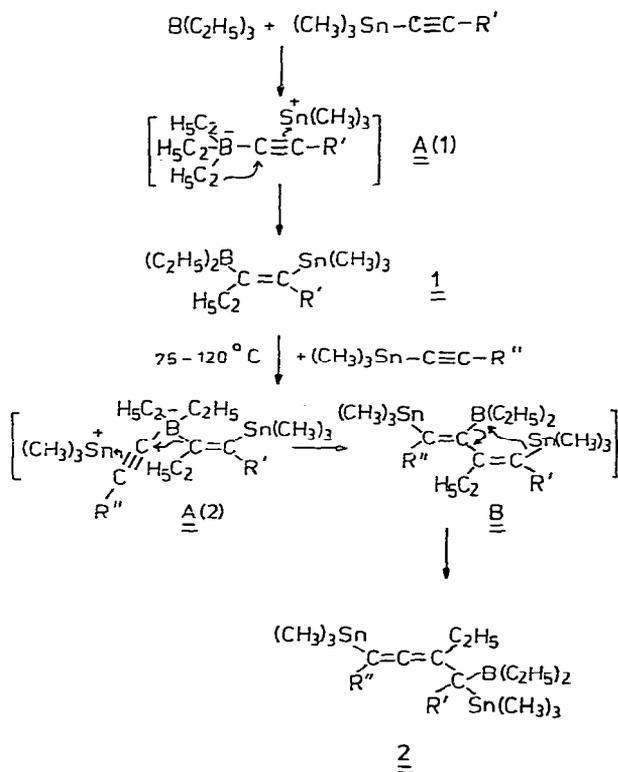


durch Deorganoborierung zurückgebildetes Alkynylstannan mit **1** unter Bildung von **2** reagieren kann. Die Bestätigung hierfür fand sich in der gezielten schrittweisen Synthese der Allene [4]. Diese Methode wurde nun ausführlicher untersucht, und die Konstitution der Allene lässt sich aus ihren NMR-Spektren und den durch Umsetzung mit Essigsäure gewonnenen Derivaten ermitteln.

Präparative Ergebnisse

In Schema 1 wird die Bildung der Allene **2** skizziert. Die Experimente ergaben,



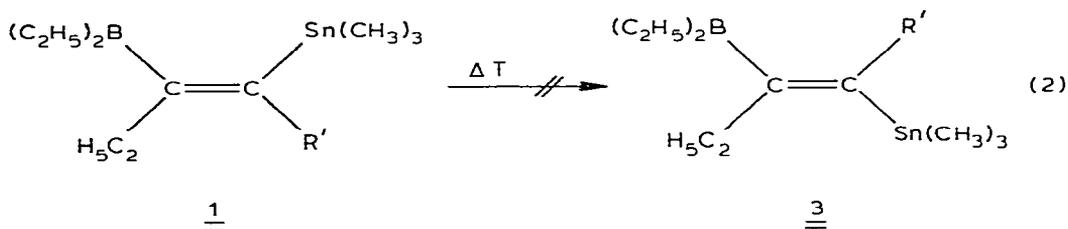
SCHEMA 1. **2a** R' = H, R'' = t-C₄H₉; **2b** R' = CH₃, R'' = t-C₄H₉; **2c** R' = H, R'' = Si(CH₃)₃; **2d** R' = Si(CH₃)₃, R'' = Si(CH₃)₃; **2e** R' = H, R'' = Sn(CH₃)₃; **2f** R' = CH₃, R'' = Sn(CH₃)₃; **2g** R' = Sn(CH₃)₃, R'' = Sn(CH₃)₃

dass die Gegenwart einer sperrigen Gruppe R'' Voraussetzung für die Entstehung von **2** ist *. In Analogie zur Erklärung der Struktur der Verbindungen **1** [2] wird eine Boratzwischenstufe A(2) angenommen, die dann durch Übertragung des Olefinrestes vom Bor auf den borgebundenen Alkinkohlenstoff in das Butadienderivat B übergehen kann. Aus B kann sich durch Allylumlagerung irreversibel das Allene **2** bilden. Die hierzu erforderliche Konformation von B wird offenbar durch einen sperrigen Rest R'' begünstigt. Die Erfahrung, dass

* Ist R'' = H, CH₃, werden andere Produkte erhalten, die nur noch eine Ethylgruppe am Bor besitzen. Die vollständige Identifizierung dieser Produkte steht noch aus.

bei den Reaktionsbedingungen auch mit Deorganoborierung [3] zu rechnen ist, lässt auf ein Gleichgewicht zwischen B, 1 und dem Monoalkinylstannan schließen. Dieses Gleichgewicht wird durch die Umlagerung von B zu 2 verschoben. Wenn keine Allenbildung erfolgt ($R'' = H, CH_3$), kann in Konkurrenz zur Entstehung von B aus A(2) auch eine Ethylgruppe in A(2) vom Bor auf den borgebundenen Alkinkohlenstoff übertragen werden.

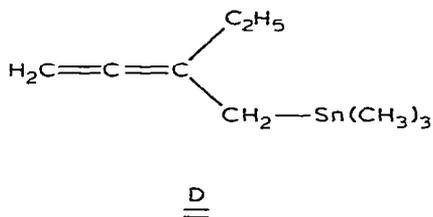
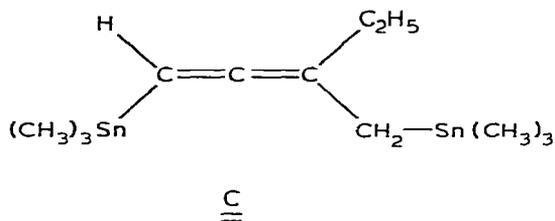
Eine wichtige Frage betrifft die Stereospezifität der Organoborierungen und der Allenbildung. Da die Verbindungen 2a–2d zwei chirale Zentren besitzen, ist die Entstehung von Diastereoisomeren möglich, deren Präsenz sich NMR-spektroskopisch nachweisen lässt. Verlaufen die Reaktionen von A(2) nach B und von B nach 2 stereospezifisch, so sollte nur ein Enantiomerenpaar entstehen, zwischen dem mittels NMR nicht unterschieden werden kann. Werden die Umsetzungen, die zu 2a–2d führen, bei Temperaturen von 80–100°C in Toluol vorgenommen, zeigen die NMR Spektren von 2a–2d das Vorliegen von jeweils einer Spezies. Die analogen Reaktionen ohne Lösungsmittel bei ca. 120–130°C führen zu 2a–2d als Gemisch von Diastereoisomeren wechselnder Zusammensetzung. Hierfür kann es drei Gründe geben: (i) Es erfolgt unter diesen Bedingungen Isomerisierung von 1 zu 3 (Gl. 2), (ii) die Stereospezifität der Reaktion von A(2) nach B geht verloren, oder (iii) die Stereospezifität der Umlagerung von B zu 2 ist nicht mehr gegeben.



