, die durch *trans*-Addition an die Dreifachbindung entstanden sein müssen:



R = n-C₄H₉ : V, VII ; R = CH₃ : VI, VIII

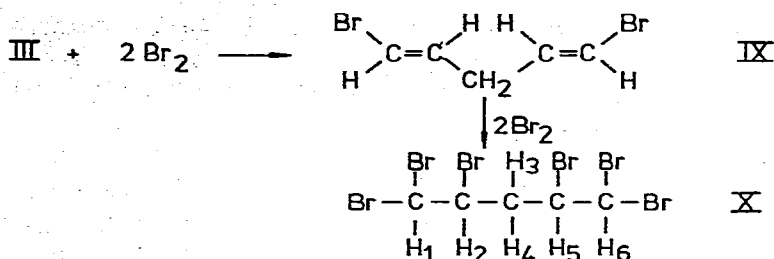
Das 1,1-Dibutyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (VII) wurde vor wenigen Jahren erstmals von Ashe dargestellt [2]. Durch Variation der Reaktionsparameter ist es uns gelungen, die Ausbeute an VII bis auf 55% zu steigern. Im Unterschied zu den beschriebenen Beobachtungen bei der Synthese des Stannepins [9] und des Benzostannepins [10] ist es uns nicht gelungen, die bei obiger Reaktion auftretenden Polymeren durch Crackung (300°C/0.1 Torr) zu VII zu depolymerisieren. Wir erhielten zwar niedrig siedende Produkte, konnten darin aber VII nicht nachweisen.

Die Ausbeute an 1,1-Dimethyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (VIII) ist mit 21% wesentlich niedriger, wofür wir die thermische Instabilität des Dimethylstannans VI verantwortlich machen. Unter den Reaktionsbedingungen tritt bereits teilweise Zersetzung von VI ein. Verbindung VIII ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden gelbbraun verfärbt, bei -20°C jedoch längere Zeit unzersetzt haltbar ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum von VIII ist wie dasjenige von VII vom AA'BB'X₂-Typ. Für die Me₂Sn-Gruppierung findet man ein Singulett, für die Protonen am C(4)-Atom (X-Protonen) ein Multiplett und für die olefinischen Protonen ein AB-Spektrum, dessen vier Resonanzlinien infolge vicinaler bzw. allylischer Kopplung jeweils noch in Triplets aufgespalten sind. Zusätzlich zu den aufgeführten Signalen beobachtet man noch Kopplungen zu den Zinnisotopen ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn. Das IR-Spektrum von VIII ist demjenigen von VII [2] sehr ähnlich. Die in den Massenspektren von VII und VIII auftretenden Fragmentierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Spaltung der Sn-C-Bindung mit Halogenen

Bindungen zwischen einem Zinnatom und einem vinylicen Kohlenstoffatom können im allgemeinen sehr leicht durch Halogene gespalten werden. So erhielten wir bei der Umsetzung von III mit zwei Äquivalenten Brom in guter Ausbeute das (1*E*, 4*E*)-1,5-Dibrom-pentadien-1,4 (IX), eine gelbe, sehr luftempfindliche Flüssigkeit. Die Struktur von IX lässt sich anhand der spektroskopischen Daten nicht eindeutig belegen, indirekt jedoch durch die bekannte Struktur von III (die Spaltung der Sn-C-Bindung verläuft unter Erhaltung der Konfiguration an der Doppelbindung) sowie durch die Struktur des Derivates X nachweisen: Bei der Umsetzung von IX mit zwei Äquivalenten Brom entsteht unter Addition an die Doppelbindungen das kristalline, farblose 1,1,2,4,5,5-Hexabrompentan (X).

