

# Distannylierung und Silastannylierung *in situ* generierter Allene\*\*

Alexander O. Wesquet und Uli Kazmaier\*

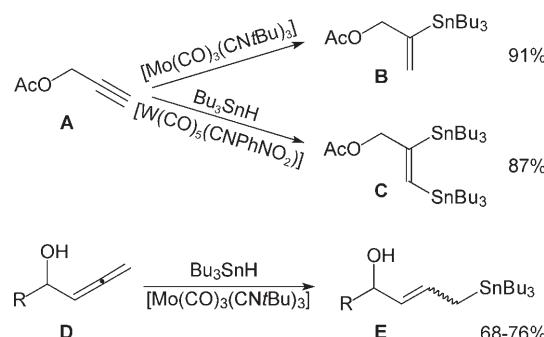
Professor Theophil Eicher zum 75. Geburtstag gewidmet

Metallorganische Substrate sind dank ihrer Vielseitigkeit und ihres breiten Einsatzgebietes zu unverzichtbaren Ausgangsverbindungen in der modernen Chemie geworden, insbesondere für Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[1]</sup> Sowohl bei der Synthese als auch bei der Verwendung der hierbei benötigten metallorganischen Substrate wurden in den letzten 40 Jahren enorme Fortschritte erzielt. Neben einfach metallierten Verbindungen sind vor allem auch dimetallierte Substrate interessant, insbesondere wenn es gelingt, die unterschiedlichen metallorganischen Zentren selektiv zur Reaktion zu bringen.

Von Mitchell et al. stammen hierzu interessante Arbeiten über die Palladium-katalysierte Distannylierung und Silylstannylierung von Alkinen und Allenen.<sup>[2]</sup> Von besonderem Interesse ist die katalytische Dimetallierung der Allenen,<sup>[3]</sup> da die entstehenden Produkte sowohl eine vinylische als auch eine allylische Metallgruppe enthalten. Beide metallorganischen Funktionalitäten lassen sich gezielt und selektiv umsetzen, was die Produkte der katalytischen Dimetallierung von Allenen zu wertvollen, hoch funktionalisierten Bausteinen für die organische Synthese macht.<sup>[4–6]</sup> Neben Diborierungen<sup>[6]</sup> und der Addition von Stannylermanen<sup>[7]</sup> und Silylboranen<sup>[5,8]</sup> an Allenen und Alkine<sup>[9]</sup> wurde auch die direkte katalytische Disilylierung von Allenen beschrieben, die jedoch deutlich höhere Reaktionstemperaturen erfordert.<sup>[10]</sup> In den letzten Jahren kamen von Cheng et al. noch neue Arbeiten zur direkten Palladium-katalysierten Carbostannylierung,<sup>[11]</sup> Carbosilylierung<sup>[12]</sup> und Acylmetallierung<sup>[13]</sup> hinzu.

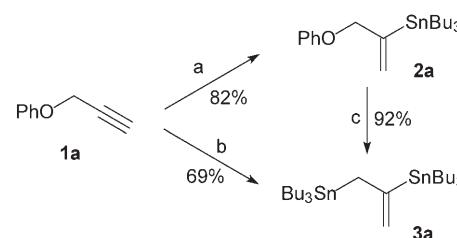
Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich ebenfalls seit Jahren mit der Hydro- und Distannylierung von Alkinen<sup>[14,15]</sup> und Allenen<sup>[16]</sup> in Gegenwart von Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren. Je nach Wahl des Katalysators erhält man ausgehend von Propargylacetat **A** entweder regioselektiv das Vinylstannan **B**<sup>[14b]</sup> oder das distannylierte Allylacetat **C** (Schema 1).<sup>[15]</sup> Die Molybdän-katalysierte Hydrostannylierung von Allenylalkoholen **D** liefert in guten Ausbeuten die Allylstannane **E**.<sup>[16]</sup>

