

Das multifunktionelle Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizin **3** kann so umgewandelt werden, daß daraus auch andere Indolalkaloide enantiomerenrein hergestellt werden können. Besonders attraktiv sind aber homologe Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizine, die sich vom 2-Methylnicotinsäureester ableiten, denn bei diesen Verbindungen kann man sehr direkt die für viele Indolalkaloide typische  $C_2$ -Seitenkette durch Winterfeldt-Lactam-Umlagerung erhalten<sup>[19]</sup>.

Eingegangen am 23. Mai 1991 [Z 4643]

- [1] J. E. Saxton, *Nat. Prod. Rep.* 6 (1989) 433, zit. Lit.
- [2] a) E. Wenkert, C.-J. Chang, H. P. S. Chawla, D. W. Cochran, E. W. Hagan, J. C. King, K. Orito, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3645; b) E. Wenkert, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 1271; c) D. Spitzner, E. Wenkert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 984; d) D. Spitzner, T. Zaubitzer, Y.-J. Shi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2274.
- [3] D. Seebach, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 495; *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2747; D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *Angew. Chem.* 98 (1986) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 178; D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1147; D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *ibid.* 70 (1987) 448; J. Zimmermann, D. Seebach, T.-K. Ha, *ibid.* 71 (1988) 1143.
- [4] **3:** Ausb. 27%; farblose Kristalle,  $F_p = 266^{\circ}\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{25} = +34$  ( $c = 0.11$ ); 1,2-Dichloroethan/Isopropanol 8:2;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS):  $\delta = 0.9$  (s, 9 H, Acetal-*t*Bu), 1.4 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 9 H, Ester-*t*Bu), 1.8–1.9 (m, 1 H,  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 2.1–2.2 (m, 1 H,  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 2.4–2.5 (dd,  $J = 9.5$ , 1.2 Hz, 1 H,  $\text{C}_5'\text{-H}$ ), 2.7–2.9 (m, 2 H,  $\text{C}_7\text{-H}$ ), 2.9–3.0 (m,  $J = 5.2$ , 1 H,  $\text{C}_2'\text{-H}$ ), 3.6–3.7 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 4.6–4.7 (dq,  $J = 9.5$ , 6.1 Hz, 1 H,  $\text{C}_6'\text{-H}$ ), 5.0–5.1 (d, br,  $J = 13$  Hz, 1 H,  $\text{C}_{12b}\text{-H}$ ), 5.1 (s, 1 H,  $\text{C}_2'\text{-H}$ ), 7.1–7.5 (m, 5 H,  $\text{C}_8$ , 9, 10, 11-H +  $\text{C}_4\text{-H}$ ), 7.9 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.77 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{D}_6\text{MSO}$ , 5:1, 25°C):  $\delta = 20.1$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 21.1 (t,  $\text{C}_7$ ), 22.9 (3q, Acetal- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.6 (3q, Ester- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.7 (d,  $\text{C}_2$ ), 33.4 (t,  $\text{C}_1$ ), 34.0 (s, Acetal- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 48.2 (d,  $\text{C}_{12b}$ ), 50.2 (t,  $\text{C}_6$ ), 55.0 (d,  $\text{C}_5'$ ), 74.6 (d,  $\text{C}_6'$ ), 77.3 (s, Ester- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 94.4 (s,  $\text{C}_3$ ), 106.1 (s,  $\text{C}_7a$ ), 106.5 (d,  $\text{C}_2'$ ), 110.3 (d,  $\text{C}_{11}$ ), 117.0 (d,  $\text{C}_8$ ), 118.1 (d,  $\text{C}_9$ ), 120.4 (d,  $\text{C}_{10}$ ), 125.9 (s,  $\text{C}_7b$ ), 132.8 (s,  $\text{C}_{12a}$ ), 135.8 (s,  $\text{C}_{11a}$ ), 146.4 (d,  $\text{C}_4$ ), 167.0 (s, Estercarbonyl), 169.4 (s, Lactoncarbonyl).  $-\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  494 ( $M^+$ , 7%), 351 (18), 322 (14), 321 (13), 267 (31), 266 (49), 265 (100), 221 (19), 57 (17).
- [5] a) C. Djerassi, H. J. Monteiro, A. Walser, L. J. Durham, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1792; b) D. A. Evans, J. A. Joule, G. F. Smith, *Phytochemistry* 7 (1968) 1429; c) Atta-ur-Rahman, S. Malik, *J. Nat. Prod.* 47 (1984) 388; d) P. G. Waterman, S. Zhong, *Planta Med.* 45 (1982) 28; e) K. T. D. De-Silva, G. N. Smith, K. E. H. Warren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 905. Eine enantioselektive Synthese für **9a** oder **9b** wurde unseres Wissens bislang nicht publiziert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Höfe, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF), Braunschweig, für natürliches (+)-Vallesiachotamin. Leider war es nicht möglich, authentisches (–)-Isovallesiachotamin zu erhalten.
- [6] J. D. Phillipson, M. H. Zenk: *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic, London 1980; L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 828.
- [7] Biogenetische Numerierung in Schema 2 nach J. Le Men, W. I. Taylor, *Experientia* 21 (1965) 508.
- [8] Die 5.2:1-Mischung von **9a,b** zeigt einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{25} = 105$  ( $c = 0.34$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) ([5e]: **9a**:  $[\alpha]_D = 180$ ; **9b**:  $[\alpha]_D + 230$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); [5d]: **9a**:  $[\alpha]_D^{25} = 54$  ( $c = 0.06$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) nach vermuteter partieller Isomerisierung zu **9b**.
- [9] J. Müller, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1540; C. Bohlmann, R. Bohlmann, E. G. Rivera, C. Vogel, M. D. Manandhar, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1752; I. Ninomiya, T. Naito, O. Miyata, T. Shindada, E. Winterfeldt, R. Freund, T. Ishida, *Heterocycles* 30 (1990) 1031, zit. Lit.

