

Beiträge zur Chemie des Bors, CII¹⁾

Synthese und Reaktionen von 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadienen

Hans-Otto Berger, Heinrich Nöth*, Günther Rub und Bernd Wrackmeyer²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 29. Juni 1979

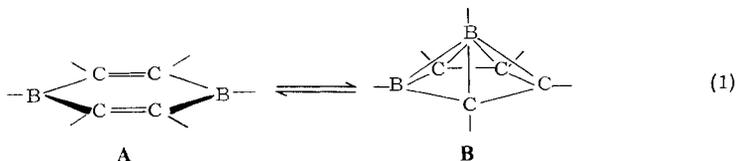
Die Hydrostannierung von (Dialkylamino)dialkylboranen **1** mit Dimethylstannan führt zu 1,1-Dimethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadienen **2**. Über Transaminierung sind weitere 4-Amino-Derivate zugänglich. Die Solvolyse der Amino-Derivate mit Alkoholen liefert die Alkoxyderivate **3**, die mit Aluminiumalkylen bzw. mit *tert*-Butyllithium zu 4-Alkyl-1,1-dimethyl-1-stanna-4-boracyclohexadienen **5** alkyliert werden. Zwischen den 1,1-Dimethyl- und den 1,1,2,6-Tetramethyl-Derivaten bestehen beträchtliche Unterschiede im chemischen Verhalten.

Contributions to the Chemistry of Boron, CII¹⁾

Synthesis and Reactions of 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadienes

Hydrostannation of (dialkylamino)dialkylboranes **1** with dimethylstannane yields 1,1-dimethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadienes **2**. Additional 4-amino derivatives are accessible via transamination reactions. Solvolysis of the amino derivatives by alcohols leads to alkoxy derivatives **3**. These are alkylated by aluminium alkyls or *tert*-butyllithium to 4-alkyl-1,1-dimethyl-1-stanna-4-boracyclohexadienes **5**. A considerable difference in the chemical behaviour of the 1,1-dimethyl- and the 1,1,2,6-tetramethyl derivatives has been observed.

Lipscomb und Mitarbeiter zeigten kürzlich, daß borständige Substituenten die Stabilität von Carboranen beträchtlich beeinflussen³⁾. So ist nach PRDDO-Rechnung C₄B₂H₆ als *nido*-Carboran **B** um 9 kcal/mol stabiler als das isomere 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien **A**, während 1,4-Difluor-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien⁴⁾ das isomere *nido*-Carboran (FB)₂C₄H₄ um 43 kcal/mol an Stabilität übertrifft. Auch B₂(OCH₃)₂C₄H₄ liegt als 1,4-Dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien vor⁵⁾.



Wir versuchten, über 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene⁶⁾ in die Stoffklasse der 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene **A** zu gelangen, um nach Möglichkeit die Umlagerung (1) und den Einfluß *B*-ständiger Substituenten zu studieren. Wir beschreiben hier die

Synthese von Stannaboracyclohexadienen sowie Substitutionsreaktionen, die unter Erhalt des Ringgerüsts ablaufen⁷⁾. Der Ringaufbau bedient sich der Hydrostannierung von Alkynylboranen.

Alkynylborane vom Typ $B(C\equiv C-R)_3$ ⁸⁾ sind nur unterhalb von $-30^\circ C$ beständig, desgleichen zersetzen sich auch Verbindungen des Typs $R'B(C\equiv C-R)_2$ ⁹⁾ und $R'_2B-C\equiv C-R$ ^{9,10)} leicht. Ihre Addukte mit Ethern, Aminen oder Pyridin sind jedoch stabil⁹⁻¹³⁾. Dies belegt u. a., daß die Zersetzung mit dem Lewis-aciden Charakter des Bors in den Alkynylboranen verbunden ist. Erhöht man nämlich die Elektronendichte am Bor z. B. über BN-(pp) π -Bindungen, dann resultieren mit den Bis(dialkylamino)alkynyl- bzw. (Dialkylamino)dialkynylboranen^{9c,10,14)} stabile Verbindungen.

(Diethylamino)di(1-propinyl)boran (**1b**) erhielten wir in 86proz. Ausbeute aus $(C_2H_5)_2NBCl_2$ und $LiC\equiv CCH_3$ in Hexan; dieses Verfahren ist günstiger als die Synthese mit $NaC\equiv CCH_3$ in Ether¹⁴⁾. (Diethylamino)diethinylboran (**1c**) ist sehr viel schwieriger zugänglich. Eine befriedigende Ethinylierung von $(C_2H_5)_2NBCl_2$ ließ sich nur mit $BrMgC\equiv CH$ erzielen. Eine 74proz. Ausbeute resultiert beim Zutropfen der Lösung der Alkynylgrignardverbindung zum Chlorboran in Tetrahydrofuran bei $-60^\circ C$. Beim umgekehrten Verfahren sank die Ausbeute an **1c** auf 15% ab. Mit LiC_2H oder NaC_2H erhielten wir kein **1c**. Einziges isolierbares Produkt bei der Reaktion von $(C_2H_5)_2NBCl_2$ mit NaC_2H war $[(C_2H_5)_2N]_2BC\equiv CH$, das allerdings nur in 14proz. Ausbeute anfiel¹⁵⁾. Mit LiC_2H wurde ein 2:3-Gemisch von $[(C_2H_5)_2N]_2BC\equiv CH$ mit $B[N(C_2H_5)_2]_3$ isoliert.

