

Organoborierung von Alkynylstannanen, XII^{*)}**Alken- und Allen-Synthesen unter Ausnutzung reaktiver Bor-Kohlenstoff- und Bor-Wasserstoff-Bindungen**

Bernd Wrackmeyer*, Christoph Bihlmayer und Michael Schilling

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

Eingegangen am 24. Januar 1983

Die Spaltung der Sn – C \equiv -Bindung in Trialkylalkynylstannanen **2** mit Triethylboran (**1a**) verläuft über eine Alkynylborat-Zwischenstufe **A** stereoselektiv zu Alken-Derivaten **3** mit Boryl- und Stannylgruppe in *cis*-Stellung. Die Reaktion dieser Alkene mit einem weiteren Äquivalent Alkynylstannan liefert (über eine ähnliche Zwischenstufe **B**, gefolgt von einer irreversiblen Allyl-Umlagerung) Allen-Derivate **4**. Alkynylstannane **2** werden von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) (**5**) nicht hydroboriert. Vielmehr kann der Austausch Alkynyl gegen Hydrid (**2** \rightarrow **7**) nachgewiesen werden, und es entstehen Alken-Derivate (**8**), vermutlich mit einer boratanalogen Struktur **C** als Vorläufer. Aus diesen Alken-Derivaten bilden sich ebenfalls leicht Allene (**9**). Der Reaktionsverlauf und die Konstitution der Produkte wurde mit ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie untersucht.

Organoboration of Alkynylstannanes, XII^{*)}**Synthesis of Alkenes and Allenes Using Reactive Boron-Carbon and Boron-Hydrogen Bonds**

The cleavage of the Sn – C \equiv bond in trialkylalkynylstannanes **2** with triethylborane (**1a**) leads via an alkynylborate intermediate **A** stereoselectively to alkene derivatives **3** with the boryl and stannyl groups in *cis*-position. The reaction of these alkenes with a further equivalent of alkynylstannane gives (via a similar intermediate **B** followed by an irreversible allylic rearrangement) allene derivatives **4**. Alkynylstannanes **2** are not hydroborated by 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) (**5**). Instead, exchange of alkynyl vs. hydride (**2** \rightarrow **7**) is found and alkene derivatives **8** are formed for which also a borate-like structure (**C**) is assumed as a precursor. From these alkenes allenes **9** are readily obtained. The course of the reaction and the nature of the products has been studied by ¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si, and ¹¹⁹Sn NMR spectroscopy.

Der bequeme Zugang zu Organoboranen und ihre Reaktivität¹⁾ haben vielseitige Verwendung in der organischen und metallorganischen Chemie nach sich gezogen^{1,2)}. Wir nutzen Organoborane zur Darstellung organometallisch substituierter Alkene, Allene und heterocyclischer Diene. Von großer Bedeutung hierfür ist die ungewöhnliche Reaktivität der Sn – C \equiv -Bindung in Alkynylstannanen gegenüber Triorganoboranen **1** (R₃B)^{3–9)}. Selbst bei Verwendung von Diorganylboranen R₂BH erfolgt primär keine Hydroborierung der C \equiv C-Bindung in Alkynylstannanen⁴⁾.

Wir berichten über weitere Untersuchungen zur Alken- und Allen-Synthese aus Alkynylstannanen und Organoboranen^{4–9)}. Es wird dabei der Einfluß unterschiedlicher Substituenten R³ am

*) XI. Mitteilung siehe Lit.^{8b)}.

Die erste Annahme haben wir schon früher bestätigen können, indem wir 1-Organoboracyclopentane als R_3B einsetzten. Dies führte zum Verlust der Stereospezifität, da der sterisch wenig anspruchsvolle BC_4H_8 -Ring in **A** eine Ringerweiterung und den elektrophilen Angriff von $(CH_3)_3Sn^+$ von der gleichen Seite der $C\equiv C$ -Bindung erleichtert⁹⁾. Die Stereoselektivität läßt sich jedoch mit dem sperrigen $(n-C_4H_9)_3Sn^+$ wiederherstellen¹⁰⁾. Die zweite Annahme findet Unterstützung durch den Befund, daß bei Gleichhaltung der Reste R^1 , R^2 die erforderliche Reaktionszeit beim Übergang von $R^3 = CH_3$ zu C_2H_5 und $n-C_4H_9$ merklich zunimmt bzw. drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich sind. Dies ist einmal zurückzuführen auf die langsamere primäre Spaltung der $Sn-C\equiv$ -Bindung durch R_3B und zum anderen auf den erschweren Angriff am Alkin-Kohlenstoff, wie in **A** gezeigt. Letzteres wird so belegt, daß sich z. B. aus **1a** und **2d** ($R^2 = t-C_4H_9$, $R^3 = CH_3$) nach Gl. (1) die Verbindung **3d** herstellen läßt⁸⁾, nicht jedoch **3e** aus **1a** und **2e** ($R^2 = t-C_4H_9$, $R^3 = n-C_4H_9$)¹¹⁾.