## $\pi$ -Koordination an Diorganozinn-Dikationen \*\*

Von Bernd Wrackmeyer\*, Gerald Kehr und Roland Boese

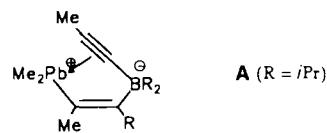
Alkinylgruppen haben faszinierende Eigenschaften sowohl als Brückenliganden von Übergangsmetallen<sup>[1]</sup> als auch von

[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. G. Kehr  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 101251, W-8580 Bayreuth

Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5, W-4300 Essen 1

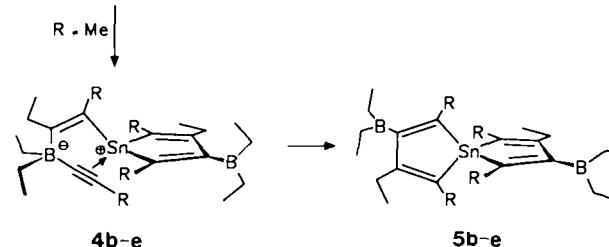
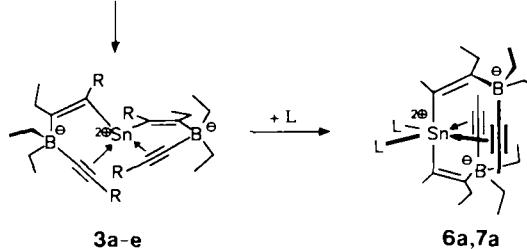
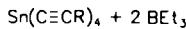
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Hauptgruppenelementen<sup>[2]</sup>. Bei der Organoborierung von Alkinylmetallverbindungen<sup>[3]</sup> sollten Zwischenstufen auftreten, in denen ein Alkinylrest das Metall- und Bor-Atom verbrückt. So fanden wir kürzlich in **A** das erste Beispiel der  $\pi$ -Koordination einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung einer Alkinylborat-Einheit an ein Triorganoblei-Kation<sup>[4]</sup>. Zu **A** analoge Zinn-



Verbindungen konnten jedoch nur anhand NMR-spektroskopischer Hinweise postuliert werden<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über einen neuen Verbindungstyp **3**, in dem ein Diorganozinn-Dikation durch  $\pi$ -Koordination an zwei  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen stabilisiert wird. Diese Verbindungen sind für das mechanistische Verständnis der Organoborierung von großer Bedeutung.

