Selektive Metallierung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, II

Distannylierte Derivate und stannylierte tricyclische Sekundärprodukte

Selective Metalation of Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene, II

Distannylated Derivatives and Stannylated Tricyclic Secondary Products

N. Hertkorn und F. H. Köhler*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 1405–1415 (1988); eingegangen am 13. Juni 1988

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene, Double Deprotonation, Stannyl Derivatives,
Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene Derivatives, ¹¹⁹Sn, ¹³C, ¹H NMR Spectra

Distannylated bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (**1**) with (CH₃)₃Sn groups in positions exo-4 and 7 (**7a**), endo-4 and 7 (**7b**), exo-4 and 6 (**7c**), and probably exo-4 and endo-4 (**7d**) are obtained when **1** is treated first with an excess of *n*-BuLi/*t*-BuOK in alkane and then with (CH₃)₃SnCl. Byproducts are monostannylated derivatives of **1** and 1,4-bis(trimethylstannyl)but-2-ene (**3**). The formation of **7a/b/c** is best understood when the two possible bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl dianions are generated as intermediates. 3,exo-4-Bis(trimethylstannyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (**7e**) is obtained from the corresponding dibromo derivative of **1** and (CH₃)₃SnLi with 3-bromo-exo-4-trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (**9**) as an intermediate. The bicyclic stannyl compounds are susceptible to a 1,5-homopentadienyl shift of a (CH₃)₃Sn group at relatively low temperature when the starting compound has the stannyl group in position 4 of **1** and when positions 6 or 7 are unsubstituted. Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-enes with (CH₃)₃Sn groups in positions exo-6 (**5a**), endo-6 (**5b**), 3 and exo-6 (**10a**), and 3 and endo-6 (**10b**) are thus obtained. On further heating, **10b** gives 1-trimethylstannyl-3-vinylbenzene (**11**). All compounds have been studied systematically by NMR spectroscopy including $\delta(^{119}\text{Sn})$, $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^1\text{H})$, $^{4/5}J(^{119/117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$, $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$, $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, and $^nJ(^1\text{H}-^1\text{H})$. Among all nuclei, ¹¹⁹Sn gives the most simple spectra. From the ¹³C NMR spectra a series of useful increments of (CH₃)₃Sn groups emerges. The most interesting coupling constants are $^5J(^{119/117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$, for which a considerable change with the dihedral angle is established, and $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$. For *n* = 3 and 4 the latter are especially useful because their angular dependence leads to unambiguous signal assignments.

Einleitung

Das Interesse an der direkten Metallierung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**1**) geht auf die Analogie von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylanion (**1a**) und Cyclopentadienylanion (Cp[−]) zurück. Während Cp[−] ein allgemein bekannter, in der Regel fest gebundener Ligand vor allem in der Übergangsmetallchemie ist, darf von **1a** erwartet werden, daß es als stark gestörter π -Ligand metallorganische Derivate bildet, die wesentlich reaktiver als entsprechende Cp-Derivate sind. Was die Störung des π -Systems von **1a** betrifft, so hat sich eine Diskussion darüber entwickelt, ob **1a** homoaromatisch ist oder nicht [1]. Leider waren entsprechende Experimente lange Zeit durch die aufwendige Synthese von **1a** erschwert [2]. Inzwi-

schen haben wir gefunden, daß die Deprotonierung von **1** ein wesentlich ökonomischerer Weg zu **1a** ist, daß aber unter geänderten Bedingungen auch fast ausschließlich **1b** erhalten werden kann [3].

Wie dieser Beitrag zeigt, ist es möglich, **1** noch weiter zu deprotonieren. Wir beschreiben den Nachweis über die Trimethylstannylderivate und deren Umwandlung in entsprechend stannylierte Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene. Daneben erörtern wir besonders NMR-spektroskopische Aspekte, während Details zur Reaktivität von **1** zusammen mit den monostannylierten Derivaten besprochen worden sind [3c].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. H. Köhler.

Chemische Umsetzungen

Die Metallierung von **1** mit *n*-BuLi/*t*-BuOK hängt vom Lösungsmittel ab. Arbeitet man in Gegenwart von THF, so entstehen nach Abfangen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ nur monostannylierte Derivate von **1** [3c]. In Hexan bzw. Pentan hingegen nimmt die Reaktion einen Verlauf, der in Schema 1 gezeigt ist. Hauptprodukt sind jetzt zweifach stannylierte Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene, die sich in ca. 42% Ausbeute gewinnen lassen. Die Isomeren **7a/7b/7c** bilden sich im Verhältnis von etwa 6/5/2. **7d** ist weniger gut gesichert; die ^{119}Sn -NMR-Spektren sprechen dafür, daß es mit einer Ausbeute <1% entsteht. **7a** kann aus dem Gemisch durch Kristallisation aus Aceton isoliert werden; sein Massenspektrum unterscheidet sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von dem, das **7a/b/c** gemeinsam ergeben. Daneben fällt eine Reihe von einfach stannylierten Derivaten **2a/b**, **4a/b** und **5a/b** an, die sich von den schwerer flüchtigen isomeren Verbindungen **7** destillativ trennen lassen. Ein Angriff auf ausschließlich die vinylicischen H-Atome findet zu nur 3,6% statt; die entsprechenden Isomeren **2a** und **2b** sind aus der wesentlich günstigeren Reaktion von **1** mit *t*-BuLi gut bekannt [3c]. Ebenfalls bekannt sind die Isomeren **4a** und **4b**, die in der Variante gemäß Schema 1 zu 25,8% durch

Substitution der allylicischen H-Atome von **1** entstehen. Daneben finden sich die tricyclischen Derivate **5a** und **5b** sowie das distannylierte 2-Buten **3**, dessen Herkunft unklar ist.

Der Anteil der Isomeren **5a/b** schwankt mit den Destillationsbedingungen, da sie auf thermischem Wege aus **4a/b** entstehen. Gemäß Schema 2 bildet sich **5b** schnell (15% bei 60 °C innerhalb einer Stunde). Während nach ca. sechs Wochen bei 98 °C nur 2% **5a** gefunden werden. **2a/b** bleiben unter diesen Bedingungen unverändert.