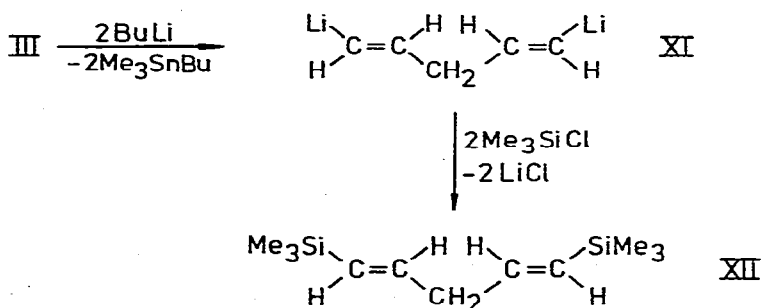


Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von X besteht aus drei Signalgruppen mit zum Teil komplizierter Struktur. Aufgrund der Chiralitätszentren am C(2)- und C(4)-Atom sind die Protonen H(3) und H(4) magnetisch nicht äquivalent. Verbindung X liefert demnach ein Spektrum vom AA'M₂X₂-Typ. Unter der Annahme, dass die chemische Verschiebung der beiden Protonen H(3) und H(4) gleich ist, haben wir von X eine Spektrenberechnung nach dem LAOCOON-Verfahren durchgeführt (Ergebnisse siehe Experimentelles). Die Struktur von X beweist indirekt auch die Struktur von III und IX bzw. die Tatsache, dass III als α -Additionsprodukt einer Hydrostannierung entstanden ist.

Die Spaltung der Sn—C-Bindungen in VII mit Halogenen zum (1Z, 4Z)-1,5-Dihalogen-pentadien-1,4, dem Konfigurationsisomeren von IX, haben wir bereits an anderer Stelle beschrieben [6].

Spaltung der Sn—C-Bindung mit Organolithiumverbindungen

Vinyl- und allylsubstituierte Zinnverbindungen unterliegen mit Lithiumorganylanen sehr leicht einem Metall—Metall-Austausch. Bei der Umsetzung von III mit zwei Äquivalenten Butyllithium erhielten wir das (1E, 4E)-1,5-Dilithium-pentadien-1,4 (Verb. XI). Das (1Z, 4Z)-Konfigurationsisomere dieser Verbindung ist von uns bereits beschrieben worden [6]. Das Vorliegen von XI haben wir indirekt durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan nachgewiesen. Hierbei entsteht das (1E, 4E)-1,5-Bis(trimethylsilyl)-pentadien-1,4 (XII), dessen (1Z, 4Z)-Konfigurationsisomeres von uns ebenfalls schon beschrieben worden ist [6].

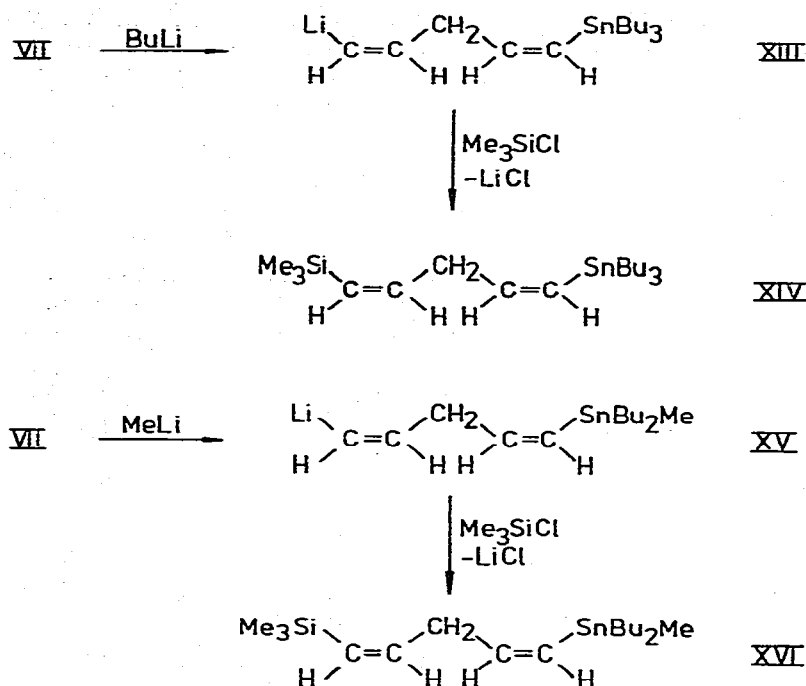


Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XII zeigt für die Me₃Si-Protonen ein Singulett, für die CH₂-Protonen ein Multipllett mit annähernd Tripletstruktur und für die olefinischen Protonen ein AB-Spektrum, dessen Resonanzlinien jeweils in ein Triplet aufgespalten sind. Die Kopplungskonstante J(AB) ist mit 18 Hz sehr hoch und spricht für *trans*-ständige olefinische Protonen. Im IR-Spektrum von