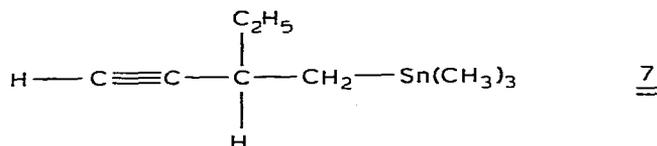
Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 ($R' = CH_3$) auf 120°C wird teilweise Zersetzung beobachtet, ohne dass 3 nachzuweisen ist. Dies lässt indirekt den Schluss zu, dass die letzteren Argumente zutreffen. Es sollte jedoch experimentell möglich sein, den Beweis für die Entstehung von Diastereoisomeren zu erbringen, wenn ein Gemisch von 1 und 3 zur Darstellung von 2 benutzt wird, und zwar unter Bedingungen, welche bei reinem 1 nicht zur Bildung von Diastereoisomeren führen.

Die Verbindung 1 mit $R' = H$ ist jedoch lichtempfindlich und ergibt dann, im Gegensatz zur rein thermischen Behandlung, nach ca. 48 h zu 25% die entsprechende Verbindung 3*. Setzt man diese Mischung aus 1 und 3 (75/25) zur Darstellung von 2a ein, so erhält man in glatter Reaktion ein Produkt, das im 1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR alle Resonanzsignale doppelt aufweist, im Verhältnis ca. 3/1.

* NMR Daten des Isomerengemisches, δ in ppm, J in Hz. 1: 1H -NMR: $\delta(^1H)$ ($^nJ(^{119}Sn^1H)$) 0.05 (53.7) ($SnCH_3$), 6.10 (91.6) ($=CH$), ^{13}C -NMR: $\delta(^{13}C)$ ($^nJ(^{119}Sn^{13}C)$) -8.65 (336.5) ($SnCH_3$), 124.6 (503.0) ($=CH$), 173.0 ($=C-B$), 32.3 (94.0) ($=C-CH_2$), 13.05 (CH_2-CH_3), 21.4 (BH_2), 8.5 (BCH_2-CH_3). ^{119}Sn -NMR: $\delta(^{119}Sn)$ -55.3. ^{11}B -NMR: $\delta(^{11}B)$ +85.0. 3: 1H -NMR: $\delta(^1H)$ ($^nJ(^{119}Sn^1H)$) 0.158 (54.3) ($SnCH_3$), 6.23 (99.0) ($=CH$), ^{13}C -NMR: $\delta(^{13}C)$ ($^nJ(^{119}Sn^{13}C)$) -8.4 (336.5) ($SnCH_3$), 136.9 (445.0) ($=CH$), 148.8 ($=C-B$), 32.2 (64.0) ($=C-CH_2$), 15.6 (CH_2-CH_3), 18.4 (BCH_2), 8.4 (BCH_2-CH_3). ^{119}Sn -NMR: $\delta(^{119}Sn)$ -61.4. ^{11}B -NMR: $\delta(^{11}B)$ +79.0.



zu, welche durch Umlagerung von C (mit nachfolgender Protolyse der "Sn-C≡"-Bindung) oder D zu erklären ist.



Physikalische und analytische Daten der neuen Allene 2a–2f, 5a, 5b und 6a–6c und des Alkins 7 finden sich in Tab. 1.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER ALLENE 2a–2f, 5a, 5b, 6a–6c UND DES ALKINS 7

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Ausbeute (%)	Sdp. ^a (°C/Torr)	Analyse (gef. (ber.) (%))	
					C	H
2a	C ₂₀ H ₄₃ BSn ₂	531.78	92	120/10 ⁻²	45.37 (45.18)	8.04 (8.15)
2b	C ₂₁ H ₄₅ BSn ₂	545.81	88	115/10 ⁻²	46.43 (46.21)	8.25 (8.32)
2c	C ₁₉ H ₄₃ BSiSn ₂	547.83	84	110/10 ⁻²	41.91 (41.66)	7.85 (7.91)
2d	C ₂₂ H ₅₁ BSi ₂ Sn ₂	620.01	60	140/10 ⁻²	41.97 (42.62)	8.01 (8.29)
2e	C ₁₉ H ₄₃ BSn ₃	638.44	85	135/10 ⁻²	35.90 (35.74)	7.16 (6.79)
2f	C ₂₀ H ₄₅ BSn ₃	652.46	85	140/10 ⁻²	36.35 (36.82)	6.80 (6.95)
5a	C ₂₁ H ₄₁ BSn ₂	541.78	48	110/10 ⁻²	48.48	7.97
5b	C ₂₃ H ₄₅ BSn ₂	569.84	52	130/10 ⁻²	46.56	7.63
6a	C ₁₆ H ₃₄ Sn ₂	463.85	93	83–85/10 ⁻²	41.65 (41.43)	7.34 (7.93)
6b	C ₁₅ H ₃₄ Sn ₂ Si	479.90	90	82–86/10 ⁻²	36.69 (37.34)	6.60 (7.14)
6c	C ₁₅ H ₃₄ Sn ₃	570.53	30	106–110/10 ⁻²	32.09 (31.58)	6.09 (6.01)
7	C ₉ H ₁₈ Sn	244.95	95	63–65/12	44.25 (44.13)	7.36 (7.41)

^a Für die Allene 2 und 5 wurde ein Siedebereich von ca. 20°C gefunden. Die Angabe ist ein Mittelwert aus mehreren Destillationen. Für Gemische von Diastereoisomeren, z.B. für 2a–2d, wurden gegenüber den Reinsubstanzen kein signifikanter Unterschied beobachtet.

