

## NMR-UNTERSUCHUNGEN AN ALKINYLISTANNANEN

BERND WRACKMEYER

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

(Eingegangen den 27. August 1978)

### Summary

$^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  NMR data (chemical shifts  $\delta$  and coupling constants  $J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ ,  $J(^{207}\text{Pb}^{119}\text{Sn})$ ) of alkynylstannanes  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  and  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{H}$ , alkyl,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) are reported together with some data of other alkynes for comparison. The nature of the bonding is discussed on the basis of the various coupling constants and chemical shifts.

### Zusammenfassung

$^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  NMR Daten (chemische Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ ,  $J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ ,  $J(^{207}\text{Pb}^{119}\text{Sn})$ ) von Alkynylstannanen  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  und  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{H}$ , alkyl,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) werden berichtet, gemeinsam mit Vergleichsdaten anderer Alkine. Die Bindungsverhältnisse werden mit Hilfe der verschiedenen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen diskutiert.

### Einleitung

Zur Erklärung der erhöhten Reaktionsfreudigkeit von Organylstannanen gegenüber z.B. Organylsilanen an der Element-Kohlenstoff (E-C)-Bindung mit verschiedenen elektrophilen Reaktionspartnern wird neben der Tendenz des Zinns zur leichten Erweiterung der Koordinationssphäre auch die gegenüber der Si-C-Bindung erhöhte Polarität der Sn-C-Bindung herangezogen. Gerade die Sn-C-Bindung in Alkynylstannanen zeigt sich besonders reaktiv in einer Vielzahl von Reaktionen. Im Zuge unserer Untersuchungen der Organoborierung von Alkynylstannanen [1] sind wir sehr daran interessiert, die Bindungsverhältnisse im  $\geq\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungssystem aufzuklären, um nähere Aufschlüsse über den

Reaktionsmechanismus zu erlangen. Im Fall der Alkynylstannane sind direkte Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlenbeugung nur bedingt hilfreich, da im festen Zustand vielfach assoziierte Molekülverbände vorliegen könnten.

Die Lösung der Strukturen von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  [2],  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  [3] und  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)_4$  [4] in der Gasphase mittels Elektronenbeugung gelang nur bei Annahme eines konstanten  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstandes (1.21 Å), und liefert somit keine Diskussionsgrundlage, da gerade für diesen Abstand Änderungen zu erwarten wären. Somit bietet sich die NMR-Spektroskopie als nächstliegendes Hilfsmittel zur indirekten Strukturuntersuchung an, da auch die IR-Spektroskopie keine schlüssigen Hinweise gibt [5]. Wie berichtet [6], unterliegen die Kopplungskonstanten  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  ( $n = 1, 2$ ) in Alkynylstannanen  $\text{>Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  starken Änderungen in Abhängigkeit von X (X = Alkyl,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ). Um herauszufinden, inwieweit sich verschiedene NMR-Parameter ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ , chemische Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstanten  ${}^nJ$ ) zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse heranziehen lassen, haben wir eine Reihe von Alkinen mit verschiedenen Substituenten X näher untersucht, wobei insbesondere Substituenten aus der 4. Hauptgruppe Berücksichtigung fanden.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Messwerte sind in Tabelle 1 (chemische Verschiebungen  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$ ,  $\delta(^{119}\text{Sn})$ ,  $\delta(^{207}\text{Pb})$ ) und Tabelle 2 (Kopplungskonstanten  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ,  ${}^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ ,  ${}^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ ,  ${}^nJ(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$  und  ${}^3J(\text{EE})$ ) zusammengestellt.