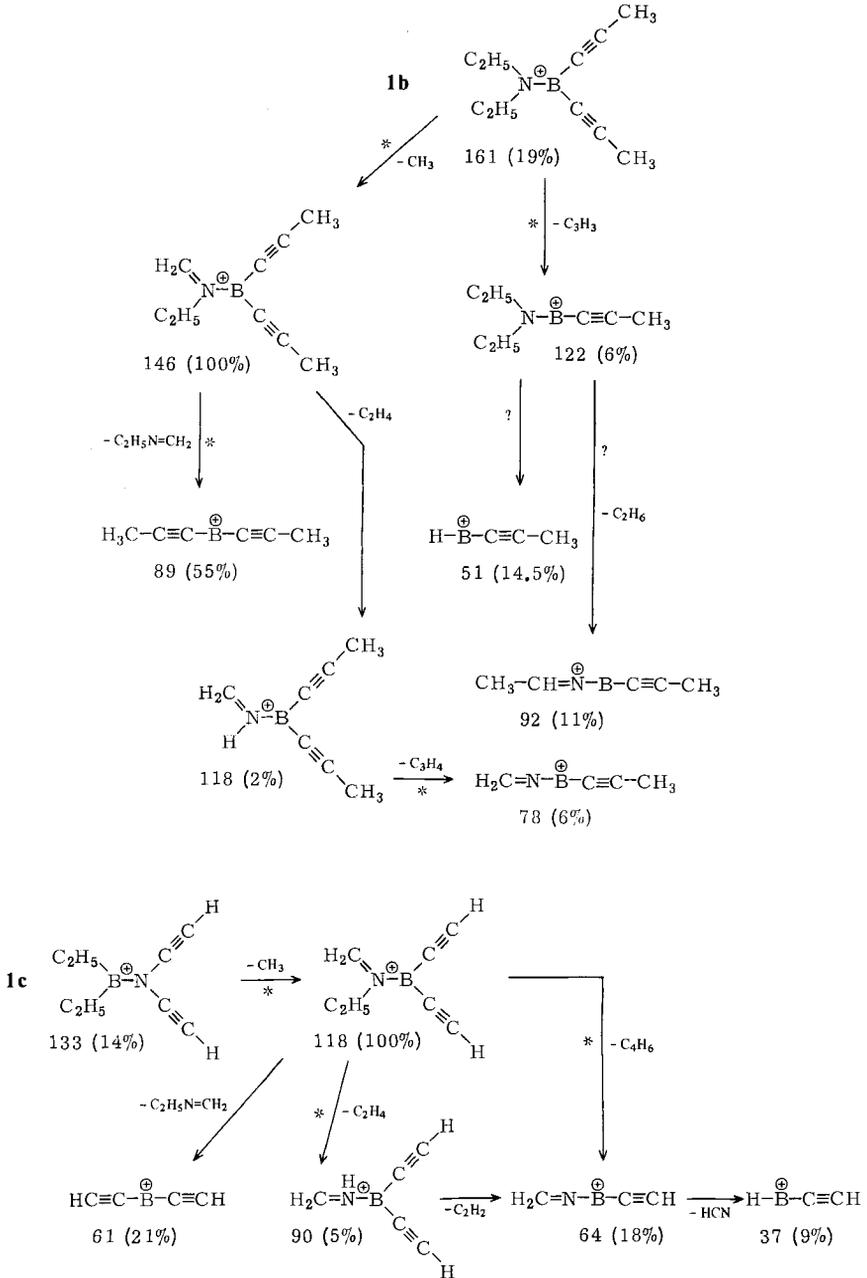
Die Kernresonanzspektren dieser Alkynylborane haben wir bereits diskutiert^{9c)}. Interessant ist ein Vergleich der massenspektrometrischen Fragmentierung von **1b** und **c**. In den 15-eV-Massenspektren beobachteten wir jeweils nur das Molekül-Ion (63%) mit dem $(M-15)$ -Ion als Basispeak.

Aus Schema 1 ist ersichtlich, daß die Molekül-Ionen bevorzugt unter CH_3 -Abspaltung zum Basis-Ion zerfallen. Die bei **1b** untergeordnete Abspaltung des Propinyl-Radikals fand sich bei **1c** (als Ethinyl-Radikal) nicht. Überraschend ist, daß die weitere Fragmentierung bei **1b** zu einem metastabilen Ion führt, das unter Abspaltung von $C_2H_5N=CH_2$ zerfällt, während für die Ethylenabspaltung kein Beleg durch ein metastabiles Ion erbracht werden kann. Bei der Fragmentierung von **1c** liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Dies legt nahe, daß die Ionen der Masse 146 bzw. 118 unterschiedliche Stabilität aufweisen. Ob die Ionen die vorgeschlagene Konstitution besitzen, ist fraglich, da cyclische Strukturen ebenfalls in Erwägung zu ziehen sind. Man erkennt jedoch, daß sich bevorzugt Ionen bilden, die – wie erwartet – eine gute Stabilisierung der positiven Ladung ermöglichen.