Die Verbindungen **3** ($R^3 = CH_3$) reagieren mit einem weiteren Mol Alkin **2d, f, g**, wobei die Allene **4d, f, g** in hoher Ausbeute anfallen⁵⁻⁷⁾. Die Durchführung solcher Reaktionen mit $R^3 = C_2H_5$, $n-C_4H_9$ (**2h, i**) führte zum gleichen Ergebnis (Gl. (2)). Das Butadienderivat **B** wird auch hier als Zwischenstufe der Reaktion von **3** mit **2** zu **4** vorgeschlagen⁴⁻⁷⁾.

Eine sperrige Gruppe R^2 ($t-C_4H_9$, $Si(CH_3)_3$, SnR_3^3) begünstigt die *trans*-Konformation in **B** und schafft damit eine Voraussetzung für die irreversible Allyl-Umlagerung zu den Allen-Derivaten **4** (Gl. (2)). Die Bildung von **B** muß ebenso wie die von **3** als reversibel angesehen werden, da bei sperrigen Resten R^2 ($Si(CH_3)_3$, SnR_3^3) leicht Deorganoborierung zu den Ausgangsprodukten eintritt^{4-7,12)}. Die Leichtigkeit der Deorganoborierung nimmt mit der Größe von R^3 zu. So wird z. B. die Verbindung **3i** bei Raumtemperatur nur in Gegenwart der entsprechenden Ausgangsverbindungen $(C_2H_5)_3B$ (**1a**) und $[(n-C_4H_9)_3Sn]_2C_2$ (**2i**) nachgewiesen. Die Reaktionszeiten für die Allensynthese nach Gl. (2) sind darum für $R^3 = C_2H_5$, $n-C_4H_9$ länger als für $R^3 = CH_3$.

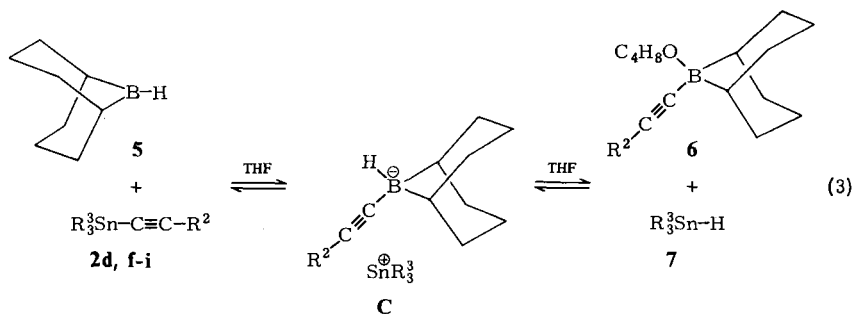
Alkene und Allene aus Diorganoboranen

Diorganoborane R_2BH und speziell das bequem zugängliche 9-Borabicyclo[3.3.1]-nonan (9-BBN)^{13,14)} sind wichtige Hydroborierungsagentien¹²⁾. Für die Reaktion von Alkinylstannanen (**2**) mit 9-BBN (**5**) erhebt sich zunächst die Frage, ob Hydroborierung stattfindet oder ob mit einer boratanalogen Zwischenstufe **C** zu rechnen ist. Das Experiment ergibt, daß keine Hydroborierung stattfindet. Alle isolierten Produkte können als Folge der Zwischenstufe **C** betrachtet werden. Aus **C** entstehen z. B. $(CH_3)_3SnH$ (**7**, $R^3 = CH_3$) und das THF-Addukt von 9-Alkynyl-9-BBN (**6**), welches für $R^2 = t-C_4H_9$ (**6d**) isoliert und charakterisiert werden konnte (Gl. (3)).

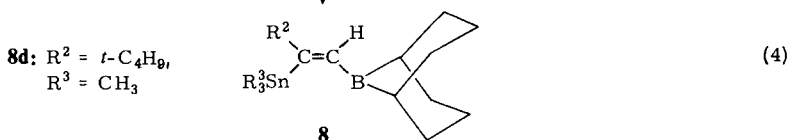
Im Fall von $R^2 = t-C_4H_9$ führt längeres Erwärmen zur Bildung von **8d**¹⁵⁾, wofür der synchrone elektrophile Angriff von $R_3^3Sn^{\oplus}$ und die 1,2-Hydridverschiebung in **C** verantwortlich sein können (Gl. (4)).