NMR Untersuchungen

Obwohl sich aus den IR-Spektren aufgrund der charakteristischen CC-Valenzschwingung zwischen 1880–1950 cm^{-1} eindeutige Hinweise auf das Vorliegen des Allengerüsts in 2, 5 und 6 ergeben, bedarf es der gründlichen NMR-spektroskopischen Untersuchung zur Festlegung der Natur der Substituenten und ihrer jeweiligen Stellung zueinander. Da alle in den Molekülen enthaltenen Kerne (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn) der Kernresonanz zugänglich sind, bietet sich eine vollständige Analyse an, um über die Werte der chemischen Verschiebung (δ) und der verschiedenen Kopplungskonstanten (nJ) Rückschlüsse auf die Konstitution der Verbindungen zu ermöglichen. Es wird sich dabei zeigen, dass insbesondere die Kombination von ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR einen hohen diagnostischen Wert besitzt.

Einige ^1H -NMR Daten finden sich in Tab. 2, ^{11}B - und ^{13}C -NMR Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt, in Tab. 4 sind die ^{119}Sn -NMR Daten angegeben,

^1H -NMR. Die ^1H -NMR Spektren der Allene erlauben aufgrund der scharfen gut abgesetzten Resonanzen für die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen die bequeme Kontrolle des Reaktionsablaufs und der Reinheit der Produkte. Die Signale für die übrigen Gruppen sind zum Teil komplex, einmal wegen der Beziehung $\Delta^1\text{H} \approx J(\text{HH})$ (z.B. für $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen) und zum andern infolge von Signalen anisochroner Protonen als Folge der Chiralitätszentren in den Molekülen. In Fig. 1 ist das 200 MHz ^1H -NMR Spektrum von 2e gezeigt, das charakteristisch für

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE ^1H -NMR DATEN DER ALLENE 2, 5 UND 6

Nr.	$=\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	R''	R'	$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{B}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$
2a	0.134(s) ^b (52.2(2))	0.175(s) ^b (52.2(2))	1.081(s) (—)	2.61(s) (99.0(2)) (16.8(5))	2.05(m) 0.9(t) (—) (—)	1.4–0.8(m)
2b	0.182(s) (52.8(2))	0.182(s)	1.05(s)	1.54(s)	2.1, (d, q) 0.98(t) 1.9 (—) (—)	1.4–0.8(m)
2e	0.170(s) (52.8(2))	0.155(s) (52.0(2))	0.193(s) (53.3(2))	2.67(s) (96.0(2)) (23.4(5))	1.85(m) 0.95(t) (—) (—)	1.4–0.8(m)
5b	0.205(s) (53.5(2))	—	1.058(s) (—)	3.28(s) (74.0(2)) (24.0(5))	— (—)	1.5–0.8(m)
6a	0.26(s) (51.5(2))	0.14(s) (50.7(2))	1.11(s) (—)	1.70 ^d (d, d) 1.52 (56.0)	1.83(m) 1.01(t)	—
6b	0.16(s) (51.0(2))	0.11(s) (50.0(2))	0.07(s) (—)	1.44 ^d (d, d) 1.49 (55.3)	1.72(m) 0.92(t)	—
6c	0.143(s) (53.2(2))	0.078(s) (52.2(2))	0.143(s) (53.2(2))	1.565 (58.6(2)) (27.0(5))	1.81(q) 0.94(t)	—

^a Ca. 5% in CDCl_3 , gegen internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; in Klammern $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ mit Grösse von n als nachgestellte Zahl; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. ^b Zuordnung kann umgekehrt sein. ^c Sonstige Resonanzen: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}$: 1.5–0.8(m), $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 2.26(q, t), $\text{C}=\text{C}-\text{H}$: 6.05(t), (136.0(2)), (12.0(6)). ^d $^2J(\text{HH}) = 12.2$ Hz.

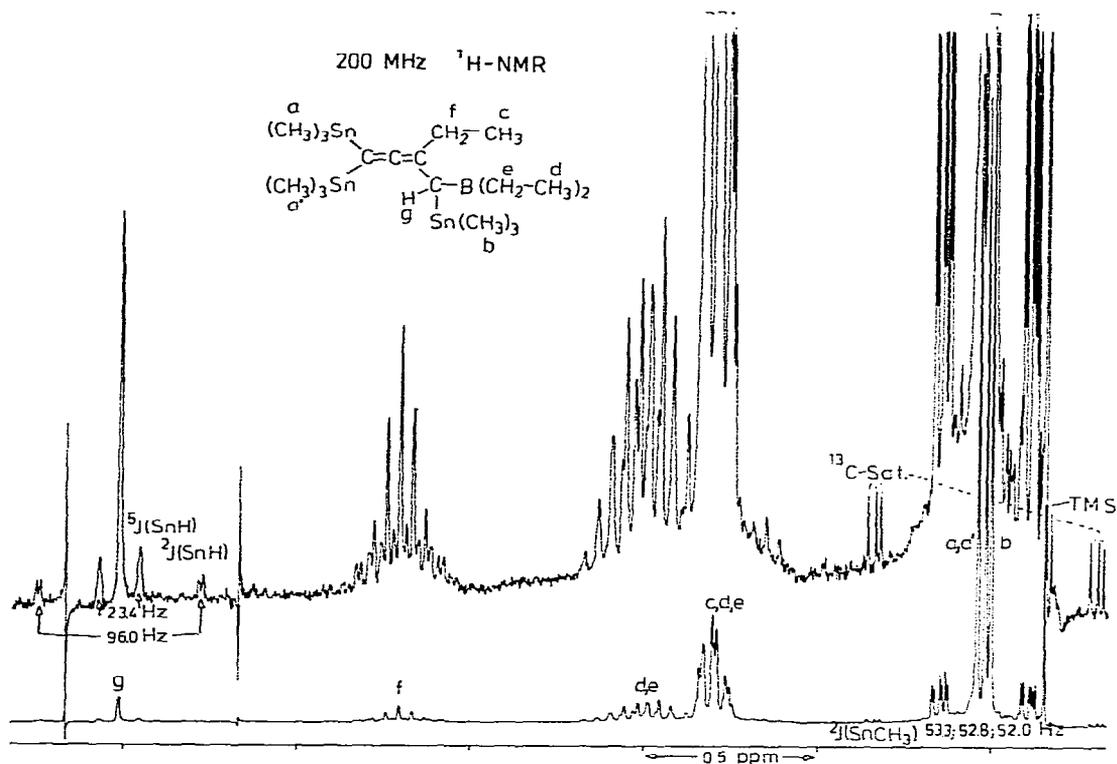


Fig. 1. 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 2e.