Hier präsentieren wir eine neue Methode zur Synthese von dimetallierten Alkenen ausgehend von Alkinen oder Vinylstannanen. Auf diese Reaktion sind wir gestoßen, als wir den Einfluss verschiedener Katalysatoren auf die Regiose-



Schema 1. Stannylierung von Alkinen und Allenen.

lektivität der Hydrostannylierung untersuchten. So lieferte die Zinnhydrid-Addition an den Propargylether **1a** in Gegenwart von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN}i\text{Bu})_3]$  ( $\text{MoBi}_3$ ) das erwartete Vinylstannan **2a**,<sup>[17]</sup> während die Umsetzung unter Pd-Katalyse völlig überraschend das distannylierte Alken **3a** ergab (Schema 2). Wie es zu dieser Produktbildung kam, war zu-



Schema 2. Distannylierung von **1a**. a) 3 Mol-%  $\text{MoBi}_3$ , 2 Äquiv.  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , 5 bar CO, THF, 60°C, 22 h; b) 2 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , 3.2 Äquiv.  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , THF, 60°C, 22 h; c) 2 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , 1.05 Äquiv.  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2$ , THF, 60°C, 6 h.

nächst unklar, es lag jedoch die Vermutung nahe, dass auch bei der Pd-katalysierten Reaktion zunächst **2a** gebildet wurde. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von Tributylstannylphenolat<sup>[18]</sup> nachgewiesen werden, was auf eine Eliminierung zum Allen hindeutet.<sup>[19]</sup> Da bekannt ist, dass Pd-Komplexe  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung in  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2$  umwandeln können, könnte eine anschließende Distannylierung des gebildeten Allens die Produktbildung erklären. Um dies zu überprüfen, wurde Vinylstannan **2a** unter analogen Bedingungen mit  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2$  umgesetzt. In der Tat konnte die distannylierte Verbindung in hoher Ausbeute und in deutlich kürzerer Reaktionszeit erhalten werden. Im Unterschied dazu blieb der Versuch, **3a** direkt aus **1a** mit  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2$  zu erhalten, erfolglos. Auch dies sind gute Hinweise auf die „vorgelagerten“ Reaktionen.

\* A. O. Wesquet, Prof. Dr. U. Kazmaier

Institut für Organische Chemie, Universität des Saarlandes  
Im Stadtwald, Geb. C4.2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)  
Fax: (+49) 681-302-2409  
E-Mail: u.kazmaier@mx.uni-saarland.de  
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/kazmaier/>

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka880/6 und Ka880/8) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Um zu zeigen, dass diese Reaktion nicht auf Phenylether beschränkt ist, sondern auch mit anderen Propargyl- und Allylsubstraten ausgeführt werden kann, wendeten wir uns dem stannylierten Allylacetat **B** zu,<sup>[20]</sup> da dieses zum selben Produkt **3a** führen sollte (Tabelle 1). In der Tat konnte das

**Tabelle 1:** Synthese distannylierter Alkene **3**.

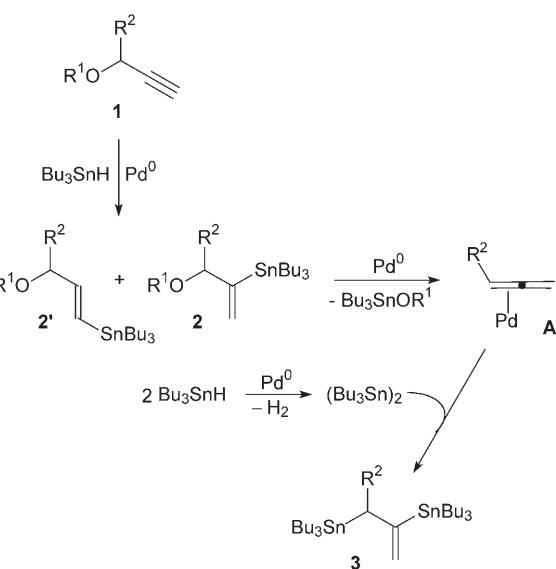
Nr.	Substrat	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	[Sn]	Produkt	Ausb. <sup>[b]</sup> [%]
1	<b>B</b>	Ac	H	1.05 Äquiv. (Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub>	<b>3a</b>	62
2	<b>B</b>	Ac	H	2.1 Äquiv. Bu <sub>3</sub> SnH	<b>3a</b>	74
3	<b>2b</b>	Ac	Ph	1.05 Äquiv. (Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub>	<b>3b</b>	65
4	<b>2b</b>	Ac	Ph	2.1 Äquiv. Bu <sub>3</sub> SnH	<b>3b</b>	74
5	<b>1b</b>	Ac	Ph	3.2 Äquiv. Bu <sub>3</sub> SnH	<b>3b</b>	41

