

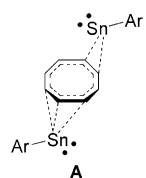
# $\eta^3$ -Allylkoordination an Zinn(II) – Reaktivität gegenüber Alkinen und Benzonitril\*\*

Kilian M. Krebs, Jessica Wiederkehr, Julia Schneider, Hartmut Schubert, Klaus Eichele und Lars Wesemann\*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Wir berichten über die Synthese und Charakterisierung eines Allyl-Sn<sup>II</sup>-Komplexes, der eine  $\eta^3$ -Koordinat in Lösung und im Festkörper aufweist. Zwei Beispiele für die Reaktivität des Allylderivates werden vorgestellt: Die Reaktion mit terminalen Alkinen ergibt tricyclische Verbindungen, während die Umsetzung mit Benzonitril über eine C-H-Aktivierung zu einem 16 Atome umfassenden Ringsystem führt.

Organische Zinnverbindungen mit Allyl-Zinn-Bindung sind seit einigen Jahrzehnten bekannt und etablierte Reagentien in organischen Allylierungsreaktionen.<sup>[1]</sup> Im Falle von vierwertigem Zinn zeigt der Allylsubstituent eine  $\eta^1$ -Koordinat, wogegen bei verschiedenen anderen Hauptgruppenelementen eine  $\eta^3$ -Koordinat des Allylliganden auftritt.<sup>[2]</sup> Ein Wechsel des Oxidationszustandes am Zinnatom von IV nach II in Allylzinnverbindungen könnte zu neuen Koordinationsmodi und Reaktivitäten führen, da unbesetzte Koordinationsstellen am Zinnatom verfügbar sind.<sup>[3]</sup> 2010 berichteten Power et al. von einer  $\eta^3$ -Koordinat eines Zinnfragmentes durch ein Cyclooctatetraenmolekül (COT).<sup>[4]</sup> Bei Reaktion eines Distannins mit COT wurden die Spaltung der Sn=Sn-Bindung und im Festkörper eine  $\eta^2$ : $\eta^3$ -

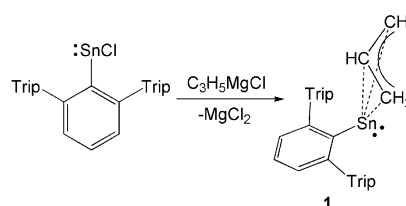


Koordinat zweier Ar-Sn-Fragmente an das entstehende, mit zehn Elektronen  $\pi$ -aromatische [COT]<sup>2-</sup> beobachtet [(ArSn)<sub>2</sub>( $\mu_2$ - $\eta^2$ : $\eta^3$ -cot)] (**A**); Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-iPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup>

Wir stellen hier die Synthese einer allylsubstituierten Zinn(II)-Verbindung (**1**) vor, die eine unseres Wissens zuvor unbekannte  $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Koordinat am Zinnatom aufweist.

Darüber hinaus soll ein erster Einblick in die überraschende Reaktivität von **1** gegenüber Alkinen und Benzonitril gegeben werden.

Die Zinnallylverbindung **1** konnte nahezu quantitativ durch Reaktion von isopropylsubstituiertem *m*-Terphenylzinnchlorid mit Allylmagnesiumchlorid synthetisiert werden (Schema 1).<sup>[5]</sup> Durch Kühlen einer konzentrierten Lösung in



**Schema 1.** Bildung von **1**; Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

*n*-Hexan konnten nach mehreren Tagen bei –40 °C hellgelbe Kristalle von **1** erhalten werden. Das Allylderivat **1** ist luft- und wasserempfindlich, unter inerten Bedingungen jedoch sowohl in Lösung als auch im Festkörper mehrere Tage stabil. Der Allylkomplex **1** wurde durch NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse sowie Elementaranalyse charakterisiert. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1** im Kristall.<sup>[21]</sup>