diese Verhältnisse ist. Die angegebene Zuordnung der Resonanzen ist konsistent mit dem Strukturvorschlag. Die unterschiedlichen Resonanzen der allengebundenen Trimethylstannylgruppen erklären sich durch die Diastereotopie dieser Gruppen, die an ein prochirales Zentrum gebunden sind mit einem chiralen Zentrum im Molekül. Die Grösse von $^5J(\text{SnH})$ (23.4 Hz) ist im Einklang mit Literaturwerten [6], ebenso wie die Zunahme von $^2J(\text{SnH})$ auf 96.0 Hz gegenüber ca. 52 Hz für $^2J(\text{SnCH}_3)$ [7]. Die relativen Intensitäten der Satellitensignale zeigen zudem die Kopplung zu einem bzw. zu zwei Zinnatomen an.

$^{11}\text{B-NMR}$. Die $^{11}\text{B-NMR}$ Spektren von 2 und 5 zeigen breite Resonanzsignale zwischen 73 und 77 ppm zu tiefem Feld, bezogen auf $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und sind charakteristisch für dreibindiges Bor in dieser Umgebung.

$^{13}\text{C-NMR}$. Wichtige Strukturinformationen sind von ^1H -Breitband entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren zu erwarten, da in der Regel keine Überlappung der Resonanzsignale auftritt und zudem Spin-Spin Kopplungen von ^{13}C mit ^{11}B und $^{117/119}\text{Sn}$ zu beobachten sind. Die schnelle Quadrupolrelaxation des Bors ($^{11}\text{B}: I = 3/2; ^{10}\text{B}: I = 3$) bedingt eine Ausmittelung der Kopplung $^1J(\text{CB})$, so dass die Resonanzen borgebundener Kohlenstoffe als breite Singulets erscheinen. Da $^1J(\text{SnC}) \gg ^nJ(\text{SnC})$ ($n > 1$), ist beim Auffinden der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale auch die Zuordnung der am Zinn gebundenen Kohlenstoffe eindeutig. Weiterhin erlauben die relativen Intensitäten der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten, sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -off resonance Experimente und letztlich die typischen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte die Zuordnung aller ^{13}C -Resonanzen.

TABELLE 3

 ^{11}B - UND ^{13}C -NMR DATEN DER ALLENE 2a–2g, 5a, 5b, 6a–6c

	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)		Sn C=C=C		$\text{CH}_2\text{—CH}_3$	
2a	75.1	109.4 (454.7(1)) (15.3(4))	199.5 (39.0(2)) (39.0(3))	100.0 (59.5, 52.0(3, 2))	30.1 (23.7, 16.1(3, 4))	12.5 (5.5(4, 5))
2b	73.2	110.1 (455.0(1))	199.3 (40.0, 5.0(2, 3))	107.6 (58.0, 39.0(3, 2))	27.8 (32.0, 22.2(3, 4))	13.1 (—)
2c	74.0	89.9 (— ^c)	209.8 (— ^c)	88.5 (— ^c)	29.1 (25.6, 25.6(3, 4))	13.1 (—)
2d	74.0	89.5 (— ^c)	210.4 (— ^c)	84.0 (— ^c)	30.7 (— ^c)	13.2 (— ^c)
2e	74.3	82.04 (303.7(1)) (294.5(1)) (13.7(4))	208.9 (39.0(2)) (39.0(3))	86.7 (72.0(3)) (48.1(2))	29.2 (25.2(3)) (25.2(4))	12.9 (10.7(4, 5))
2f	73.0	81.6 (292.0(1)) (4.6(4))	206.9 (40.0(2)) (40.0(3))	92.5 (72.5(3)) (39.7(2))	25.6 (38.9(3)) (25.2(4))	13.4 (7.0(4, 5))
2g ^d	76.4	85.1 (294.2(1)) (7.3(4))	208.0 (39.5(2)) (35.3(3))	93.2 (74.5(3)) (35.4(2))	31.2 (34.7(3)) (25.6(4))	13.1 (—)
5a	75.0	107.7 (434.0(1))	201.3 (— ^c)	107.9 (— ^c)	27.9 (79.5(3))	13.5 (—)
5b	75.0	107.9 (431.0(1))	201.2 (50.6(2)) (50.6(3))	108.4 (15.0(2, 3))	28.1 (68.5(3))	13.7 (—)
6a	—	108.6 (— ^c)	197.6 (— ^c)	99.2 (56.0, 45.0(3, 2))	27.5 (23.5, 15.7(3, 4))	12.5 (—)
6b	—	88.1 (— ^c)	209.4 (— ^c)	89.1 (— ^c)	27.5 (26.0, 15.0(3, 4))	13.4 (8.0(4, 5))
6c	—	81.4 (299.0(1)) (14.5(4))	207.7 (40.0(3)) (≤5(2))	85.3 (70.7(3)) (41.8(2))	28.9 (21.0(3)) (21.0(4))	12.8 (—)

^a $\delta(^{11}\text{B})$ gegen externes $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\delta(^{13}\text{C})$ gegen internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, ca. 25% in CDCl_3 (2a, 2b, 2d, 2f, 5a, 5b, 6a, 6c) und in C_6D_6 (2c, 2e, 2g, 6b); in Klammern $nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ mit Grösse von n als nachgestellte Zahl. ^b Breites Resonanzsignal infolge Nachbarschaft zum Bor. ^c Nicht gemessen. ^d Lit. 3.

