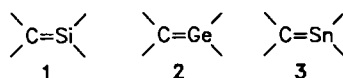


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ein stabiles Stannaethen**

Von Harald Meyer, Gerhard Baum, Werner Massa, Stefan Berger und Armin Berndt*

Silaethene **1** konnten vollständig charakterisiert^[1,2] und Germaethene **2** durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden^[3]; 1,1-Dimethylstannaethen **3a** wurde in der Gasphase erzeugt^[4]. Rechnungen wurden für die Grundkörper von **1–3** durchgeführt^[5]. Wir beschreiben nun die Synthese, spektroskopische Charakterisierung und Kristallstruktur des stabilen Stannaethens **3b**.



Das Borandiyl-boriran **4**, das nach Berechnungen^[6] die in Schema 1 angedeutete nichtklassische Struktur hat, verhält sich gegenüber geeigneten Reagentien, als ob es als Carben **5** vorläge^[7,8]. Es lag daher nahe, **4** mit dem Stannandiyl **6**^[9] umzusetzen. Bei Raumtemperatur in Pentan entsteht dabei ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ das Stannaethen **3b**.

3b kristallisiert aus Pentan bei –30°C in Form indischer Quader, die sich an der Luft nur allmählich (innerhalb von 2 h) entfärben. Sie schmelzen bei 133°C unter teilweiser Zersetzung in **6** und das 1,3-Dihydro-1,3-diboret **7**^[6]. Mit HCl reagiert **3b** ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ zum farblosen 1,3-Diboretan **8** (Fp = 178°C).

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten von **3b** und **8** [a].

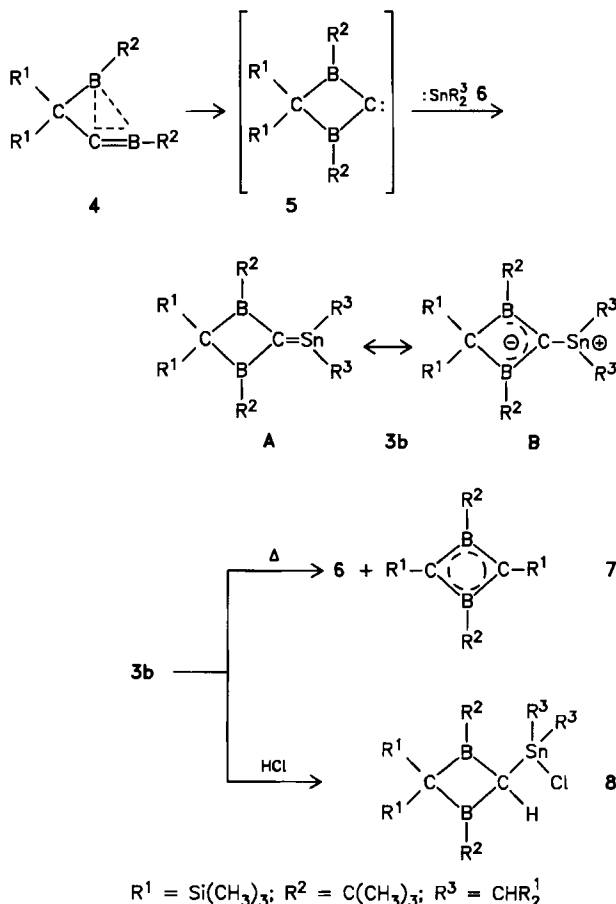
<p>3b: ¹H-NMR: δ = 1.40 (s, 2 H; SnCH), 1.27 (s, 18 H; BC(CH₃)₃), 0.20 (s, 18 H; BCSi(CH₃)₃), 0.0 (s, 36 H; HCSi(CH₃)₃); ¹³C-NMR: δ = 142.0 (br. s, 1 C; C=Sn), 34.9 (d, 2 C; SnCH), 32.4 (q, 6 C; BC(CH₃)₃), 29.1 (br. s, 1 C; BCSi), 24.2 (br. s, 2 C; BC(CH₃)₃), 5.8 (q, 6 C; BCSi(CH₃)₃), 4.5 (q, 12 C; SnCSi(CH₃)₃); ¹¹B-NMR: δ = 64; ¹¹⁹Sn-NMR: δ = 835</p> <p>8: ¹H-NMR: δ = 1.36 (s, 1 H; BCHSn), 1.28 (s, 18 H; BC(CH₃)₃), 0.51 (s, 2 H; SnCHSi), 0.39 und 0.35 (s, je 18 H; SnCSi(CH₃)₃), 0.29 und 0.21 (s, je 9 H; BCSi(CH₃)₃); ¹³C-NMR: δ = 56.7 (br. s, 1 C; BCSi), 53.1 (br. d, 1 C; BCsn), 30.5 (q, 6 C; BC(CH₃)₃), 27.5 (br. s, 2 C; BC(CH₃)₃), 16.2 (d, ¹J(¹³C¹¹⁹Sn) = 183 Hz, 2 C; SnCSi), 7.1 und 5.6 (q, je 3 C; BCSi(CH₃)₃), 5.2 und 5.1 (q, je 6 C; SnCSi(CH₃)₃); ¹¹B-NMR: δ = 83; ¹¹⁹Sn-NMR: δ = 75</p>

[a] Lösungsmittel C₆D₆.