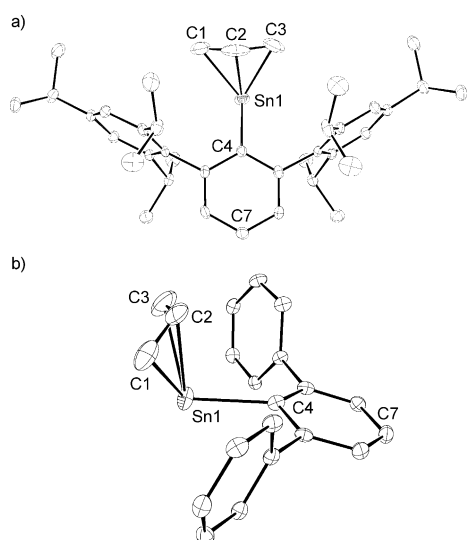
Geringe Unterschiede im Abstand zwischen Sn1 und den Allyl-Kohlenstoffatomen C1–C3 [Sn1-C1: 2.418(3), Sn1-C2: 2.387(4), Sn1-C3: 2.380(4) Å] veranschaulichen eine hochsymmetrische  $\eta^3$ -Koordinat des Allylliganden und lassen auf eine Wechselwirkung des Zinnatoms mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Allylanions schließen. Die kleinen C<sup>Allyl</sup>-Sn1-C4-Winkel [C1-Sn1-C4: 105.5(1)°, C2-Sn1-C4: 92.6(1)°, C3-Sn1-C4: 105.3(1)°] sind in Einklang mit einem sterisch aktiven, freien Elektronenpaar am Zinnatom. Der Abstand Sn1-C4 befindet sich mit 2.233(3) Å im Bereich für bekannte Sn<sup>II</sup>-Ar-Verbindungen.<sup>[6]</sup> Die Strukturparameter von **1** und **A** liegen in der gleichen Größenordnung.<sup>[4]</sup> Als weiteres negativ geladenes dreiatomiges Ligandensystem mit vier Elektronen ist das Amidinatanion bekannt, das aber ausschließlich im  $\eta^2$ -Modus an Zinn(II) bindet.<sup>[7]</sup>

Die Analyse mit der Methode der natürlichen Bindungsorbitale (NBOs) und eine Störungsrechnungsanalyse zweiter Ordnung von **1** stützen die Beschreibung der Bindung als  $\sigma$ -gebundenes Allylfragment mit einer starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (42 kcal mol<sup>-1</sup>) der  $\pi$ -Elektronen der Alldoppelbindung in Richtung des leeren p-Orbitals am Zinnatom. Zusätzlich wurde eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von 46 kcal mol<sup>-1</sup> gefunden, in der das Sn-C- $\sigma$ -Bindungsorbital in das antibindende C=C-Orbital doniert.<sup>[8]</sup>

[\*] K. M. Krebs, J. Wiederkehr, J. Schneider, Dr. H. Schubert, Dr. K. Eichele, Prof. Dr. L. Wesemann  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

[\*\*] Wir danken dem bwGrid Cluster Tübingen für die Bereitstellung der Rechnerleistung sowie Kristina Strohmaier und Christian Sindlinger für technische Unterstützung.

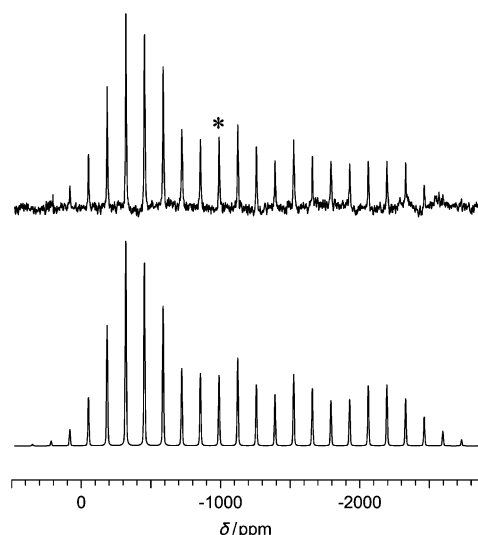
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelle Einzelheiten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500386> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Molekülstruktur des Allylkomplexes **1** im Festkörper (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). b) Detailansicht der Struktur ohne Isopropylgruppen. Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sn1–C1 2.418(3), Sn1–C2 2.387(4), Sn1–C3 2.380(4), Sn1–C4 2.233(3); C1–Sn1–C4 105.5(1), C2–Sn1–C4 92.6(1), C3–Sn1–C4 105.3(1), Sn1–C4–C7 164.0(1).