Schema 2. Siehe Text.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Isomerisierung **4** → **5** eine Wanderung der Stannylgruppe aus Position **4** einschließt. Eine analoge Isomerisierung wird bei der Destillation von **7a/b/c** nicht be-

Schema 1. a: *n*-BuLi in Hexan/*t*-BuOK in Pentan, –70 °C; b: 1) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, –60 °C, 2) H_2O .

obachtet. Zur weiteren Klärung ist die Distannylverbindung **7e** geeignet, die sich, wie in Schema 3 gezeigt ist, darstellen läßt. Das zweite denkbare Isomer **7f** können wir im Produktgemisch bisher nicht

Schema 3. a: $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}/\text{THF}$, -78°C ; b: ΔT (65°C); c: ΔT (160°C).

nachweisen. Es liegt nahe, 3-Brom-exo-4-trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**9**) als Zwischenprodukt anzunehmen. Aber selbst bei Umsetzung von **8** mit einem Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ findet sich **9** nur in geringer Menge; sie reicht aus, um **9** NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Die Reproduzierbarkeit der Reaktion ist bisher nicht befriedigend. Verwendung von Lithium-Gries anstelle von Lithium-Schnitzeln bei der Herstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ führt zu 3-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**12**), das auch aus dem 3-Bromderivat von **1** zugänglich ist [3c]. In einem Versuch haben wir neben **10b** hauptsächlich 3,exo-6-Bis(trimethylstannyl)tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**10a**) erhalten.

Durch Steigerung der Temperatur läßt sich **7e** – ähnlich wie im Fall **4** → **5** – zunehmend in **10b** überführen. Die Isomerisierung geht jedoch weiter, und es entsteht das stannylierte Styrol **11**.

¹¹⁹Sn-, ¹³C- und ¹H-NMR-Daten

Zur Analyse der Reaktionsprodukte und zur Ableitung der Struktur der neuen Verbindungen – sei es im Gemisch oder in isolierter Form – ist neben der IR- und Massenspektroskopie (vgl. Experimenteller Teil) die NMR-Spektroskopie besonders geeig-

net. Die Daten, die sich aus den ¹¹⁹Sn- bzw. ¹³C-NMR-Spektren für stannylierte Derivate von **1** und deren tricyclische Folgeprodukte entnehmen lassen, sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die ¹H-NMR-Daten, einige Kopplungen ¹J(¹³C–¹H) und die Daten von **3** und **11** finden sich im Experimentellen Teil. Die Überprüfung der Ergebnisse für **5a** und **5b** in Dioxan-d₈ und für **7a** in Aceton-d₆ liefert erwartungsgemäß etwas andere δ -Werte, was aber die Interpretation nicht beeinflußt.

In Gemischen gelingt die Zuordnung von Signalsätzen zu einzelnen Molekülen ohne Schwierigkeiten, weil die Anteile stets genügend verschieden sind. Die Zuordnung der Signale eines bestimmten Moleküls und damit der Strukturbeweis stützt sich – soweit nicht trivial (δ -Bereich, ¹J(¹³C–¹H)-Multipllett) – auf folgende Details: (a) Die Kopplungen ⁿJ(^{119/117}Sn–¹H), ⁿJ(^{119/117}Sn–¹³C) und ⁿJ(^{119/117}Sn–¹¹⁹Sn). (b) Vergleich der δ -Werte und der Kopplungen mit denen monostannlierter Derivate von **1** [3c] oder denen analoger Strukturteile in mono- und distannylierten Dicyclopentadienen [4]. Insbesondere liefern die Inkremente, die sich aus dem Vergleich von **1** mit **4a** [3c] und **1** mit 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien [5] ergeben, für **9** δ (¹³C)-Werte, die sehr gut mit den experimentell gefundenen Resonanzen übereinstimmen. (c) Selective ¹³C{¹H}- (insbesondere für **9**, **10a** und **11**) und ¹H{¹H}-Experimente (insbesondere für **10a** und **10b**). Weitere Hinweise zum methodischen Vorgehen finden sich in Refs. [3c, 4] und in der Diskussion.

Während auf diese Weise die Zuordnung vieler Signale mehrfach gesichert ist, erfolgt sie für C2/3 von **7a** und **7c** versuchsweise auf Grund der Erfahrung, daß im Fragment $(\text{CH}_3)_3\text{SnC4}-\text{C3}-\text{C2}$ die ^{119/117}Sn–¹³C-Kopplung über zwei Bindungen kleiner als über drei ist. Nach Identifikation eines Moleküls an Hand der ¹³C-NMR-Spektren ist die Detailzuordnung der ¹¹⁹Sn-NMR-Signale mittels der Integrale einfach.

Die Information aus den ¹¹⁹Sn- bzw. ¹³C-NMR-Daten ist meist Voraussetzung für die Analyse der ¹H-NMR-Spektren, es sei denn, es liegen (fast) reine Substanzen vor. Im letzten Fall lassen sich die meisten Kopplungen ⁿJ(¹H–¹H) entnehmen. Sind die ¹H-NMR-Daten einmal bekannt, so besteht ihr Wert in der besonders schnellen Ermittlung der Molekülanteile im Gemisch.

Tab. I. $\delta(^{13}\text{C})^{\text{a}}$, $\delta(^{119}\text{Sn})^{\text{a}}$, $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})^{\text{b}}$, $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})^{\text{b}}$.