[a] 2 % [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], THF, 60 °C, 2.5 bis 6 h. [b] **3** wurde säulenchromatographisch über Kieselgel zusammen mit (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub> isoliert. Die Ausbeuten wurden auf der Grundlage der <sup>1</sup>H- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren berechnet.

gewünschte Produkt erhalten werden, auch wenn die Ausbeute in diesem Fall etwas geringer ausfiel (Tabelle 1, Eintrag 1). Da wir annahmen, dass das (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub> während der Reaktion aus Bu<sub>3</sub>SnH gebildet wird, haben wir dasselbe Experiment auch mit dem Zinnhydrid direkt durchgeführt (Tabelle 1, Eintrag 2). Hierbei lag die Ausbeute sogar über der des Distannans. Die geringere Ausbeute bei Verwendung des Distannans könnte auf dessen mäßige Stabilität zurückzuführen sein, sodass die In-situ-Bildung aus Bu<sub>3</sub>SnH einen deutlichen Vorteil darstellt. Substituenten an der Abgangsgruppe scheinen nicht zu stören, denn mit dem Phenyl-substituierten Derivat **2b** wurden identische Ausbeute erhalten (Tabelle 1, Einträge 3 und 4). Am Beispiel des substituierten Alkins **1b** konnte gezeigt werden, dass auch Propargylacetate direkt mit Bu<sub>3</sub>SnH zu **3b** umgesetzt werden können (Tabelle 1, Eintrag 5).

Dass die Reaktion nicht auf terminale Vinylstannane beschränkt ist, sondern auch mit substituierten Verbindungen funktioniert, zeigt die Umsetzung des Vinylstannans **4** (Schema 3). Dieses wurde als *E/Z*-Gemisch eingesetzt, wobei das *E/Z*-Verhältnis während der Reaktion nahezu unverändert blieb. Die Bildung des regiosomeren Produkts **3b** wurde hierbei nicht beobachtet.

Angesichts dieser Resultate ergibt sich folgendes mechanistisches Bild, illustriert am Beispiel des Alkins **1** (Schema 4). Die Pd-katalysierte Hydrostannylierung des Propargylethers **1** liefert eine Mischung der beiden Regiosomere **2** und **2'**.<sup>[21]</sup> Lediglich **2** ist in der Lage, unter den



**Schema 4:** Postulierter Mechanismus der Pd-katalysierten Distannylierung von Alkinen **1**.

Reaktionsbedingungen Pd-katalysiert Tributylstannylphenolat zu eliminieren.<sup>[22]</sup> Diese Eliminierung erfolgt wahrscheinlich über einen stannylierten π-Allyl-Pd-Komplex, zumindest im Fall der Acetate, denn mit guten Nucleophilen gehen diese Verbindungen allylische Alkylierungen ein.<sup>[23]</sup> Das Palladium bleibt nach der Eliminierung voraussichtlich an die neu gebildete allenische Doppelbindung koordiniert (**A**). Nur so lässt sich die sehr gute Ausbeute bei der Umsetzung des Vinylstannans **2a** erklären, denn unkoordiniertes Allen würde sofort aus der Reaktionsmischung entweichen. Auch erklärt ein solcher Pd-Komplex, weshalb die anschließende Dimettallierung an der Doppelbindung erfolgt, die zuvor durch Eliminierung gebildet wurde.<sup>[5b]</sup> Daher werden ausgehend von den regiosomeren Substraten **2b** und **4** auch selektiv die isomeren Produkte **3b** und **5** gebildet, und bei der Umwandlung bleibt das *E/Z*-Verhältnis nahezu unverändert.