Hydrostannierung von Dialkynylboranen

Dimethylstannan hydrostanniert die (Dialkylamino)dipropinylborane **1** in siedendem Hexan nur, wenn die Reaktion durch Azoisobutyronitril (AIBN) radikalisch initiiert wird. Die AIBN-Konzentration darf 0.7 mol-% nicht übersteigen, denn bei Konzentrationen >1.2 mol-% geht die Ausbeute zurück, und es entsteht hauptsächlich nichtflüsiges Material. Typische Ausbeuten an **2** liegen um 35–45% mit Spitzenwerten von 58%. Im Gegensatz dazu erhielten wir bei der Hydrostannierung von **1c** sehr schlechte Ausbeuten, während in siedendem Toluol mit AIBN **2c** in nur 18proz., ohne Radikalstarter hingegen in 27proz. Ausbeute anfiel. **1b** wird unter diesen Bedingungen hinge-

Schema 1: Elektronenstoß-induzierter Zerfall von $(C_2H_5)_2NB(C\equiv CCH_3)_2$ (**1b**) und $(C_2H_5)_2NB(C\equiv CH)_2$ (**1c**) bei 70 eV. Massenangabe, bezogen auf ^{11}B , isotopenbereinigt. Konstitutionsvorschläge für die Fragmente. Mit * markierte Pfeile geben durch metastabile Peaks gesicherte Zerfälle an



gen nicht zu **2b** cyclisiert. Ebenso wenig ließ sich Phenyldipropinylboran mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ in das entsprechende Stannaboracyclohexadien überführen (Toluol, AIBN). Der nichtflüchtige Rückstand, der bei der Synthese von **2b** anfällt, läßt sich bei $230 - 250^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr langsam zu **2b** cracken¹⁶⁾.

Die Hydrostannierung von **1** liefert im Gegensatz zur Reaktion von Dibutylstannan mit 2,5-Heptadiin oder *tert*-Butyldi(1-propinyl)phosphan^{17,18)} keine isomeren Fünfringe, entspricht damit der Addition von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$ an 1,4-Pentadiin¹⁹⁾ bzw. *tert*-Butyldiethinylphosphan¹⁸⁾. Die nur mäßige thermische Stabilität der Alkinyborane bedingt ihre Zersetzung bei höherer Temperatur, die damit in Konkurrenz zur Reaktion nach (2) tritt. Schließlich sei erwähnt, daß die ¹H-NMR-Spektren die Bildung von Ethylgruppen bei Hydrostannierung von **1c** anzeigen.

Substitutionsreaktionen in 4-Stellung von 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadienen

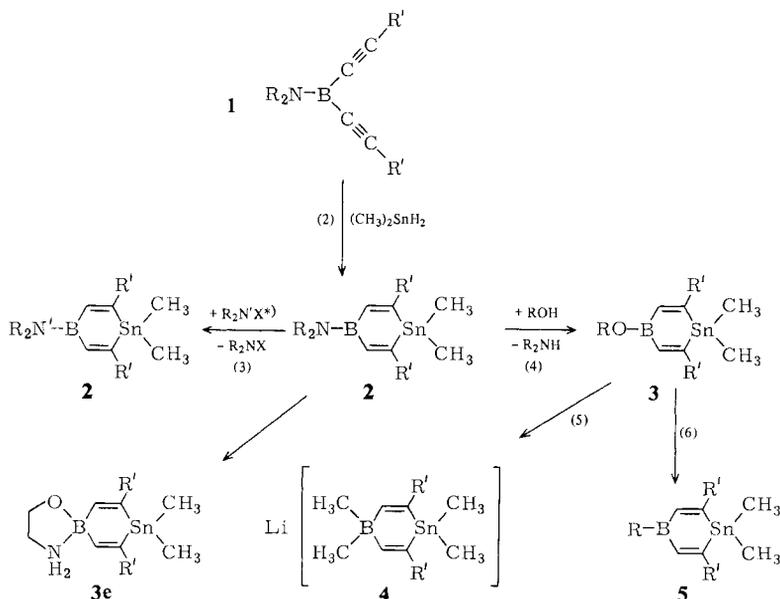
Die Verbindungen vom Typ **2** sind als cyclische Divinylborane aufzufassen. Substitutionsreaktionen am Bor-Atom könnten daher wegen der im Vergleich zur $\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{B}$ -Bindung höheren Reaktivität der $\text{C}_{\text{Vinyl}}-\text{B}$ -Bindung auch unter Ringöffnung ablaufen.

Wie alle Aminoborane lassen sich die Verbindungen **2** nach Gleichung (3) relativ leicht umaminieren. Dies zeigt etwa die Umsetzung von **2b** mit Piperidin in Hexan. Pyrrol reagiert hingegen nicht mit **2b** (5 h, Rückfluß); dieses Ergebnis belegt erneut, daß die Transaminierung durch den nucleophilen Angriff des Amin-Stickstoffs auf das Bor-Atom eingeleitet wird²⁰⁾.

Das durch Hydrostannierung in schlechterer Ausbeute als **2b** zugängliche **2a** läßt sich analysenrein besser durch Umaminierung mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gewinnen; dabei ist entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus dem Gleichgewicht zu entfernen und außerdem ein Reagensüberschuß erforderlich.