Kern und Position ^c Xi	5a ^d	5b ^{d,e}	7a ^{f,g}	7b ^{f,g}	7c ^{f,g}	7e ^{d,g}	9 ^d	10a ^{d,g}	10b ^{d,g}
C1	14,69 <1	14,32 54,2	44,39 14,4 48,8	44,53 12,2 46,6	40,75 14,4 59,9 (56,6)	41,03 59,7 (57,2) 15,2	41,21 ^h k	16,01 12,2 1,5	15,66 10,0 54,8 (52,3)
C2	18,10 43,0 (41,1)	16,71 10,0	127,87 ⁱ 44,5 k	125,43 47,7 k	127,72 ⁱ 38,8 ⁱ k	138,50 16,6 49,2 (47,0)	128,17 36,7 (35,2)	23,15 58,9 (56,5) 40,4 (38,6)	21,71 58,9 (56,5) 8,6
C3	121,25 3,2	123,19 k	127,88 ⁱ 38,4 k	127,18 38,8 k	127,48 ⁱ 37,7 ⁱ k	141,61 497,9 (475,9) 37,7 (36,2)	126,45 49,6 (48,2)	133,40 488,3 (465,1) 1,2	135,72 477,1 (455,8) 2,4
C4	130,43 51,6 (49,2)	129,23 18,4	30,24 329,0 (314,1) 9,1	32,82 337,4 (322,9) 11,1	30,06 330,7 (315,7) 3,9	36,60 44,5 (42,5) 345,8 (330,6)	40,44 ^h 317,9 (303,7)	141,22 17,1 (16,1) 49,4 (47,2)	140,42 16,6 (16,6)
C5	36,40 18,8	36,16 k	43,94 15,0 56,6	42,88 13,9 54,4	47,53 15,0 48,8 (46,6)	44,48 46,2 (44,3) 13,7	44,61 ^h k	38,63 62,1 (59,4) 20,8 (19,3)	38,43 62,6 (59,9) 1,5
C6	25,65 387,6 (370,2)	27,64 430,4 (411,5)	137,30 62,1 30,0	138,27 31,1 31,1	140,03 62,7 (59,9) 455,0 (434,5)	127,08 2,4 68,0 (65,0)	128,74 ^h 56,2 (53,6)	25,93 8,8 387,8 (370,5)	27,86 13,2 434,8 (415,7)
C7	18,51 1,2	18,60 10,0	149,17 30,5 446,1 (426,1)	149,07 12,8 441,1 (422,3)	146,15 31,6 31,6	138,33 9,8 36,7 (35,0)	137,01 28,6 (27,4)	19,74 10,0 1,0	20,12 8,8 12,2
C8	27,94 2,0	29,68 54,7	38,60 7,2 27,7	40,72 36,1 26,6	38,75 6,7 27,2	38,44 11,0 8,3	38,52 k	28,10 10,8 1,7	30,31 10,5 56,5 (54,0)
Ca3/4 ^l			–9,74 309,1 (295,7) k	–9,28 309,1 (294,6) k	–9,86 309,1 (295,7) k	–9,05 ^l <1 306,9 (293,2)	–8,30 326,9 (312,3)	–10,51 341,9 (326,7) <1	–9,69 343,1 (327,9) <1
Ca6/7 ^m	–10,75 312,8 (299,1)	–8,88 315,7 (301,5)	–9,38 k 349,0 (333,2)	–9,49 k 350,0 (334,6)	9,20 k 346,8 (330,7)	–8,39 ^m 332,3 (317,7) <1		–9,80 1 313,0 (298,8)	–8,94 1 314,5 (300,5)
Sn3/4 ^l			3,2 43,8	–9,2 10,8	4,1 21,7	–43,0 ^l 99,9 (95,7)	17,0	–41,2 48,0	–41,3 55,5 (53,6)
Sn6/7 ^m	6,2	–10,9	–47,1 44,2	–47,3 10,4	–46,7 21,7	–0,2 ^m 99,4 (96,0)		4,7 48,0	–11,5 56,1 (54,3)

^a Werte in ppm; ^b kursiv, Werte in Hz; Werte für ^{119}Sn und (^{117}Sn); sofern die Auflösung die Unterscheidung von $^{119/117}\text{Sn}$ nicht erlaubt, ist nur ein Wert angegeben; ^c Numerierung vgl. Schema 1; ^d gelöst in Aceton- d_6 ; ^e $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ aus Messung in Dioxan- d_8 ; ^f gelöst in Dioxan- d_8 ; ^g der obere Wert (bzw. das Wertepaar) für $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ stammt von Sn3/4, das untere von Sn6/7 (außer für **7e**; oben von Sn3, unten von Sn4); ^h durch selektive ^1H -Experimente gesichert; ⁱ Vertauschung der Zuordnung nicht ausgeschlossen; ^k nicht beobachtet; ^l für **7e** gilt: Position 3 (statt 3/4); ^m für **7e** gilt: Position 4 (statt 6/7).

Diskussion

Mechanistische Aspekte

Wie die Befunde in Teil I [3c] dieser Arbeiten zeigen, ist Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**1**) entweder in der allylischen Position 4 oder in den vinyllischen Positionen 6/7 deprotonierbar. Das Auftreten der zweifach stannylierten Derivate von **1** im Schema 1 läßt sich am einfachsten damit erklären, daß ein Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4,7-diylidkation bzw. -4,6-diylidkation (vgl. **1c** in Schema 1) als Hauptprodukt entsteht. Bisher gelingt die Charakterisierung dieser Dianionen nur indirekt durch Stannylierung. Beim Versuch, **1c** in Lösung zu bringen, tritt Reaktion ein. Zum Beispiel finden sich nach Zugabe von THF in der Lösung ^{13}C -NMR-Signale mit $\delta(\text{C}1) = 158,94$ und $\delta(\text{C}2) = 81,46$, die typisch für Acetaldehydenolat sind [6], und nach Abfangen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ werden die monostannylierten Verbindungen **4a/b**, nicht aber Distannylderivate gefunden. Die naheliegende Deutung ist in Schema 4 wiederge-

Schema 4. a: THF, $< -50^\circ\text{C}$; die Gegenionen sind K^+ .

geben, wobei die selektive Bildung von **1a** anstelle von **1b** bemerkenswert ist. Umgekehrt sollte die Deprotonierung von **1** in Schema 1 mit den Erfahrungen von Teil I [3c] zunächst bevorzugt zu **1a** und im

zweiten Schritt zu **1c** führen. Da bereits die Monoanionen **1a** und **1b** in Pentan schwer löslich sind, erfolgt die Deprotonierung zu **1c** selbst mit einem Reagenzüberschuß unvollständig, und als Nebenprodukte der Abfangreaktion werden Monostannylderivate von **1** gefunden. Für die Reaktion von **1c** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ist in Analogie zu Schema 4 zu erwarten, daß zunächst 6- bzw. 7-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylkation (**2aK** bzw. **2bK**) entsteht. Folglich dürfte der sterische Einfluß der Stannylgruppe dafür verantwortlich sein, daß sich aus **2aK** nur **7c**, aus **2bK** aber **7a** und **7b** bilden.

Wie aus den chemischen Umsetzungen hervorgeht, bilden sich beim mäßigen Erhitzen der Stannylderivate von **1** entsprechende Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene nur, wenn in der Position 4 von **1** ein Stannylrest sitzt, die Positionen 6 und 7 jedoch unsubstituiert sind. Diese Befunde lassen sich durch Erhitzen der gezielt darstellbaren [3c] Verbindung **12** (vgl. Schema 3) untermauern: Der Stannylrest in Position 3 wandert nicht (Erhitzen auf 150°C für drei Tage), auch wenn die Positionen 6 und 7 frei sind. Wie in Schema 5 gezeigt ist, machen wir für die Bildung des Tricyclus die 1,5-Homodienylverschiebung eines Stannylrestes verantwortlich. Verglichen mit der bekannten [7] 1,5-Verschiebung eines Protons erfolgt sie mit kleinerer Aktivierungsbarriere. Hier liegt eine bemerkenswerte Parallele zu Cyclopentadien vor; denn auch dort wandert ein Stannylrest leichter als ein Proton [8]. Der sterische Verlauf der 1,5-Stannylverschiebung vom Bi- zum Tricyclus bedarf noch weiterer Klärung; denn die bisherigen Ergebnisse legen zwar nahe, daß **5b** aus **4b** (vgl. Schema 2) entsteht, aber die Genauigkeit der Produktanalyse erlaubt nicht zu entscheiden, ob **5a** aus **4a** und/oder aus **4b** gebildet wird. Was die Bildung von **10b** (und **10a**, vgl. Experimenteller Teil) in Schema 3 angeht, so schließt die schlechte Reproduzierbarkeit der Reaktion eine genaue Deutung aus.