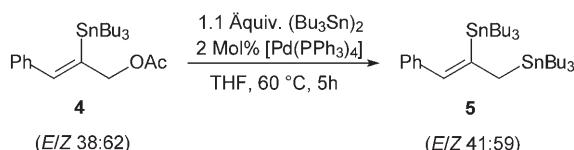
Das für die Distannylierung benötigte Hexabutyldistannan bildet sich parallel zur Hydrostannylierung, ebenfalls Pd-katalysiert, durch H<sub>2</sub>-Abspaltung aus Bu<sub>3</sub>SnH. Oxidative Addition des Distannans an das Allen-koordinierte Palladium und anschließende Insertion/reduktive Eliminierung liefern letztendlich das distannylierte Alken **3**.

Der Palladium-Katalysator übernimmt bei dieser Reaktion also gleich vier Funktionen:

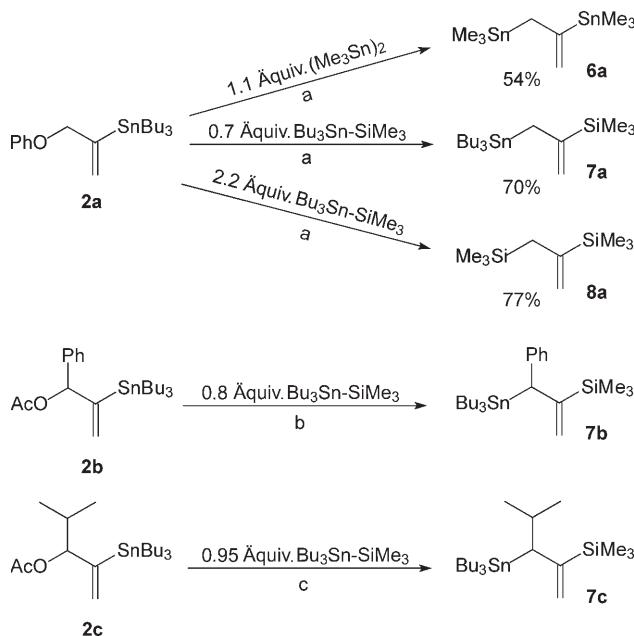
- 1) Hydrostannylierung des Alkins **1**;
- 2) Eliminierung des Tributylstannylphenolats;
- 3) Bildung des Distannans aus Bu<sub>3</sub>SnH;
- 4) Distannylierung des gebildeten Allens.

Unter der Annahme, dass der Palladium-Allen-Komplex **A** tatsächlich die entscheidende Zwischenstufe der Reaktion ist, sollten sich die stannylierten Allylalkoholderivate **2** auch mit anderen Dimetallverbindungen umsetzen lassen. Diese Option wurde am Beispiel des stannylierten Phenylethers **2a** näher untersucht (Schema 5).

Durch die Verwendung von Hexamethyldistannan konnte analog zur Synthese von **2a** auch 2,3-Bis(trimethylstan-



**Schema 3:** Regioselektive Stannylierung.



**Schema 5.** Umsetzungen von Vinylstannanen **2** mit Dimetallverbindungen: a) 2 Mol-%  $[Pd(PPh_3)_4]$ , THF, 60°C, 18 h; b) 2 Mol-%  $[Pd(PPh_3)_4]$ , THF, 60°C, 2 h; c) 2 Mol-%  $[Pd(PPh_3)_4]$ , THF, 60°C, 11 h.