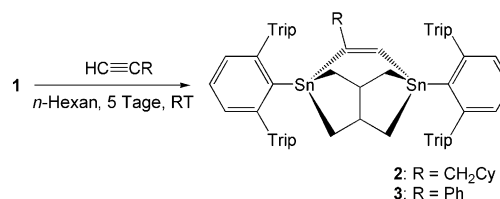
Diese Wechselwirkungen sind in Übereinstimmung mit der erwarteten resonanzstabilisierten Beschreibung für eine  $\eta^3$ -koordinierende Allylgruppe.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigen ein Signal bei  $\delta = -957$  ppm. Für **1** ist ein einzelnes Signal bei  $\delta = -85$  ppm bekannt, das mit einem dynamischen Verhalten in Lösung, ohne definierte Koordinationsmodi, begründet wird.<sup>[4]</sup> Im Einklang mit einer höheren Koordinationszahl von vier und demnach stärkerer Kernabschirmung am  $^{119}\text{Sn}$ -Atom schließt **1** eine Lücke innerhalb des bekannten Verschiebungsbereiches für Organozinnverbindungen. Dieser umfasst einen Bereich von  $\delta > 2000$  ppm für Zweifachkoordination ( $[\text{Sn}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2)_2]$ :  $\delta = 2323$  ppm<sup>[9]</sup>) bis zu  $\delta < -2000$  ppm für Zweifach- $\eta^5$ -Koordinierung ( $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ :  $\delta = -2171.1$  ppm).<sup>[10]</sup> Außer den charakteristischen Terphenylsignalen zeigt **1** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 2.78$  ppm und ein Quintett bei  $\delta = 5.39$  ppm. Dieses  $\text{A}_4\text{X}$ -Kopplungsmuster ist im Einklang mit einem  $\eta^3$ -Grundzustand ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ ) unter dynamischen Bedingungen ( $\text{A}_4\text{X}$ ), würde aber auch zu einer dynamischen  $\eta^1$ -Koordinierung passen.<sup>[2]</sup> Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  zeigten keine signifikante Änderung im Spektrum bis  $100^\circ\text{C}$ . In Richtung  $-80^\circ\text{C}$  wurde eine Verbreiterung des Dubletts, gefolgt von komplettem Verschmelzen mit der Basislinie, beobachtet. Eine Hochfeldverschiebung des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals von  $\delta = -850$  ( $100^\circ\text{C}$ ) nach  $-1030$  ppm ( $-80^\circ\text{C}$ ) ist im Einklang mit einer engeren  $\eta^3$ -Koordinierung bei tiefen Temperaturen. NMR-Studien im Festkörper (Abbildung 2) zeigen eine isotrope chemische Verschiebung des  $^{119}\text{Sn}$ -Atoms bei  $\delta = -990$  ppm, was auf eine strukturelle Übereinstimmung im Festkörper und in Lösung schließen lässt. Die gemessene Stärke der großen chemischen Verschiebungsanisotropie ( $\Omega = 2565$  ppm) ist im Einklang mit bekannten Werten für  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Verbindungen.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 2.** Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -HPDec-MAS-NMR-Spektroskopie von **1**. Gemessen (oben) und simuliert (unten). \* = isotrope chemische Verschiebung.

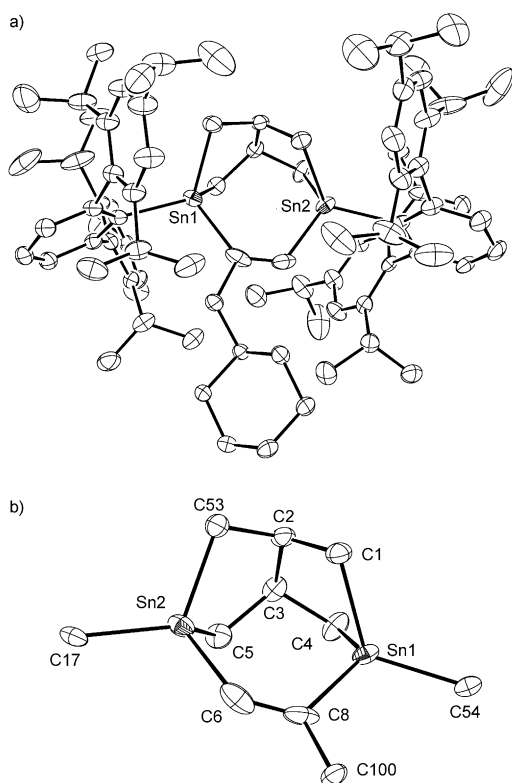
Erste Reaktivitätsuntersuchungen von **1** wurden anhand der Reaktion mit terminalen Alkinen durchgeführt (Schema 2). Durch Beobachtung der abnehmenden charak-