Schema 5. Siehe Text.

Für die thermische Folgereaktion von **10b** zu **11** in Schema 5 kommen die bisher nicht nachweisbaren Zwischenprodukte A oder B in Frage. Dafür spricht der Befund, daß **1** oberhalb 250 °C mit Vinylcyclohexa-2,4-dien und Vinylcyclohexa-1,3-dien im Gleichgewicht steht [9]. Die Dehydrierung der Vinylcyclohexene zu Styrol erfolgt erst ab ca. 540 °C [7a]; ähnliches ist für B zu erwarten. Da wir die Bildung von **11** bereits bei ca. 160 °C beobachten, favorisieren wir A, aus dem die Abspaltung von formal $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ leichter erfolgen sollte.

Aspekte der NMR-Strukturaufklärung

Die bequemste analytische Sonde bestimmt die Wahl des Abfangreagenzes. In diesem Fall wählt die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ aus. Zum Beispiel läßt sich das unübersichtliche ^{13}C -NMR-Spektrum von Gemischen aus **7a/b/c** erst nach Kenntnis des ^{119}Sn -NMR-Spektrums zügig interpretieren. Letzteres ist, wie Abb. 1 zeigt, sehr einfach und enthält wichtige Informationen: a) Je drei Signale liegen im Standardbereich [10], der typisch für Stannylreste an allylischen C-Atomen ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 20$ bis -20) bzw. an vinyllischen C-Atomen ($\delta(^{119}\text{Sn}) = -35$ bis -55) ist. b) Alle Signale zeigen $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten; ihre Abstände vom Muttersignal finden sich je einmal in jedem Bereich. Demnach muß jedes Molekül je einen allylisch und vinyllisch gebundenen Stannylrest enthalten. c) Die Integrale der Signale stimmen

Abb. 1. ^{119}Sn -NMR-Spektrum (74,6 MHz) eines typischen Gemisches der Distannylverbindungen **7a**, **7b** und **7c**. Die drei markierten Signale bei niedriger Frequenz gehören jeweils zu Sn6/7, die drei anderen zu Sn4. Einschub: Bereich von Sn6/7 um den Faktor $^{4/5}J(^{119/117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$.

paarweise überein und geben die relative Ausbeute wieder.

Eine weitere Differenzierung der $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte ist möglich. So erscheinen vinyllisch gebundene R_3Sn -Reste für $\text{R} = \text{CH}_3$ und Position 6/7 von **1** bei $\delta = 46$ bis 48, für $\text{R} = n\text{-Butyl}$ und Position 6/7 von **1** bei $\delta = 55$ [3c] sowie für $\text{R} = \text{CH}_3$ und Position 3 von **1** bei $\delta = 40$ bis 43. Andererseits unterscheiden die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte nicht zwischen Stannylgruppen, die „allyllisch“ in Nachbarschaft eines Cyclopropylringes (in **5a/b** und **10a/b**) oder einer Doppelbindung (**7a/b/c/e** und **9**) gebunden sind.

Kopplungen zwischen $^{119/117}\text{Sn}$ -Kernen über vier und mehr Bindungen sind erst in jüngster Zeit an offenkettigen Molekülen genauer untersucht worden [10b, 11]. Dabei haben sich Überraschungen vor allem für die Abhängigkeit des 5J -Wertes von Mehrfachbindungen im Kopplungsweg ergeben. Unlängst haben wir Zinn–Zinn-Kopplungen über sechs Bindungen in stannylierten Dicyclopentadienen beobachtet [4]. Jetzt ergeben sich aus den Daten für **7a/7b** die ersten Hinweise auf die Diederwinkelabhängigkeit von 5J -Werten; sie betragen für **7a** 44,2 Hz, für **7b** 10,4 Hz. Wie die Projektion beider Moleküle in Abb. 2 zeigt, ist die Stellung der zwei Stannylreste zueinander – bei sonst gleichen Kopplungswegen und praktisch gleicher Molekülgeometrie – entscheidend: In **7b** beträgt der Winkel (gut abschätzbar aus der Struktur von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-yl-lithium · TMEDA [1e] und Molekülmodellen) zwischen Sn–C4 und Sn–C7 etwa 60°, was zur kleinen Kopplung führt, in **7a** etwa 170°, was zur großen Kopplung führt. Der 5J -Wert von **7a** übertrifft den 4J -Wert von **7c**, der durch einen vergleichsweise ungünstigen Diederwinkel in **7c** beeinflusst ist. Schließlich ist die Kopplung $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen geringer Mengen von **7d** im Gemisch distannylierter Derivate von **1** gemäß Schema 1. Es findet

Abb. 2. Projektion von **7a** und **7b** mit der Blickrichtung von C4 auf C5 zur Abschätzung von Diederwinkeln (vgl. Text).

sich je ein Signal bei $\delta(^{119}\text{Sn}) = 11,73$ und $-15,78$; die zugehörigen Satellitenpaare haben einen Abstand von 19,3 bzw. 18,9 Hz. Wie eingehende Studien zeigen [12], ist dieser Kopplungsbetrag typisch für eine $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CR}_2-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierung, wie sie auch in **7d** vorliegt.

Die ^{13}C -NMR-Signalverschiebungen stannylierter Derivate von **1** in dieser Arbeit und Ref. [3c] liefern nützliche Inkremente α , β , γ , δ in ppm, die ein $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Rest auf die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von C-Atomen ausübt, welche eine bis vier Bindungen von Zinn entfernt sind. Das bestätigt frühere Ergebnisse [4, 13] und fügt neue hinzu. Im Fall von Monostannylderivaten und vinylic gebundenem $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ finden wir $\alpha = 12,3$ bis $13,9$, $\beta = 9,4$ bis $11,2$ (über zwei sp^2 -C-Atome), $\beta = 4,8$ bis $5,9$ (über je ein sp^2 - und sp^3 -C-Atom) und $\gamma = 1,6$ bis $1,8$ (beim Gang über zwei sp^2 - und ein sp^3 -C-Atom). Im analogen Fall von allylic gebundenem $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ ergibt sich $\alpha = 0,8$ bis $3,4$, wobei die endo-Stellung zum größeren Inkrement führt, sowie $\beta = 2,6$ bis $3,6$, wobei die endo-Stellung das kleinere Inkrement liefert und das Hybrid an den involvierten C-Atomen wenig Wirkung hat. Eine Besonderheit ist offenbar der Einfluß von allylic gebundenem $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ auf die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von sp^2 -C-Atomen (sowie C8), die drei und vier Bindungen entfernt liegen; es ergeben sich stets negative Inkremente: $\gamma = -6,0$ bis $-7,0$ (beim Gang über ein sp^3 - und zwei sp^2 -C-Atome), $\gamma = -0,2$ bis $-2,8$ (beim Gang über höchstens ein sp^2 -, ansonsten sp^3 -C-Atome) und $\delta = -3,2$ bis $-3,7$.