nyl)propen (**6a**) synthetisiert werden.<sup>[24]</sup> Die Verwendung von  $Bu_3Sn-SiMe_3$  als Dimetallreagens ermöglichte auch die Synthese der silylierten Produkte **7a** und **8a**, wobei die Bildung des Disilylderivats **8a** überrascht. Hierbei war die Menge des verwendeten Silylstannans entscheidend. Wurde das Reagens stöchiometrisch oder substöchiometrisch eingesetzt, wurde ausschließlich das erwartete Silylstannan **7a** erhalten. Die Reaktion verläuft dabei regiospezifisch unter Bildung einer vinylischen Silylgruppe.<sup>[25]</sup> Ab zwei Äquivalenten Silylstannan wurde hingegen nur noch die disilylierte Verbindung **8a** gebildet. Bei Verwendung von weniger als zwei Äquivalenten oder zu kurzer Reaktionszeit wurde ein Gemisch beider Produkte erhalten. Diese Ergebnisse und Untersuchungen der Reaktion mittels  $^1H$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektroskopie zeigten, dass in beiden Fällen zuerst die Verbindung **7** gebildet wird. Bei längerer Reaktionszeit und überschüssigem Silylreagens kommt es dann zur Weiterreaktion zu Verbindung **8a**. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon bei Umsetzungen von Allenylstannanen beobachtet, die über Allylstannan-Intermediate verlaufen.<sup>[26]</sup> Dieser Weg zur Synthese der disilylierten Verbindung **8a** ist somit eine Alternative zur entsprechenden Umsetzung des Allens mit Hexaalkyldisilan.<sup>[27]</sup>

Die Reaktion kann problemlos auch auf substituierte Derivate übertragen werden, wobei die Natur des Substituenten keine große Rolle zu spielen scheint. Sowohl mit dem Phenyllderivat **2b** als auch dem Isopropyllderivat **2c** wurden vergleichbar gute Resultate erzielt.

Zusammengefasst kann man ausgehend von Propargylethern und -acetaten in einem Schritt distannylierte Alkene aufbauen. Als einziger Reaktionspartner bei dieser Pd-katalysierten Reaktion wird  $Bu_3SnH$  benötigt. Die Reaktion verläuft über ein intermediär gebildetes stannyliertes Allyl-

alkoholderivat, das nach Eliminierung eine Dimetallierung eingeht. Entkoppelt man diese beiden Schritte, z.B. durch Verwendung eines Molybdän-Katalysators zur Hydrostannylierung, so kann man die stannylierten Intermediate auch mit anderen Dimetallverbindungen umsetzen. Weitere Studien zum Mechanismus und zu Anwendungen in der Synthese sind zurzeit im Gange.

## Experimentelles

Synthese von **3a** aus **1a**: In einem Pyrex-Glaskolben mit Teflonverschluss wurde in einer Argonatmosphäre 3-Phenoxypropin (132 mg, 1.00 mmol) in abs. THF (2 mL) gelöst und mit einer Lösung von  $[Pd(PPh_3)_4]$ <sup>[28]</sup> (23.1 mg, 20.0  $\mu$ mol) in THF (2 mL) versetzt. Anschließend wurde mit  $Bu_3SnH$  (917 mg, 3.15 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch in einem Heizblock auf 60°C erhitzt. Während der Reaktion wurde ein Farbumschlag von Hellgelb nach Braun beobachtet. Nach 3 h war die Lösung wieder hellgelb. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch nach 22 h mit flüssigem Stickstoff eingefroren, und beim anschließenden Erwärmen wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Hexan aufgenommen, und über eine kurze Chromatographiesäule ( $SiO_2$ , Hexan) wurden der Katalysator und alle polaren Nebenprodukte abgetrennt. Im Produkt noch enthaltene Hexabutyldistannan kann säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden und wurde durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Ausbeute herausgerechnet. Ausbeute: 428 mg (689  $\mu$ mol, 69%) **3a** in Form einer farblosen Flüssigkeit.