XII findet man neben C—H-, C=C- und Si—C-Schwingungen eine starke Absorption bei 995 cm^{-1} , die wir wiederum der C—H- "out of plane"-Deformations-schwingung zuordnen. Die im Massenspektrum von XII auftretenden Fragmentierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

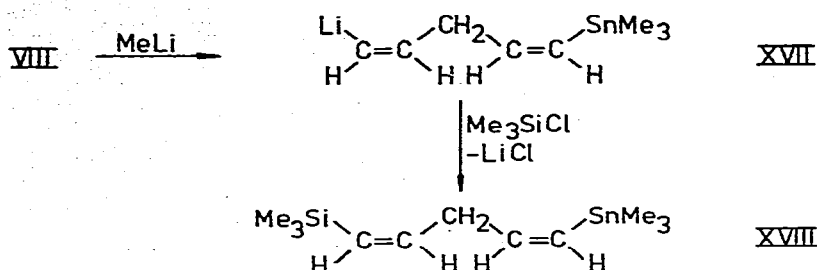
Überraschenderweise ist es uns nicht gelungen, in den Stannacyclohexadienen VII und VIII beide Sn—C(vinyl)-Bindungen mit Lithiumorganylen zu spalten und so direkt zum (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dilithium-pentadien-1,4 zu gelangen. Bei der Umsetzung von VII mit zwei Äquivalenten Butyllithium entsteht unter Spaltung nur einer Sn—C-Bindung das (1*Z*, 4*Z*)-1-Lithium-5-tributylstannyl-pentadien-1,4 (XIII), welches wir in Form seines Trimethylsilyl-Derivates (XIV) nachgewiesen haben. Analog verläuft die Umsetzung von VII mit Methyllithium, wobei das (1*Z*, 4*Z*)-1-Lithium-5-dibutyl(methyl)stannyl-pentadien-1,4 (XV) entsteht, welches wir wiederum durch das Trimethylsilyl-Derivat (XVI) identifiziert haben. Auch mehrfache Variation der Reaktionsbedingungen (Überschuss an LiR, höhere Reaktionstemperaturen, Diethylether als Solvens) führte zu keiner Änderung des Resultates (Schema 1). Sollte die Spaltung der Sn—C(vinyl)-Bindung in

SCHEMA 1



XIII und XV mit Lithiumorganylen aus sterischen Gründen verhindert werden, dann wäre eine Spaltung beider Sn—C(vinyl)-Bindungen in Verbindung VIII, die am Zinnatom durch die Methylgruppen weniger stark abgeschirmt ist, denkbar. Aber auch hier zeigte sich, dass bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methyllithium nur eine Sn—C-Bindung gespalten wird. Wir erhielten das (1*Z*, 4*Z*)-1-Lithium-5-trimethylstannyl-pentadien-1,4 (XVII) bzw. nach Trimethylchlorsilan-Zugabe das (1*Z*, 4*Z*)-1-Trimethylsilyl-5-trimethylstannyl-pentadien-1,4 (XVIII)

Die kürzlich von Märkl und Hofmeister publizierte Spaltung beider Sn—C-



(vinyl)-Bindungen in 1,1-Dibutyl-3-R-3-methoxy-1-stannacyclohexadienen-2,5 mit Butyllithium unter vergleichbaren Bedingungen [11] zeigt deutlich, dass eine sterische Hinderung nicht die Ursache für das Ausbleiben der Spaltungsreaktion im Falle von Verb. XIII, XV und XVII sein kann.