Die Additivität der Inkremente stimmt gut mit dem Experiment überein. Beispielsweise weichen die gemessenen Werte $\delta(^{13}\text{C}1-8)$ von **7c** im Mittel um 0,26 ppm von denen ab, die aus den Werten von **1** und den Inkrementen von **2a** und **4a** errechnet werden. Größere Abweichungen signalisieren gegenseitige sterische Hinderung zweier Stannylreste. Im Fall von **7e** ergeben sich für C1/2/4/5/7 „sterische Inkremente“ bis zu 2 ppm zu hoher Frequenz.

Anders als bei den Inkrementen bzw. den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten ist der Einfluß der Stannylgruppen auf die $^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen nicht summarisch, sondern individuell zu verfolgen. Das führt in den Distannylderivaten **7a/b/c/e** und **10a/b** zu einer „Doppelmarkierung“ der meisten C-Atome. Da außerdem auf Grund der definierten Stereochemie analoge Kopplungen in mono- (vgl. [3c]) und distannylierten Derivaten sehr ähnlich sind, wird die Signalzuordnung stark vereinfacht. Wie erwartet findet sich auch für

die $^nJ(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Werte eine Diederwinkelabhängigkeit. Die 3J -Werte als Funktion abgeschätzter (vgl. oben) Diederwinkel liegen – wie bei anderen Zinnverbindungen [10b, 14] – auf einer Kurve vom Karplus-Typ. Wie Abb. 3 für monostannylierte De-

Abb. 3. Kopplungen $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ als Funktion des Diederwinkels für **2a/b**, **4a/b**, **5a/b**.

ivate von **1** (distannylierte haben sehr ähnliche Wertepaare) zeigt, ist allerdings die Streuung der Werte recht groß. Hauptgrund dafür dürfte die Tatsache sein, daß die SnCCC-Fragmente in unseren Molekülen zu verschiedenen Teilstrukturen gehören; die Streuung sollte also als Überlagerung verschiedener ähnlicher Karplus-Kurven zu interpretieren sein. Die Diederwinkelabhängigkeit der Kopplungen behält jedoch ihren Wert für die Unterscheidung von Stereoisomeren. Wie Tab. I, Tab. III in Ref. [3c] und Abb. 2 übereinstimmend zeigen, gehört der große Wert für $^3J(^{119/117}\text{Sn}4-^{13}\text{C}6)$ und $^4J(^{119/117}\text{Sn}4-^{13}\text{C}7)$ zum günstigen Diederwinkel in den exo-4-Stannylderivaten **4a**, **7a/c/e** und **9**, zum ungünstigen Diederwinkel in den endo-4-Stannylderivaten **4b** und **7c** gehören kleine Kopplungen. Analoges läßt sich mit $^3J(^{119/117}\text{Sn}4-^{13}\text{C}8)$ zeigen. Im Fall von **5a/b** und **10a/b** machen Molekülmodelle klar, daß für die endo-6-Isomeren sowohl die $^3J(^{119/117}\text{Sn}6-^{13}\text{C}8)$ - als auch die $^3J(^{119/117}\text{Sn}6-^{13}\text{C}1)$ -Werte wesentlich größer sein müssen als für die exo-6-Isomeren; umgekehrt verhält es sich mit $^3J(^{119/117}\text{Sn}6-^{13}\text{C}2)$. Während also Sn6 mit den Cyclopropyl-C-Atomen von **10a** andere

Kopplungen ergibt als mit denen von **10b**, ist der Einfluß von Sn3 für **10a/b** sehr ähnlich, was in Summe die Unterscheidung von C1/2/7 erlaubt. Schwieriger ist diese Unterscheidung für **5a/b**, da je zwei der betroffenen C-Atome gleiche oder sehr ähnliche Kopplungen zum Zinn haben. Schließt man jedoch von **10a/b** auf **5a/b** und bedenkt man, daß das β -Inkrement des Stannylrestes in Position 3 von **10a/b** größer ist als das γ -Inkrement (vgl. oben), so sind auch die Signale von C1/2/7 in **5a/b** eindeutig identifizierbar.

Experimenteller Teil

Soweit alkali-organische Verbindungen betroffen sind, wurde unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit entsprechend vorbehandelten Reagenzien und Lösungsmitteln gearbeitet. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium im Hause durchgeführt.

Metallierung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien **1** mit *n*-BuLi/*t*-BuOK in Alkan

Eine Suspension von 24,36 g (217,1 mmol) *t*-BuOK in 400 ml Pentan wurde bei -70°C unter Rühren mit 212,5 mmol *n*-BuLi in Hexan und anschließend mit 10,39 g (97,9 mmol) **1** [15] versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt, die Suspension 24 h gerührt, anschließend erneut auf -60°C gebracht und unter Rühren mit 43,51 g (218,4 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 100 ml Pentan versetzt. Das entstandene Gemisch wurde in 500 ml Wasser gegossen und dreimal mit ca. 100 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel abgezogen und mit einer Kurzwegdestille [16] bei 10^{-4} mbar fraktioniert. Bis 94°C wurden 10,8 g einer Fraktion A gesammelt, bei 95°C 19,0 g einer Fraktion B. B wurde erneut mit einer Fischer-HMS-Spaltrohrkolonne 202 bei 10^{-4} mbar destilliert. Bei 99°C Badtemperatur wurden 0,80 g einer Fraktion C, bei 141°C 14,13 g einer Fraktion D und, als die Kopftemperatur wieder zu sinken begann, 3,79 g eines Nachlaufs E gewonnen. Da A und C laut ^{119}Sn -NMR praktisch die gleiche Zusammensetzung hatten, wurden sie zu Fraktion F vereinigt. Nach Auswertung der ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren ergaben sich die folgenden Verbindungen und Ausbeuten (% alle relativ zu **1**). Fraktion F: 0,07 g (0,3%) **2a**, 0,86 g (3,3%) **2b**, 6,34 g (24,1%) **4a**, 0,46 g (1,7%) **4b**, 1,12 g (4,3%) exo-6-Trimethylstannyltricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**5a**), 0,04 g (0,1%) endo-6-Trimethylstannyltricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**5b**), 0,49 g 1,4-Bis(trimethylstannyl)but-2-en (**3**), 1,66 g

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Die Fraktionen D und E enthielten exo-4,7-Bis(trimethylstannyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**7a**), endo-4,7-Bis(trimethylstannyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**7b**) und exo-4,6-Bis(trimethylstannyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**7c**) im Verhältnis 3/3/1 bzw. 3/1/1. Insgesamt betrug die Ausbeute 8,33 g (19,7%) **7a**, 6,81 g (16,1%) **7b** und 2,77 g (6,6%) **7c**.