Die Umsetzung der Tetraalkinylstannane **1** mit Triethylboran **2** liefert in hoher Ausbeute die *spiro*-Verbindungen **5b–e**<sup>[6, 7]</sup> (Schema 1). Verfolgt man die Reaktion von **1** und



Schema 1. **a:**  $R = \text{Me}$ , **b:**  $R = \text{Et}$ , **c:**  $R = \text{Pr}$ , **d:**  $R = i\text{Pr}$ , **e:**  $R = \text{Bu}$ . **6, 7:**  $L = \text{py}$ ,  $bpy$ .

**2** mit  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektroskopie im Temperaturbereich von  $-78$  bis  $25^{\circ}\text{C}$ , findet man erste Hinweise auf definierte Zwischenprodukte **3** und **4** (Tabelle 1). Die Verbindung **3a** lässt sich als kristalliner farbloser Feststoff isolieren<sup>[8]</sup>, der sich oberhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  zersetzt. Die Verbindungen **3b–e**<sup>[9]</sup> liegen auch bei  $0^{\circ}\text{C}$  noch im Gemisch neben **1**, **2** und **4** vor, gehen dann letztlich in **5** über ohne Anzeichen von Zersetzung.

Infolge der Zersetzung von **3a** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand wurde die Kristallpräparation in einem für solche Zwecke entwickeltem Gefäß<sup>[10]</sup> vorgenommen, so daß eine Röntgenstrukturanalyse bei  $115\text{ K}$  durchgeführt werden konnte (Abb. 1)<sup>[11]</sup>. Ferner wurden von kristallinem **3a** bei  $-30^{\circ}\text{C}$   $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn-CP/MAS-NMR}$ -Spektren<sup>[12]</sup> aufgenommen. Die Übereinstimmung der NMR-Daten in Lösung mit  $\delta(^{13}\text{C})$ - und  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werten aus den Festkörper-NMR-Messungen beweist, daß die  $\pi$ -

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten [a] von **3a**, **4b**, **6a** und **7a**.

	<b>3a</b>	<b>6a</b> [b]	<b>7a</b> [c]	<b>4b</b> [d]
$\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$	130.8 [552.6]	138.0 [795.6]	138.2 [1060.0]	142.2 [576.6]
$\text{B}-\text{C}=\text{C}$	190.0(br)	165.9(br)	176.9(br)	184.5(br)
$\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}$	109.1(br) [70.0]	91.7 [382.6]	104.9(br)	106.9(br)
$\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}$	124.9 [66.7]	104.2 [64.3]	125.5	119.7 [56.7]
$\text{R}^1-\text{C}=\text{C}$	25.7 [154.0]	22.8 [86.7]	20.1 [164.0]	26.5, 17.9 [141.7] [59.0]
$\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}$	6.8	5.3 [7.6]	7.9 [<10]	15.5, 14.4
$\text{Et}-\text{C}=\text{C}$	19.5 [174.0]	26.6 [137.3]	25.1 [204.0]	26.7 [146.0]
$\text{BEt}_2$	14.0 [14.1]	13.8 [16.4]	13.8	14.4 [19.5]
$\text{BEt}_2$	16.8(br)	13.2(br)	18.2(br)/ 18.8(br)	18.3(br)
$\delta^{(11)\text{B}}$	13.0	9.9(br)	13.5/13.9	12.7
$\delta^{(119)\text{Sn}}$	-5.6	-8.0	-4.8	+89.5, -4.2
$\delta^{(119)\text{Sn}}$	+165.6	-277.4	-190.9	+130.2

[a] ca. 20% in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Bruker AC 300, 243 K;  $\delta$ -Werte gegen  $\text{Me}_2\text{Si}$  ( $^{13}\text{C}$ ),  $\text{Et}_2\text{O}$   $\cdot \text{BF}_3$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{Me}_2\text{Sn}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ), extern; [b]:  $^n\text{J}(\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  in Hz; (br): breite  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen aufgrund partiell relaxierter skalarer Kopplungen  $^1\text{J}(\text{C}, ^{13}\text{C})$ ; { }: breite  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen aufgrund dynamischer Effekte; [c]: Pyridin,  $\delta^{(13)\text{C}}$  = 146.1 ( $\text{C}^2$ ), 124.7 ( $\text{C}^3$ ), 139.3 ( $\text{C}^4$ ); [d]: 10% in  $\text{C}_7\text{D}_8$ ; 2,2'-bipy,  $\delta^{(13)\text{C}}$  = 148.5 ( $\text{C}^2$ ), 121.6 ( $\text{C}^3$ ), 139.8 ( $\text{C}^4$ ), 126.0 ( $\text{C}^5$ ), 149.7 ( $\text{C}^6$ ); [e]:  $^{13}\text{C}$ -NMR (293 K) des Stannacyclopentadien-Rings in **4b**:  $\delta^{(13)\text{C}}$  [ $^n\text{J}(\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ ] = 140.6 [321.5]  $\text{C}(2)$ , 164.4 (br)  $\text{C}(3)$ -B, 152.6 [130.8]  $\text{C}(4)$ , 140.1 [379.3]  $\text{C}(5)$ , 23.0 (br), 9.6 ( $\text{BEt}_2$ ), 27.0 [55.6], 14.6 [7.4] (=  $\text{C}(4)\text{Et}$ ), 24.7 [70.8], 17.5 [16.9], 28.3 [80.7], 17.7 [16.9] ( $\text{C}(2/5)\text{Et}$ ).