### Chemische Verschiebungen

$\delta(^{13}\text{C})$ .  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Alkinen [7,8] und von metallorganisch substituierten Alkinen [6,9–13] wurden mehrfach berichtet und diskutiert. Die vergleichsweise gute Abschirmung der *sp*-Kohlenstoffe wird auf die symmetrieeingeleitete gegenseitige Aufhebung verschiedener Beiträge zum paramagnetischen Term  $\sigma_p$  der Abschirmkonstante  $\sigma$  zurückgeführt. Die Änderungen von  $\delta^{13}\text{C}$  bei der Einführung diverser Alkylsubstituenten am Acetylen wird mit Hilfe von Substituenteneffekten voraussagbar: Der substituierte Kohlenstoff wird entsprechend der Natur der Alkylgruppe entschirmt, während der unsubstituierte Kohlenstoff in der Regel eine bessere Abschirmung relativ zum Acetylen erfährt (vgl.  $\delta(^{13}\text{C})$  von  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  ( $\Delta(^{13}\text{C}(1))$  22.3 ppm;  $\Delta(^{13}\text{C}(2))$  -2.86 ppm)). Weniger leicht ist der Gang der  $\delta(^{13}\text{C}(1,2))$  Werte zu erfassen, wenn neben induktiven Effekten  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen *sp*-Kohlenstoff und dem Substituenten möglich sind:  $\overset{\text{X}}{\text{X}}=\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$  oder  $\overset{\text{X}}{\text{X}}=\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ . Dies kann zu einer erheblichen Störung des  $\pi$ -Systems der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung führen und dementsprechend grössere Änderungen von  $\sigma_p$  hervorrufen. Während die obigen VB-Grenzstrukturen insbesondere für Elemente der zweiten Periode berücksichtigt werden müssen (z.B. X = OR,  $\text{NR}_2$  oder  $\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{R}_2$ ,  $\text{BR}_2$ ), ist bei Substituenten aus höheren Perioden (z.B.  $\text{SiR}_3$ ,  $\text{SnR}_3$ ,  $\text{PbR}_3$ ) eine Änderung von  $\sigma_p$  aufgrund der erhöhten  $\sigma$ -Elektronendichte der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zu erwarten. Ein Versuch der Separierung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekter auf  $\delta(^{13}\text{C})$  von Alkinen scheint in Anbetracht der komplexen Abhängigkeit des Terms  $\sigma_p$  von verschiedenen der Messung nicht ohne weiteres zugänglichen Faktoren (elektronische Anregungsenergie, Orbitalradien und Bindungsordnung)

(Fortsetzung s. S. 358)

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$ ,  $\delta(^{119}\text{Sn})$ ,  $\delta(^{207}\text{Pb})$ ) (ppm) <sup>a</sup> VON ALKINYLSNANNEN UND VERGLEICHVERBINDUNGEN

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}(1))$	$\delta(^{13}\text{C}(2))$	$\delta(^{13}\text{C}-\text{SnCH}_3)$	Sonstige	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(\text{E})$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\text{OH}_3$	81,08	105,72	-8,20	4,76 ( $\text{CH}_3$ )	-73,8	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	79,50	119,39	-6,99	29,02 (C-); 32,43 ( $\text{CH}_3$ )	-73,4	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	113,70	117,97	-7,41	0,84 ( $\text{SiCH}_3$ )	-75,9	-20,4 ( <sup>29</sup> Si)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	110,71	117,31	-7,55	0,18 ( $\text{GeCH}_3$ )	-75,2	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	115,40	115,40	-7,60		-80,9	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	112,22	115,09	-7,84	0,90 ( $\text{PbCH}_3$ )	-84,0	-153,1 (207Pb)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	113,02	113,02		0,1 ( $\text{SiCH}_3$ )		-19,34 ( <sup>29</sup> Si)
$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	118,78	118,78		0,98 ( $\text{PbCH}_3$ )		-158,8 (207Pb)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	93,24	109,06	-7,79	123,82 (l-C); 133,31 (o-C) 128,21 (m-C); 128,07 (p-c)	-69,0	
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>b</sup>	92,50	104,4		122,80 (l-C); 131,4 (o-C) 127,5 (m-C); 127,3 (p-C)		
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	92,30	67,14	-6,48	27,33 (C-) 31,04 ( $\text{CH}_3$ )	-153,8	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$ <sup>c</sup>	85,43	97,58		5,05 ( $\text{SnCH}_2$ ) 10,32 ( $\text{SnCH}_2\text{CH}_3$ )	-141,3	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$	84,94	98,98		4,89 ( $\text{CH}_3$ )	-156,0	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2$	79,04	106,76	-6,51	4,79 ( $\text{SnCH}_2$ ) 10,37 ( $\text{SnCH}_2\text{CH}_3$ ) 4,64 ( $\text{CH}_3$ )	-142,9	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2$	78,17	107,10	4,79			
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	77,5	119,84	-5,78	28,4 (C-) 31,24 ( $\text{CH}_3$ )	-157,6	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	109,43	118,58	-5,82	0,06 ( $\text{SiCH}_3$ )	-167,4	-19,1 ( <sup>29</sup> Si)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ <sup>d</sup>	86,38	95,41				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	82,15	99,09		7,31 ( $\text{SnCH}_2$ ) 9,47 ( $\text{SnCH}_2\text{CH}_3$ )	-248,7	
$\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_4$ <sup>e</sup>	75,2	107,5		5,1 ( $\text{CH}_3$ )	-284,0	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$	33,28	112,11	-7,75	74,17 ( $\text{OCH}_2$ ) 14,15 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )	-61,5	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ <sup>e</sup>	23,4	89,6				

<sup>a</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder  $\text{CDCl}_3$ , <sup>b</sup> Lit. [13], <sup>c</sup> Lit. [6], <sup>d</sup> Lit. [12], <sup>e</sup> Lit. [9].