2b reagiert unter B-N-Spaltung mit Alkoholen nach (4). In der Kälte entsteht aus **2b** und CH_3OH zunächst ein in Hexan schwerlösliches Produkt, mutmaßlich das Diethylamin-Addukt von **3a**. Dieses spaltet beim Erwärmen ($\approx 30^\circ\text{C}$) das Amin ab und liefert das 4-Methoxy-Derivat **3a**. Im Gegensatz dazu ließ sich kein reines **3f** bei der Methanolyse von **2d** gewinnen. Zudem liegt die Ausbeute deutlich niedriger. In diesem Falle wird auch die B-C-Bindung oder die Sn-C-Bindung angegriffen²¹⁾. Analog zu **3a** lassen sich auch die Ethoxy-, *tert*-Butoxy- und Phenoxy-Derivate **3b-d** gewinnen. Mit 2-Aminoethanol resultiert kristallines **3e** mit tetrakoordiniertem Bor. Aus diesem Grunde ist **3e** im Gegensatz zu **3a-d** hydrolysebeständig²²⁾ und entspricht damit anderen bekannten Aminoethanolaten von Diorganylborsäuren²³⁾. Mit $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ ließ sich hingegen kein $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}/\text{CH}_3\text{O}$ -Austausch bewerkstelligen.

HCl spaltet zwar die B-N-Bindung von **2b**, und die quantitative Verfolgung der Reaktion zeigte, daß das Umsetzungsverhältnis $\text{HCl}:\mathbf{2b} = 2:1$ beträgt, jedoch ließ sich kein 4-Chlor-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien isolieren, denn offenbar setzt nach der BN-Spaltung eine Reaktion der B-Cl-Gruppe mit den Sn-C-Bindungen ein. Auch die Halogenierung von **2b** mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ oder BBr_3 verläuft unübersichtlich. Dabei wird, wie die Isolierung des leichtflüchtigen $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 45.5) lehrt, die B-N-Bindung von **2b** gespalten. Außerdem fällt auch $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ an, ein Hinweis darauf, daß im Zuge der Reaktion auch die Sn-C_{Vinyl}-Bindung geöffnet wird²⁴⁾.



*) $X = H, Si(CH_3)_3$

***) $R_2N =$ 

	R'	R		R'	R		R'	R
1a	CH ₃	CH ₃	3a	CH ₃	CH ₃	5a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₂ H ₅	c	CH ₃	C ₂ H ₅	b	CH ₃	C ₂ H ₅
c	H	C ₂ H ₅	c	CH ₃	C(CH ₃) ₃	c	CH ₃	C(CH ₃) ₃
2a	CH ₃	CH ₃	d	CH ₃	C ₆ H ₅			
b	CH ₃	C ₂ H ₅	e	CH ₃	C ₂ H ₄ NH ₂			
c	CH ₃	*)	f	H	CH ₃			
d	H	C ₂ H ₅	4	CH ₃	-			

Zur Darstellung der 4-Alkyl-Derivate eignet sich das Methoxy-Derivat **3a**. Mit Methylolithium erhält man aber bei der 1:1-Umsetzung nicht die 4-Methyl-Verbindung **5a**, da ein Produkt mit tetrakoordiniertem Bor anfällt. Zur quantitativen Umsetzung von **3a** sind daher 2 mol $LiCH_3$ erforderlich. Dabei entsteht das hexanlösliche Borat **4**, das wir spektroskopisch charakterisierten. Dessen Umsetzung mit $(CH_3)_3SiCl$ führt jedoch zu **5a**. Im Gegensatz dazu alkyliert *tert*-Butyllithium **3a**²⁵⁾ glatt zum 4-*tert*-Butylderivat **5c**. Diese Reaktion läßt sich nicht auf **3f** übertragen, denn es resultieren dabei fast nur nichtflüchtige Produkte: offenbar wird neben dem Boratom auch das Zinnatom in **3f**, das im Vergleich mit **3a** sterisch weniger abgeschirmt ist, angegriffen, analog der Reaktion von Vinylstannanen mit Lithiumorganylanen²⁶⁾.

Die Methylverbindung **5a** läßt sich nach (6) am besten aus **3a** und $[Al(CH_3)_3]_2$ gewinnen. Da **5a** destillativ schlecht vom zweiten Reaktionsprodukt, $(CH_3)_2AlOCH_3$, abtrennbar ist, überführten wir dieses mit $B(OCH_3)_3$ in die leichtflüchtigen Methoxymethylborane und nichtflüchtiges $AlCH_3(OCH_3)_2$. Obwohl prinzipiell alle Methylgruppen von Trimethylaluminium zum Alkylieren dienen könnten²⁷⁾, empfiehlt sich dies

hier wegen der Bildung eines heterogenen Systems und dadurch erforderlicher langer Reaktionszeiten nicht. Analog ließ sich auch das Ethylderivat **5b** gewinnen. Hingegen gelang die Alkylierung von **2** mit AlR_3 nicht.

Die Konstitution der hier beschriebenen Stannabora-2,5-cyclohexadiene wurde auf Grund ihrer kernresonanzspektroskopischen Daten bereits diskutiert und wahrscheinlich gemacht, daß das sechsgliedrige Ringsystem nicht eben gebaut ist²⁸⁾, jedoch eine stärkere Delokalisierung der π -Elektronendichte der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zum Bor erfolgt als in Divinylboranen.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF-Aktiengesellschaft*.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß. Dementsprechend wurden nur wasserfreie Lösungsmittel verwendet. – Kernresonanzspektren: Geräte Varian A 60 (¹H), Varian HA 100 (¹H, ¹¹B), sowie Bruker WP 200 (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹¹⁹Sn). Massenspektren: Varian CH7-Gerät. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225-Spektrograph.

Käufliche Präparate reinigten wir vor Gebrauch, jedoch wurden LiC_4H_9 , $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nach Literaturvorschriften erhielten wir $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ ²⁹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ ³⁰⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ ³⁰⁾, LiCH_3 ³¹⁾ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ ³²⁾.