Koordination am  $\text{R}_2\text{Sn}^{2+}$ -Dikation in Lösung erhalten bleibt. Der doppelte Satz von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignalen von festem **3a** steht im Einklang mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup>, wonach geringfügige Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln zwischen beiden Molekülhälften bestehen.

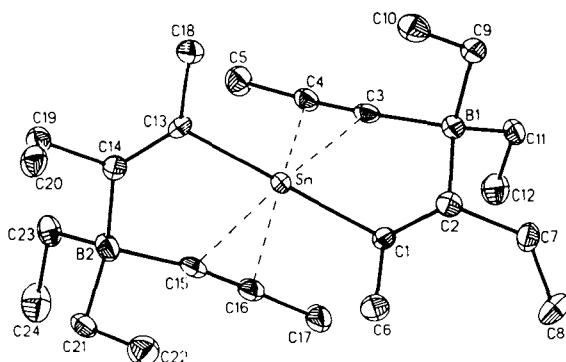
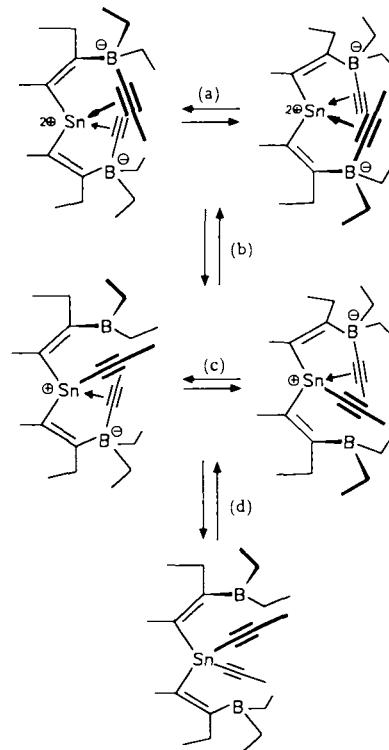


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall, die Ellipsoide umschreiben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sn-C1 2.117(3), Sn-C3 2.355(3), Sn-C4 2.511(3), Sn-C13 2.122(3), Sn-C15 2.351(3), Sn-C16 2.535(3), B1-C2 1.634(5), B1-C3 1.643(5), B2-C14 1.630(5), B2-C15 1.647(5), C1-C2 1.337(4), C3-C4 1.227(5), C4-C5 1.459(5), C13-C14 1.347(4), C13-C18 1.509(4), C15-C16 1.222(5), C16-C17 1.479(5); C1-Sn-C3 84.0(1), C1-Sn-C4 111.5(1), C3-Sn-C4 29.0(1), C1-Sn-C13 140.9(1), C3-Sn-C13 118.8(1), C4-Sn-C13 99.1(1), C1-Sn-C15 115.7(1), C3-Sn-C15 114.9(1), C4-Sn-C15 93.8(1), C13-Sn-C15 84.8(1), C1-Sn-C16 95.0(1), C3-Sn-C16 94.6(1), C4-Sn-C16 83.3(1), C13-Sn-C16 112.8(1), C15-Sn-C16 28.7(1), C2-B1-C3 108.6(3), C14-B2-C15 109.5(3), Sn-C1-C2 113.5(2), B1-C2-C1 125.5(3), Sn-C3-B1 104.4(2), B1-C3-C4 172.7(3), C3-C4-C5 175.8(3), Sn-C13-C14 112.3(2), B2-C14-C13 126.6(3), Sn-C15-B2 104.9(2), B2-C15-C16 171.0(3), C15-C16-C17 177.2(3).