* Prof. Dr. A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, Priv.-Doz. Dr. S. Berger, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

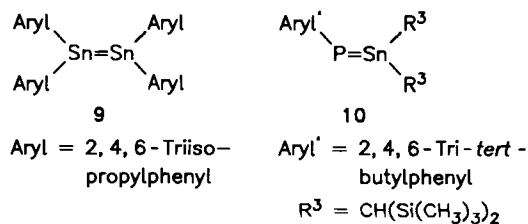
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Strukturen von **3b** und **8** ergeben sich aus ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (Tabelle 1). Als entscheidender Beleg für trikoordiniertes Zinn in **3b** kann das sehr



Schema 1.

hochfrequente ¹¹⁹Sn-NMR-Signal bei δ = 835 gewertet werden (vgl. δ = 75 für **8**, beide Werte bezogen auf δ(Sn(CH₃)₄) = 0). Für die trikoordinierten Sn-Atome in **9** und **10** wurden Verschiebungen δ(¹¹⁹Sn) = 427.3^[10] bzw. 658.3^[11] gefunden.



Das C-Atom der C=Sn-Bindung weist mit δ(¹³C) = 142 eine für trikoordinierte C-Atome typische Verschiebung auf. Die Verschiebung der ¹¹B-NMR-Signale von **3b** zu niedrigen Frequenzen (δ(¹¹B) = 64) verglichen mit den Signalen von **8** (δ(¹¹B) = 83) zeigt eine negative π-Ladung an den B-Atomen und damit eine starke Polarität der C=Sn-Bindung entsprechend der Ylidform **B** an.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von **3b**^[12] ergab für die Bindung des Sn-Atoms zum trikoordinierten C2-Atom eine

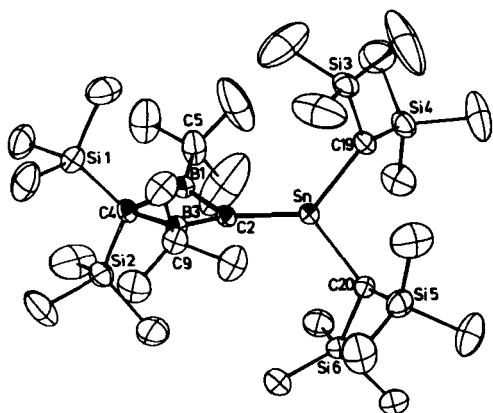


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines Moleküls von **3b** im Kristall (die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Blick auf die Ebene C2, C19, C20; H-Atome nicht gezeichnet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn-C2 2.025(4), Sn-C19 2.152(5), Sn-C20 2.172(4), B1-C2 1.510(6), B1-C4 1.624(8), B1-C5 1.601(9), B3-C2 1.494(7), B3-C4 1.653(6), B3-C9 1.603(8), C4-Si1 1.868(4), C4-Si2 1.872(5), B1...B3 1.994(8), C2...C4 2.393(5), C2-Sn-C19 129.2(2), C2-Sn-C20 125.6(2), C19-Sn-C20 104.8(2), Sn-C2-B1 139.2(4), Sn-C2-B3 132.9(4), B1-C2-B3 83.2(4), C2-B1-C4 99.5, B1-C4-B3 75.0(3), C4-B3-C2 98.9(4), Si1-C4-Si2 113.3(3), B1-C2-Sn-C19 40.2(6), B1-C2-Sn-C20 -132.2(4), B3-C2-Sn-C19 -106.1(5), B3-C2-Sn-C20 81.5(5), Sn-C2-B1-C4 -170.5(4), Sn-C2-B3-C4 172.9(4).

Länge von 2.025(4) Å sowie für die Bindungen zu den tetrakoordinierten C-Atomen C19 und C20 eine Länge von 2.152(5) bzw. 2.172(4) Å (Abb. 1). Die Torsionswinkel B1-C2-Sn-C19 und B3-C2-Sn-C20 (Abb. 2) betragen 40 bzw.

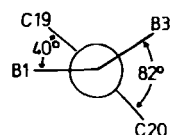


Abb. 2. Stereographische Projektion in Richtung der C2=Sn-Bindung.

