

*Journal of Organometallic Chemistry*, 145 (1978) 183–188  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## <sup>13</sup>C- UND <sup>119</sup>Sn-NMR UNTERSUCHUNGEN AN ALKINYLISTANNANEN

BERND WRACKMEYER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. August 1977)

### Summary

Chemical shifts  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{119}\text{Sn})$  and coupling constants  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  for alkynylstannanes of the type  $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n$  ( $n = 1-4$ ) are reported. The values of  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  and  $^2J(^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  depend upon the nature of the substituent  $\text{R}'$ .  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  in  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$  is 1168 Hz, much larger than a value predicted in the literature of ca. 700 Hz. The comparison of  $\delta(^{119}\text{Sn})$  for  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  and 1,1,4,4-tetramethyl-1-stannacyclohexadi-2,5-ene suggests that the  $\delta(^{119}\text{Sn})$  of alkynylstannanes are determined only to a small extent by the diamagnetic anisotropic effect of the CC-triple bond.

### Zusammenfassung

Chemische Verschiebungen  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{119}\text{Sn})$  und Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  von Alkynylstannanen des Typs  $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n$  ( $n = 1-4$ ) werden mitgeteilt. Die Grösse von  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  hängt von der Art der Substituenten  $\text{R}'$  ab.  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  in  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$  beträgt 1168 Hz und ist damit bedeutend grösser als ein in der Literatur geschätzter Wert von ca. 700 Hz. Der Vergleich von  $\delta(^{119}\text{Sn})$  für  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  und 1,1,4,4-Tetramethyl-1-stannacyclohexadien(2,5) lässt vermuten, dass  $\delta(^{119}\text{Sn})$  für Alkynylstannane nur geringfügig vom diamagnetischen Anisotropieeffekt der CC-Dreifachbindung bestimmt wird.

### Einleitung

<sup>13</sup>C- und <sup>119</sup>Sn-NMR Spektroskopie versprechen in zunehmenden Masse zur Strukturaufklärung von Organozinnverbindungen eingesetzt zu werden [1]. Hierzu dienen einmal die Kopplungskonstanten  $J(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ , die sich im allgemeinen bei genügend langer Akkumulation als Satellitensignale den <sup>13</sup>C-NMR Spektren entnehmen lassen. Zum anderen sind die chemischen Verschiebungen  $\delta(^{119}\text{Sn})$  recht spezifisch für bestimmte am Zinn gebundene Organylreste [2].

Während Tetraalkylstannane recht ausgiebig mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektroskopie untersucht wurden [2–5] findet sich wenig Material über Alkenylstannane und Alkinylstannane. So wurden bisher nur unvollständige  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten über  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CR}'$  ( $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$  [5],  $\text{C}_4\text{H}_9$  [4,5],  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  [5]) und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}\equiv\text{C}_6\text{H}_5$  [5] mitgeteilt.  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Daten wurden bisher nur für vier Alkinylstannane berichtet [6,7].

Ziel dieser Arbeit war es darum  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Parameter einiger Alkinylstannane des Typs  $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n$  ( $n = 1-4$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ) zu ermitteln, um grundlegendes Material für die Diskussion von  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  sowie  $\delta(^{119}\text{Sn})$  zu gewinnen.

## Ergebnisse und Diskussion

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

In Tabelle 1 sind die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte und Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  zusammen mit Vergleichswerten aus der Literatur enthalten. Während zur Diskussion der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sicherlich ein grösserer Datensatz benötigt wird, lassen die Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  einige Schlüsse zu.

Ein Vergleich zwischen  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CR}'$  ( $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ) zeigt, dass die Grösse der Kopplung stark vom induktiven Effekt des Substituenten  $\text{R}'$  abhängt, was bestätigt wird, wenn man  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  ( $\text{R}' = \text{H}, t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) gegenüberstellt. Während die Auswirkungen von  $\text{R}'$  auf  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$  nur geringfügig sind, beobachtet man mit Zunahme des  $+I$ -Effektes von  $\text{R}'$  eine Abnahme von  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  um 117.8, bzw. 125 Hz. Besonders auffallend ist hierbei, dass trotz  $sp$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs sowohl in  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$  als auch in  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$   $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  kleiner ist als  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ . Während die Kopplungen  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$  wie erwar-

TABELLE 1

 $\delta(^{13}\text{C})$ -WERTE UND KOPPLUNGSKONSTANTEN  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  EINIGER ALKINYLSNANNANE

