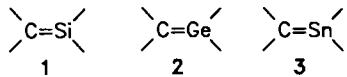


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

**Ein stabiles Stannaethen\*\***

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

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



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

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

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

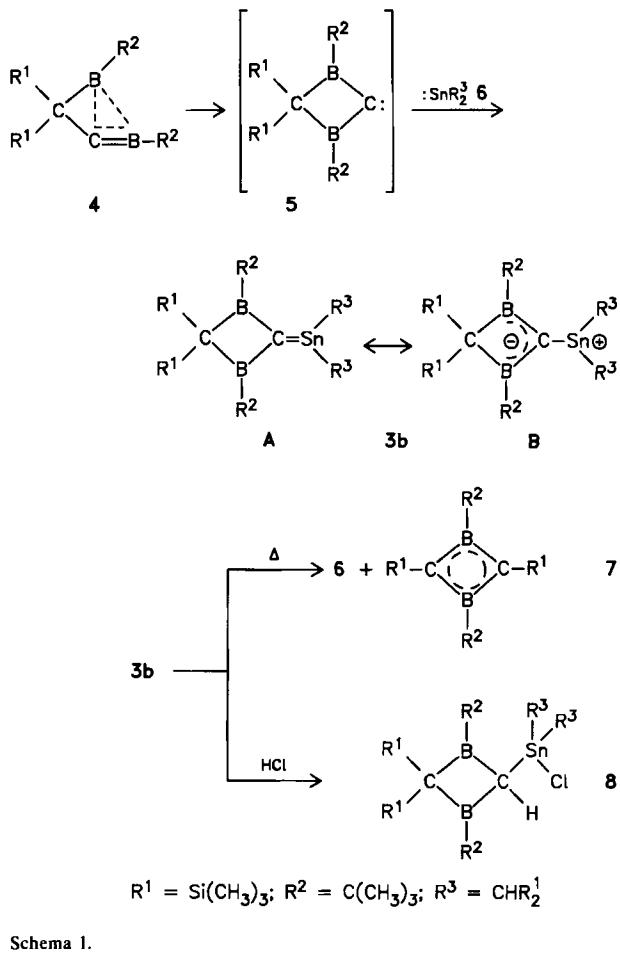
3b: <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 1.40$ (s, 2 H; SnCH), 1.27 (s, 18 H; BC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.20 (s, 18 H; BCSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.0 (s, 36 H; HCSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 142.0$ (br. s, 1 C; C=Sn), 34.9 (d, 2 C; SnCH), 32.4 (q,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

[a] Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

[\*] 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

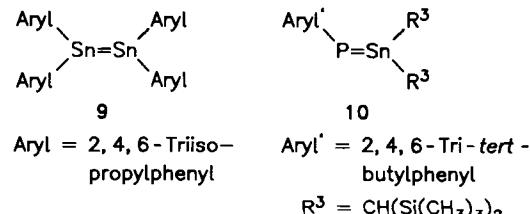
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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



Schema 1.

hochfrequente <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal bei  $\delta = 835$  gewertet werden (vgl.  $\delta = 75$  für **8**, beide Werte bezogen auf  $\delta(\text{Sn}(\text{CH}_3)_4) = 0$ ). Für die trikoordinierten Sn-Atome in **9** und **10** wurden Verschiebungen  $\delta(\text{Sn}) = 427.3$ <sup>[10]</sup> bzw.  $658.3$ <sup>[11]</sup> gefunden.



Das C-Atom der C=Sn-Bindung weist mit  $\delta(\text{C}) = 142$  eine für trikoordinierte C-Atome typische Verschiebung auf. Die Verschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Signale von **3b** zu niedrigen Frequenzen ( $\delta(\text{B}) = 64$ ) verglichen mit den Signalen von **8** ( $\delta(\text{B}) = 83$ ) zeigt eine negative  $\pi$ -Ladung an den B-Atomen und damit eine starke Polarität der C=Sn-Bindung entsprechend der Ylidform **B** an.