TABELLE 2  
KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN ALKINYLSNANNEN UND VERGLEICHVERBINDUNGEN

Verbindung	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1))$	$^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2))$	$^1J(^{119}\text{SnCH}_2/3)$	Sonstige Kopplungen
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\text{CH}_3$	502.9	107.4	404.1	$11.0$ ( $^3J(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{CH}_3)$ ) $127.6$ ( $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ ); $62.2$ ( $^1J(\equiv^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3)$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_3$	511.5	101.3	404.7	$9.8$ ( $^3J(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{C})$ ); $5.5$ ( $^4J(^{119}\text{SnCCC}^{13}\text{CH}_3)$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	398.0	63.0	402.6	$10.7$ ( $^3J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ ) $77.0$ ( $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}\equiv)$ ); $10.8$ ( $^2J(^{29}\text{SiC}\equiv^{13}\text{C})$ ) $56.2$ ( $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{CH}_3)$ ) $112.0$ ( $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	388.6	54.2	402.3	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	388.5	45.2	400.7	$47.6$ $^3J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	412.6	73.2	399.0	$23.5$ ( $^3J(^{207}\text{Pb}^{119}\text{Sn})$ ) $140.0$ ( $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}\equiv)$ ); $58.6$ ( $^2J(^{207}\text{PbC}\equiv^{13}\text{C})$ ) $361.3$ ( $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{CH}_3)$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$				$79.0$ ( $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}\equiv)$ ) $13.6$ ( $^2J(^{29}\text{SiC}\equiv^{13}\text{C})$ ) $56.1$ ( $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{CH}_3)$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$				$164.8$ ( $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}\equiv)$ ) $40.3$ ( $^1J(^{207}\text{PbC}\equiv^{13}\text{C})$ ) $362.5$ ( $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{CH}_3)$ )

$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	427.2	87.9	405.3	13.4 ( $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{C})$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^a$				83.6 ( $^1\text{J}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}\equiv)$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$				16.1 ( $^2\text{J}(^{29}\text{SiC}\equiv^{13}\text{C})$ )
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2^b$	585.0	122.0	502.7	62.1 ( $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{13}\text{C}\equiv)$ )
$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	494.4	97.6	493.2	12.0 ( $^2\text{J}(^{13}\text{CC}\equiv^{13}\text{C})$ )
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2$	633.0	134.0	498.0	168.7 ( $^1\text{J}(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ )
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2$	572.5	118.4	493.2	34.2 ( $^2\text{J}(^{119}\text{SnCH}_2^{13}\text{CH}_3)$ )
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	637.6	125.8	496.6	11.8 ( $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{CH}_3)$ )
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	542.0	89.1	491.0	12.2 ( $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{CH}_3)$ )
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	796.0	138.7		30.5 ( $^2\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{CH}_3)$ )
$\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_4^b$	1168.0	241.3		11.1 ( $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{C})$ )
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$	543.4	130.0	406.6	3.7 ( $^4\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{CH}_3)$ )
				12.2 ( $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ )
				74.5 ( $^1\text{J}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}\equiv)$ )
				56.2 ( $^1\text{J}(^{29}\text{Si}^{13}\text{CH}_3)$ )
				19.5 ( $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{CH}_3)$ )
				6.9 ( $^4\text{J}(^{119}\text{SnCCO}^{13}\text{CH}_2)$ )
				151.6 ( $^1\text{J}(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ )

<sup>a</sup> Lit. [13], <sup>b</sup> Lit. [6].