Isomerengemisch von **7**; $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Sn}_2$ (431,7)

Ber. C 38,95 H 6,07,

Gef. C 39,08 H 6,05.

7b: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0,07$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}4$, 9H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 52,0/49,9$ Hz); $\delta = 0,18$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}7$, 9H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 55,2/52,7$ Hz); $\delta = 1,70$ (m, Hsyn8, 1H); $\delta = 1,95$ (m, Hanti8, 1H); $\delta = 2,37$ (dt, Hendo4, 1H, $^3J(^1\text{Hendo}4-^1\text{H}5) = 5,1$ Hz, $^3J(^1\text{Hendo}4-^1\text{H}3) \approx ^4J(^1\text{Hendo}4-^1\text{H}2) = 2,6$ Hz); $\delta = 2,74$ (m, H1, 1H); $\delta = 2,82$ (m, H5, 1H); $\delta = 5,27$ (m, H3, 1H); $\delta = 5,77$ (d, H6, 1H, $^3J(^1\text{H}6-^1\text{H}1) = 2,6$ Hz); $\delta = 5,83$ (m, H2, 1H).

7c: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0,13$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}4$, 9H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 51,4/49,2$ Hz); $\delta = 0,18$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}6$, 9H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 54,8/52,5$ Hz); $\delta = 1,72$ (m, Hsyn8, 1H, $^3J(^1\text{Hsyn}8-^1\text{Hanti}8) = 9,5$ Hz); $\delta = 1,86$ (m, Hexo4, 1H); $\delta = 1,94$ (m, Hanti8, 1H); $\delta = 2,61$ (m, H1, 1H); $\delta = 2,91$ (m, H5, 1H, $^3J(^1\text{H}5-^1\text{Hanti}8) = 4,8$ Hz, $^3J(^1\text{H}5-^1\text{Hendo}4) = 0,7$ Hz, $^3J(^{119/117}\text{Sn}6-^1\text{H}5) \approx ^3J(^{119/117}\text{Sn}4-^1\text{H}5) = 62,6$ Hz); $\delta = 5,31$ (dddd, H3, 1H, $^3J(^1\text{H}3-^1\text{H}2) = 9,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}3-^1\text{Hendo}4) = 3,6$ Hz, $^4J(^1\text{H}3-^1\text{H}1) = 0,8$ Hz, $^4J(^1\text{H}3-^1\text{H}5) = 0,6$ Hz); $\delta = 5,83$ (m, H2, 1H); $\delta = 6,32$ (d, H7, 1H, $^3J(^1\text{H}7-^1\text{H}5) = 2,6$ Hz, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}7) = 39,5$ Hz).

3: ^{119}Sn -NMR (Dioxan- d_8): $\delta = -3,3$ ($^5J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 302,6$ Hz). – ^{13}C -NMR (Dioxan- d_8): $\delta = -9,78$ ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 317,4/303,2$ Hz); $\delta = 12,40$ (C1, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 310,8/296,9$ Hz, $^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 13,7$ Hz); $\delta = 123,28$ (C2, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) < 2$ Hz, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 51,6/49,4$ Hz). Die Daten stimmen gut mit denen in Ref. [11b] überein.

Eine Lösung von 10% (Gewicht) der Isomeren **7a/b/c** in Aceton wurde auf -30°C gebracht. Innerhalb von ca. 12 h bildeten sich farblose Nadeln von (^{119}Sn -NMR-spektroskopisch reinem) **7a**, Schmp. 30°C .

IR (Film): 3005 m, 2980 m, 2920 s, 2850 m, 1720 m (br), 1650 s, 1555 s, 1440 m, 1370 m, 1315 m, 1290 m, 1250 w, 1220 m, 1190 s, 1110 s (br), 1070 s, 1050 s, 1010 s, 990 s, 942 m, 915 m, 900 m, 860 w, 765 s (br), 700 s (br), 650 m, 605 s, 530 s, 510 s, 470 m, 440 s cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 434(2), M^+ ; 419(2), $M^+ - CH_3$; 355(1), $Sn_2C_8H_{19}^+$; 315(1), $Sn_2(CH_3)_5^+$; 267(1), $M^+ - Sn(CH_3)_3$; 254(46), $M^+ - Sn(CH_3)_4$; 239(12), $M^+ - Sn(CH_3)_5$; 223(3), $SnC_8H_7^+$; 211(2), $SnC_7H_7^+$; 197(2), $SnC_6H_5^+$; 185(1), $SnC_5H_5^+$; 174(6), $SnC_4H_7^+$; 165(100), $Sn(CH_3)_3^+$; 150(22), $Sn(CH_3)_2^+$; 135(33), $SnCH_3^+$; 120(5), Sn^+ ; 104(7), $C_8H_8^+$; 91(3), $C_7H_7^+$; 79(18), $C_6H_7^+$; 77(13), $C_6H_5^+$; 65(1), $C_5H_5^+$; 51(3), $C_4H_3^+$.