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

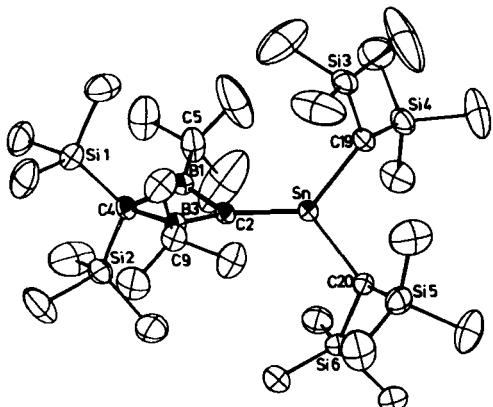


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines Moleküls von **3b** im Kristall (die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Blick auf die Ebene C2,C19,C20; H-Atome nicht gezeichnet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn-C2 2.025(4), Sn-C19 2.152(5), Sn-C20 2.172(4), B1-C2 1.510(6), B1-C4 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-C2-C20 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.

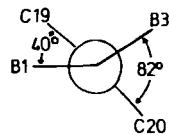


Abb. 2. Stereographische Projektion in Richtung der C2-Sn-Bindung.

82°, der mittlere Verdrillungswinkel an der C=Sn-Bindung ist also 61°. Die Winkel zwischen der Verbindungsleitung 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)<sup>[5]</sup> 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.<sup>[13]</sup> synthetisierten 1,3-Dihydro-1,3-diboret (7 mit  $\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) – bestätigen die aus der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung geschlossene Bedeutung der Ylid-Grenzformel **B**, die auch das extrem hochfrequente  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal plausibel macht.

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

#### CAS-Registry-Nummern:

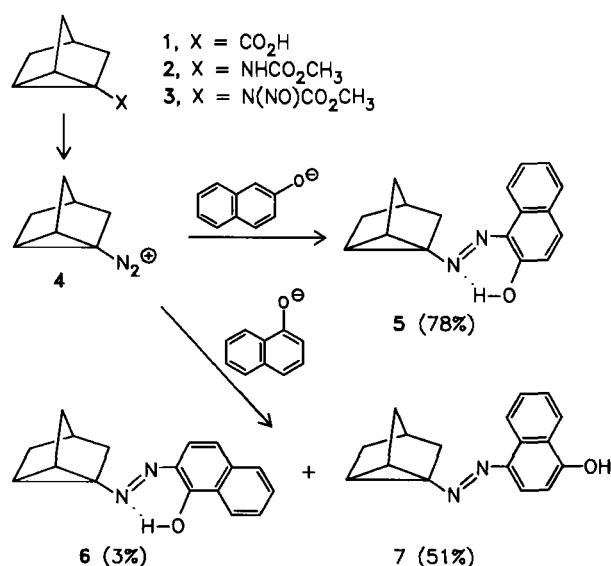
**3b**: 107940-89-6 / **4**: 87556-27-2 / **6**: 41823-72-7 / **7**: 90028-93-6 / **8**: 107940-90-9.

- [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  $\text{SiH}_3$  statt  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{CH}_3$  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. Courret, J. Escudie, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8280.
- [12] **3b**: Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=10.123(1)$ ,  $b=13.113(3)$ ,  $c=17.689(3)$  Å,  $\alpha=97.63(2)$ ,  $\beta=91.87(1)$ ,  $\gamma=107.65(1)$ °. 4822 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  bei 294 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung gemessen. Verfeinerung der schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, Boratome mit isotropen; H-Atome mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, aber auf idealisierten Lagen ( $d(\text{C}-\text{H})=0.95$  Å) „reitend“ und mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren miteinberechnet.  $R_{\text{w}}=0.036$  (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 Eggstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52451, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] M. Hildenbrand, H. Pritzow, 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<sup>2,6</sup>]heptan)-1-diazonium-Ionen

Von Georg Feldmann und Wolfgang Kirmse\*

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



Curtius-Abbau von Nortricyclen-1-carbonsäure **1**<sup>[5]</sup> 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