nicht angebracht. Festzustellen ist jedoch der ausgeprägte Einfluss von Substituenten  $ER_3$  ( $E = Si, Ge, Pb$ ) auf  $\delta(^{13}C(2))$  in  $R_3Sn-\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-$ . So ergibt sich, dass die  $(CH_3)_3Si$ -Gruppe im Vergleich zur *t*-Butylgruppe eine Entschirmung von  $C(2)$  um ca. 33 ppm bewirkt. Ungefähr 3 ppm kleiner ist der Einfluss der  $(CH_3)_3Ge$ -Gruppe (vgl. auch [12]), während die Trimethylstannylgruppe die  $(CH_3)_3Si$ -Gruppe um ca. 3 ppm übertrifft. Das Verhalten der  $(CH_3)_3Pb$ -Gruppe ist unregelmässig, wie sich aus dem Vergleich von  $\delta(^{13}C)$  in  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Pb(CH_3)_3$  und  $(CH_3)_3Pb-C\equiv C-Pb(CH_3)_3$  ergibt. Obgleich die Wahrscheinlichkeit von  $\pi$ -Wechselwirkungen mit der Grösse von  $E$  abnimmt, bewirkt der Ersatz von Silyl- durch Stannyl- oder Plumbylgruppen eine zunehmende Entschirmung von  $C(2)$ . Dies deutet auf einen merklichen Einfluss der erhöhten  $\sigma$ -Elektronendichte im  $C\equiv C$ -Bindungssystem bezüglich der Abschirmung der *sp*-Kohlenstoffe hin. Als Vergleichswerte wären  $\delta(^{13}C)$  von  $R-C\equiv C^-$  von Interesse, die jedoch bislang noch nicht untersucht sind. Eine gewisse Information ergibt sich jedoch aus dem Vergleich von  $\delta(^{14}N)$  Werten verschiedener Nitrile  $R-C\equiv N$  mit  $\delta(^{14}N)$  von  $CN^-$ . So beobachtet man eine merkliche Entschirmung des Stickstoffs beim Übergang von Alkylorganiden zu  $CN^-$  oder  $(CH_3)_3SiCN$  [14] \*. Die  $\delta(^{13}C)$  Werte von  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-OC_2H_5$  zeigen, dass die Bindungsverhältnisse durch die Einführung der Trimethylstannylgruppe nicht wesentlich geändert werden. Die Abschirmung der *sp*-Kohlenstoffe wird offenbar noch weitgehend durch die Beteiligung der VB-Struktur  $-\overset{\ominus}{C}=\overset{\oplus}{C}=\overset{\oplus}{O}$  bestimmt. Es fällt jedoch auf, dass  $C(1)$  und  $C(2)$  beim Ersatz von Wasserstoff durch die  $SnMe_3$ -Gruppe die geringste Entschirmung (9.88 ppm und 22.51 ppm) innerhalb der Reihe von  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-X$  erfahren.

$\delta(^{119}Sn)$ ,  $\delta(^{29}Si)$ ,  $\delta(^{207}Pb)$ .  $\delta(^{119}Sn)$  Werte von  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-X$  nehmen einen Bereich von ca. 25 ppm ein, wobei das Zinn für  $X = OC_2H_5$  am schlechtesten und für  $X = Pb(CH_3)_3$  am besten abgeschirmt ist:  $OC_2H_5 < C_6H_5 \sim H < Alkyl < Si(CH_3)_3 \sim Ge(CH_3)_3 < Sn(CH_3)_3 < Pb(CH_3)_3$ . Soweit die Daten für die Reihe  $(CH_3)_2Sn(C\equiv C-X)_2$  verfügbar sind, wird der gleiche Trend beobachtet. Ebenso wird die  $^{29}Si$ -Resonanz beim Übergang von  $(CH_3)_3Si\equiv C-Si(CH_3)_3$  zu  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  geringfügig (1.06 ppm) zu hohem Feld verschoben. Der Ersatz der  $(CH_3)_3Sn$ -Gruppe durch die  $(CH_3)_3Pb$ -Gruppe führt zu einer besseren Abschirmung von  $^{207}Pb$  (5.7 ppm). Somit bewirkt die Einführung schwererer Substituenten der 4. Hauptgruppe eine bessere Abschirmung von  $^{29}Si$ ,  $^{119}Sn$  oder  $^{207}Pb$ . Aufgrund der Anwesenheit energetisch niedrig liegender *d*-Orbitale, insbesondere beim Zinn [15] und Blei [16], wird die Interpretation der chemischen Verschiebungen erschwert, und mehr als die Feststellung der obengenannten Trends scheint gegenwärtig nicht angebracht. Der Beitrag des diamagnetischen Anisotropieeffektes der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung zu  $\delta(^{119}Sn)$  in Alkynylstannanen wird, wie an anderer Stelle diskutiert [6], als gering eingeschätzt. Es konnte kein ausgeprägter Solvenseffekt (gemessen wurde in Benzol, in chlorierten Kohlenwasserstoffen und auch in Gegenwart von Pyridin) und auch keine Konzentrationsabhängigkeit von  $\delta(^{119}Sn)$  festgestellt werden. Dies lässt darauf schliessen, dass die Alkynylstannane in Lösung nicht

\* Der gleiche Trend wird auch bei Substituenten beobachtet, die als  $\pi$ -Akzeptoren mit der Cyano-Gruppe in Wechselwirkung treten können.

assoziiert vorliegen. Soweit Literaturdaten vorliegen [15,11], findet sich eine gute Übereinstimmung.