Die Strukturen der Verbindungen XIV, XVI und XVIII und damit indirekt auch die Strukturen der Lithiumverbindungen XIII, XV und XVIII werden durch spektroskopische und analytische Daten eindeutig belegt (siehe Experimentelles). Die in den Massenspektren von XIV, XVI und XVIII auftretenden Fragmentierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass das (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dilithium-pentadien-1,4 [6] im Unterschied zum (1*E*, 4*E*)-Isomeren nicht direkt aus entsprechenden Zinnverbindungen dargestellt werden kann, da unter den verschiedensten Bedingungen jeweils nur eine Sn—C(vinyl)-Bindung gespalten wird. Der Umweg über (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dihalogen-pentadiene-1,4 ist somit unumgänglich [6].

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, XL 100; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; UV-Spektren: DB-GT-Beckman; Massenspektren: Varian SM 1. C, H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Zinn-Analysen: Atomabsorption, Du Pont; Halogen-Analysen: Wurzschnitt-Auflösung, Titration nach Volhard.

Pentadien-1,4 (I) in Tetrahydrofuran: Zur am Rückfluss kochenden Lösung (Intensivkühler und Trockeneiskühler) von 2.0 Mol Äthynylmagnesiumbromid in ca. 900 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren 196,3 g (1.65 Mol) 3-Brompropin-1 innerhalb von 2 Std. zugetropft. Alle 30 Min. werden insgesamt 10.0 g Kupfer(I)-chlorid zugegeben. Es wird noch zwei Std. unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird I zusammen mit dem Lösungsmittel aus der Reaktionsmischung abdestilliert (Übergangstemperatur 64–74°C). Der feste Rückstand wird zerkleinert, mit ca. 200 ml Tetrahydrofuran versetzt und mehrere Stunden gerührt. Unter langsamen Erwärmen auf 100°C werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum in eine gekühlte Vorlage abgezogen. Die Destillate werden vereinigt und durch Destillation bei Normaldruck gereinigt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

Verbindung I in THF: Kp. 64–67°C, Ausb. 64 g (60%); ¹H-NMR (δ, ppm): 3.05 T [1] CH₂, 1.90 T [1] CH (J 2.7 Hz).

(1*E*, 4*E*)-1,5-Bis(trimethylstannyl)-pentadien-1,4 (III) und (1*E*)-1-Trimethylstannyl-pent-1-en-4-in (IV): Eine Lösung von 6.78 g (0.106 Mol) I in 130 ml Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von 35.00 g (0.212 Mol) II in 500 ml

Heptan 35 Stdn. unter Rückfluss erwärmt, wobei in gleichen Zeitabständen insgesamt 7.0 g Azoisobuttersäuredinitril zugegeben werden. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand fraktioniert destilliert.

Verbindung IV: Kp. 30°C/0.03 Torr; Ausb. 2.0 g (8%). Gef.: C, 41.60; H, 6.18; Sn, 50.6. $C_8H_{14}Sn$ (228.89) ber.: C, 41.98; H, 6.16; Sn, 51.85%. 1H -NMR (δ , ppm): 0.11 S [9] —SnCH₃, 2.07 T [1] —C≡C—H (J 2.5 Hz), 2.80—3.13 M [2] H_X, 6.29, 5.91, AB-Spektrum [2] H_{A,B} J (AB) 18, J (AX) 1, J (BX) 4 Hz. IR (cm^{-1}): 3310s, 2980s, 2910m, 2100m, 1605s, 1420m, 1330w, 1290w, 1195m, 990s, 770s, 630m, 530s.

Verbindung III: Kp. 87°C/0.1 Torr; Ausb. 25.1 g (60%). Gef.: C, 33.80; H, 5.95; Sn, 60.9. $C_{11}H_{24}Sn_2$ (393, 69) ber.: C, 33.56; H, 6.14; Sn, 60.30%. 1H -NMR (δ , ppm): 0.10 S [9] —SnCH₃, 2.77—3.10 M [1] —CH₂, 5.93—6.10 M [2] —HC=CH. IR (cm^{-1}): 2970s, 2910s, 1600m, 1425w, 1190m, 990s, 770s, 720m, 630w, 520s, 510w. Mol. Gew. 394 (kryoskop. in Benzol).

