

Organoborierung von Alkynylstannanen

XXIII *. Zur Reaktion einiger C-Funktionell substituierter Alkynylstannane mit Triethylboran und *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen

Bernd Wrackmeyer*, Klaus Wagner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

und Sultan T. Abu-Orabi

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Yarmouk University, Irbid (Jordan)

(Eingegangen den 23. November 1987)

Abstract

The influence of functional groups in R^1 on the course of the organoboration reaction of alkynylstannanes **1**, $Me_3SnC\equiv CR^1$ ($R^1 = OEt$ (**a**), 3-Methoxyphenyl (**b**), 2-Pyridyl (**c**)) has been studied. The reaction of **1** with triethylborane (**2**) yields the products (**4**), with the stannyl and boryl groups always in the *cis*-position. In the case of the reaction between **2** and **1c** it has been observed for the first time that the organoboration is followed by a Me/Et exchange between the tin and the boron atoms (**4d**). A possible mechanism is described. The alkyne **1c** reacts stereoselectively with the *B*-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes, **3** (alkyl = Me (**a**), Et (**b**), *i*-Pr (**c**)), to give the compounds **5a**, **b**, **c** in which the bicyclic system has been enlarged by one carbon atom, with the stannyl- and boryl-groups remaining in the *cis*-positions. 1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn NMR spectroscopy, and analytical data support the proposed structures of compounds **4** and **5**.

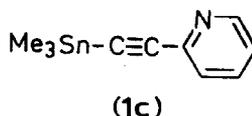
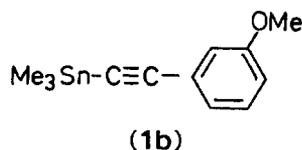
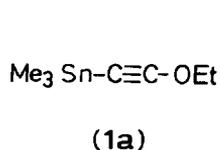
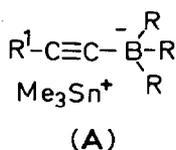
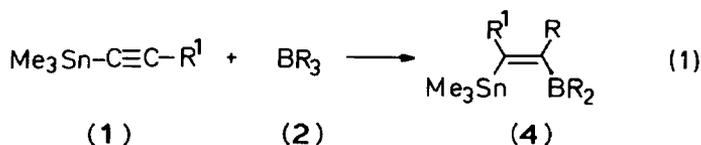
Zusammenfassung

Der Einfluss funktioneller Gruppen in R^1 auf den Verlauf der Organoborierungsreaktion von Alkynylstannanen **1**, $Me_3SnC\equiv CR^1$ ($R^1 = OEt$ (**a**), 3-Methoxyphenyl (**b**), 2-Pyridyl (**c**)) wurde untersucht. Mit Triethylboran (**2**) werden stets die Pro-

* Für XXII. Mitteilung siehe Lit. 1.

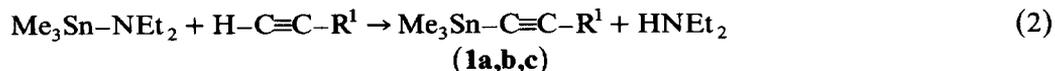
dukte (**4**) mit Stannyl- und Borylgruppe in *cis*-Stellung gebildet. Im Fall der Reaktion von **2** mit **1c** wurde erstmals beobachtet, dass ein Me/Et-Austausch zwischen Zinn- und Bor-Atom der Organoborierung folgt (**4d**). Ein möglicher Mechanismus wird diskutiert. Das Alkin **1c** reagiert mit den *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen, **3** (Alkyl = Me (**a**), Et (**b**), *i*-Pr (**c**)), stereoselektiv unter Erweiterung des bicyclischen Systems um ein Kohlenstoff-Atom zu den Verbindungen **5a, b, c**, in denen die Stannyl- und Borylgruppen ebenfalls in *cis*-Stellung stehen. Die Strukturvorschläge für die Verbindungen **4, 5** werden durch analytische und NMR-spektroskopische Daten (^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{119}Sn -NMR) gestützt.