Synthese von **3a** aus **2a**: Die Synthese und Aufarbeitung von **3a** ausgehend vom Vinylstannan **2a** erfolgte analog der Synthese ausgehend von **1a**. Es wurden **2a** (212 mg, 500  $\mu$ mol),  $[Pd(PPh_3)_4]$  (11.6 mg, 10.0  $\mu$ mol), frisch aufgereinigtes Hexa-n-butylstannan<sup>[28]</sup> (609 mg, 1.05 mmol) und THF (2 mL) verwendet. Ein Farbumschlag während der Reaktion fand nicht statt. Die Umsetzung wurde dünnenschichtchromatographisch beobachtet und war nach 5.5 h beendet. Ausbeute: 287 mg (462  $\mu$ mol, 92%). **2a**:  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.69\text{--}1.05$  (m, 30H), 1.23–1.35 (m, 12H), 1.37–1.52 (m, 12H), 2.02 (d,  $J = 1.3$ ,  $J_{Sn} = 59$  Hz, 2H), 4.81 Hz (d,  $J = 2.5$ ,  $J_{Sn} = 63$ , 22 Hz, 1H), 5.44 ppm (dt,  $J = 2.5, 1.3$ ,  $J_{Sn} = 144, 20$  Hz, 1H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.5$  ( $J_{Sn} = 307$  Hz), 9.6 ( $J_{Sn} = 307$  Hz), 13.7, 22.4, 27.4 ( $J_{Sn} = 55$  Hz), 27.5 ( $J_{Sn} = 55$  Hz), 29.2 ( $J_{Sn} = 20$  Hz), 120.7, 154.3 ppm;  $^{119}Sn$ -NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -48.4$ , -19.8 ppm.

Eingegangen am 28. Dezember 2007  
Online veröffentlicht am 10. März 2008

**Stichwörter:** Allene · Dimetallierung · Hydrostannylierung · Molybdän · Palladium

- [1] Übersichten: a) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489; b) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- [2] a) T. N. Mitchell, U. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 319–327; b) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815; c) M. Niestroj, W. P. Neumann, T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 45–68.
- [3] Übersichten: a) R. Zimmer, C. U. Dinesh, E. Nandanan, F. A. Khan, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3067–3125; b) A. S. K. Hashmi, N. Krause, *Modern Allene Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; c) S. Ma, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2829–2871.
- [4] a) C.-M. Yu, J. Youn, J. Jung, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1583–1586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1553–1556; b) S.-K. Kang, Y.-H. Ha, B.-S. Ko, Y. Lim, J. Jung, *Angew. Chem.* **2002**, *114*,