1,1-Dibutyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (VII): Eine THF-Lösung von 25.0 g (0.39 Mol) I wird zusammen mit 500 ml Heptan unter Rückfluss erwärmt (Intensivkühler und Trockeneiskühler). Eine Lösung von 91.0 g (0.39 Mol) V wird innerhalb von drei Stdn. zugetropft, wobei alle 60 Min. etwa 1.0 g Azoisobuttersäuredinitril (AJBN) zugegeben werden. Danach wird noch 40 Stdn. unter Rückfluss erwärmt, wobei noch sechsmal in gleichmässigen Abständen je 1.0 g AJBN zugegeben werden. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wird aus dem öligen Rückstand durch Sublimation im Ölpumpenvakuum eine farblose Substanz (vermutlich NC—CMe₂—CMe₂—CN) abgetrennt. Verb. VII wird durch anschliessende Vakuumdestillation isoliert.

Verbindung VII: Kp. 77—80°C/0.01 Torr; Ausb. 64.0 g (55%). Gef.: C, 52.18; H, 8.12; Sn, 40.5. $C_{13}H_{24}Sn$ (299.03) ber.: C, 52.22; H, 8.09; Sn 39.69%.

1,1-Dimethyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (VIII): Zu einer Lösung von 10.6 g (0.166 Mol) I in 150 ml Tetrahydrofuran und 100 ml Heptan werden innerhalb von 40 Min. 25.0 g (0.166 Mol) VI zugetropft. Anschliessend wird 4 Tage bei 40°C, dann 2 Tage unter Rückfluss gerührt, wobei in regelmässigen Abständen insgesamt 5.0 g AJBN zugegeben werden. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird VIII durch Vakuumdestillation isoliert.

Verbindung VIII: Kp. 67—69°C/18 Torr; Ausb. 7.5 g (21%). Gef.: C, 39.30; H, 5.81; Sn, 54.5. $C_7H_{12}Sn$ (214.86) ber.: C, 39.13; H, 5.63; Sn, 55.24%. 1H -NMR (δ , ppm): 0.10 S [3] —Sn—CH₃, 2.94 M [1] —CH₂, 6.05, 6.42 AB-Spektrum [2] —Sn—CH_A=CH₂ (J (AB) 14.5, J (BX) 3.75, J (AX) 2.0 Hz). IR (cm^{-1}): 2970s, 2905m, 2870m, 1620m, 1580m, 1405m, 1350w, 1325w, 1260w, 1190w, 1150w, 1100(sh), 1020w, 990m, 920m, 770s, 705w, 585s, 540m, 525s. UV (in Cyclohexan): λ_{max} 217 m μ (ϵ 1870).

(1E, 4E)-1,5-Dibrom-pentadien-1,4 (IX): Zu einer Lösung von 7.30 g (18.5 mMol) III in 50 ml CCl₄ wird bei —10°C solange Brom (in CCl₄) zugetroft, bis keine Entfärbung mehr eintritt (37.1 mMol). Nach Abziehen des Lösungsmittels werden Trimethylbromstannan und Verb. IX durch Vakuumdestillation getrennt.

Verbindung IX: Kp. 80°C/15 Torr; Ausb. 3.7 g (88%). Gef.: C, 26.33; H, 2.70; Br, 69.9. $C_5H_6Br_2$ (225.92) ber.: C, 26.58; H, 2.68; Br, 70.74%. 1H -NMR (δ , ppm): 2.80—3.37 M [1] —CH₂, 5.97—6.33 M [2] —CH=CH. IR (cm^{-1}): 3080w, 2930w, 1685w, 1630m, 1440w, 1325w, 1295w, 1255w, 1220w, 990w, 945s, 915m, 900w, 710s, 675s, 520w.

1,1,2,4,5,5-Hexabrompentan (X): Zu 2.30 g (10.2 mMol) IX in 30 ml CCl_4 werden bei 0°C 3.26 g (20.4 mMol) Brom langsam zugegeben. Es wird noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung erfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird Verb. X durch Vakuumdestillation isoliert und aus CCl_4 /Pentan umkristallisiert.