Die Organoborierung von Alkynylstannanen liefert wertvolle Zwischenprodukte für die metallorganische Synthese [2]. Verschiedene Anwendungen für Alkynylstannane [3] und Alkynylborane [4] sind vielfach dokumentiert. Von wenigen Ausnahmen [5] abgesehen, verläuft die Organoborierung von Monoalkynylstannanen stereospezifisch und quantitativ, wie in Gl. 1 gezeigt. Dabei wird über die Spaltung der Sn-C \equiv Bindung eine borat-ähnliche Zwischenstufe **A** [6] durchlaufen. Eine Möglichkeit, die Stabilität solcher Zwischenstufen oder sogar die Stereochemie des Endproduktes der Reaktion zu beeinflussen, sahen wir in der Einführung funktioneller Gruppen in R¹. Gelingt die Organoborierung dieser Alkynylstannane, wird zugleich das Potential der Reaktion beträchtlich erweitert. Wir berichten darum in dieser Arbeit über die Organoborierung der Alkynylstannane **1a, b, c** mit Triethylboran (**2**), sowie im Fall von **1c** mit *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen (**3a, b, c**).

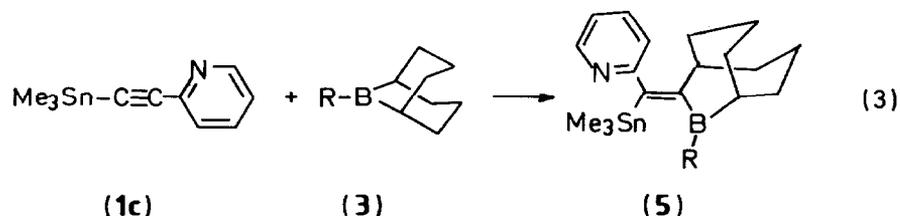


Ergebnisse und Diskussion

Die Alkynylstannane **1** lassen sich bequem aus den terminalen Alkinen und dem Diethylaminotrimethylstannan gewinnen (Gl. 2) [7]. Die Organoborierung der Alkynylstannane **1** mit Triethylboran (**2**) (Gl. 1) verläuft glatt in Hexan oder auch



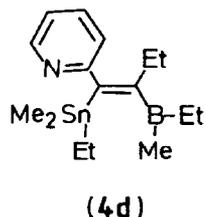
Chloroform zwischen -78 bis 25°C . Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen Triethylborans i.Vak. verbleiben die reinen Produkte **4** (Gl. 1: $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}^1 = \text{OEt}$ (**4a**), 3-Methoxyphenyl (**4b**), 2-Pyridyl (**4c**)) und **5** (Gl. 3) als farblose, ölige, extrem luftempfindliche Flüssigkeiten. Im Fall von **4a**, **b** gelingt zusätzlich auch eine destillative Reinigung. Destillationsversuche führen bei **4c** und **5** zu rascher Zersetzung ($\geq 70-80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr).



$\text{R} = \text{Me}$ (a), Et (b), $i\text{-Pr}$ (c)

Die Reaktion von *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen (**3**) mit den Monoalkynylstannan (**1c**) führt hier ausschliesslich zur Ringerweiterung des bicyclischen Systems in **5**. Analoge Produkte sind für $\text{R}^1 = \text{H}$, Me als Ergebnis kinetischer Reaktionskontrolle gefunden worden [8]. Infolge der Zersetzlichkeit der Verbindungen **5** gelingt die thermisch induzierte Umlagerung in die thermodynamisch kontrollierten Produkte nicht. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe unten) belegen zweifelsfrei die Stereochemie der Produkte **4**, **5** mit Stannyl- und Boryl-gruppe in *cis*-Stellung. Die Reinheit der Produkte ist im Fall von **4a**, **b**, $5 \geq 97\%$.

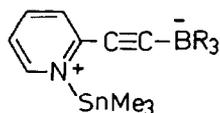
Bei verschiedenen Versuchen zur Herstellung von **4c** entsteht in wechselnden Mengen (ca. 25–40%) immer ein zweites Produkt, **4d**, gleicher Zusammensetzung. Die Verbindung **4d** unterscheidet sich von **4c** durch den wechselseitigen Austausch einer *B*-Ethyl- gegen eine Sn-Methyl-Gruppe. Eine intermediäre Erhöhung der