### Kopplungskonstanten

$J(^{13}\text{CX})$ . Wie in Tabelle 2 angegeben, wurden verschiedene Daten von der Literatur übernommen.  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  Kopplungen von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  wurden neu bestimmt. Während die Werte für die erste Verbindung innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten [11] übereinstimmen, ergeben sich für das Phenylderivat beträchtliche Abweichungen.  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  sind kleiner als berichtet [11] und es konnte keine Kopplung des Zinns zu den *o*-, *m*- oder *p*-Kohlenstoffen des Phenylrings festgestellt werden. Ebenso wurde  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  neu vermessen, wobei sich ergab, dass die ursprünglich erhaltenen Spektren [6] falsch ausgewertet wurden. Die korrekten Werte wurden in Tabelle 2 aufgenommen.

Das Interesse an  $^{13}\text{C}$ -NMR Parametern hat die Messung vieler  $^{13}\text{C}$ -Elementkopplungskonstanten stimuliert. Im Bereich der Organozinn-Chemie gewinnt die Aufklärung von Strukturen mit Hilfe von  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  zunehmend an Bedeutung [1,17] und eine grosse Anzahl dieser Daten ist bereits verfügbar [1,6,11, 17–19]. Aufgrund der grossen  $T_1$ -Werte von *sp*-Kohlenstoffen in Alkinylstannanen waren bislang nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse in Hinsicht auf  $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  untersucht worden. Die Messungen, die kürzlich vorgenommen wurden [6,11] haben jedoch ergeben, dass keine einfache Beziehung zwischen Zunahme des *s*-charakters des vom Kohlenstoff zur Sn–C Bindung verwendeten Orbitals und der Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  besteht. Zudem ergaben sich beträchtliche Unterschiede von  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  für verschiedene X in  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ , ohne dass sich  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$  signifikant ändert. Die Serie  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{E}(\text{CH}_3)_3$  (E = C, Si, Ge, Sn, Pb) sollte zur näheren Untersuchung dieses Sachverhaltes Modellcharakter besitzen. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht nimmt  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  von E = C zu E = Si drastisch ab, nimmt geringfügig ab zu E = Ge, Sn, und steigt wieder merklich über den Wert von E = Si wenn E = Pb. Eine lineare Beziehung zwischen  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  wie sie für andere Alkinylstannane vorgeschlagen wurde [11], ist nicht feststellbar. Die Unterschiede für E = Ge, Sn werden bei  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  deutlich (Abnahme für E = Sn), während die Werte  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  für E = Ge, Sn praktisch identisch sind. Es ist naheliegend die Polarisierung der E–C $\equiv$  Bindung für den Verlauf dieser Werte verantwortlich zu machen. Dabei erhöht offenbar ein Substituent X, der  $\sigma$ -Elektronendichte zu liefern vermag, die Polarität der E–C $\equiv$  Bindung.

Die Zunahme von  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  für E = Pb gegenüber E = Si, Ge, Sn ist dann mit einer Umkehr der Polarität zu erklären, da die Pb–C $\equiv$  Bindung polarer sein dürfte als die Sn–C $\equiv$  Bindung. Ein Hinweis hierauf sollte sich dann aus  $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{207}\text{Pb}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  ergeben. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass  $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}\equiv)$  bedeutend kleiner ist als  $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$  in Phenylplumbanen [20,21], was den Beobachtungen für  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  entspricht.  $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}\equiv)$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$  (140.0 Hz) ist zwar kleiner als in  $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$  (164.8 Hz), jedoch nehmen die Werte  $^2J(^{207}\text{Pb}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  (58.6; 40.3 Hz) den umgekehrten Verlauf, was als gewisse Bestätigung für den obigen Vorschlag gewertet werden kann. Bemerkenswert ist, dass auch die Werte  $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{29}\text{Si}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  einen