**Schema 2.** Bildung der tricyclischen Strukturen **2** und **3**.

teristischen allylischen Quintett- und Dublettintensitäten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann der Reaktionsfortschritt leicht verfolgt werden. Nach der Kristallisation war es möglich, eine tricyclische Struktur als Hauptprodukt der Reaktion von **1** mit einem Überschuss an Alkin  $\text{HC}\equiv\text{C-R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cy}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$ ) zu identifizieren. Diese Reaktion umfasst eine alkininduzierte Dimerisierung zweier Zinnallyleinheiten, Bildung einer neuen C-C-Bindung und Oxidation von  $\text{Sn}^{\text{II}}$  zu  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ .

Für die Synthese von **2** und **3** wird eine  $n$ -Hexanlösung von **1** mit einem Überschuss des entsprechenden Alkins versetzt und das Reaktionsgemisch nachfolgend fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden der Überschuss an Alkin und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Produkte sind in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Einkristalle des Reaktionsprodukts **2** konnten durch langsames Eindampfen einer konzentrierten Methylcyclohexanlösung erhalten werden. Es war möglich, für  $\text{R} = \text{Ph}$  (**3**) durch Kühlen/Eindampfen verschiedener Kombinationen unpolarer Lösungsmittel Einkristalle zu erhalten, die alle dasselbe Strukturmotiv des Tricyclus zeigen; starke Fehlordinungen führen aber zu unzureichenden Kristallstrukturlö-



**Abbildung 3.** a) Molekülstruktur von **2** im Festkörper (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). b) Detaillierte Struktur ohne Lösungsmittel, Terphenylsubstituenten, Fehlorderungen und Cyclohexylsubstituent. Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sn1–C1 2.149(2), Sn1–C4 2.153(2), Sn1–C8 2.182(3), Sn1–C54 2.167(2), Sn2–C5 2.148(2), Sn2–C6 2.145(3), Sn2–C17 2.162(2), Sn2–C53 2.152(2), C6–C8 1.323(4), C2–C3 1.602(3); C1–Sn1–C4 82.9(1), C1–Sn1–C8 103.9(1), C4–Sn1–C8 122.2(1), C5–Sn2–C6 104.9(1), C5–Sn2–C53 83.3(1), C6–Sn2–C53 120.1(1).

sungen.<sup>[12]</sup> Die Verbindungen **2** und **3** wurden weiterhin durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

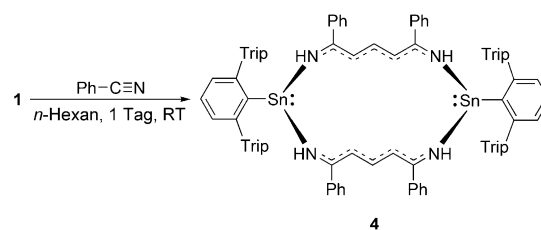
Das zentrale Strukturmotiv enthält eine tricyclische Struktur: Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]-1,5-distannadec-9-en. Das gesättigte Kohlenstoffanalogon wurde erstmals 1979 veröffentlicht und ist als Adamantanisomer Teil des „Adamantanlands“.<sup>[13]</sup> Abbildung 3 zeigt die Struktur von **2** im Kristall.<sup>[21]</sup> Eine Fehlordnung der HC=C-CH<sub>2</sub>Cy-Einheit hat leicht vergrößerte Ellipsoide zur Folge. Beide Zinnatome sind in verzerrt tetraedrischer Geometrie koordiniert, was durch den sterischen Anspruch der Substituenten und die Ringspannung begründet werden kann. Die Sn-C-Abstände [2.145(3)–2.182(3) Å] liegen im typischen Bereich und können mit 1,2-dizinnsubstituierten Olefinen, bekannt z.B. durch Alkinadditionsprodukte an Distannene mit Sn-C-Bindungslängen von 2.174(6)–2.263(7) Å, oder Stannacycloalkanstrukturen verglichen werden.<sup>[14]</sup>