Koordinationszahl des Zinnatoms in **4c** infolge von $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ Wechselwirkungen könnte einen solchen Austausch begünstigen. Wir nehmen an, dass dies auch ein Grund für die leichte Zersetzlichkeit des Produktgemisches **4c**, **d** ist. Das Gemisch

aus **4c, d** verändert sich bereits innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur und innerhalb von wenigen Minuten beim Erwärmen auf 60–70 °C. Dabei ist festzustellen (^{13}C -, ^{119}Sn -NMR), dass der Anteil an **4d** vorübergehend zunimmt (gleichzeitig bilden sich auch Verbindungen mit einer SnEt_2Me -Gruppe), und dass *E/Z*-Isomerisierung auftritt (^{11}B -NMR $\delta(^{11}\text{B})$ 3.0; ^{119}Sn -NMR; $\delta(^{119}\text{Sn})$ –60.0, breit). Dies wird auch bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung einer flüchtigen Fraktion (70–90 °C/10 $^{-2}$ Torr) bestätigt. Bei den Verbindungen **5b, c** wurde bei RT kein Me/R-Austausch beobachtet, möglicherweise eine Folge der erhöhten sterischen Abschirmung am Boratom und/oder des starren bicyclischen Gerüsts.

Zwitterionische Verbindungen, etwa vom Typ **B** haben wir bisher nicht nachweisen können, obwohl deren Auftreten als Zwischenstufen besonders bei der Organoborierung von **1c** zu vermuten sind. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass die



(B)

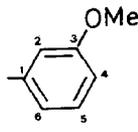
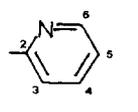
Stereochemie der Produkte und besonders die Stereospezifität der Organoborierung nicht von der Funktionalität in R^1 beeinflusst wird. Weiterhin ist der Alkylgruppen-Austausch (Gemisch **4c, d**) ein interessanter Befund, den wir in weiteren Untersuchungen auf seine präparative Nutzbarkeit prüfen wollen.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 sind die ^{13}C -, ^{119}Sn -NMR Daten der Alkynylstannane **1**, in den Tab. 2, 3 die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR Daten der Organoborierungsprodukte **4**, bzw. **5** enthalten.

Tabelle 1

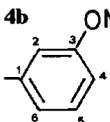
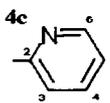
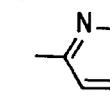
^{13}C - und ^{119}Sn -NMR Daten ^a der Monoalkynylstannane **1**

Nr.	R^1	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{13}\text{C})$			R^1
			C^α	C^β	SnMe	
1a	OEt	–61.5	33.8 [543.4]	112.1 [130.0]	–7.8 [406.6]	74.2, 14.2 [6.9] [–]
1b		–61.1	93.4 [434.9]	109.5 [90.5]	–8.0 [404.4]	54.7 (OMe) [–] 125.4(C(1)) 117.0(C(2)) 159.7(C(3)) 115.0(C(4)) [12.5] [6.5] [–] [–] 129.6(C(5)) 124.6(C(6)) [–] [6.5]
1c		–60.8	94.3 [403.4]	109.1 [81.3]	–8.1 [405.0]	144.2(C(2)) 123.8(C(3)) 135.7(C(4)) [13.1] [–] [–] 127.2(C(5)) 150.2(C(6)) [–] [–]

^a In C_6D_6 , ca. 10–20%, bei 27–28 °C; $\delta(^{13}\text{C})$ gegen Me_4Si (extern: $\delta(^{13}\text{C})$ (C_6D_6) = 128.0); $\delta(^{119}\text{Sn})$ gegen Me_4Sn (extern); $\Xi(^{119}\text{Sn})$ = 37 290 665 Hz.

Tabelle 2

 ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR Daten ^{a,b} der Organoborierungsprodukte **4**