$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv$	$\text{B}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$	$=\text{C}-\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}$	Sonstige	
-6.8 (328.3(1))	17.7 (- ^b)	9.0 (-)	46.0 (- ^b)	-7.1 (311.3(1))	36.7 (C(CH ₃) ₃) (31.3, 21.4(2, 5)) 31.8 (C(CH ₃) ₃) (17.6(3))
-6.6 (330.0(1))	15.8 (- ^b)	8.2 (-)	52.9 (- ^b)	-7.3 (300.0)	36.8 C(CH ₃) ₃ (31.5, 14.0(2, 5)) 31.6 C(CH ₃) ₃ (17.0(3)) (19.8 (CH ₃) (32.0, 8.3(2, 5)) 0.7 (SiCH ₃)
-7.2 (329.5(1))	18.0 (- ^b)	9.4 (-)	45.8 (- ^b)	-6.8 (308.8(1))	
-6.0 (- ^c)	18.6 (- ^b)	9.4 (-)	50.6 (- ^b)	-3.0 (- ^c)	-1.1 (=C-SiCH ₃) 4.1 (C-SiCH ₃)
-7.8 (328.8(1))	17.4 (- ^b)	9.0 (-)	45.6 (- ^b)	-7.2 (309.0(1))	-
-8.0 (329.6(1))					
-7.8 (331.9(1))	15.4 (- ^b)	8.2 (-)	56.0 (- ^b)	-7.5 (301.4(1))	20.0 (CH ₃) (29.0(2)) (22.2(5))
-6.9 (234.2(1))	17.9 (- ^b)	9.3 (-)	50.3 (- ^b)	-4.0 (313.5)	-
-6.2 (333.5(1))	16.5 (- ^b)	9.0 (-)	44.4 (- ^b)	-8.3 (323.6(1)) -5.9 (329.3(1))	37.6 (C(CH ₃) ₃) (- ^c) 31.6 (C(CH ₃) ₃) (- ^c) 164.2 (C=C ^H) (- ^c) 120.6 (C=C ^H) (453.0)
-6.3 (335.5(1))	16.5 (- ^b)	9.1 (-)	43.4 (- ^b)	3.8 (333.5(1)) 10.9 (24.0(2)) 4.9 (339.5(1)) 11.2 (24.0(2))	37.7 (C(CH ₃) ₃) (24.0(2, 5)) 31.5 (C(CH ₃) ₃) (16.4(3)) 164.9 (C=C ^H) (37.2, 28.3(2, 4)) 119.9 (C=C ^H) (399.0(1)) (18.5(5))
-9.0 (335.0(1))	-	-	17.6 (337.0(1)) (26.0(4))	-6.9 (320.0(1))	36.2 (C(CH ₃) ₃) (- ^c) 31.6 (C(CH ₃) ₃) (- ^c)
-7.3 (329.6(1))	-	-	16.2 (344.0(1))	-8.6 (310.7(1))	0.9 (SiCH ₃) (10.0(3))
-8.1 (343.7(1))	-	-	15.9 (343.7(1)) (27.3(4))	-9.2 (310.0(1))	-

TABELLE 4

 ^{119}Sn -NMR ^a DATEN DER ALLENE 2a–2g

Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn}(1))$ (ppm)	$\delta(^{119}\text{Sn}(2))$ (ppm)	$2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ (Hz)	$5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ (Hz)
2a	–20.6 –24.1 ^b	+0.2 –2.8 ^b	—	349.5 253.0 ^b
2b	–28.5 –24.4 ^b	+8.6 +10.2 ^b	—	191.5 193.4 ^b
2e	–10.9, –14.7	–4.9	432.0	366.0, 338.0
2g ^c	–9.9	–3.2	443.6 (1, 1') 460.3 (2, 2')	201.1, 196.7
5a	–27.1	+69.8	—	35.6
5b	–27.0	+77.8	—	34.5
6a	–24.0	–0.3	—	335.0
6b	–14.1	–2.8	—	407.0
6c	–12.2	–1.1	432.4	427.0

^a $\delta(^{119}\text{Sn})$ gegen externes $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$. ^b Werte für Diastereoisomeres. ^c Lit. 3.

In Fig. 2 und Fig. 3 sind die ^{13}C -NMR Spektren mit Zuordnung für die Allene 2e und 5b gezeigt. In Analogie zum ^1H -NMR Spektrum von 2e (Fig. 1) finden sich in Fig. 2 für 2e drei ^{13}C -Resonanzen für die Trimethylzinngruppen. Die Resonanzen für die borgebundenen Kohlenstoffe (5, 7) sind deutlich verbreitert. Die unterschiedliche Intensität der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten ist besonders deut-