Der Substituent R in **2** und **3** bricht die Symmetrie der Moleküle, was zwei leicht unterschiedliche <sup>119</sup>Sn-NMR-Verschiebungen für die Zinnatome zur Folge hat (**2**: δ = –52, –34 ppm; **3**: δ = –55, –31 ppm). Diese liegen zwischen Verschiebungen bekannter Tetraalkylzinn(IV)-Verbindungen (Et<sub>4</sub>Sn: δ = 1.4 ppm) und Tetraaryl/Vinyl-koodiniertem Zinn

(Ph<sub>4</sub>Sn: δ = –128.8 ppm, (CH<sub>2</sub>=CH)<sub>4</sub>Sn: δ = –157.4 ppm).<sup>[10b]</sup> Es war möglich, die <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen (C=CH) von **2** [**3**] bei δ = 6.81 ppm [7.77 ppm], die von mehreren Zinnsatelliten flankiert sind – <sup>3</sup>J<sub>119Sn,H</sub> = 271.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>117Sn,H</sub> = 259.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Sn,H</sub> = 93.8 Hz [<sup>3</sup>J<sub>119Sn,H</sub> = 247.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>117Sn,H</sub> = 235.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn,H</sub> = 67.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>117Sn,H</sub> = 65.1 Hz] –, zuzuordnen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind im Einklang mit Literaturwerten für ähnliche Verbindungen.<sup>[15]</sup> Weitere charakteristische isolierte Signale der beiden tricyclischen Einheiten sind zwei Dubletts im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei leicht negativen Verschiebungen um δ = –0.3 ppm. Alle Protonen des tricyclischen Gerüsts wurden durch <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Studien zugeordnet und stimmen mit einem AA'BB'MM'NN'XX'-Spinsystem überein.<sup>[16]</sup>

Die Bildung der tricyclischen Strukturen scheint überraschenderweise ein bevorzugter Reaktionsweg zu sein. Obwohl die Alkine im Überschuss eingesetzt wurden, wird nur ein halbes Äquivalent in die Käfige eingebaut. Durch NMR-Studien in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> konnte eine langsame Umwandlung des Startmaterials **1** über einen Zeitraum von fünf Tagen beobachtet werden. Dies widerspricht einer schnellen Koordination des Alkins an die Allylverbindung, weswegen wir einen Reaktionsweg vorschlagen, bei dem eine Allyl-Austauschzwischenstufe oder ein Sn=Sn-Dimer in geringen Gleichgewichtskonzentrationen mit den Alkinen reagiert.<sup>[12]</sup> Allerdings können zu diesem Zeitpunkt der Untersuchung keine endgültigen Aussagen zum Reaktionsmechanismus getroffen werden.<sup>[8]</sup>

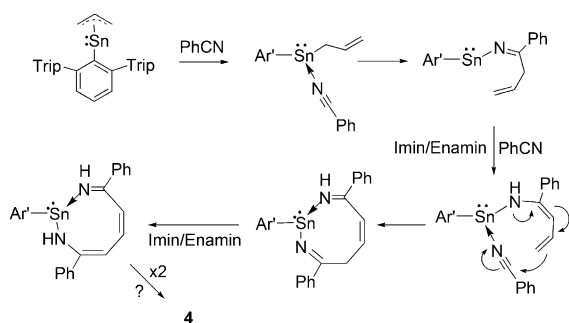
Bei der Reaktion von Benzonitril mit der Allylzinnverbindung **1** bei Raumtemperatur bildet sich ein Makrocyclus mit 16-gliedrigem Ring. Die Reaktion umfasst die komplette Spaltung der Allyl-Zinn-Bindungen, C-H-Aktivierung/Wasserstoffwanderung und Dimerisierung zweier Stannyleneinheiten (Schema 3). Zu einer Lösung von **1** in *n*-Hexan wurde



**Schema 3.** Reaktion der Allylverbindung **1** mit Benzonitril bei Raumtemperatur.

ein Überschuss Benzonitril gegeben. Durch einen Tag Rühren bei Raumtemperatur entstand eine rote Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden am Vakuum entfernt. Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung wurden anschließend rote Kristalle des Makrocyclus **4** erhalten, die durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden.