82°, der mittlere Verdrillungswinkel an der C=Sn-Bindung ist also 61°. Die Winkel zwischen der Verbindungslinie C2-Sn und den Ebenen C19, Sn, C20 sowie B1, C2, B3 sind 5 bzw. 16°, d.h. das Sn-Atom ist geringfügig, das C2-Atom deutlich pyramidalisiert. Trotz dieser Verzerrungen stimmt der C=Sn-Abstand (2.025 Å) gut mit dem für $\text{H}_2\text{C}=\text{SnH}_2$ berechneten (1.982 Å)^[5] überein. Die kurzen Abstände B1-C2 (1.510(6)) und B3-C2 (1.494(7) Å) – praktisch identisch mit den entsprechenden Abständen in dem von Siebert et al.^[13] synthetisierten 1,3-Dihydro-1,3-diboret (**7** mit $\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) – bestätigen die aus der ^{11}B -NMR-Verschiebung geschlossene Bedeutung der Ylid-Formel **B**, die auch das extrem hochfrequente ^{119}Sn -NMR-Signal plausibel macht.

Eingegangen am 29. Dezember 1986,
ergänzte Fassung am 11. März 1987 [Z 2032]

CAS-Registry-Nummern:

3b: 107940-89-6 / **4**: 87556-27-2 / **6**: 41823-72-7 / **7**: 90028-93-6 / **8**: 107940-90-9.

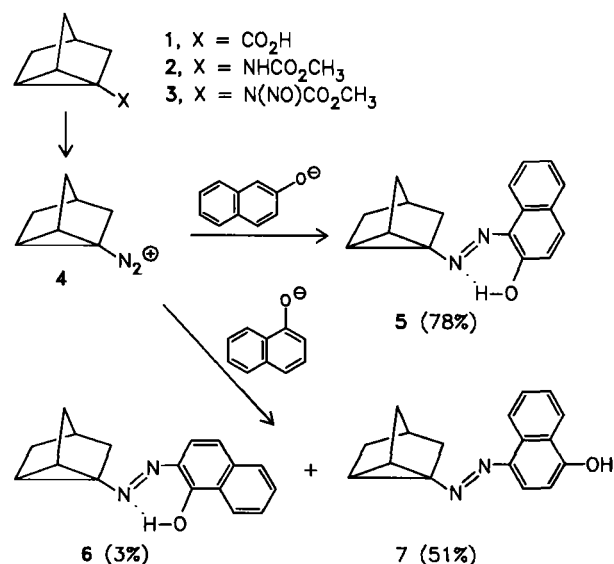
- [1] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5667.
- [2] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1467, zit. Lit.
- [3] J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 241; N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966, 2980.
- [4] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4329.
- [5] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Organometallics* **5** (1986) 2057, zit. Lit.

- [6] a) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 825; b) G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521.
- [7] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 826.
- [8] Nach Rechnungen an Modellsystemen für **4** und **5** (mit SiH_3 statt $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und CH_3 statt $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ist das Carben nur um 10.2 kcal/mol energiereicher als das nichtklassische Borandiyl-boriran [6a].
- [9] R. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [10] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [11] C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8280.
- [12] **3b**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=10.123(1)$, $b=13.113(3)$, $c=17.689(3)$ Å, $\alpha=97.63(2)$, $\beta=91.87(1)$, $\gamma=107.65(1)^\circ$, 4822 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ bei 294 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Verfeinerung der schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, Boratome mit isotropen; H-Atome mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, aber auf idealisierten Lagen ($d(\text{C-H})=0.95$ Å) „reitend“ und mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren miteinberechnet. $R_w=0.036$ (Gewichte $w=1/\sigma^2(F_0)$), 392 Parameter, Güte der Anpassung $S=2.288$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52451, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.

Azokupplung mit Nortricyclen- (Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan)-1-diazonium-Ionen

Von Georg Feldmann und Wolfgang Kirmse*

Cyclopropandiazonium-Ionen reagieren im Sinne einer Azokupplung mit Azid-Ionen^[1,2] und mit Aminen^[1,3], nicht aber mit Phenolen oder Phenolaten. Diese „klassische“ Azokupplung konnten wir nun mit Nortricyclen-1-diazonium-Ionen **4** verwirklichen, denen die Konkurrenzreaktionen der Ringöffnung^[1,4] und der invertierenden Substitution^[1,4] nicht offenstehen.



Curtius-Abbau von Nortricyclen-1-carbonsäure **1**^[5] zum Carbamidsäureester **2** (61%) und anschließende Nitrosierung lieferten das Nitrosocarbamat **3** (90%). Alkalische Spaltung von **3** mit einem Gemisch von Kaliumcarbonat, 2-Naphthol und Methanol ergab die Azoverbindung **5**

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. G. Feldmann
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1