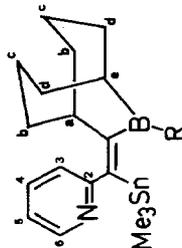
Nr.	R ¹	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{13}\text{C})$					
				Sn-C=	B-C=	SnCH ₃	BCH ₂ CH ₃	=C-CH ₂ CH ₃	R ¹
4a	OEt	83.6	-59.0	162.4 [559.3] (br)	147.2 [335.7] (br)	-6.9 [328.1] (br)	21.7, 8.6 [41.5] [-]	21.0, 15.3 [20.8] [-]	66.2, 14.8 [43.1] [17.4]
4b		85.0	-49.1	141.7 [486.2] (br)	163.6 [328.1] (br)	-8.0 [328.1] (br)	22.6, 9.3 [72.0] [8.6]	25.8, 14.7 [72.0] [8.6]	147.8(C(1)) 113.1(C(2)) [43.1] [17.4] 160.1(C(3)) 110.4(C(4)) [-] [-] 129.4(C(5)) 119.9(C(6)) [-] [17.4]
4e	C ₆ H ₅	85.0	-49.0	141.8 [486.1] (br)	163.7 [328.1] (br)	-8.0 [328.1] (br)	22.6, 9.3 [70.3] [7.8]	25.7, 14.5 [70.3] [7.8]	146.4(C(1)), 127.4(C(2)) [42.0] [-] 128.5(C(3)) 125.0(C(4)) [-] [-]
4c		83.2	-48.3	142.5 [503.5] (br)	166.3 [336.8] (br)	-6.6 [336.8] (br)	22.4, 9.3 [74.1] [8.2]	25.6, 14.2 [74.1] [8.2]	163.8(C(2)) 122.4(C(3)) [37.0] [22.9] 135.2(C(4)) 119.6(C(5)) [-] [-] 149.4(C(6)) [-]
4d		83.2	-42.0	142.8 [473.0] (br)	164.9 [314.5] (br)	-8.0 [382.5] (br)	24.1, 9.4 5.9 ^c 14.0 ^d [382.5] (br)	25.7, 14.5 [70.9] [8.0]	164.2(C(2)) 122.4(C(3)) [39.2] [22.0] 135.2(C(4)) 119.6(C(5)) [-] [-] 119.4(C(6)) [-]

^a Vgl. Fussnote *a* in Tab. 1. ^b $\delta(^{11}\text{B})$ gegen externes $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (15% in CDCl_3); $\Xi(^{11}\text{B}) = 32\,083\,971$ Hz. ^c Sn-CH₂-CH₃. ^d B-CH₃.

Die NMR Parameter der Alkine **1** passen gut zu den bekannten Daten zahlreicher anderer Alkinylstannane [9]. Auch für **1** findet man merkliche Unterschiede in den $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\equiv)$ -, bzw. $^2J(^{119}\text{Sn}\equiv^{13}\text{C})$ -Werten, abhängig von R¹, während die $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ -Werte praktisch konstant bleiben [9a].

Die Verteilung der Substituenten an der C=C-Doppelbindung in **4**, **5** folgt zwingend aus den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren: (i) Für das olefinische, borgebundene Kohlenstoff-Atom (B-C=) findet man ein breites ^{13}C -Resonanzsignal, entsprechend der partiell relaxierten skalaren Kopplung $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ [10,11]; (ii) die ^{13}C -Resonanz des anderen olefinischen Kohlenstoffatoms (Sn-C=) wird von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten begleitet, wobei die Grösse der Aufspaltung charakteristisch [12] für $^1J(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ ist; (iii) die Position von R¹ und des Restes, der vom Bor-Atom übertragen wurde, lässt sich aufgrund bekannter Substituenteneffekte [13] und auch aufgrund der ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR Spektren festlegen; (iv) die *cis*-Stellung von Stannyl- und Borylgruppe wurde mittels ^1H - ^1H NOE-Differenzspektren [14] bewiesen, deren Resultate die räumliche Nachbarschaft von R¹ zu der =CCH₂CH₃-Einheit (in **4**), bzw. zu der =CCH(CH₂)₂-Einheit (in **5**) anzeigen. Bei *trans*-Stellung von Stannyl- und Borylgruppe würde man auf jeden Fall für die Produkte **4c**, **d**, und **5** eine koordinative N → B-Wechselwirkung erwarten. Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte für **4** und **5**

Tabelle 3

¹¹B-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR Daten ^{a,b} der Organoborierungsprodukte 5

Nr.	R	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{13}\text{C})$									
					Sn-C=	B-C=	Sn-CH ₃	B-R	=C-C(2)	C(a)	C(b) ^c	C(e)	C(d) ^c
5a	Me	84.0	-40.3	148.6 [466.0]	165.8 (br)	-4.7 [343.3]	15.5 (br)	165.3 ^d [41.4]	39.2 [60.0]	31.9 [-]	23.0 [-]	30.4 [-]	35.3 (br)
5b	Et	85.0	-40.4	151.6 [474.0]	165.6 (br)	-5.3 [340.0]	23.5, 8.5 (br)	165.3 ^e [42.0]	38.2 [63.2]	31.3 [-]	22.9 [-]	30.3 [-]	32.0 (br)
5c	i-Pr	85.0	-42.4	151.8 [470.8]	164.3 (br) [43.0]	-5.8 [340.0]	26.8, 20.8 (br)	165.8/ ^f [40.3]	37.9 [63.2]	31.3 [-]	22.8 [-]	29.7 [-]	31.4 (br)