Für ein freies Diorganozinn-Dikation sollte der Bindungswinkel am Zinn  $180^\circ$  betragen. Der gefundene Winkel C(1)-Sn-C(13) ist  $140.9^\circ$  und für Organozinn-Verbindungen ohne Beispiel. Die Koordination des Zinns an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung ist unsymmetrisch mit einem durchschnittlich um

0.17  $\text{\AA}$  kürzeren Abstand zu den borgebundenen Alkinkohlenstoffen. Auch diese Abstände sind deutlich länger als alle bekannten Bindungslängen für Zinn-Kohlenstoff-Einfachbindungen. Mit  $d_{\text{C}=\text{C}} = 1.227$  und 1.222  $\text{\AA}$  sowie nahezu linearer Geometrie an den Alkinkohlenstoffatomen ist die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung wenig beeinflußt von der Koordination zum Zinn. Bemerkenswert ist, daß die Abstände B1-C3 und B2-C15 für die  $\equiv\text{C}-\text{B}$ -Bindungen sogar größer sind als die  $\text{B}-\text{C}(\text{sp}^2)$ - und  $\text{B}-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindungslängen. Diese Schwächung der  $\text{B}-\text{C}(\text{sp})$ -Bindung erklärt auch den beobachteten Austausch der Propinylreste von **3a** in Lösung (siehe unten). Die unerwartet großen  $\text{B}-\text{C}-\text{C}$ -Winkel von durchschnittlich  $116.5(5)^\circ$  stimmen mit den Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen und mit denen von Strukturanalysen anderer Verbindungen mit  $\text{B}-\text{C}-\text{C}$ -Fragmenten überein<sup>[13]</sup>.

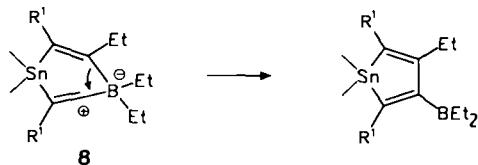
$^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3a** zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $-90^\circ\text{C}$  zeigen das dynamische Verhalten der Verbindung in Lösung. Dabei sind zwei Prozesse zu unterscheiden, nämlich der Austausch der Propinylgruppen zwischen dem Zinn- und den Bor-Atomen und, bei niedrigerer Temperatur, die Ringinversion (Schema 2). Die Verlangsamung des Austauschs der



Schema 2. Dynamische Prozesse in **3a** am Beispiel **3a**. a) Ringinversion, b) d) Austausch der Propinylgruppen.

Propinylgruppen führt zur Diastereotopie der  $\text{B}-\text{CH}_2$ -Protonen (unterhalb  $-35^\circ\text{C}$ ), und die gehinderte Inversion bedingt schließlich die Nichtäquivalenz der  $\text{Et}_2\text{B}$ -Methylgruppen sowie die Diastereotopie der  $=\text{C}-\text{CH}_2$ -Protonen (unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  bzw.  $-90^\circ\text{C}$ ).

Der elektrophile Charakter von Zinn in den neuen Verbindungen **3** zeigt sich in Reaktionen mit Nucleophilen<sup>[14]</sup>. Mit Pyridin sowie mit 2,2'-Bipyridyl bildet **3a** die Addukte **6a** und **7a**<sup>[15]</sup>, in denen das Zinnatom koordinativ abgesättigt ist (vgl. Tabelle 1,  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzsignale bei hohem Feld). Wie bei **3a** lassen sich auch für **6a** und **7a** dynamische Prozesse mit  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen. Der Strukturvorschlag für die Zwischenstufen **4** basiert auf vollständigen, konsistenten NMR-Datensätzen (vgl. Tabel-



le 1 für 4b) und wird durch die Isolierung der Endprodukte 5 gesichert. Es liegt nahe, die Stufe eines Sn-substituierten Vinyl-Kations 8 vorzuschlagen, die bei der Bildung von 4 und 5 aus 3 bzw. 4 durchlaufen wird.