Verbindung X: Kp. $130^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Fp. 51°C ; Ausb. 4.2 g (75%). Gef.: C, 11.21; H, 1.07; Br, 87.1. $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_6$ (545.56) ber.: C, 11.01; H, 1.11; Br, 87.88%. $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 2.80 M [1] $\text{H}_{3,4}$, 4.55 M [1] $\text{H}_{2,5}$, 5.83 D [1] $\text{H}_{1,6}$ ($J_{1,2} = J_{5,6} = 2.9$, $J_{2,3} = J_{4,5} = 11.1$, $J_{2,4} = J_{3,5} = 1.7$, $J_{3,4} = -15.3$ Hz). IR (cm^{-1}) (in Nujol): 3030m, 2970s, 2940s, 2870m, 1475m, 1430m, 1390m, 1340w, 1280m, 1270m, 1210w, 1160s, 1080w, 985w, 965w, 930m, 705s, 685s, 670s, 630w, 610m, 590m, 540w, 500w.

(1E, 4E)-1,5-Bis(trimethylsilyl)-pentadien-1,4 (XII): Zu einer Lösung von 6.10 g (15.5 mMol) III in 25 ml Diethylether gibt man bei -78°C 35 mMol Butyllithium in Hexan. Man lässt bis auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 30 Min. und gibt dann eine Lösung von 4.36 g (40.0 mMol) Trimethylchlorsilan in 15 ml Diethylether langsam zu. Nach einstdg. Rühren wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat wird Verb. XII durch wiederholte Vakuumdestillation rein isoliert.

Verbindung XII: Kp. $100^\circ\text{C}/45$ Torr; Ausb. 2.1 g (64%). Gef.: C, 61.94; H, 11.21. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (212.49) ber.: C, 62.18; H, 11.38%. $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 0.02 S [9] $-\text{SiCH}_3$, 2.77–3.10 M [1] $-\text{CH}_2$, 5.59, 5.95 AB-Spektrum [2] $\text{H}_{A,B}$ ($J(\text{AB})$ 18, $J(\text{AX})$ 1.5, $J(\text{BX})$ 5 Hz). IR (cm^{-1}): 2960s, 2900m, 1605m, 1460w, 1420w, 1255s, 1060w, 995s, 840s, 765w, 610w, 520w.

(1Z, 4Z)-1-Trimethylsilyl-5-tributylstannyl-pentadien-1,4 (XIV): Zu einer Lösung von 7.18 g (24.0 mMol) VII in 25 ml Diethylether tropft man bei -78°C langsam eine Lösung von 48.0 mMol Butyllithium in Hexan. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 0°C erwärmt, eine Stunde gerührt und mit 5.22 g (48.0 mMol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach einstdg. Rühren wird der Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat wird durch Vakuumdestillation neben Trimethylbutylsilan Verb. XIV erhalten.

Verbindung XIV: Kp. $110^\circ\text{C}/0.05$ Torr; Ausb. 9.4 g (91%). Gef.: C, 56.03; H, 9.93; Sn, 27.0. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{HSiSn}$ (429.34) ber.: C, 55.95; H, 9.86; Sn, 27.64%. $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 0.30 S [9] $-\text{SiCH}_3$, 0.77–1.80 M [27] $-\text{C}_4\text{H}_9$, 3.07 M [2] $-\text{CH}_2$, 5.63, 6.29, 6.47, 5.93 M [4] $\text{H}_{A,B,C,D}$ ($J(\text{AB})$ 14, $J(\text{CD})$ 12.5, $J(\text{AX}) = J(\text{DX}) = J(\text{CX}) = 7.0$ Hz). IR (cm^{-1}): 2970s, 2920s, 2870s, 2850s, 1680w, 1590s, 1470s, 1420m, 1380s, 1360w, 1340w, 1300w, 1255s, 1185w, 1150w, 1075m, 1045w, 1020m, 1005m, 960m, 910m, 860s, 840s, 765s, 680s, 595m, 570m, 505m, 455w, 415m, 360w.

(1Z, 4Z)-1-Trimethylsilyl-5-dibutyl(methyl)stannyl-pentadien-1,4 (XVI): Durchführung analog der Darstellung von XIV; 4.60 g (15.4 mMol) VII in 25 ml Diethylether; 30.8 mMol Methylolithium in 15 ml Diethylether; 3.35 g (30.8 mMol) Trimethylchlorsilan.