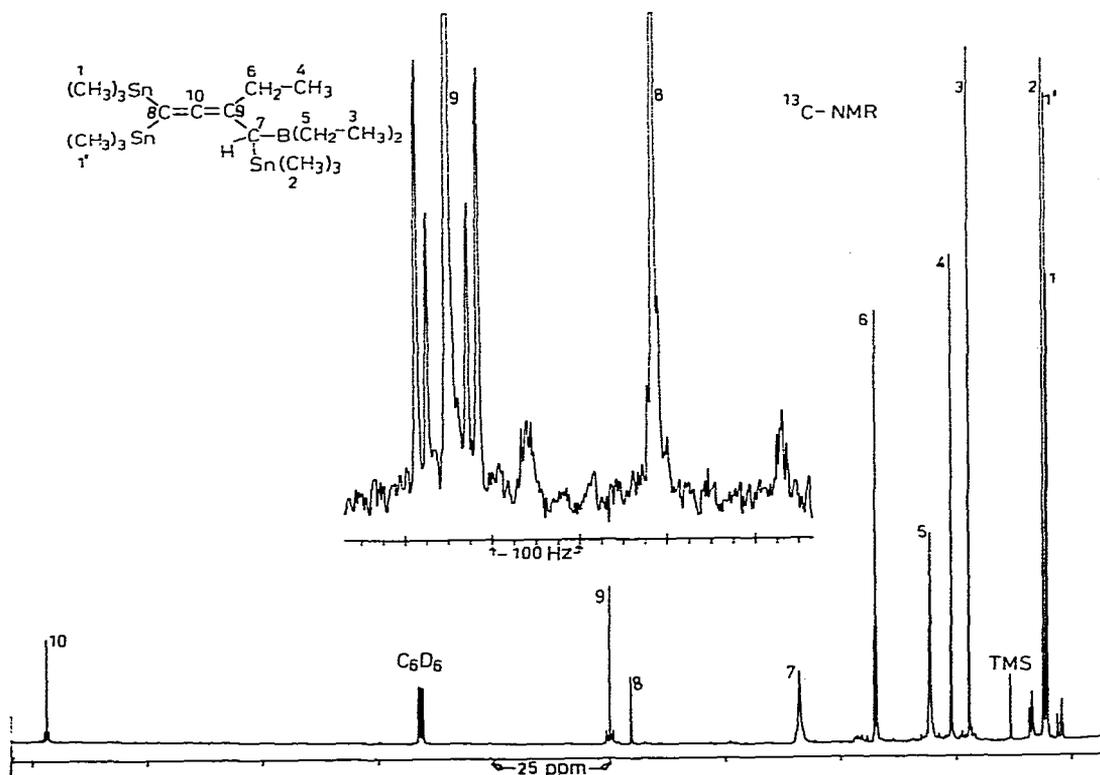


Fig. 2. 50.3 MHz ^{13}C { ^1H -Breitband}-NMR Spektrum von 2e.

lich im vergrößerten Ausschnitt für die terminalen Kohlenstoff (9) des Allensystems zu erkennen. Die Unterscheidung zwischen den terminalen Kohlenstoffen wird durch die grosse Kopplung $^1J(\text{SnC}=\text{C})$ ermöglicht, die für (8) zu beobachten ist. Entsprechend dem anisochronen Charakter der beiden Zinnatome (1, 1') sind auch die Kopplungen $^1J(\text{SnC}=\text{C})$ geringfügig verschieden. Charakteristisch für Allene ist die ^{13}C -Resonanz des zentralen Kohlenstoffs (10) bei sehr tiefem Feld (208.9 ppm).

Im ^{13}C -NMR Spektrum des Enallen-Derivates **5b** sind 17 verschiedene Resonanzen zu erwarten und Fig. 3 bestätigt dies. Zudem gelang auch, wie die Daten in Tab. 3 zeigen, die Ermittlung aller relevanten Kopplungskonstanten $^nJ(\text{SnC})$, was die eindeutige Zuordnung der ^{13}C -Signale im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur erlaubt.

Die Grösse der Kopplungskonstanten $^nJ(\text{SnC})$ ist in Übereinstimmung mit Literaturwerten für Trimethylstannylallene [6,9,11].

^{119}Sn -NMR. ^{119}Sn -NMR Spektren haben bereits bei der Untersuchung von **2g** wertvolle Dienste geleistet [3]. Sind zwei oder mehr Zinnatome im Molekül, können insbesondere die Kopplungskonstanten $^nJ(\text{SnSn})$ zur Ermittlung der Konstitution beitragen. So gibt die Kopplung zwischen isochronen Zinnatomen Anlass zu einem AX-Satellitenspektrum ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$) zentrosymmetrisch zum Hauptsignal, während anisochrome Zinnatome sowohl das AX- als auch ein AB-Satellitenspektrum ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$) zeigen. In Fig. 4 werden diese Verhältnisse im ^{119}Sn -NMR Spektrum von **6b** verdeutlicht. Ähnlich kann das ^{119}Sn -NMR Spektrum von **2e** interpretiert werden (Fig. 5), wobei die Satellitenspektren infolge der Gegenwart von drei anisochronen Zinnatomen kompliziert werden. Beim gegebenen Signal-Rausch Verhältnis braucht jedoch nur die

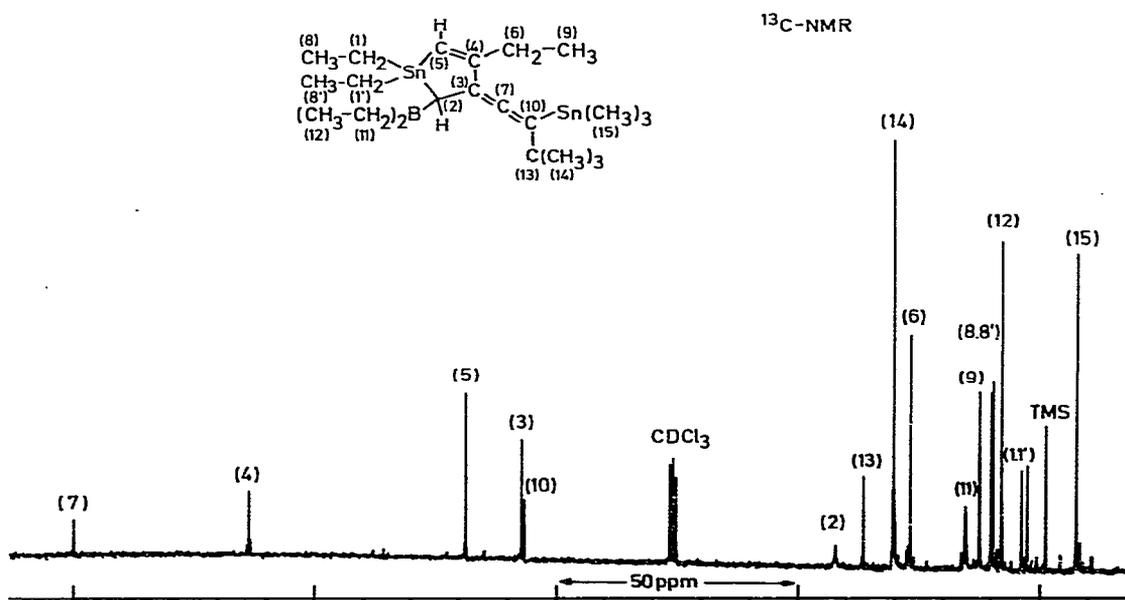


Fig. 3. 50.3 MHz ^{13}C $\{^1\text{H}\text{-Breitband}\}$ -NMR Spektrum von **5b**.