Verlauf nehmen, der dem der entsprechenden  $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$  Kopplung entspricht: ( $X = \text{C}_6\text{H}_5$  [13]: 83.6, 16.3 Hz;  $X = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ : 79.0, 13.6 Hz;  $X = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ : 77.0; 10.8 Hz). Eine Abnahme der Polarität der Sn—C-Bindung ist zu erwarten wenn zwei oder mehr Alkynylgruppen am Zinn gebunden sind. Dies belegt auch der Vergleich von  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  und  $^2J(^{119}\text{SnC}\equiv^{13}\text{C})$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  relativ zu den entsprechenden Monoalkynylstan- nanen:

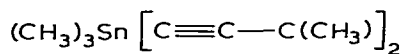
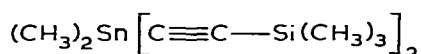


398.0 ; 63.0 Hz

511.5 ; 101.3 Hz

542.0 ; 89.1 Hz

637.6 ; 125.8 Hz



Insbesondere  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$  nimmt im Trimethylsilylderivat merklich stärker zu als im t-Butylderivat.

Um einen Vergleich verschiedener Kopplungskonstanten unabhängig von individuellen kernmagnetischen Eigenschaften zu ermöglichen, werden allge- mein die reduzierten Kopplungskonstanten  $^nK(\text{AB})$

$$^nK(\text{AB}) = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \frac{^nJ(\text{AB})}{\gamma_A\gamma_B} \text{ nm}^{-3}$$

verwendet, wobei  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  die magnetogyrischen Verhältnisse der Kerne dar- stellen. Eine Gegenüberstellung verschiedener  $^{119}\text{Sn}$ -Element- und  $^{13}\text{C}$ -Element- Kopplungskonstanten hat ergeben, dass bei Annahme der Dominanz des Fermi- Kontakt-Terms und des Näherungsverfahrens der durchschnittlichen Anregungs- energie  $\Delta E$  [22] insbesondere bei Kernen der 4. Hauptgruppe ein annähernd konstantes Verhältnis der Kopplungskonstanten resultiert, welches einem Er- wartungswert für das Verhältnis der s-Elektronendichten am Kohlenstoff und am Zinn entspricht [23,24]. In Tabelle 3 sind einige reduzierte Kopplungskon-

TABELLE 3

REDUZIERTER KOPPLUNGSKONSTANTEN ( $\text{nm}^{-3}$ )  $K(^{13}\text{CE})$ ;  $^3K(^{119}\text{SnE})$ 

Verbindung	$^1K(^{13}\text{CE})$	E	$^2K(^{13}\text{CE})$	$^3K(^{119}\text{SnE})$	E
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	4.3 <sup>a</sup>	$^{13}\text{C}$			
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	8.4 <sup>b</sup>	$^{29}\text{Si}$			
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	29.3 <sup>c</sup>	$^{119}\text{Sn}$			
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	39.6 <sup>d</sup>	$^{207}\text{Pb}$			
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	8.2	$^{13}\text{C}$	1.58		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	13.2	$^{29}\text{Si}$	2.16		
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	45.4	$^{119}\text{Sn}$	9.00	0.87	$^{13}\text{C}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	44.7	$^{119}\text{Sn}$	9.54	0.98	$^{13}\text{C}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	35.4	$^{119}\text{Sn}$	5.60	1.20	$^{29}\text{Si}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	34.5	$^{119}\text{Sn}$	4.02	2.98	$^{119}\text{Sn}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	36.7	$^{119}\text{Sn}$	6.50	2.51	$^{207}\text{Pb}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	22.2	$^{207}\text{Pb}$	9.28		
$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	26.1	$^{207}\text{Pb}$	6.39		

<sup>a</sup> Lit. [23]. <sup>b</sup> Lit. [13]. <sup>c</sup> Lit. [29]. <sup>d</sup> Lit. [30].



stanten von Standardverbindungen mit  $sp^3$ -Kohlenstoff, sowie in dieser Arbeit bestimmte Kopplungen zusammengestellt.