(Diethylamino)di(1-propinyl)boran (**1b**)

In 609 ml einer 1.55 M Lösung von n-Butyllithium (0.944 mol) in Hexan wurden bei -30°C unter Rühren in 90 min 41.5 g (1.04 mol) Propin eingeleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemp. kühlte man die Suspension auf -50°C ab und tropfte in 1 h 66.6 g (0.433 mol) Dichlor(diethylamino)boran in 50 ml Hexan zu. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. trennte man vom Unlöslichen ab, das viermal mit je 70 ml Benzol ausgewaschen wurde. Die Destillation lieferte 51.7 g (86%) **1b** vom Sdp. $49^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr (Lit. 63%, Sdp. $90^\circ\text{C}/1$ Torr).

Verschiedene Ansätze lieferten **1b** in 84–90proz. Ausbeute. Dabei enthielten höher siedende Fraktionen mutmaßlich $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BN}$ (160.9) Ber. C 74.57 H 8.69 N 10.01 Gef. C 74.38 H 8.55 N 10.46

(Dimethylamino)di(1-propinyl)boran (**1a**): Wie vorstehend brachte man 0.2 mol $\text{LiC}\equiv\text{CCH}_3$ (9.2 g) mit 12.5 g $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ (0.1 mol) in ≈ 200 ml Hexan zur Reaktion. Wegen der relativ raschen Dimerisierung zum in Hexan schwerlöslichen Dimeren von **1a** wurden bei der fraktionierenden Destillation nur 4.8 g **1a** (36%) vom Sdp. $29^\circ\text{C}/0.1$ Torr bzw. $41^\circ\text{C}/30$ Torr erhalten. Die Flüssigkeit erstarrt in einigen Stunden zum Dimeren, Schmp. $64-66^\circ\text{C}$. ¹H- und ¹¹B-NMR des Monomeren ($\delta^1\text{H} = -2.81, -1.63$ in Benzol, $\delta^{11}\text{B} = 23.0$ ppm) zeigte ein Produkt mit $>95\%$ Reinheit an. Die analytischen Daten wurden vom Dimeren bestimmt.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BN}$ (132.9) Ber. C 72.70 H 9.02 N 10.53 Gef. C 70.27 H 8.78 N 11.12

(Diethylamino)diethinylboran (**1c**): 350 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden mit Acetylen gesättigt, und die Lösung unter Rühren bei Raumtemp. 3 h unter weiterem Einleiten von Acetylen in 325 ml einer $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung, bereitet aus 41.4 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und 8.4 g Mg, getropft. Die so bereitete Lösung von $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ fügte man in 2.8 h zu einer sehr kräftig gerührten, -60°C kalten Lösung von 23.9 g (0.155 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ in 150 ml THF. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 15 h gerührt, THF weitgehend i. Vak. verjagt und der Rückstand unter weiterem Rühren mit 300 ml Pentan versetzt. Nach 30 min filtrierte man die Magnesium-Salze ab, die vier-

mal mit je 50 ml Pentan gewaschen wurden. Nach Einengen des Filtrats auf ein Viertel des Volumens klärt man nochmals durch Filtrieren, wobei mit 50 ml Pentan nachgewaschen wurde. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats brachte 15.34 g **1c** (74%) vom Sdp. 56–58°C/19 Torr.

$C_8H_{12}BN$ (133.0) Ber. C 72.25 H 9.09 B 8.13 N 10.53
Gef. C 72.28 H 9.21 B 7.9 N 10.48

4-(Dimethylamino)-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (2a)

a) Je 20 mmol **1a** und $(CH_3)_2SnH_2$ wurden zusammen mit 0.6 mol-% Azoisobutyronitril (AIBN) und 60 ml Hexan 4 h bei 80°C unter Rückfluß gekocht. Die fraktionierende Destillation lieferte 1.5 g **1a** (63%) vom Sdp. 29°C/0.1 Torr sowie eine Fraktion (0.9 g) vom Sdp. 43–52°C/0.1 Torr, die gemäß 1H -NMR aus **1a**, **2a** und einer unbekanntenen Verbindung ($\delta^1H = -2.8$ (3.5), -6.38 (0.9), -0.28 (2.7)) bestand. Redestillation ergab 0.50 g **2a** (6.5%) vom Sdp. 47–48°C/10⁻² Torr.

$C_{10}H_{20}BNSn$ (283.7) Ber. C 42.44 H 7.12 N 4.92 Gef. C 43.83 H 7.29 N 4.76

b) 2.0 g **2b** wurden mit 1.0 g $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ (Molverhältnis 1:2) 24 h unter Rückfluß gehalten, dann das Gemisch von $(CH_3)_3SiNR_2$ (R = CH₃, C₂H₅) i. Vak. befreit. Dieses Verfahren wurde noch zweimal mit je 0.5 ml $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ wiederholt. Dann war alles **2b** gemäß 1H -NMR in **2a** übergeführt. Bei 47–48°C/10⁻² Torr gingen 1.2 g (95%) **2a** über.

4-(Diethylamino)-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (2b): Die Lösung von 10.36 g **1b** (64.3 mmol) und 10.38 g $(CH_3)_2SnH_2$ (68.8 mmol) in 100 ml Hexan wurde mit zwei Spatelspitzen AIBN versetzt und 5.5 h unter Rückfluß gehalten (85°C Ölbadtemp.). Nach Einengen der orangefarbenen Lösung lieferte die fraktionierende Destillation 1.88 g (18%) **1b** beim Sdp. 50–53°C/5.10⁻² Torr und 11.64 g **2b** (58%) vom Sdp. 69–70°C/5.10⁻² Torr.