1H -NMR (Dioxan- d_8): δ = 0,12 (s, $(CH_3)_3Sn7$, 9H, $^2J(^{119/117/115}Sn-^1H)$ = 55,9/53,4/49,1 Hz); δ = 0,14 (s, $(CH_3)_3Sn4$, 9H, $^2J(^{119/117/115}Sn-^1H)$ = 52,2/50,0/47,1 Hz); δ = 1,62 (dt, Hsyn8, 1H, $^2J(^1H_{syn8}-^1H_{anti8})$ = 9,4 Hz, $^3J(^1H_{syn8}-^1H1)$ $\approx$ $^3J(^1H_{syn8}-^1H5)$ = 0,6 Hz, $^4J(^{119/117}Sn4-^1H_{syn8})$ $\approx$ $^4J(^{119/117}Sn7-^1H_{syn8})$ = 5,0 Hz); δ = 1,80 (tquint, Hanti8, 1H, $^2J(^1H_{anti8}-^1H_{syn8})$ = 9,4 Hz, $^3J(^1H_{anti8}-^1H1)$ $\approx$ $^3J(^1H_{anti8}-^1H5)$ = 4,7 Hz, $^4J(^1H_{anti8}-^1H2)$ $\approx$ $^4J(^1H_{anti8}-^1Hendo4)$ = 0,9 Hz); δ = 1,84 (m, Hendo4, 1H, $^2J(^{119/117}Sn4-^1Hendo4)$ = 88 Hz); δ = 2,67 (qq, H1, 1H, $^3J(^1H1-^1H2)$ = 6,3 Hz, $^3J(^1H1-^1H_{anti8})$ = 4,4 Hz, $^4J(^1H1-^1H_{syn8})$ = 0,7 Hz, $^4J(^1H1-^1H3)$ = 0,6 Hz, $^3J(^{119/117}Sn7-^1H1)$ = 25 Hz); δ = 2,78 (m, H5, 1H, $^3J(^{119/117}Sn4-^1H5)$ = 25 Hz); δ = 5,24 (dddd, H3, 1H, $^3J(^1H3-^1H2)$ = 9,3 Hz, $^3J(^1H3-^1Hendo4)$ = 3,7 Hz, $^4J(^1H3-^1H5)$ $\approx$ $^4J(^1H3-^1H1)$ = 0,7 Hz, $^3J(^{119/117}Sn4-^1H3)$ = 23 Hz); δ = 5,69 (d, H6, 1H, $^3J(^1H6-^1H5)$ = 2,6 Hz, $^3J(^{119/117}Sn7-^1H6)$ = 39 Hz); δ = 5,73 (dddd, H2, 1H, $^3J(^1H2-^1H3)$ = 9,4 Hz, $^3J(^1H2-^1H1)$ = 6,3 Hz, $^4J(^1H2-^1Hendo4)$ = 0,4 Hz, $^4J(^1H2-^1H_{anti8})$ = 0,8 Hz).

Thermische Umwandlung von **4a/b** in exo-endo-6-Trimethylstannyltricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**5a/b**)

Ein Gemisch von **4a** und **4b** [3c] wurde in Dioxan- d_8 gelöst und in einem NMR-Rohr erhitzt. Die 1H -NMR-spektroskopische Kontrolle des Experiments, bei dem zuerst **5b**, dann auch **5a** entstanden, lieferte die Daten in Tab. II.

3,exo-4-Bis(trimethylstannyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**7e**)

Zu 10 g (1,44 mol) geschnitztem Lithium in 200 ml THF wurden 10,16 g (51 mmol) Me_3SnCl gegeben und das Gemisch 15 h bei 25 °C gerührt. Die resultierende schwarze Suspension wurde durch Glaswolle filtriert und das Filtrat bei –78 °C unter Rühren zu einer Lösung von 6,92 g (26,2 mmol) 3,exo-4-Dibrombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**8**) [15] in 150 ml THF gegeben. Danach wurde das Kühlbad entfernt, bis zum Erreichen von 20 °C gerührt, mit 300 ml Wasser versetzt, das Gemisch mit zweimal 100 ml Pentan extrahiert, die organischen Phasen

Tab. II. Umlagerung von **4a/b** in **5a/b**.

Reaktions-Temperatur und -dauer	Anteil ^a der Verbindung in %			
	4a	4b	5a	5b
25 °C 0 h	58	42	0	0
60 °C 1 h	60	25	0	15
98 °C 500 h	61	22	2	15

^a Bestimmt aus den Integralen der 1H -NMR-Spektren.

mit Na_2SO_4 getrocknet, die Lösungsmittel abgezogen und bei 10^{-4} mbar und 60–95 °C Badtemperatur in einer Kurzwegapparatur [16] destilliert. Nach Abtrennen eines Vorlaufs (1,5 g von etwas verunreinigtem $(CH_3)_6Sn_2$ (**13**)) wurden 5,24 g (46,3% relativ zu **8**) einer Flüssigkeit erhalten, die >95% **7e** und <5% 3,endo-6-Bis(trimethylstannyl)tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**10b**) enthielt. In verschiedenen Ansätzen schwankte der Anteil von **10b** geringfügig mit der Badtemperatur der Destillation.

Isomerengemisch von **7e** und **10b**; $C_{14}H_{26}Sn_2$ (431,7)
Ber. C 38,95 H 6,07,
Gef. C 39,26 H 5,76.

7e: 1H -NMR (Aceton- d_6): δ = 0,06, 0,20, 1,72, 1,92, 2,24, 2,50, 2,81, 5,43, 5,99, 6,17 ($(CH_3)_3Sn3$, $(CH_3)_3Sn4$, Hsyn8, Hanti8, H4, H1, H5, H6, H2, H7). $^1J(^{13}C-^1H)$ = 141,1, 162,1, 131,8, 139,1, 162,1, 162,1, 130,4 (Mittel für Hsyn/anti), 128,3, 128,1 Hz; i = 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, $\alpha 4$, $\alpha 3$ (gemessen mit ^{13}C -NMR).

Die Umsetzung von **8** war in schlecht reproduzierbarer Weise abhängig von der Vorbehandlung und der Menge des Lithiums. Mit Lithiumgries bildete sich 3-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**12**), mit geschnitztem Lithium die Produkte in Tab. III; daneben fanden sich größere Mengen **13**.

Tab. III. Varianten der Stannylierung von **8** mit $(CH_3)_3SnCl/Li$ -Schnitzel.

Mol-verhältnis $(CH_3)_3SnLi/8$	Anteil ^a der Verbindung in %					
	7e	8	9	10a	10b	13
1,13	43,8	38,5	0	0	0,2	17,5
1,54	47,9	0	10,8	0	2,5	14,4 ^b
1,76	47,9	0	0	0	25,3	26,8
2,08	18,4	0	0	42,1	3,8	35,7

^a Bestimmt aus den Integralen der 1H -NMR-Spektren;

^b zusätzlich 0,4% $[(CH_3)_3Sn]_2CH_2$ und 0,5% $[(CH_3)_3Sn]_3CH$.

9: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0,27, 1,56, 1,82, 2,29, 2,75, 2,90, 5,63, 6,03, 6,13$ ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, Hsyn8, Hanti8, H4, H1, H5, H6, H2, H7).

3,exo-6-Bis(trimethylstannyl)tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]-oct-3-en (10a): $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0,08, 0,10, 0,69, 1,38, 1,49, 1,59, 1,70, 1,81, 2,60, 6,15$ ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 6, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 3, Hsyn8, Hanti8, H1, H6, H7, H2, H5, H4). $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 168,7, 162,4, 161,6, 139,9, 133,0, 171,5, 131,8, 128,0, 128,1$ Hz; $i = 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8$ (Mittel für Hsyn/anti), $\alpha 6, \alpha 3$ (gemessen mit $^{13}\text{C-NMR}$).