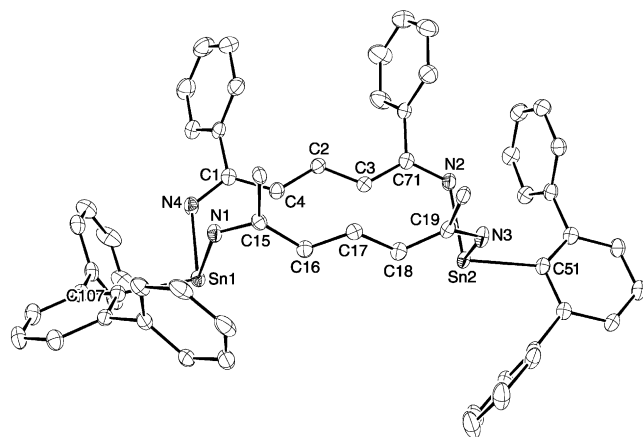
Anders als bei der Reaktion mit Alkinen in Schema 2 bleibt der Oxidationszustand des Sn<sup>II</sup>-Atoms bei der Reaktion mit Benzonitril erhalten. Für die zweifache Insertion des Nitrils wäre der in Schema 4 vorgeschlagene Mechanismus



**Scheme 4.** Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **4**.

denkbar. Allerdings bleibt es diskutabel, in welchem Schritt der Reaktion die Dimerisierung stattfindet. Ähnliche Mechanismen für Nitrilinsertionen sind für die Übergangsmetallverbindungen  $[\text{Cp}^*_2\text{Sc}-\text{CH}_3]$ ,  $[\text{Cp}^*\text{ClCr}-\text{CH}_3]$  und  $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_2\text{W}-((1\text{-Ethyl})\eta^3\text{-1-azaallyl})]$  bekannt ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ). Sie bilden Metallacyklen durch Insertion von ein oder zwei Nitrilmolekülen und anschließende Imin-Enamin-Tautomerisierung (1,3-H-Wanderung).<sup>[17]</sup> Während der oben genannte Wolframkomplex Temperaturen von 80 °C zur Nitrilinsertion benötigt, zeigen die Komplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{Sc}-\text{CH}_3]$ ,  $[\text{Cp}^*\text{ClCr}-\text{CH}_3]$  und **1** schon bei Raumtemperatur Reaktivität.

Abbildung 4 zeigt die Struktur von **4** im Kristall mit Bindungslängen im Ringsystem und den Bindungswinkeln an den Zinnatomen.<sup>[21]</sup> Die C-C-Bindungslängen [1.376(3)–1.413(3) Å] innerhalb des 16-gliedrigen Ringsystems sind im Bereich von Abständen zwischen aromatischen Kohlenstoffatomen und damit im Einklang mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem, wie in Schema 3 gezeigt. Kleine Bin-



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **4** im Festkörper (Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Einige Teile der Struktur wurden weggelassen: Isopropylgruppen (teils fehlgeordnet), zwei Phenylgruppen und Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sn1–N1 2.195(2), Sn1–N4 2.208(2), Sn3–N2 2.256(2), Sn3–N3 2.186(2), N1–C15 1.318(2), N2–C71 1.325(3), N3–C19 1.331(3), N4–C1 1.331(3), C15–C16 1.413(3), C16–C17 1.376(3), C17–C18 1.394(3), C18–C19 1.400(3), C1–C4 1.404(3), C4–C2 1.395(3), C2–C3 1.387(3), C3–C71 1.409(3); N1–Sn1–N4 82.6(1), N1–Sn1–C107 92.2(1), N4–Sn1–C107 101.7(1), N2–Sn3–N3 86.3(1), N2–Sn2–C51 102.4(1), N3–Sn2–C51 89.1(1).

dungswinkel um die Zinnatome [82.6(1)–102.4(1)°] machen eine pyramidale Koordination deutlich und sind mit einem sterisch anspruchsvollen freien Elektronenpaar am  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atom konsistent. Die Sn–N-Abstände liegen im Bereich bekannter Werte für Aminaddukte und amidische Koordination an  $\text{Sn}^{\text{II}}$ .<sup>[18]</sup>