Wir schließen Hydrostannierung im üblichen Sinne¹⁷⁾ aus, da hierfür die Stereoselektivität der Reaktion ungewöhnlich erscheint, und zudem die Reaktionen für $R^2 = Si(CH_3)_3$, und besonders für $R^2 = SnR_3^3$, unter sehr milden Bedingungen ablaufen, ohne daß die Stufe der Verbindung **8** hierbei zu isolieren ist (siehe unten). Es ist der ge-

ringen Reaktivität von **2d** zu verdanken, daß **8d** isoliert werden kann. Versuche mit **2a, b, c** ergaben, daß die Verbindungen **8a, b, c** sehr schnell mit **2a, b, c** weiterreagieren, wobei Gemische nicht näher identifizierter Produkte entstehen.



6d: $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$



Eine Reaktion nach Gl. (4) findet nicht statt für $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ und $R^3 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, obwohl der Austausch nach Gl. (3) erfolgt. Wir werten dies als Argument für die Bedeutung der Zwischenstufe **C**, wobei der elektrophile Angriff infolge der Sperrigkeit der *tert*-Butyl- und der Tri-*n*-butylstannyl-Gruppe nicht erfolgt. Längeres Erwärmen dieses Reaktionsgemisches führt zur Zersetzung. Für $R^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, SnR_3^3 ist die Verbindung **8** nicht definitiv nachzuweisen. Stattdessen wird eine quantitative Reaktion nach Gl. (5) beobachtet. Es entstehen die Allene **9**, unabhängig von der gewählten Stöchiometrie von **2f-i** und **5**.



Für die genannten Reste ist daher anzunehmen, daß die Verbindung **8** infolge Deorganoborierung über **C** mit **2** und **5** im Gleichgewicht steht. Weiterhin kann **8** mit **2** reagieren, wobei über die Zwischenstufe **D** (analog zu **B**) nach irreversibler Umlagerung die Allen-Derivate **9** entstehen. Wiederum ist die Allenbildung die treibende Kraft der Reaktion.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Reinheit und die Konstitution der Alkene **3**, **8** sowie der Allene **4**, **9** folgt zwingend aus der Summe der Informationen der ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren, wie in vorausgehenden Arbeiten ausführlich gezeigt wurde^{3,5,6,8)}.

Die Aussagekraft der ^1H -NMR-Spektroskopie wird durch NOE-Differenzspektren¹⁸⁾ erhöht. Diese Experimente wurden durchgeführt, um die relative Position der Reste R^1 und R^2 an der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in **3** und **8** zu bestimmen. Die Ergebnisse bestätigen die Strukturvorschläge.