Verbindung <sup>a</sup>	$\delta(^{13}\text{C})$ ( $\text{SnC}\equiv$ ) <sup>b</sup> (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ ( $\text{SnC}\equiv\text{C}$ ) (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ ( $\text{SnCH}_3$ ) (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ ( $\equiv\text{C}-\text{C}$ ) (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ ( $\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ) (ppm)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ <sup>c</sup>	81.7	104.6	-8.1		
	(-)	(-)	(404.3)		
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$ <sup>c</sup>	81.4	110.4	-8.1		
	(506.6)	(105.2)	(404.3)		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ <sup>c</sup>	83.3	97.8	2.6		
	(-)	(-)	(387.6)		
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$	115.4	115.4	-7.6		
	(388.5)	(45.2)	(400.7)		
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	85.4	97.6	-6.5		
	(585.0)	(122.0)	(502.7)		
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	77.5	119.6	-5.9	28.4	31.2
	(460.0)	(124.0)	(487.5)	(11.0)	(6.2)
$\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$ <sup>d</sup>	75.2	107.5		5.1	
	(1168.0)	(241.3)		(19.5)	

<sup>a</sup> In  $\text{CDCl}_3$  + int. TMS; + Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung des Resonanzsignals zu tiefem Feld bezüglich TMS. <sup>b</sup> Zahlenwerte in Klammern sind die Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  in Hz. <sup>c</sup> Siehe Lit. [5].

<sup>d</sup>  $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{CH}_3)$  61.6 Hz und  $^2J(^{13}\text{C}=\text{C}-^{13}\text{CH}_3)$  7.4 Hz.

tet mit zunehmender Anzahl elektronegativer Substituenten am Zinn zunehmen, scheint es fragwürdig zu sein, die Grösse der Kopplungen  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  allein mit dem *s*-Charakter der Sn—C-Bindung erklären zu wollen. Dies bedeutet, bei Annahme der Dominanz des Fermi Kontakt Terms nach Pople und Santry's MO-Behandlung [8], dass es unzulässig ist, in diesem Fall eine mittlere Anregungsenergie  $\Delta E$  anzunehmen. Vielmehr dürfte es hier angebracht sein, die wechselseitige Polarisierbarkeit [9] von Sn und C zu berücksichtigen, die u.a. ein Mass dafür darstellt, inwieweit die *s*-Elektronendichte eines Atoms beeinflusst wird, wenn die Energie des *s*-Orbitals des anderen Atoms sich ändert. Andere als der niedrigste angeregte Zustand des Moleküls müssten somit beachtet werden, von denen einige negative Beiträge zur Kopplung leisten können, d.h. zu einer Verminderung der reduzierten Kopplungskonstante  ${}^1K({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  beitragen.

Erwähnenswert ist sicherlich der Wert  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  in  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$ . Für Verbindungen dieses Typs wurde  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  zu ca. 700 Hz abgeschätzt [5], was in Anbetracht des experimentellen Wertes von 1168 Hz zeigt, wie unsicher derartige Extrapolationen ohne hinreichendes Datenmaterial sein können. Zu bemerken ist hierbei, dass  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  nicht linear mit der Anzahl der Alkynylgruppen am Zinn zunimmt.

Die Werte  ${}^2J({}^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CR}'$  ( $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ) sind um 60 Hz verschieden, während sie in  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  ( $\text{R}' = \text{H}, t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) nahezu identisch sind. Eine offensichtliche Erklärung hierfür bietet sich nicht an. Deutlich wird jedoch, dass auch  ${}^2J({}^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  mit zunehmender Anzahl von Alkynylgruppen am Zinn wächst und in  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$  241.3 Hz erreicht. Dies lässt vermuten, dass  ${}^2J({}^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  das gleiche Vorzeichen wie  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  (negativ [10]) besitzt, d.h. die reduzierte Kopplungskonstante  ${}^2K({}^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  positiv ist.

Long range Kopplungen  ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  wurden für  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  (11.0 Hz) und  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$  (19.5 Hz) beobachtet. Während in  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  auch  ${}^4J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  auftritt, wird die entsprechende Kopplung in  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$  nicht gefunden ( $< 4$  Hz).

Für  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$  konnten  ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten des  ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzsignals der Methylgruppe zugeordnet werden, wonach die Kopplung  ${}^1J(\equiv^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3)$  61.7 Hz beträgt, nur geringfügig weniger als die entsprechende Kopplung im Propin (67.4 Hz) [11]. Dagegen beträgt  ${}^2J({}^{13}\text{C}\equiv\text{C}^{13}\text{CH}_3)$  nur 7.4 Hz, gegenüber 12 Hz in Propin [11], woraus man wohl auf eine drastische Änderung der Bindungsverhältnisse schliessen darf.

### ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR Daten

Die  $\delta({}^{119}\text{Sn})$ -Werte sind gemeinsam mit Literaturdaten in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit zunehmender Anzahl von Sn-gebundenen Alkynylgruppen beobachtet man eine bessere Abschirmung des Zinns. Versuche, die  $\delta({}^{119}\text{Sn})$ -Werte durch paarweise additive Parameter [12] zu reproduzieren liefern keine verlässlichen Ergebnisse.

Die diamagnetische Abschirmung, die das Zinn durch die Nachbarschaft einer oder mehrerer Alkynylgruppen erfährt, ist um vieles grösser als etwa für den Kohlenstoff in entsprechenden Alkinen [13]. Es liegt daher nahe, nach zusätzlichen SnC-Wechselwirkungen zu suchen, die diese Diskrepanz erklären. Zunächst gilt es dann herauszufinden, in welcher Grössenordnung sich der diamagnetische

TABELLE 2

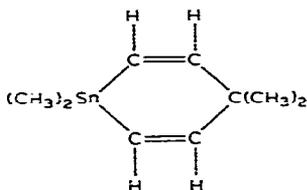
 $\delta(^{119}\text{Sn})$ -WERTE EINIGER ALKINYLISTANNANE

Verbindung <sup>a</sup>	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)	Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$	-68.1	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	-153.8
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	-73.4	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$	-156.0
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ <sup>b</sup>	-69.0	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	-157.6
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$ <sup>c</sup>	-80.9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ <sup>d</sup>	-141.0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$ <sup>d</sup>	-52.0	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	-141.7
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	-244.9	$\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$ <sup>d</sup>	-279.0
		$\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_4$	-284.0

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mittels  $^1\text{H}\{^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanz gemessen,  $\delta(^{119}\text{Sn})$  auf  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  bezogen, negatives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu höherem Feld bezüglich des Standards. <sup>b</sup> Siehe Lit. [7]. <sup>c</sup> In  $\text{CDCl}_3$ . <sup>d</sup>  $^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$  49.8 Hz. <sup>d</sup> Siehe Lit. [6].

Anisotropieeffekt der CC-Dreifachbindung bewegt. Bei  $^{13}\text{C}$ -NMR Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die McConnell Gleichung [14] keine befriedigenden Werte zur Erklärung der Hochfeldverschiebung der Resonanz des an die CC-Dreifachbindung gebundenen Kohlenstoffs liefert [13a]. Eine Kopplung von Ringströmen wurde ebenfalls als Erklärung für dieses Phänomen angeboten [15]. Von dieser Seite ist somit kein Analogieschluss möglich. Um dem Problem näher zu kommen, bietet sich ein Vergleich zwischen  $\delta(^{119}\text{Sn})$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  (-79.4 ppm [16]) an. Hierbei ergibt sich, dass  $\delta(^{119}\text{Sn})$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  um ca. 70 ppm bei höherem Feld liegt. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass in Vinylstannanen die Rotation um die Sn-C-Bindung zu einer Verminderung von möglichen Sn-C- $\pi$ -Wechselwirkungen führen kann, während in Alkynylstannanen keine Änderungen der Symmetrieverhältnisse auftreten.

Um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurde 1,1,4,4-Tetramethyl-1-stannacyclohexadien(2,5) hergestellt [17] und  $\delta(^{119}\text{Sn})$  bestimmt (-161.7 ppm).



Wie ein Blick in Tabelle 2 lehrt findet sich  $\delta(^{119}\text{Sn})$  für die Alkynylstannane  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  etwa in der gleichen Größenordnung. Daraus folgt nun, dass der diamagnetische Anisotropieeffekt der CC-Dreifachbindung nur geringen Einfluss auf  $\delta(^{119}\text{Sn})$  besitzt und, dass vielmehr die Nachbarschaft eines CC- $\pi$ -Systems der Grund für die gute Abschirmung des Zinns ist. Die Möglichkeit von Sn-C- $\pi$ -Wechselwirkungen kann somit aufgrund dieser Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden.

Die Änderung der Substituenten am Zinn ergibt geringfügige Verschiebung von  $\delta(^{119}\text{Sn})$  zu tiefem Feld, wenn die Methylgruppen durch Ethyl- oder Isopropylgruppen ersetzt werden. Umgekehrt findet man beim Ersatz von H im

Ethynylrest durch  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  Verschiebungen von  $\delta(^{119}\text{Sn})$  zu hohem Feld. Die letztere Beobachtung steht im Einklang mit einer Verschiebung von Elektronendichte zum Zinn.