Dreifach-kordiniertes Zinn(II) führt zu einer chemischen Verschiebung des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerns von  $\delta = -48$  ppm, die mit der von  $[\text{SnPh}_3]^-$  bei  $\delta = -98.4$  ppm verglichen werden kann.<sup>[19]</sup> Die NH-Protonen konnten einem breiten Singulett bei  $\delta = 5.80$  ppm zugeordnet werden, das zu den  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der NH-Protonen der oben erwähnten Übergangsmetallkomplexe passt. Die anderen Protonen des 16-gliedrigen Rings weisen, wie für ein delokalisiertes  $\pi$ -System erwartet, chemische Verschiebungen von  $\delta = 6.46$  ( $\text{CH}-(\text{CH})_2$ ) und 6.49 ppm ( $\text{CH}-(\text{CH})_2$ ) auf. Mithilfe von zweidimensionaler  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektroskopie wurde die  $^{15}\text{N}$ -NMR-chemische Verschiebung bei  $\delta = 182$  ppm ( $^1J_{\text{Sn,N}} = 165$  Hz) gefunden.

Zusammenfassend wurde ein direkter Zugang zu einer  $\eta^3$ -Allylverbindung des Zinns in der Oxidationsstufe zwei gefunden. Sie weist einen neuen Koordinationsmodus für Allylliganden in der Zinnchemie und überraschende Reaktivitäten auf. Die Reaktion mit Alkinen und Benzonitril führt zur Bildung von tricyclischen bzw. makrocyclischen Molekülen. Im Falle der Insertion des Nitrils durchläuft die Allylverbindung vermutlich bekannte Reaktionswege von Übergangsmetallen und zeigt vergleichbare Reaktivität.<sup>[20]</sup>

**Stichwörter:** Alkine · Allylliganden · Makrocyclen · Nitrile · Stannylen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5502–5506  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 5593–5597

- [1] a) Y. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Naruta, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7107–7109; b) B. W. Gung, in *Organic Reactions*, Wiley, Hoboken, **2004**; c) J. A. Marshall, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 31–48; d) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207–2293; e) E. J. Thomas, *Chem. Commun.* **1997**, 411–418.
- [2] C. Lichtenberg, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5228–5246; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5336–5354.
- [3] R. A. Layfield, F. Garcia, J. Hannauer, S. M. Humphrey, *Chem. Commun.* **2007**, 5081–5083.
- [4] O. T. Summerscales, X. Wang, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4788–4790; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4898–4900.
- [5] a) B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, 20, 551–556; b) B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958–964; c) R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power, *Main Group Chem.* **1998**, 2, 275–283; d) N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science* **2003**, 301, 1223–1225.
- [6] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479–3511.
- [7] N. Nimitsirawat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Dalton Trans.* **2007**, 4464–4471.
- [8] Weitere Details in den Hintergrundinformationen.
- [9] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7785–7787.
- [10] a) A. Bonny, A. D. McMaster, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 935–938; b) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1999**, 38, 203–264.

- [11] B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5450–5453.
- [12] Weitere Details in den Hintergrundinformationen.
- [13] a) Z. Majerski, S. Djigas, V. Vinkovic, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4064–4069; b) H. W. Whitlock, M. W. Siefken, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4929–4939.
- [14] a) M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 504–504; b) M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563–566; c) A. Krebs, A. Jacobsen-Bauer, E. Haupt, M. Veith, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 640–642; d) L. R. Sita, I. Kinoshita, S. P. Lee, *Organometallics* **1990**, 9, 1644–1650; e) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11643–11651; f) M. Sato, M.-a. Sensui, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 1–8; g) A. G. Davies, M.-W. Tse, J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, M. F. C. Ladd, D. C. Povey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 369–375.
- [15] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 257–265.
- [16] Detaillierte Abbildung in den Hintergrundinformationen.
- [17] a) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, 5, 443–450; b) D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5868–5870; c) A. C. Filippou, C. Völkl, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 135–142.
- [18] V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, M. S. Nechaev, Y. A. Ustynyuk, M. Y. Antipin, V. Lunin, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1172–1177.
- [19] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 139–147.
- [20] P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171–177.
- [21] CCDC 1040182 (**1**), 1040183 (**2**) und 1040181 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 15. Januar 2015  
Online veröffentlicht am 12. März 2015