$C_{12}H_{24}BNSn$ (311.8) Ber. C 46.42 H 7.77 N 4.48 Gef. C 47.01 H 7.55 N 4.51

1,1,2,6-Tetramethyl-4-piperidino-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (2c): Die Lösung von 1.87 g **2b** (6 mmol) in 3 ml Hexan wurde mit 0.6 ml (6 mmol) Piperidin versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Verjagen von Hexan und Diethylamin gingen 1.67 g (86%) **2c** bei 57–59°C/10⁻² Torr über.

$C_{13}H_{24}BNSn$ (323.8) Ber. C 48.23 H 7.47 N 4.33 Gef. C 48.28 H 7.41 N 4.50

4-Alkoxy-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene 3

a) *Methoxy-Derivat 3a*: Bei 0°C wurden in 1 h 1.26 g Methanol (39.3 mmol) in 30 ml Hexan zu 10.68 g **2b** in 100 ml Hexan getropft. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß zog man das Hexan ab, wobei ein Niederschlag, mutmaßlich das Diethylamin-Addukt an **3a**, ausfiel. Beim Erwärmen i. Vak. verflüchtigte sich $(C_2H_5)_2NH$. Die Destillation brachte 8.60 g **3a** (86%) vom Sdp. 33–34°C/5.10⁻² Torr bzw. 48°C/≈1 Torr.

$C_9H_{17}BOSn$ (270.7) Ber. C 39.93 H 6.33 B 3.99 Gef. C 38.18 H 6.25 B 3.74

b) *Ethoxy-Derivat 3b*: Wie vorstehend aus äquimolaren Mengen **2b** und Ethanol. Ausb. 88%, Sdp. 50°C/10⁻¹ Torr.

$C_{10}H_{19}BOSn$ (284.7) Ber. C 42.19 H 7.13 Gef. C 41.98 H 6.87

c) *tert-Butoxy-Derivat 3c*: Wie bei a) aus äquimolaren Mengen **2b** und *tert*-Butylalkohol. Ausb. 61%, Sdp. 48–50°C/10⁻² Torr.

$C_{12}H_{23}BOSn$ (312.8) Ber. C 46.07 H 7.41 Gef. C 46.96 H 7.86

d) *Phenoxy-Derivat 3d*: Analog a) aus äquimolaren Mengen **2b** und Phenol, jedoch in Benzol als Lösungsmittel. Ausb. 48%, Sdp. 81°C/0.1 Torr.

$C_{14}H_{19}BOSn$ (332.8) Ber. C 50.53 H 5.75 Gef. C 50.48 H 5.76

e) 2-Aminoethoxy-Derivat **3e**

α) 0.60 g **2b** (1.9 mmol) in 3 ml Hexan versetzt man unter Rühren mit 0.1 ml Ethanolamin. Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte glänzende Kristalle vom Schmp. 143–144 °C, Ausb. 0.50 g (85%).

β) Das Vereinen äquimolarer Mengen von **2b** (1.3 g) und Aminoethanol (0.22 ml) in 20 ml CH₂Cl₂ lieferte eine leicht trübe Lösung, aus der beim Einengen ein Produkt ausflockte, Schmp. 140–142 °C, das im ¹¹B-NMR-Spektrum noch zwei Signale (32.6, 1.45 ppm) zeigte. Nach Umlösen aus Acetonitril lag der Schmp. bei 144–145 °C, δ¹¹B = 1.9 ppm.

C₁₀H₂₀BNOSn (299.8) Ber. C 40.07 H 6.72 N 4.67 Gef. C 40.44 H 6.70 N 4.91

Lithium-1,1,2,4,4,6-hexamethyl-1-stanna-4-borata-2,5-cyclohexadien (**4**): Die Lösung von 2.7 g **3a** (10 mmol) in 5 ml Ether wurde auf –70 °C gekühlt und unter kräftigem Rühren 14 ml einer 1.4 M LiCH₃-Lösung in Ether zugetropft (20 mmol). Es entstand sofort ein Niederschlag. Bei Raumtemp. wurde 3 Tage gerührt, wobei die Menge des Unlöslichen zunahm. Nach Abtrennen des Unlöslichen wurde die klare Lösung eingeeengt und mit dem Pentanextrakt des Niederschlags vereint. Vollständiges Entfernen der Lösungsmittel lieferte ein gelatineartiges Produkt, das sich in Benzol löste und dessen NMR-Spektren der Verbindung **4** entsprachen. Lithium, Bor und Zinn wurden qualitativ nachgewiesen. Auf eine quantitative Bestimmung wurde verzichtet, da das Produkt hartnäckig Lösungsmittel festhielt. Die Intensitäten der ¹H-NMR-Signale entsprachen dem für das Anion geforderten (in Benzol-Lösung). – δ¹¹B: –18.5 ppm; δ¹H: 0.15 (6.0), BCH₃, –0.35 (6.0) SnCH₃, –2.18 (6.0) CCH₃, –6.8 (2) = CH.