Das  $^{119}\text{Sn}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$  ermöglicht die Bestimmung von  $^3J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$  (47.6 Hz), woraus sich  $^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$  zu 49.8 Hz errechnet. Während Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$  schon recht eingehend untersucht wurden [18,19] gibt es noch wenig Datenmaterial die Kopplung über zwei oder mehr Bindungen betreffend.

## Experimentelles

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden mit Varian FT-80- und Varian CFT-20-NMR Spektrometern bei 20.0 MHz aufgenommen. Zur Messung kamen gesättigte Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  (interner Lock) mit internem TMS als Standard. Aufgrund der langen Relaxationszeiten der  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffe wurden zwischen 20 000 bis 60 000 Durchgänge benötigt (acquisition time 1 oder 2 sec; pulsewidth  $5 \mu\text{ sec}$ ) um  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale zu beobachten. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR signale wurde bei  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  mittels  $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -off resonance Experimenten bestätigt.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$  wurde mittels eines Varian-FT-80 NMR Spektrometers, ausgestattet mit einer Breitband Multikernsonde, bei 29.8 MHz aufgenommen (50% Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ; 260 Durchgänge; acquisition time 1 sec; pulse width  $10 \mu\text{ sec}$ ). Die übrigen  $^{119}\text{Sn}$ -Werte wurden mittels  $^1\text{H}\text{-}\{^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimenten [20] an einem modifizierten JEOL-C60-H NMR Spektrometer bestimmt, wobei ein Schlumberger-FS-30 Frequenzgenerator zur Erzeugung der  $^{119}\text{Sn}$  Frequenz benutzt wurde, der gleichzeitig auch die grundlegende Spektrometerfrequenz kontrollierte. Die ermittelten Frequenzen für  $^{119}\text{Sn}$  wurden auf die Frequenz von  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  bezogen: 37 290 665 Hz (bei einer  $^1\text{H}$  Frequenz für TMS von genau 100 MHz).

Die Alkynylstannane stellten wir in Anlehnung an bekannte Verfahren her [1,21] und zur Darstellung von 1,1,4,4-Tetramethyl-1-stannacyclohexadien(2,5) folgten wir der Vorschrift von Herberich et al. [17].

## Dank

Herrn Dr. Wirthlin von Varian AG danke ich für die Unterstützung bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen. Dr. McFarlane bin ich für die Bereitstellung von Messzeit zur Durchführung der  $^1\text{H}\text{-}\{^{119}\text{Sn}\}$ -Experimente zu Dank verpflichtet. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Reisestipendium) und dem Fonds der Chemischen Industrie, die diese Arbeit unterstützt haben.

## Literature

- (a) L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 213; (b) A.G. Davies, J.D. Kennedy, M.F.C. Ladd, W. McFarlane, D.C. Povey, G.S. Pyne und M.W. Tse, 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. Organomet. Coord. Chem., Ge, Sn, Pb, Nottingham, July 1977.
- (a) J.D. Kennedy und W. McFarlane, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Chem.*, 1 (1974) 235; (b) V.S. Petrosyan, *Progr. NMR Spectrosc.*, 11 (1977) 115.
- T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 189.

- 4 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 179.
- 5 T.N. Mitchell und G. Walter, *J. Organometal. Chem.* 121 (1976) 177.
- 6 W. McFarlane, J.C. Maire und M. Delmas, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1862.
- 7 P.G. Harrison, J.J. Zuckerman und S.E. Ulrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5398.
- 8 J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 1.
- 9 C.A. Coulson und H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. London A*, 191, (1947) 39.
- 10 W. McFarlane, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 528.
- 11 J.B. Stothers, *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 12 T. Vladimiroff und E.R. Malinowski, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 1830.
- 13 (a) D.E. Norman, M. Jautelot und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1026; (b) S. Rang, E. Lippmaa, T. Pekk und O. Eisen, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.* 17, (1968) 294; (c) S. Rang, T. Pekk, E. Lippmaa und O. Eisen, *ibidem*, 16 (1967) 346.
- 14 H.M. McConnell, *J. Phys. Chem.*, 27 (1956) 226.
- 15 D. Rosenberg und W. Drenth, *Tetrahedron*, 27 (1971) 3893.
- 16 B.K. Hunter und L.W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1399.
- 17 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. KÖlle, G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.* 110 (1977) 760.
- 18 T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) C1.
- 19 J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 386.
- 20 W. McFarlane, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 1 (1968) 135; *ibidem*, 5A (1972) 557.
- 21 W.E. Davidsohn und M.C. Henry, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 73.