10b: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = -0,02, 0,11, 0,78, 1,45, 1,47, 1,66, 1,80, 2,65, 6,09$ ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 6, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 3, Hsyn8, Hanti8, H1 und H6, H7, H5, H4). $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 170,0, 161,8, 161,9, 140,4, 130,3, 170,9, 132,5, 127,7, 128,3$ Hz; $i = 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8$ (Mittel für Hsyn/anti), $\alpha 6, \alpha 3$ (gemessen mit $^{13}\text{C-NMR}$).

Thermische Umwandlung von **7e**

7,10 g (16,5 mmol) eines 4/1-Gemisches der Isomeren **7e** und **10b** wurden in 40 ml Diglyme 3 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit einer Fischer-HMS-Spaltrohrkolonne 202 bei 4×10^{-4} mbar und 160 °C Badtemperatur in drei Fraktionen A–C aufgeteilt, die neben Diglyme die Produkte **10b** und 1-Trimethylstannyl-3-vinylbenzol (**11**) enthielten. NMR-spektroskopisch wurden folgende Molanteile Diglyme/**10b/11** gefunden: 33,14 g A: 98,3/1,5/0,2; 0,99 g B: 52/11/37; 3,12 g C: 34/55/11. Rechnerische Ausbeute (% relativ zu **7e** + **10b**) 4,15 g (58,4%) **10b** und 3,26 g (19,8%) **11**.

11: (Numerierung vgl. Schema 3) $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = -28,46$. $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = -9,63$ ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 351,6/336,0$ Hz); $\delta = 113,82$ (C8); $\delta = 126,63$ (C4,

$^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 10,8$ Hz); $\delta = 128,86$ (C5, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 47,9/46,0$ Hz); $\delta = 134,46$ (C2, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 40,1/38,2$ Hz); $\delta = 135,98$ (C6, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 36,7/35,1$ Hz); $\delta = 137,77$ (C3, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 46,0/44,0$ Hz); $\delta = 138,06$ (C7, $^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 2,4$ Hz); $\delta = 142,90$ (C1, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 463,1/443,1$ Hz). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0,29$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, 9H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 55,9/53,5$ Hz); $\delta = 5,21$ (dd, H8', 1H, $^3J(^1\text{H}8'-^1\text{H}7) = 11,0$ Hz, $^2J(^1\text{H}8'-^1\text{H}8'') = 1,1$ Hz); $\delta = 5,79$ (dd, H8'', 1H, $^3J(^1\text{H}8''-^1\text{H}7) = 17,7$ Hz, $^2J(^1\text{H}8''-^1\text{H}8') = 1,1$ Hz); $\delta = 6,74$ (dd, H7, 1H, $^3J(^1\text{H}7-^1\text{H}8'') = 17,7$ Hz, $^3J(^1\text{H}7-^1\text{H}8') = 10,9$ Hz); $\delta = 7,29$ (m, H5, 1H, $^3J(^1\text{H}5-^1\text{H}4) \approx ^3J(^1\text{H}5-^1\text{H}6) = 7,4$ Hz); $\delta = 7,39$ (m, H6, 1H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 42,1$ Hz); $\delta = 7,42$ (m, H4, 1H); $\delta = 7,57$ (m, H2, 1H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 45,4$ Hz).

Spektroskopische Messungen

Zum Einsatz kamen folgende Geräte: Perkin-Elmer Modell 577 (IR), Varian MAT 311 A (MS), Bruker CXP 200 und JEOL JNM-GX 270 (NMR). Als interner Standard für die NMR-Spektroskopie wurden Me_4Sn bzw. Solvenssignale verwendet: Benzol- d_6 mit $\delta(^1\text{H}) = 7,15$, Aceton- d_6 mit $\delta(^{13}\text{CH}_3) = 29,80$ und $\delta(^1\text{H}) = 2,04$ sowie Dioxan- d_8 mit $\delta(^{13}\text{C}) = 66,5$ und $\delta(^1\text{H}) = 3,53$. Die digitale Genauigkeit in Hz/Datenpunkt betrug für die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren mindestens 0,2, für die ^{119}Sn -NMR-Spektren mindestens 0,4.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des deutschen Volkes (Stipendium für N. H.) in dankenswerter Weise gefördert.

[1] Jüngere Beiträge mit weiterführenden Zitaten:

- J. B. Grutzner und W. L. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1372 (1981);
- E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *ibid.* **103**, 1375 (1981);
- J. M. Brown, R. J. Elliot und W. G. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 485;
- W. N. Washburn, *J. Org. Chem.* **48**, 4287 (1983);
- N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller und G. Reber, *Angew. Chem.* **98**, 462 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 468 (1986);
- M. Christl und D. Brückner, *Chem. Ber.* **119**, 2025 (1986);
- R. E. Lee und R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5078 (1986);
- R. Lindh, B. O. Roos, G. Jonsäll und P. Ahlberg, *ibid.* **108**, 6554 (1986);

- P. v. R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, H. Mayr und J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1583.
- a) J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1967**, 638;
b) S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J. M. Nickolson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3656 (1967).
- a) F. H. Köhler und N. Hertkorn, *Z. Naturforsch.* **38b**, 407 (1983);
b) F. H. Köhler und N. Hertkorn, *Chem. Ber.* **116**, 3274 (1983);
c) N. Hertkorn und F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- J. Blümel und F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **340**, 303 (1988).
- J. B. Stothers, J. R. Swenson und C. T. Tan, *Can. J. Chem.* **53**, 581 (1975).

- [6] J. Q. Wen und J. B. Grutzner, *J. Org. Chem.* **51**, 4220 (1986).
- [7] a) J. Japenga, M. Kool und G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3805;
b) J. Japenga, G. W. Klumpp und M. Schakel, *ibid.* **1978**, 1869.
- [8] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **86**, 983 (1986).
- [9] W. R. Roth und B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965).
- [10] a) P. J. Smith und A. P. Tupciauskas, *Ann. Rep. NMR Spectroscopy* **8**, 292 (1978);
b) B. Wrackmeyer, *ibid.* **16**, 73 (1986).
- [11] a) C. Bihlmayer, S. Kersch und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **42b**, 715 (1987);
b) T. N. Mitchell und C. Nettelbeck, *Magn. Reson. Chem.* **25**, 879 (1987).
- [12] a) T. N. Mitchell, A. Amamria, B. Fabisch, H. G. Kuivila, T. J. Karol und K. Swami, *J. Organomet. Chem.* **259**, 157 (1983);
b) B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **59**, 141 (1984).
- [13] a) H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **111**, 179 (1976);
b) T. N. Mitchell und C. Kummert, *ibid.* **157**, 275 (1978).
- [14] A. Rahm, J. Grimeau, M. Petraud und B. Barbe, *J. Organomet. Chem.* **286**, 297 (1985).
- [15] W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1963).
- [16] F. H. Köhler und W. Pröbldorf, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1026 (1977).