Verbindung XVI: Kp. $90^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausb. 4.9 g (82%). Gef.: C, 52.88; H, 9.51; Sn, 30.3. C_{17}SiSn (387.26) ber.: C, 52.73; H, 9.37; Sn, 30.65%. $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 0.05 S [3] $-\text{SnCH}_3$, 0.10 S [9] $-\text{SiCH}_3$, 0.63–1.87 M [18] $-\text{C}_4\text{H}_9$, 2.88 M [2] $-\text{CH}_2$, 5.40, 6.05, 6.25, 5.73 M [4] $\text{H}_{A,B,C,D}$ ($J(\text{AB})$ 14, $J(\text{CD})$ 12.5, $J(\text{BX}) = J(\text{CX}) = 7$, $J(\text{AX}) = J(\text{DX}) = 1.25$ Hz). IR (cm^{-1}): 2960s, 2925s, 2875m,

2850m, 1590m, 1470m, 1420w, 1380w, 1340w, 1255s, 1195w, 1150w, 1070w, 1020w, 1000w, 960w, 920w, 860s, 840s, 765s, 730m, 695m, 595w, 520m, 455w.

(1Z, 4Z)-1-Trimethylsilyl-5-trimethylstannyl-pentadien-1,4 (XVIII): Zu einer Lösung von 6.00 g (28.0 mMol) VIII in 50 ml Diethylether tropft man bei -78°C eine Lösung von 56.0 mMol Methylithium in Diethylether. Zu der gelben Lösung werden nach 3 stdg. Rühren 6.10 g (56.0 mMol) Trimethylchlorsilan gegeben. Man lässt bis auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und isoliert Verb. XVIII durch Vakuumdestillation.

Verbindung XVIII: Kp. $65-66^{\circ}\text{C}/1$ Torr; Ausb. 6.3 g (74%). Gef.: C, 43.79; H, 8.07; Sn, 38.4. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{SiSn}$ (303.09) ber.: C, 43.59; H, 7.98; Sn, 39.16%. $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) 0.05 s [9] $-\text{SiCH}_3$, 0.10 s [9] $-\text{SnCH}_3$, 2.85 m [2] $-\text{CH}_2$, 5.50, 6.16, 6.31, 5.83 m [4] $\text{H}_{\text{A,B,C,D}}$ ($J(\text{AB})$ 14, $J(\text{CD})$ 12.5, $J(\text{AX}) = J(\text{DX}) = 1.3$; $J(\text{BX}) = J(\text{CX}) = 7.0$ Hz). IR (cm^{-1}): 2960s, 2910m, 1595s, 1410w, 1340w, 1255s, 1190w, 1090(sh), 1020w, 915w, 860s, 840s, 765s, 720m, 690m, 675w, 600w, 570w, 525s, 510m, 460w, 420w. UV (in Cyclohexan): λ_{max} 217 μm (ϵ 2600).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. Buchner und Herrn Dr. Scheutzwow für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Herrn Dr. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 W.P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967.
- 2 A.J. Ashe III und P. Shu, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1804.
- 3 P. Jutzi und K. Deuchert, Angew. Chem. 81 (1969) 1051; Angew. Chem. Int. Ed., 8 (1969) 991.
- 4 H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Angew. Chem., 81 (1969) 1052; Angew. Chem. Int. Ed., 8 (1969) 992.
- 5 P. Jutzi, Angew. Chem., 84 (1972) 28; Angew. Chem. Int. Ed. 11 (1972) 53.
- 6 P. Jutzi und J. Baumgärtner, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 333.
- 7 D.A. Ben-Efraim und F. Sondheimer, Tetrahedron, 25 (1969) 2823.
- 8 D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.
- 9 F. Bickelhaupt, 7th International Conference on Organometallic Chemistry, Venedig 1975.
- 10 G. Axelrad und D. Halpern, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 291.
- 11 G. Märkl und P. Hofmeister, Tetrahedron Lett., (1976) 3419.