Die Benzol-Lösung von **4** wurde mit 1.1 g (CH₃)₃SiCl versetzt, kurz zum Rückfluß erhitzt und ausgefallenes LiCl abgefrittet. Die Destillation des Filtrats brachte 0.8 g Produkt vom Sdp. 36 °C/10^{–1} Torr. Das ¹¹B-NMR-Spektrum dieser Flüssigkeit zeigte mit Signalen bei 73.3 (3), 60.8 (9), 47.3 (1), 38.7 (1), 30.4 (1) ein Gemisch an, wobei das Signal bei 60.8 ppm das Vorliegen des 4-Methyl-Derivats **5a** belegt.

1,1,2,4,6-Pentamethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (**5a**): Bei –70 °C tropfte man in 20 min 12.0 ml einer Hexanlösung von Trimethylaluminium (1 ml ≡ 0.181 g Al(CH₃)₃, 30.1 mmol) zu 14.69 g **3a** (54.3 mmol) in 60 ml Hexan. Die trübe Lösung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann auf –60 °C gekühlt und mit 0.52 g (5 mmol) B(OCH₃)₃ in 10 ml Hexan versetzt. Wieder wurde 1 h unter Rückfluß gehalten. Danach ließen sich nach Hexan über eine kurze Vigreuxkolonne bei einer Ölbadtemp. bis 190 °C 11.56 g (84%) **5a** als leicht gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 86–87 °C/16 Torr isolieren.

C₉H₁₇BSn (254.7) Ber. C 42.44 H 6.73 B 4.24 Gef. C 42.87 H 7.03 B 4.64

4-Ethyl-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (**5b**): 1.7 g (6.0 mmol) **3b** in 5 ml Hexan wurden bei –78 °C mit 0.4 ml (3.0 mmol) Al(C₂H₅)₃ in 5 ml Hexan unter Rühren umgesetzt. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß war die Reaktion beendet (NMR-Kontrolle). Bei der destillativen Aufarbeitung gingen 0.50 g **5b** (31%) bei 39–41 °C/0.1 Torr über.

C₁₀H₁₉BSn (268.7) Ber. C 44.69 H 7.14 Gef. C 44.87 H 7.24

4-tert-Butyl-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (**5c**): Beim Zutropfen von 3.7 ml einer 1.57 M Lösung von LiC(CH₃)₃ in Pentan zu 1.27 g **3a** (5.9 mmol) bei –60 °C blieb die Lösung zunächst klar. Beim Erwärmen fiel ab –50 °C ein Niederschlag aus. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß war die Umsetzung beendet. Der Niederschlag wurde abgetrennt und zweimal mit je 15 ml Benzol extrahiert. Aus den Filtraten ließen sich 1.05 g **5c** (75%) als gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 38–39 °C/10^{–2} Torr isolieren.

C₁₂H₂₃BSn (296.8) Ber. C 48.56 H 7.81 Gef. C 48.37 H 8.21

Bis(diethylamino)ethinylboran

a) 12.5 g Na (0.544 mol) wurden in 120 ml siedendem Toluol suspendiert, nach Abkühlen wurde das Toluol abpipettiert und das Metall mit insgesamt 150 ml THF gewaschen. Nach Zugabe von 250 ml THF leitete man unter Rühren in die Suspension Acetylen ein. Dabei stieg die Temp. bis 45 °C an. Nach Abklingen der Reaktion hielt man noch 1 h bei 45 °C und ließ die weiße Suspension auf Raumtemp. abkühlen. Zu dieser fügte man in 1 h 37.65 g (0.245 mol) $(C_2H_5)_2NBCl_2$ in 50 ml THF. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch zunächst gelb und schließlich schwarz. Nach Abfristen des Unlöslichen führte das Verjagen des Lösungsmittels zu einer zähen Flüssigkeit, aus der 6.11 g Bis(diethylamino)ethinylboran (14%) vom Sdp. 28–30 °C/10⁻³ Torr isoliert werden konnten. ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten der hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit stimmten mit denen einer authentischen Probe überein: $\delta^{11}B = 23.9$; $\delta^1H = 1.05$ t, 3.1 q, 2.79 s (12:8:1), $^3J_{HCC} = 7$ Hz. – IR [cm⁻¹]: 3300 st, 2970 sst, 2930 st, 2870 st, 2060 st, 1500 Sch, 1485 sst, 1455 Sch, 1435 sst, 1390 m, 1375 st, 1355 m, 1345 m, 1290 s, 1270 sst, 1245 st, 1200 st, 1175 m, 1135 st, 1105 st, 1080 s, 1055 m, 1000 m, 880 s, 830 s, 785 m, 670 st, 640 st.

b) Zu 450 ml acetylenesättigtem THF wurden bei –78 °C in 1 h 150 ml einer 1.6 M Lösung von LiC₄H₉ (0.24 mol) in Hexan getropft. Anschließend fügte man in 40 min 16.6 g $(C_2H_5)_2NBCl_2$ in 70 ml THF hinzu. Nach 1 h bei –78 °C ließ man Auftauen. Über rosa und violett wurde die Lösung schließlich schwarz. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bis 170 °C bei 10⁻³ Torr erhitzt und das Kondensat redestilliert (Ölbad bei 160 °C). Dabei stieg die Dampftemperatur bis 95 °C bei 19 Torr. 2.45 g Destillat erwiesen sich gemäß NMR-Spektren als 2:3-Gemisch von $[(C_2H_5)_2N]_2BC \equiv CH$ mit $B[N(C_2H_5)_2]_3$ ($\delta^{11}B = 23.0$ (2), 28.7 (3)).