Die Werte belegen, dass die Verhältnisse von  $^1K(^{13}CE)$  beim Übergang vom  $sp^3$ -Kohlenstoff zum  $sp$ -Kohlenstoff nur dann annähernd reproduziert werden, wenn X in  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-X$  eine Alkylgruppe ist: z.B.  $^1K(^{13}C^{13}C)/^1K(^{119}Sn^{13}C) = 6.8$  ( $sp^3-C$ );  $= 5.5$  ( $sp-C$ ). Für  $X = Si(CH_3)_3$ ;  $Sn(CH_3)_3$ ;  $Pb(CH_3)_3$  werden weit grössere Abweichungen gefunden (4.3; 4.2; 4.5). Der Vergleich von  $^1K(^{207}Pb^{13}C)$  mit  $^1K(^{119}Sn^{13}C)$  ergibt sogar eine Umkehrung des Verhältnisses in den Verbindungen  $E(CH_3)_4$  (1.35) und  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Pb(CH_3)_3$  (0.6). Ähnliche Befunde ergeben sich für  $^2K(^{13}CX)$  und  $^3K(^{119}SnX)$ . Hieraus folgt, dass (i) die Bindungsordnung zwischen  $^{13}C$  und den direkt gebundenen Elementen verschieden ist, dass (ii) möglicherweise die Annahme einer konstanten mittleren Anregungsenergie für die Alkine mit schweren Substituenten nicht mehr gerechtfertigt ist, und dass (iii) eine Beteiligung des Orbital-Dipol-Terms und/oder des Spin-Dipol-Terms zu den Kopplungen berücksichtigt werden muss.

Nachdem diese Befunde gezeigt hatten, dass die verschiedenen Kopplungskonstanten als qualitativer Massstab für die Änderung der Bindungsverhältnisse benutzt werden können, waren wir interessiert, einige Kopplungen  $^1J(^{13}C\equiv^{13}C)$  zu bestimmen, da sich hier besonders Änderungen im Dreifachbindungssystem aufgrund von Substituenteneinflüssen widerspiegeln sollten. Da bisher lediglich  $^1J(^{13}C\equiv^{13}C)$  in Acetylen (171.5 Hz [25,26]) und in Diphenylacetylen (185.0 Hz<sup>27</sup>) gemessen worden sind, haben wir zunächst  $^1J(^{13}C\equiv^{13}C)$  in *t*-Butylacetylen bestimmt (168.7 Hz). Der Wert unterscheidet sich nicht signifikant vom Acetylen. In  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-CH_3$  beträgt  $^1J(^{13}C\equiv^{13}C)$  jedoch nur noch 127.6 Hz und nimmt im  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  (112.0 Hz) noch weiter ab. Diese beträchtlichen Differenzen relativ zu  $(CH_3)_3C-C\equiv C-H$  unterstreichen die veränderten Bindungsverhältnisse bei Einführung der Trimethylstannylgruppe als Substituent an der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung. Auch in  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-OC_2H_5$  wurde  $^1J(^{13}C\equiv^{13}C)$  gemessen (151.6 Hz). Diese Verbindung nimmt jedoch auch bezüglich der übrigen Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}Sn^{13}C\equiv)$  und  $^2J(^{119}SnC\equiv^{13}C)$  eine Sonderstellung innerhalb der Alkynyltrimethylstannane ein. Da der Wert  $^1J(^{13}C\equiv^{13}C)$  in  $H-C\equiv C-OC_2H_5$  noch nicht bekannt ist, ist eine Interpretation noch nicht sinnvoll. Wir arbeiten gegenwärtig an der Darstellung weiterer funktionell substituierter Alkynyltrimethylstannane  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-X$  ( $X = NR_2, PR_2, AsR_2, SR, Cl, Br$ ) um hier mittels NMR-Messungen zu greifbaren Resultaten zu gelangen.

## Experimentelles

NMR-Spektren wurden mittels eines Bruker WP 200 FT-NMR Gerätes (ausgerüstet mit einer Multikern-Einheit) aufgenommen:  $^{13}C$  (50.289 MHz) (int. TMS);  $^{29}Si$  (39.73 MHz) (int. TMS);  $^{119}Sn$  (74.631 MHz) (int.  $(CH_3)_4Sn$ );  $^{207}Pb$  (41.84 MHz) (int.  $(CH_3)_4Pb$ ). Verwendet wurde  $C_6D_6$  oder  $CDCl_3$  als interne Locksubstanzen und Lösungsmittel.  $^{13}C$ -NMR Spektren wurden mit bis zu 250.000 Durchgängen ( $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Pb(CH_3)_3$ ) registriert (aquisition time 0.8 sec, pulse width 3  $\mu$ sec) um eindeutige Zuordnung von  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{117/119}Sn$  und  $^{207}Pb$ -Satelliten Signalen zu ermöglichen. Hier wirken sich die langen Relaxationszeiten der  $sp$ -Kohlenstoffe als sehr zeitraubend aus.  $^{29}Si$ -NMR Spektren wurden mittels inverse gated  $^1H$ -Entkopplung (Delay time 6 sec) auf-

genommen, um den negativen Overhauser Effekt zu unterdrücken.  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR Spektren wurden  $^1\text{H}$ -rauschentkoppelt registriert (acquisition time 0.8 sec, pulse width 5  $\mu\text{sec}$ ).