- 353–355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 343–345; c) T. N. Mitchell, U. Schneider, K. Heesche-Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 107–120; d) T. N. Mitchell, K. Kwtkat, D. Rutschow, U. Schneider, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 969–978.
- [5] a) K.-J. Chang, D. K. Rayabarapu, F.-Y. Yang, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 126–131; b) M. Suginome, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 43–50; c) M. Suginome, Y. Ohmori, Y. Ito, *Synlett* **1999**, 1567–1568.
- [6] a) N. F. Pelz, A. R. Woodward, H. E. Burks, J. D. Sieber, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16328–16329; b) N. F. Pelz, J. P. Morken, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4557–4559.
- [7] T. N. Mitchell, U. Schneider, B. Fröhling, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C53–C56.
- [8] S. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 1863–1864.
- [9] Entsprechende Reaktionen an Alkinen: a) (Sn-Si): T. N. Mitchell, R. Wickenkamp, A. Amamria, R. Dicke, U. Schneider, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4868–4874; b) (Sn-Al): S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5064–5073; c) (Sn-B): S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 261–264; d) (Sn-Ge): E. Piers, R. T. Skerlj, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1025–1026; e) (Si-B): K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2007–2010.
- [10] a) H. Watanabe, M. Saito, N. Sutou, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 617–718; b) H. Watanabe, M. Saito, N. Sutou, K. Kishimoto, J. Inose, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 343–356.
- [11] F.-Y. Yang, M.-Y. Wu, C.-H. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6055–6058.
- [12] M.-Y. Wu, F.-Y. Yang, C.-H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2471–2474.
- [13] F.-Y. Yang, M. Shanmuganathan, S.-Y. Chuang, P.-J. Ku, M.-Y. Wu, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12576–12583.
- [14] a) U. Kazmaier, D. Schauß, M. Pohlman, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1017–1019; b) U. Kazmaier, M. Pohlman, D. Schauß, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2761–2766; c) S. Braune, U. Kazmaier, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 26–29; d) S. Braune, M. Pohlman, U. Kazmaier, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 468–474; e) U. Kazmaier, A. Wesquet, *Synlett* **2005**, 1271–1274; f) A. O. Wesquet, S. Dörrenbächer, U. Kazmaier, *Synlett* **2006**, 1105–1109; g) H. Lin, U. Kazmaier, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 839–2843.
- [15] S. Braune, U. Kazmaier, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 318–320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 306–308.
- [16] a) U. Kazmaier, M. Klein, *Chem. Commun.* **2005**, 501–503; b) U. Kazmaier, S. Lucas, M. Klein, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2429–2433; c) U. Kazmaier, S. Dörrenbächer, A. Wesquet, S. Lucas, M. Kummeter, *Synthesis* **2007**, 320–326.
- [17] Die Ausbeuten der Hydrostannylierung sind etwas höher in CO-Atmosphäre, was auf eine höhere Lebensdauer des Katalysators zurückzuführen ist.
- [18] D. Ballivet-Tkatchenko, O. Douteau, S. Stutzmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 4563–4567.
- [19] Palladiumfreie  $\beta$ -Eliminierung von  $\alpha$ -Hydroxyvinylstannanen zu Allenen: C. Nativi, A. Ricci, M. Taddei, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2751–2752.
- [20] Propargylacetat **A** ließ sich nicht Pd-katalysiert hydrostannieren, da die Bildung von Allenyl-Pd-Komplexen schneller erfolgt.
- [21] Die Regioselektivität zugunsten des  $\alpha$ -stannierten Produkts **2** ist bei Pd-katalysierten Hydrostannylierungen in der Regel deutlich schlechter als in Gegenwart des Mo-Katalysators  $\text{MoB}_3$  (siehe Lit. [14], zit. Lit.).
- [22] In Abwesenheit von Pd wird keine Eliminierung beobachtet.
- [23] a) U. Kazmaier, D. Schauß, M. Pohlman, S. Raddatz, *Synthesis* **2000**, 914–916; b) U. Kazmaier, D. Schauß, S. Raddatz, M. Pohlman, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 456–464; c) J. Deska, U. Kazmaier, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4654–4657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4570–4573.
- [24] Auf eine Optimierung dieser Reaktion durch säulenchromatographische Aufreinigung des eingesetzten  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$  wurde wegen der relativ hohen Toxizität der Methylstannane verzichtet.
- [25] Dimettallierungen mit Sn-Si, Sn-B und Si-B verlaufen stets regiospezifisch. Für die Vinylposition gilt folgende Priorität: B > Si > Sn. (siehe Lit. [2a,b,5b,c]). Ein Wechsel der Regiospezifität wurde im Fall von [B-Si] von Tanaka et al.<sup>[8]</sup> und Cheng et al.<sup>[5a]</sup> beschrieben.
- [26] Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Fujiwara, *Chem. Commun.* **1996**, 381–382.
- [27] Die direkte Disilylierung ist stark gehemmt und verläuft erst bei Temperaturen ab  $120^\circ\text{C}$  (siehe Lit. [10]). So blieb auch der Versuch, **2a** mit Hexamethyldisilan umzusetzen, erfolglos.
- [28] Die Reaktion reagiert sehr empfindlich auf Verunreinigungen des eingesetzten Distannans und Tetrakis(triphenylphosphan)palladiums. Das Distannan wurde vor der Reaktion säulenchromatographisch gereinigt (Hexan), der Katalysator wurde von der Firma Chempur bezogen und stets frisch eingesetzt. Schon bei leichten Verfärbungen des  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  von Gelb nach Orange brach die Ausbeute stark ein oder die Reaktion blieb ganz aus.