^a Vgl. Fussnote a Tab. 1. ^b Vgl. Fussnote b Tab. 2. ^c Zuordnung kann umgekehrt sein. ^d 122.4 [16.4] C(3); 135.7 [-] C(4); 120.3 [7.0] C(5); 148.6 [-] C(6). ^e 122.1 [18.5] C(3); 135.4 [-] C(4); 119.8 [7.6] C(5); 149.1 [-] C(6). ^f 120.9 [16.0] C(3); 135.2 [-] C(4); 119.6 [7.5] C(5); 149.4 [-] C(6).

liegen jedoch eindeutig im Bereich für Boratome der Umgebung C_3B [11] (vgl. $\delta(^{11}B) = 2.6$ für das Addukt aus Triethylboran und 2-Ethynylpyridin).

In Tab. 2 sind auch die Werte des 1-Phenyl-Derivates (**4e**) [15] angegeben. Die nahezu exakte Übereinstimmung aller relevanter NMR Parameter mit denen für **4b** zeigt, dass die Methoxygruppe in **4b** erwartungsgemäss nur geringen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse an der C=C-Doppelbindung nimmt.

Experimentelles

NMR-Spektren wurden mit JEOL FX 90Q, Bruker AC 200 und Bruker AC 300 Geräten aufgenommen (für die Bedingungen vgl. Tab. 1–3). Alle Substanzen wurden unter N_2 -Atmosphäre gehandhabt und die Reaktionen in ausgeheizten Glasgefässen durchgeführt. Die terminalen Alkine waren Handelsprodukte (Ethynylethylether-50% in Hexan, 2-Ethynylpyridin (Farchan)) oder wurden nach Literaturvorschriften gewonnen (1-Methoxy-3-ethynylbenzol [16]), ebenso die *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane **3a**, **c** [17]. Die Alkynylstannane wurden in hoher Ausbeute ($\geq 80\%$) über die Reaktion der terminalen Alkine mit Diethylaminotrimethylstannan [7] und anschliessender Destillation erhalten: **1a**, Sdp. $75\text{--}80^\circ C/25$ Torr; **1b**, Sdp. $85\text{--}90^\circ C/10^{-1}$ Torr; **1c**, Sdp. $75\text{--}78^\circ C/10^{-1}$ Torr.

1H NMR (300 MHz) in C_6D_6 : $\delta(^1H) [J(^{119}Sn^1H)]$: **1b**: 0.30 [60.6] s, 9H SnCH₃; 3.35 s, 3H OCH₃; 6.76, 7.05, 7.25 m, 4H =CH; **1c**: = 0.13 [60.6] s, 9H SnCH₃; 6.58, 6.95, 7.25, 8.37 m, 4H =CH.

(*Z*)-1-Ethoxy-1-trimethylstannyl-2-diethylboryl-1-buten (**4a**)

Zu einer Lösung von 1.5 g (6.4 mmol) **1a** in 30 ml Hexan wird bei $-78^\circ C$ 0.8 g (8.2 mmol) Triethylboran (**2**) gegeben. Nach Erwärmen auf RT wird Hexan und überschüssiges **2** i. Vak. entfernt. Die fraktionierte Destillation des farblosen öligen Rückstands liefert 1.38 g (65%) **4a**, Sdp. $58\text{--}62^\circ C/10^{-2}$ Torr. Gef.: C, 46.8; H, 8.6; $C_{13}H_{29}BO_2Sn$ ber.: C, 47.2; H, 8.8%.

1H -NMR (200 MHz) **4a** in $CDCl_3$: $\delta(^1H) [J(^{119}Sn^1H)]$: 0.15 [53.2] s, 9H SnCH₃; 0.89 t, 3H =C-CH₂CH₃; 0.98 t, 6H BCH₂CH₃; 1.26 t, 3H OCH₂CH₃; 1.29 q, 4H BCH₂; 2.31 [4.8] q, 2H =C-CH₂; 3.66 q, 2H OCH₂.

(*E*)-1-Trimethylstannyl-1-(3-methoxyphenyl)-2-diethylboryl-1-buten (**4b**)

Ansatz und Herstellung erfolgen wie für **4a** beschrieben. Die fraktionierte Destillation ergibt 2.0 g (81%) **4b** als extrem luftempfindliche, ölige Flüssigkeit, Sdp. $95\text{--}98^\circ C/10^{-2}$ Torr. Gef.: C, 54.4; H, 7.8; $C_{18}H_{31}BO_2Sn$ ber.: C, 55.0; H, 7.95%.