Die verwendeten Alkine wurden nach modifizierten Literaturmethoden [28] dargestellt. Mit Ausnahme von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , welches durch Reaktion von überschüssigem  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$  mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  in Hexan unter Entwicklung von Ammoniak nach Destillation in 68% Ausbeute anfiel, wurden die übrigen Alkynylstannane aus den Lithiumalkiniden und Elementhalogeniden hergestellt (Ausbeuten 50–90%). Zur Darstellung von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{E}(\text{CH}_3)_3$  (E = Si, Ge, Pb) setzten wir Bis(trimethylstannyl)acetylen mit einem Äquivalent n-Butyllithium in Hexan (1.57 molar) bei  $-20^\circ\text{C}$  um und setzten bei Raumtemperatur langsam  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$  zu. Die Produkte wurden durch Destillation (E = Si, Ge) und Sublimation (E = Pb) erhalten. Im Fall von E = Pb ergibt sich eine statistische Mischung von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$  (1/2/1), die durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan getrennt werden kann. Die beiden symmetrisch substituierten Alkine können durch Reaktion von  $\text{Li}_2\text{C}_2$  mit den Elementhalogeniden unabhängig dargestellt werden.

Zur Herstellung von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]_2$  wurde  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Hexan mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium umgesetzt und mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zur Reaktion gebracht.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Beschaffung des NMR-Gerätes. Herrn Professor Dr. H. Nöth bin ich für grosszügige Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

## References

- 1 A. Schmidt und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 855 und dort zitierte Literatur.
- 2 L.S. Khaikin, V.P. Novikov, L.V. Vilkov, V.S. Zavagorodnii und A.A. Petrov, J. Mol. Struct., 39 (1977) 91.
- 3 L.S. Khaikin, V.P. Novikov und L.V. Vilkov, J. Mol. Struct., 42 (1977) 129.
- 4 V.P. Novikov, L.S. Khaikin und L.V. Vilkov, J. Mol. Struct. 42 (1977) 139.
- 5 E. Sacher, W.E. Davidson und F.A. Miller, Spectrochim. Acta 26, (1970) 1011.
- 6 B. Wrackmeyer, J. Organometal. Chem., 145 (1978) 183.
- 7 D.E. Dorman, M. Jautelot und J.D. Roberts, J. Org. Chem., 38 (1973) 1026.
- 8 J.M. Kornprobst und J.P. Doucet, J. Chim. Phys., (1974) 1129.
- 9 D. Rosenberg und W. Drenth, Tetrahedron 27 (1971) 3893.
- 10 B. Wrackmeyer, Progr. NMR Spectrosc., im Druck.
- 11 T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 141 (1977) 289.
- 12 E.V. Arshavskaja, N.A. Vasneva und A.M. Siadkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 234 (1977) 833.
- 13 G.C. Levy, D.M. White und J.D. Cargioli, J. Magn. Res., 8 (1972) 280.
- 14 J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.
- 15 J.D. Kennedy und W. McFarlane, Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Chem., 1 (1974) 235.
- 16 J.D. Kennedy, W. McFarlane und G.S. Pyne, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 2332.
- 17 V.S. Petrosyan, Progr. NMR Spectrosc., 11 (1977) 115.
- 18 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, J. Organometal. Chem., 111 (1976) 179.
- 19 T.N. Mitchell und G. Walter, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 177.
- 20 D. de Vos und J. Wolters, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 97 (1978) 219.
- 21 D. de Vos, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 193.
- 22 J.A. Pople und D.P. Santry, Mol. Phys., 8 (1964) 1.

- 23 J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 386.
- 24 J.K. Kennedy, W. McFarlane und B. Wrackmeyer, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1299.
- 25 R.M. Lynden-Bell und N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 269 (1962) 385.
- 26 D.M. Graham und C.E. Holloway, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2114.
- 27 P.E. Hansen, O.K. Foulson und A. Berg, *Org. Magn. Res.*, 7 (1975) 405.
- 28 W.E. Davidson und M.C. Henry, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 73.
- 29 W. McFarlane, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 528.
- 30 W. McFarlane, *Mol. Phys.*, 13 (1967) 587.