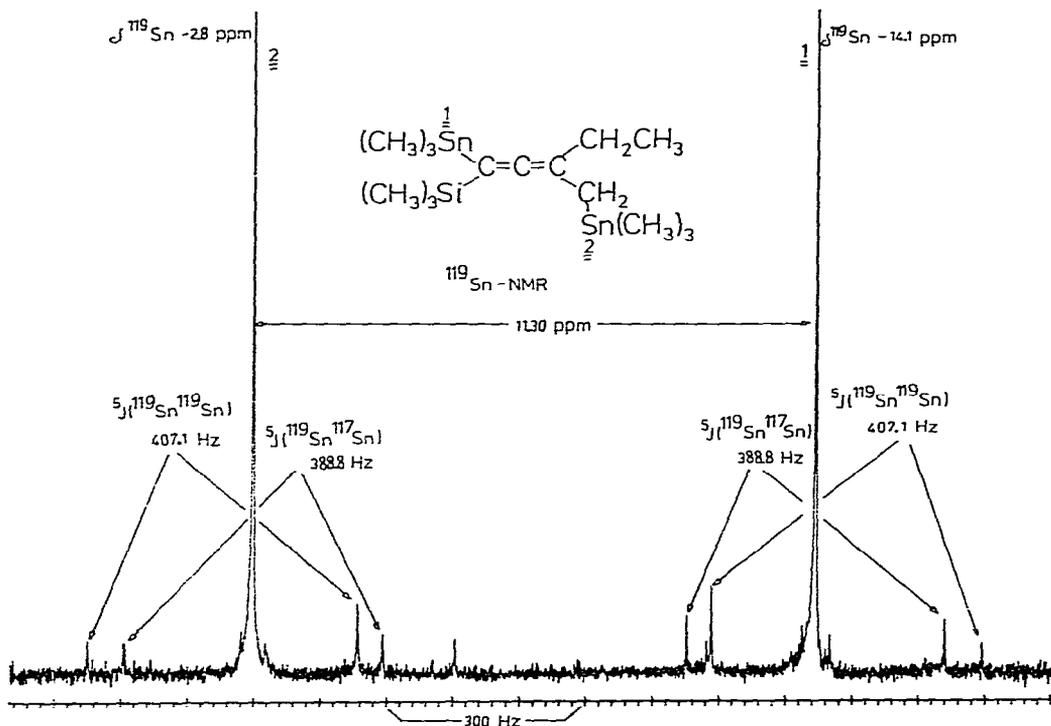


Fig. 4. 75.63 MHz ^{119}Sn { ^1H -Breitband}-NMR Spektrum von **6b**.

Spezies mit je zwei magnetisch aktiven Zinnisotopen pro Molekül berücksichtigt werden. Die korrekte Auswertung lässt sich durch die Beziehung $\gamma(^{119}\text{Sn}) \cdot {}^nJ(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = \gamma(^{117}\text{Sn}) \cdot {}^nJ(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ überprüfen. Die Zuordnung der verschiedenen Kopplungen und damit auch der ^{119}Sn -Resonanzen ist somit eindeutig.

Die Abschirmung der allengebundenen Zinnatome ist geringer als in Alkenylstannanen (-35 – -60 ppm [11]). Dies wurde auch für Tetrakis- und Tris-(trimethylstannyl)allen gefunden [10]. Ebenso finden sich die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte der übrigen Zinnatome im Erwartungsbereich.

Während sich die Grösse von ${}^2J(\text{SnCSn})$ in **2e**, **2g** und **6c** kaum ändert, wird für $|{}^5J(\text{SnSn})|$ ein Bereich zwischen 34.5 Hz (**5b**) und 427 Hz (**6c**) gefunden. Zusätzlich zu Substituenteneinflüssen deutet sich eine Konformationsabhängigkeit von ${}^5J(\text{SnSn})$ an. In den cyclischen Enallenen **5** wird Sn(2) in eine Stellung relativ zu Sn(1) gezwungen, welche in den Allenen **2** und **6** aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen der Trimethylstannylgruppe und dem allengebundenen Ethylrest ungünstig ist. So werden die grössten Werte $|{}^5J(\text{SnSn})|$ für **6a–6c** und für **2a** gefunden, in denen Sn(2) infolge der geringen sterischen Beanspruchung der übrigen Substituenten (H/H oder H/B(C₂H₅)₂) der zu **5** analogen Konformation am besten ausweichen kann. In **2b** und **2g** werden dementsprechend kleinere Werte $|{}^5J(\text{SnSn})|$ gefunden, im Vergleich zu **2a** und zu **2e**.

Grundsätzlich ist es nicht überraschend, dass die Kopplungskonstante $|{}^5J(\text{SnSn})|$ in den Allenen **2** und **6** relativ gross ist, denn auch die analogen Kopplungskonstanten ${}^5J(\text{SnH})$ (16–25 Hz) und insbesondere ${}^5J(\text{HH})$ (ca. 3