1H -NMR (300 MHz) **4b** in C_6D_6 : $\delta(^1H) [J(^{119}Sn^1H)]$: -0.05 [51.5] s, 9H SnCH₃; 0.73 t, 3H =C-CH₂CH₃; 1.04 t, 6H BCH₂CH₃; 1.34 q, 4H BCH₂; 2.08 q, 2H =C-CH₂; 3.54 s, 3H OCH₃; 6.44, 6.50, 7.15 m, 4H =CH.

(*E*)-1-Trimethylstannyl-1-(2-pyridyl)-2-diethylboryl-1-buten (**4c**)

Die Herstellung wird ebenso wie für **4a**, **b** durchgeführt. Dabei fällt **4c** stets im Gemisch mit merklichen Mengen **4d** an. Destillationsversuche liefern nur eine flüchtige Fraktion ($70\text{--}90^\circ C/10^{-2}$ Torr), die aus mehreren, z.T. unbekanntem Verbindungen besteht und laut 1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn NMR nur wenig ($< 5\%$) **4c** enthält.

(E)-9-Alkyl-10[(trimethylstannyl)(2-pyridyl)methylen]-9-borabicyclo[3.3.2]decan (**5a**, **b**, **c**)

Jeweils 1.7 g (6.4 mmol) des Alkinylstannans **1c**, gelöst in 25 ml Hexan, werden bei -78°C mit 8 mmol des *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonans, **3**, versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird 1 h gerührt. Dann wird die Mischung i.Vak. von überschüssigem **3** und Hexan befreit, die reinen Verbindungen **5a**, **b**, **c** bleiben zurück als farblose, oxidationsempfindliche, bei RT zerfließende kristalline Festkörper. Beim Versuch der Destillation erfolgt rasche Zersetzung ($\geq 70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr). **5c**; Gef.: C, 58.4; H, 8.2; N, 3.5; $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BNSn}$ ber.: C, 58.7; H, 8.0; N, 3.3%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) **5a** in C_6D_6 (relevante Daten): $\delta(^1\text{H})$ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$]: 0.11 [52.7] s, 9H SnCH_3 ; 1.10 s, 3H BCH_3 ; 2.71 m, 1H $=\text{C-CH}$; 6.53, 6.68, 7.07, 8.48 m, 4H $=\text{CH}$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dem DAAD sind wir für ein Stipendium (S.T.A.) zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Köster danken wir für die grosszügige Überlassung von Triethylboran und *B*-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan. Herrn Dr. D. Schlosser (Chemische Fabrik Pfersee, Augsburg) danken wir für die Unterstützung bei der Messung einiger $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektren.

Literatur

- XXII. Mitteilung: S. Kerschl und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 195.
- B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.*, 6 (1982) 75.
- M. Pereyre, J.-P. Quintard und A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1987.
- R. Köster in R. Köster (Hrsg.), Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 215–376.
- (a) A. Schmidt und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 855. (b) B. Wrackmeyer, *Polyhedron*, 5 (1986) 1709.
- Vgl. Reaktionen von Alkynyltrialkylboraten mit Elektrophilen allgemein: (a) R. Köster, *Pure Appl. Chem.*, 49 (1977) 281. Mit Trialkylzinnhalogeniden: (b) J. Hooz und R. Mortimer, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 805; (c) K.K. Wang und K.-H. Chu, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 5175; (d) K.-H. Chu und K.K. Wang, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 767.
- K. Jones und M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 295.
- (a) C. Bihlmayer und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1265. (b) C. Bihlmayer, S.T. Abu-Orabi und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 25.
- (a) B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, 42 (1981) 287; (b) T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 289.
- B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.*, 12 (1979) 227.
- B. Wrackmeyer und R. Köster, in R. Köster (Hrsg.), Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 377–611.
- B. Wrackmeyer, *Annual Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985), S. 73–186.
- H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Brown, $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- J.K.M. Sanders und J.D. Mersh, *Progr. NMR Spectrosc.*, 15 (1982) 353.
- G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1400.
- L. Brandsma und H.D. Verkruisje, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- G.W. Kramer und H.C. Brown, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 1.