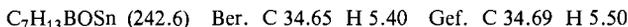
4-(Diethylamino)-1,1-dimethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (2d)

a) 8.10 g (60.9 mmol) **1c**, 11.02 g $(CH_3)_2SnH_2$ (73.1 mmol), 90 ml Hexan und eine Spatelspitze AIBN lieferten nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß 3.08 g **2d** (18%) vom Sdp. 63–64 °C/10⁻³ Torr. Die Hauptmenge bildete ein brauner, zäher, nicht flüchtiger Rückstand.

b) Wie vorstehend hielt man 13.39 g (100.7 mmol) **1c**, 17.46 g $(CH_3)_2SnH_2$ (116 mmol) und 190 ml Toluol 3 h unter Rückfluß. Durch fraktionierende Destillation wurden 7.8 g **2d** (27%) vom Sdp. 62–63 °C/10⁻⁴ Torr isoliert.

Die Reinheit der Verbindung wurde NMR- und MS-spektroskopisch überprüft; analytisch durch Elementaranalyse des 4-Methoxy-Derivats.

4-Methoxy-1,1-dimethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien (3f): Beim Zutropfen von 0.43 g Methanol (13.4 mmol) in 25 ml Hexan zu 3.63 g **2d** (12.8 mmol) in 35 ml Hexan bei –20 °C fiel ein weißer Niederschlag aus, der beim Erwärmen auf Raumtemp. in Lösung ging. Die destillative Aufarbeitung (mit Trockeneis gekühlte Vorlage) lieferte 1.54 g **3f** (50%) vom Sdp. 29–30 °C/5.10⁻² Torr. Gemäß ¹H-NMR war das Produkt mit ≈ 5% eines nicht bekannten Produktes verunreinigt, das nicht abgetrennt werden konnte.

**Literatur**

- 1) CI. Mitteil.: *H. O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer*, Chem. Ber. **112**, 2884 (1979).
- 2) Teil der Diplomarbeit *G. Rub*, Univ. München 1975, und der Doktorarbeit *H. O. Berger*, Univ. München 1978.
- 3) *R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham und W. N. Lipscomb*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6781 (1978).
- 4) *P. L. Timms*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4585 (1968).
- 5) *G. E. Herberich und B. Hessner*, J. Organomet. Chem. **161**, C36 (1978).
- 6) *B. Wrackmeyer und H. Nöth*, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 564 (1974).

- 7) Über die Reaktionen, die unter Veränderung des Ringgerüsts ablaufen, siehe Lit.¹⁾
- 8) E. C. Ashby und W. E. Foster, J. Org. Chem. **29**, 3225 (1964).
- 9) ^{9a)} M. F. Lappert und B. Prokai, J. Organomet. Chem. **1**, 384 (1963). – ^{9b)} R. Köster, H. J. Horstschäfer und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **717**, 1 (1968). – ^{9c)} B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1086 (1977).
- 10) J. Soulie und P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3846.
- 11) U. Krüerke, Z. Naturforsch., Teil B **11**, 364 (1956).
- 12) U. Krüerke, Z. Naturforsch., Teil B **11**, 676 (1956).
- 13) D. Giraud, J. Soulie und P. Cadiot, C. R. Acad. Sci. **254**, 319 (1962).
- 14) J. Soulie und P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3850.
- 15) B. Wrackmeyer beobachtete Disproportionierungen auch bei der Umsetzung von $\text{LiCH}=\text{CH}_2$ mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ bzw. von $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$, die zu Gemischen von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BR}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NBR}_2$ führten.
- 16) Das Produkt ging dabei zwischen 90 und 180°C „kriechend“ über. Es enthält außer **2b**, das NMR-spektroskopisch und durch Überführung in das Methoxyderivat **3a** gesichert wurde, noch höhersiedende (>110°C) Produkte, die nicht identifizierbar waren. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Produkt der Hydrostannierung von 1,5-Hexadiin mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$; G. E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **110**, 760 (1977).
- 17) A. J. Ashe III, W.-T. Chan und E. Perozzi, Tetrahedron Lett. **1975**, 1083; A. J. Ashe III, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3293 (1971).
- 18) G. Märkl und D. Matthes, Tetrahedron Lett. **1976**, 2599.
- 19) A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. V. Lehmann und J. Bastide, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6865 (1975).
- 20) H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 470 (1961).
- 21) G. Grüttner, E. Krause und M. Wiernik, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1549 (1971).
- 22) **3e** scheidet sich aus heißer wäßriger Lösung als Öl ab, das oft nur langsam erstarrt. Gemäß ¹H-NMR erfolgt dabei keine Hydrolyse.
- 23) K. Niedenzu, Organomet. Chem. Rev., Sect. B **8**, 45 (1971).
- 24) Näheres hierzu siehe Diplomarbeit G. Rub²⁾.
- 25) Vergleiche hierzu die Reaktionen von Methoxyboranen mit LiR, insbesondere $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$: G. W. Kramer und H. C. Brown, J. Organomet. Chem. **73**, 1 (1974).
- 26) D. Seyferth und M. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3583 (1961).
- 27) R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **618**, 31 (1958).
- 28) H. O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **112**, 2866 (1979).
- 29) A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wilzbach und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2692 (1947).
- 30) J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. **275**, 161 (1954).
- 31) H. J. Berthold, G. Groh und K. Stoll, Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 53 (1969).
- 32) M. R. Stober, K. W. Michael und J. L. Speier, J. Org. Chem. **32**, 2740 (1962).