Eingegangen am 22. April,  
veränderte Fassung am 16. Juli 1991 [Z 4586]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 1692-20-2; 1b, 135989-68-3; 2, 97-94-9; 3a, 136015-67-3; 3b, 135989-64-9; 3c, 135989-65-0; 3d, 135989-66-1; 3e, 135989-67-2; 4b, 135989-63-8; 5b, 135952-83-9; 5c, 135952-84-0; 5d, 135952-85-1; 5e, 135952-86-2; 6a, 135989-61-6; 7a, 135989-62-7.

- [1] a) A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 113; b) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 219; c) G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* 87 (1987) 761; d) A. A. Cherkas, L. H. Randall, S. A. MacLaughlin, G. N. Mott, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* 7 (1988) 969.
- [2] a) N. A. Bell, I. W. Nowell, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 147; b) P. N. V. P. Kumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 125; c) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 217.
- [3] a) B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd.* 6 (1982) 75; b) B. Wrackmeyer in S. Hermanek (Hrsg.): *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapur 1987, S. 387–415.
- [4] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem. 101* (1989) 1563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1500.
- [5] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 137.
- [6] Lediglich aus Tetra-1-propinylstannan 1a und Triethylboran 2 sowie bei Einsatz der reinen Zwischenstufe 3a konnten keine definierten Endprodukte erhalten werden. Verschiedene Lösungen von 3a [Konzentration zwischen 0.5 M bis zu 0.001 M (um intermolekulare Reaktionen zu unterdrücken)] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, Hexan oder Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  liefern nach Erwärmen auf Raumtemperatur elementare Zinn und rote, hochviskose Öle. Die Vielzahl breiter  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen weisen auf komplexe Gemische mit polymeren Bestandteilen hin. Mittels Destillation gelang keine Auf trennung in definierte Komponenten. Analoges Verhalten beobachtet man beim Erwärmen der Verbindungen 6a und 7a. b) Aus Tetra-1-propinylstannan und -german und überschüssigem Triethylboran entstehen dagegen glatt die zu 5 analogen spiro-Verbindungen: R. Köster, G. Seidel (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), persönliche Mitteilung.
- [7] 5b: Eine Lösung von 3.10 g (9.37 mmol) 1b in 20 mL Toluol wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 3.00 mL (21.3 mmol) 2 versetzt und unter Röhren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 24 h Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  entfernt man das Lösungsmittel und nicht umgesetztes 2 im Vakuum. Die Kugelrohrdestillation des Rückstands liefert 3.85 g (78%) 5b ( $K_p = 175 - 180^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr). Analog werden 5c ( $180 - 190^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr), 5d ( $K_p = 200^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) und 5e ( $K_p = 185 - 190^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) erhalten.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten sind mit den Strukturvorschlägen im Einklang.  $^{11}\text{Sn}/^{11}\text{B}$ -NMR ( $111.9\text{ MHz}/96.3\text{ MHz}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta(^{11}\text{Sn})/ \delta(^{11}\text{B}) = 19.7/83.0$  (5b),  $-13.7/84.3$  (5c),  $-48.3/86.3$  (5d),  $-15.7/85.2$  (5e).
- [8] 3a: Eine Lösung von 3.2 g (11.6 mmol) 1a in 40 mL Toluol wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 4 mL (28 mmol) 2 versetzt und unter Röhren langsam auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht. Nach ca. 30 min entfernt man das Lösungsmittel sowie überschüssiges 2 im Vakuum. Der verbleibende gelbliche Feststoff wird aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert; 3.8 g (69%); Zers. ab  $-20^\circ\text{C}$ . 3a:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 243 K):  $\delta(^1\text{H})^a J(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 0.80\text{ m}, 1.10\text{ t}$  (20 H;  $\text{BEt}_2$ ),  $2.22\text{ q}, 0.96\text{ t}$  (10 H;  $\equiv\text{CET}$ ),  $1.42[7.3]\text{ s}$  (6 H;  $\equiv\text{CMe}$ ),  $1.81[107.6]\text{ s}$  (6 H;  $\equiv\text{CMe}$ ).
- [9] 3b, 3c, 3d, 3e: Relevante  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten entsprechen den Werten für 3a.  $^{11}\text{Sn}/^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta(^{11}\text{Sn})/\delta(^{11}\text{B}) = +207.5/-4.9$  (3b);  $+203.1/-4.5$  (3c);  $+223.2/-4.3$  (3d);  $+202.1/-4.4$  (3e).
- [10] R. Boese, D. Bläser, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 394.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von 3a bei  $115\text{ K}$ :  $P2_1/c$ ,  $a = 11.924(2)$ ,  $b = 14.512(3)$ ,  $c = 14.299(2)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 97.29(1)^\circ$ ,  $V = 2454.4(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.274\text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 1.05\text{ mm}^{-1}$ , Mo K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator),  $\lambda = 0.71069$  Å; 3414 unabhängige Reflexe, davon 2979 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ );  $20(\text{max}) = 45^\circ$ ; Absorptionskorrektur: empirisch,  $\Psi$ -scans im 20-Bereich:  $(\cdot) \leq 30^\circ \leq 35^\circ$ , max./min. Transmission: 0.926/0.815,  $R_{\text{waxs}}$  vor/nach der Korrektur: 0.0303/0.0203;  $R = 0.029$ ,  $R_s = 0.026$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschafts-

technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320291, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

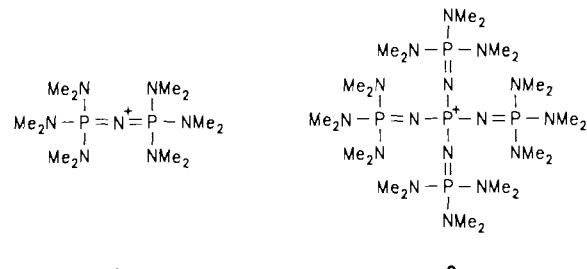
- [12]  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR (Bruker MSL 300). Wir danken Drs. A. Sehald und L. H. Merwin für die Aufnahme der Spektren.
- [13] R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Über die Reaktion von 3a mit Ammoniak, Aminen und Alkoholen berichten wir an anderer Stelle.
- [15] 6a: 0.5 g (1.1 mmol) 3a werden bei  $\sim 78^\circ\text{C}$  in ca. 20 mL Toluol gelöst und mit 0.3 mL (3.7 mmol) Pyridin versetzt. Wenn Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin bei  $0^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt werden, bleiben 0.6 g (95%) eines farblosen Feststoffes zurück ( $> 20^\circ\text{C}$ , Zers.). 7a wird analog als gelber Feststoff ( $> 40^\circ\text{C}$ , Zers.) gewonnen, wobei 3a bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  reagiert.

## Stabile Phosphazenum-Ionen in der Synthese – ein leicht zugängliches, extrem reaktives „nacktes“ Fluoridsalz \*\*

Von Reinhard Schwesinger\*, Reinhard Link, Gerhard Thiele, Heinz Rotter, Dieter Honert, Hans-Heinrich Limbach und Ferdinand Männle

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Lipophile organische Kationen sind in der präparativen Organischen Chemie von außerordentlicher Bedeutung; einer breiteren Anwendung standen bislang allerdings ihre mäßige Stabilität gegenüber Basen und Nucleophilen entgegen<sup>[1]</sup>. Dies gilt besonders für organische Fluoridsalze<sup>[2]</sup>, effiziente Hilfsbasen und unverzichtbare Reagentien der siliciumorganischen Chemie. Das einzige zweifelsfrei<sup>[3]</sup> nachgewiesene unsolvatisierte organische („nackte“) Fluoridsalz ist Tetramethylammoniumfluorid<sup>[4]</sup>, sicher die reaktivste bekannte Fluorid-Quelle<sup>[5]</sup>. Es ist jedoch schwerlöslich und das Kation gegen starke Nucleophile besonders unbeständig. Wir berichten nun über das stabile, leicht zugängliche Phosphazenumfluorid 1-F, eine Quelle für THF-Lösungen nackter Fluorid-Ionen.



Bei der Herstellung neuartiger, extrem basischer Polyamino-phosphazene fanden wir, daß peralkylierte Kationen wie 1 und besonders 2 gegenüber Nucleophilen um viele Größenordnungen stabiler sind als herkömmliche organische Kationen<sup>[8, 9]</sup>. Wir konnten inzwischen die Synthese von 1<sup>[8, 10]</sup> erheblich vereinfachen: Die Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und anschließend mit Dimethylamin und  $\text{NaBF}_4$  zu 1- $\text{BF}_4$  gelingt über 3<sup>[10, 11]</sup> im Eintopfverfahren; als Neben-

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. R. Link  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Prof. Dr. G. Thiele, Dr. H. Rotter, Dr. D. Honert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg

Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. F. Männle  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

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