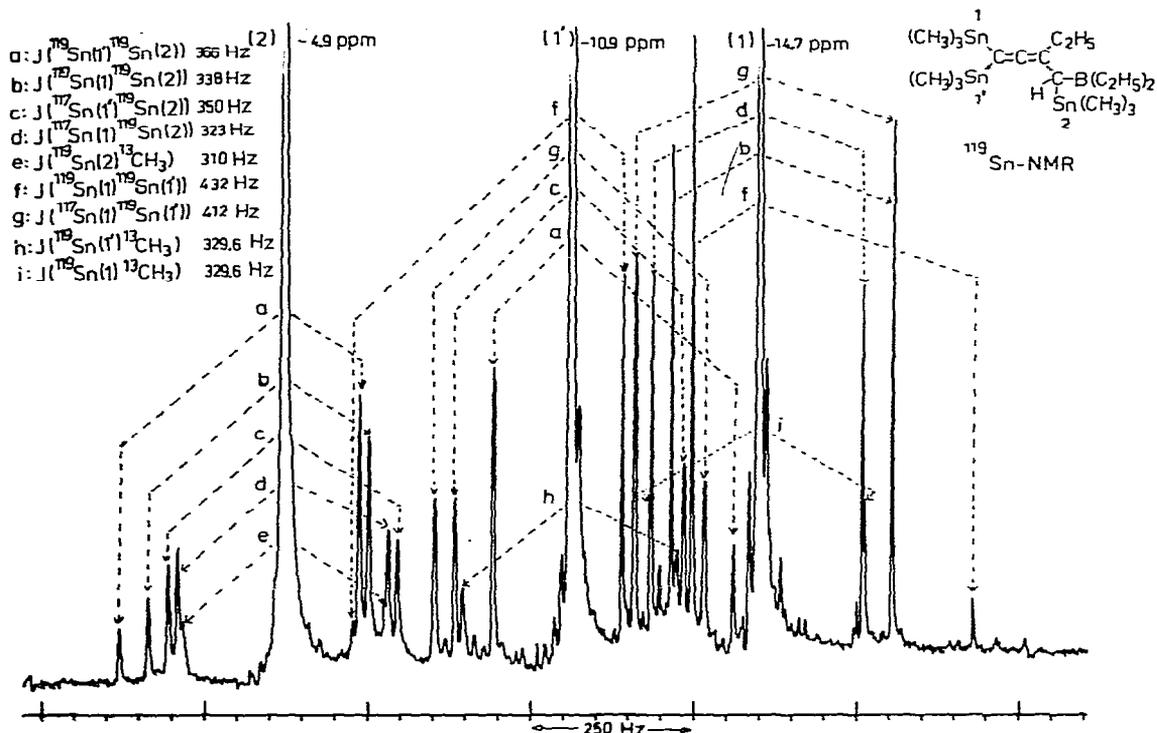


Fig. 5. 74.63 MHz ^{119}Sn { ^1H -Breitband}-NMR Spektrum von 2e.

Hz [6,12]) sind gross in Anbetracht der Anzahl der dazwischenliegenden Bindungen. Der grosse Bereich, der für $^5J(\text{SnSn})$ in 2, 5 und 6 gefunden wurde, lässt jedoch hoffen, dass dieser Parameter indirekte Strukturinformationen liefern kann.

Experimentelles

NMR Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 FT-NMR Spektrometer bei 27°C aufgenommen. ^{13}C -NMR Spektren erforderten infolge der grossen T_1 -Werte der Allen-Kohlenstoffe lange Aufnahmezeiten (>10 000 scans, Acquisitionszeit 1.5 sec, Pulswinkel ca. 20°), um in den meisten Verbindungen die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zu beobachten.

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Alkynylstannane, Alkene 1 und Stannacyclopentadiene 4 wurden dargestellt wie beschrieben [2,6].

Die Allene 2 und 5 wurden nach dem gleichen Verfahren dargestellt: zu den Verbindungen 1 bzw. 4 (0.01 M in 20 ml Toluol) wird bei Raumtemperatur die äquivalente Menge Monoalkynylstannan zugegeben. Nach 5 h bei 80–100°C wird das Lösungsmittel abkondensiert. Die Destillation im Hochvakuum über eine Kurzwegdestille liefert 2a–2f und 5a, 5b als gelbliche, ölige, oxidationsempfindliche Flüssigkeiten. Die Durchführung der Reaktionen ohne Lösungsmittel bei Temperaturen >100°C gibt Gemische von Diastereoisomeren für 2a–2d, und 5a, 5b.

Die Allene **6** werden wie folgt erhalten: Zu den Allenen **2** (0.01 M in 20 ml Hexan) wird bei -40°C die äquivalente Menge Eisessig zugesetzt. Nach dem Auftauen wird noch 3 h gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag der nach Abkühlen auf -78°C abfiltriert wird. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert. **6a**, **6b** werden ohne Nebenprodukte auch bei Überschuss von Essigsäure erhalten, während die analoge Reaktion zu **6c** nur 30% liefert. Hier werden ca. 30% von **2e** zurückgewonnen, und zudem wird das Alkin **7** isoliert. **7** wird quantitativ durch die Umsetzung von **2e** mit drei Äquivalenten Essigsäure unter gleichen Bedingungen gewonnen. (NMR von **7**: $\delta(^1\text{H})$, ($^nJ(^{111}\text{Sn}^1\text{H})$): 0.12(s) (54.0) (SnCH_3), 1.00 (t) (CH_3), 1.07 (m) ($\text{CH}_2\text{-Sn}$), 1.48 (m) (CH_2), 2.04 (d) ($\text{H-C}\equiv$), 2.50 (m) (H-C); $\delta(^{13}\text{C})$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): -9.40 (329.8), 11.74 (CH_3), 18.06 (357.1) ($\text{CH}_2\text{-Sn}$), 31.27 (20.0) ($\equiv\text{C-C-H}$), 32.03 (45.5) ($\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$), 69.05 ($\text{H-C}\equiv$), 89.45 (30.0) ($\text{H-C}\equiv\text{C-}$); $\delta(^{119}\text{Sn}) -4.7$. Die farblosen Festkörper wurden dabei als Diethylborylacetat (bei **6a**, **6b**) und zusätzlich als Trimethylstannylacetat (bei **6c**, **7**) identifiziert.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung dieser Arbeit. Herrn C. Hölzel und Herrn R. Zentgraf bin ich für Mithilfe bei einigen präparativen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **190** (1980) 237.
- 2 G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, **B**, **32** (1977) 1400.
- 3 B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, **B**, **33** (1978) 385.
- 4 B. Wrackmeyer und R. Zentgraf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 402.
- 5 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 213.
- 6 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, **22** (1970) 95.
- 7 B. de Poorter, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) 361.
- 8 H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Spectroscopy, of Boron Compounds*, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1978.
- 9 (a) D. Doddrell, M.L. Bulpitt, C.J. Moore, C.W. Fong, W. Kitching, W. Adcock und B.D. Gupto, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 665.
- 9 (b) H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.J. Mynott und R.H. Sarma, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) C11.
- 10 B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, **39** (1980) 359.
- 11 P.J. Smith und A.P. Tupciuskas, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **8** (1978) 291.
- 12 R.W. Lang, H.J. Hansen, *Helv. Chim. Acta*, **62** (1979) 1458.