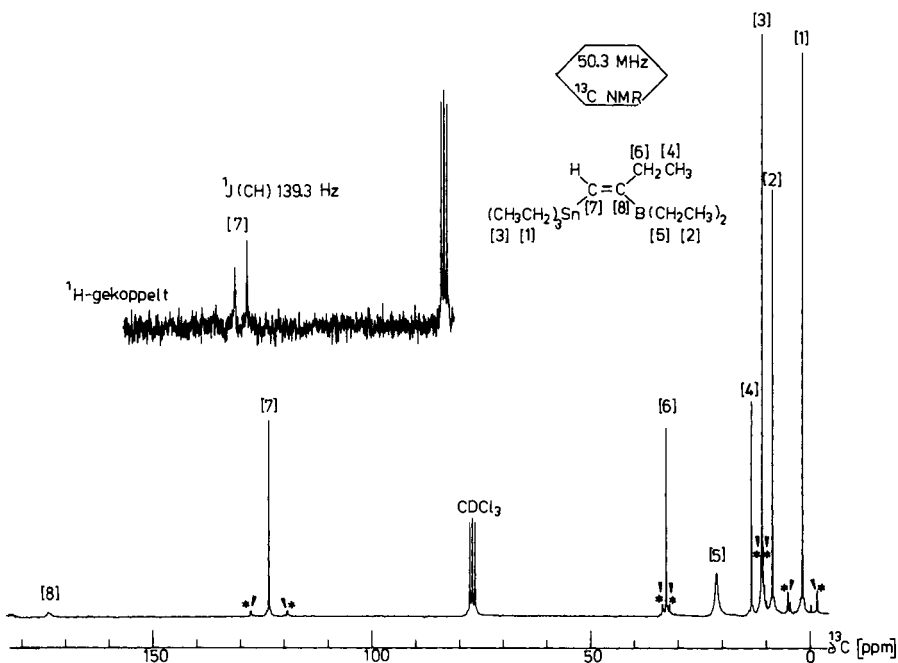


Abb. 1. 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **3a** in CDCl_3 ; Zuordnung erfolgt (i) durch ^1H -gekoppeltes Spektrum (siehe Signal [7]), (ii) aufgrund der ^{117}Sn (\blacktriangledown), ^{119}Sn (\ast)-Satelliten (siehe Signale [1, 3, 6, 7]) und (iii) aufgrund der Verbreiterung der Resonanzen infolge skalarer Kopplung von ^{13}C zu den Quadrupolkernen ^{10}B , ^{11}B (siehe Signale [5, 8])

^{13}C -NMR-Spektren eignen sich besonders zur Reinheitskontrolle, da für $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ die ^1H -Resonanzen komplex und unübersichtlich werden. Als typisches Beispiel dient in Abb. 1 das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a**. Sehr hilfreich sind die ^{13}C -NMR-Spektren bei der Festlegung der Konstitution der Allene, wie in Abb. 2 am Beispiel von **9g** gezeigt ist.

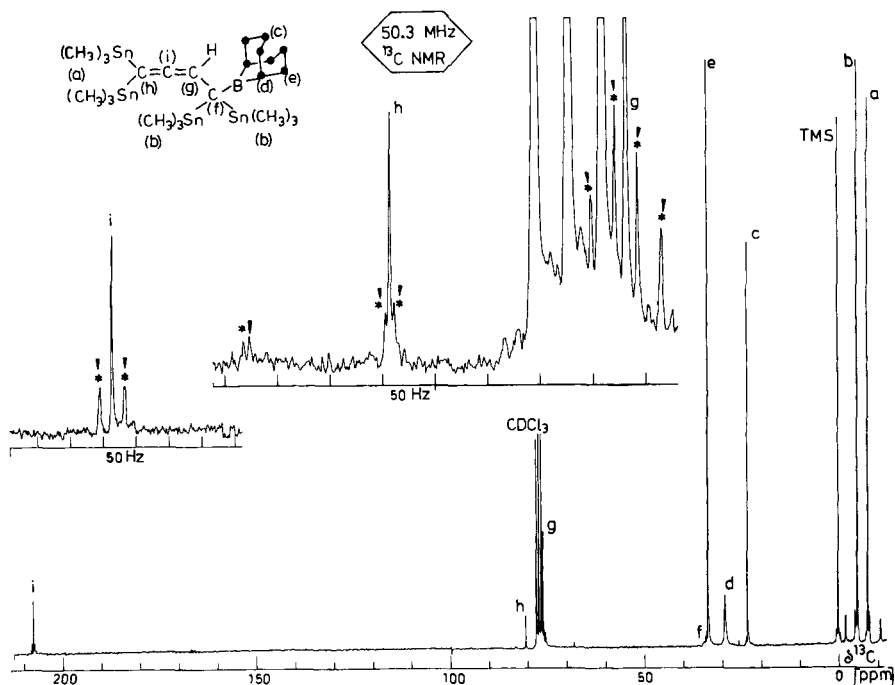


Abb. 2. 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **9g** in CDCl_3 ; Zuordnung wie **b** in Abb. 1; besonders charakteristisch sind die Allen-Kohlenstoff-Resonanzen mit den zugehörigen ^{117}Sn (\blacktriangledown), ^{119}Sn (\blacktriangleright)-Satelliten (siehe Signale **g**, **h**, **i**); Signal **f** ist erwartungsgemäß breit (Nachbarschaft zu ^{10}B , ^{11}B) und intensitätsschwach und wurde durch ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Experiment sicher zugeordnet

Die ^{11}B -NMR-Spektren von **3**, **8**, **4** und **9** zeigen die breiten ^{11}B -Resonanzen im Erwartungsbereich¹⁹ für dreibindige Bor-Atome in dieser Umgebung. Die Verschiebung der ^{11}B -Resonanzen zu höheren Frequenzen in den Allenen **9** gegenüber **4** ($\Delta^{11}\text{B}$ ca. 4–5 ppm) beruht wahrscheinlich auf dem Ersatz der γ -ständigen Alkylgruppe durch den Wasserstoff.

^{119}Sn -NMR-Spektren ermöglichen es, (i) den Verlauf der Reaktionen zu verfolgen und (ii) die Konstitution festzulegen^{5,6}, besonders bei den Allenen **4**, **9**. Die relativ hohe Empfindlichkeit des ^{119}Sn -Kerns für das NMR-Experiment erlaubt die schnelle Aufnahme von Routine- ^{119}Sn -NMR-Spektren mit der PFT-Technik. Die Empfindlichkeit läßt sich durch Einsatz entsprechender Spin-Polarisations-Transfer-Techniken²⁰ noch beträchtlich steigern. Da die Aufnahme der ^{119}Sn -Resonanzen im Gegensatz zu ^1H - oder ^{13}C -NMR in Gegenwart gewöhnlichen Kohlenwasserstoffs oder Ethers als Lösungsmittel nicht gestört wird, können bereits die Reaktionslösungen bequem untersucht werden. Sind mehrere Zinn-Atome im Molekül, liefern Satelliten-Signale vom AX-Typ [$^nJ(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$] oder vom AB-Typ [$^nJ(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] zusätzliche Informationen^{5,6}. In Abb. 3a ist ein typisches ^{119}Sn -NMR-Spektrum für das Allen **9f** gezeigt, wobei die Kopplung $^5J(\text{SnSn})$ zu beobachten ist. Die Verdoppelung der Signale beruht auf der Gegenwart von zwei Diastereomeren als Folge der beiden chiralen Zentren im

Molekül. Wie aus Abb. 3b ersichtlich, ist hier auch das ^{29}Si -NMR-Spektrum instruktiv, sowohl die Gegenwart von Diastereomeren als auch die Kopplung zu ^{119}Sn , ^{117}Sn -Kernen betreffend.

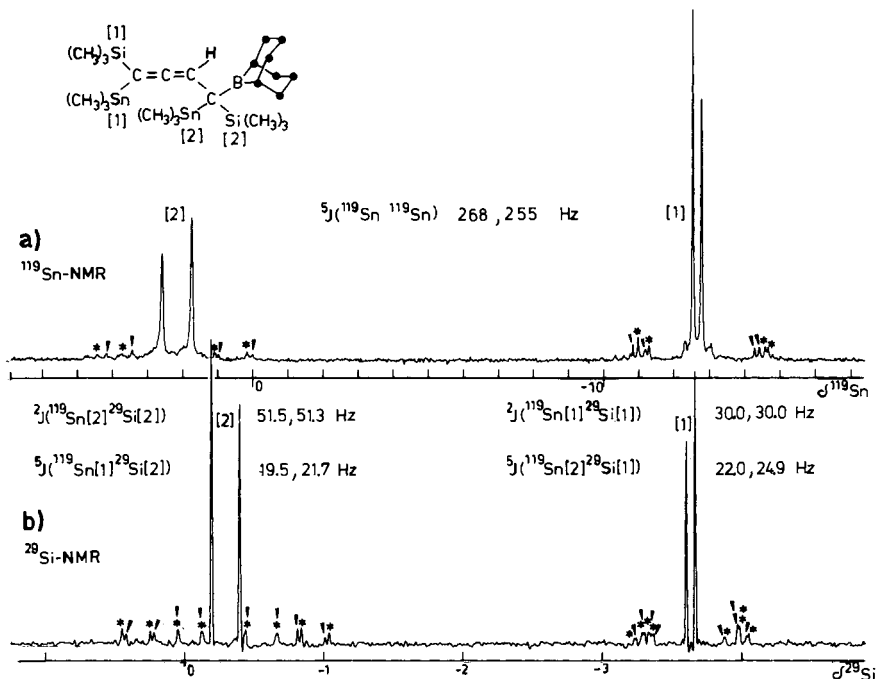


Abb. 3. a) 74.63-MHz- ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **9f**; Zuordnung von [1] und [2] aus der unterschiedlichen Linienbreite (Signale [2] sind durch skalare Kopplung von ^{119}Sn zu ^{10}B , ^{11}B verbreitert) sowie durch Vergleichsdaten⁵⁾. b) 39.76-MHz- ^{29}Si -NMR-Spektrum von **9f**, aufgenommen mit dem Verfahren DEPT²⁰⁾, Verbesserung der Auflösung durch Lorentz-Gauss Transformation, um die ^{117}Sn - (\blacktriangledown), ^{119}Sn (\star)-Satelliten an den Signalen [2] zu erkennen; Zuordnung aus der Abstufung der Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}[1] \ ^{29}\text{Si}[1])$, $^2J(^{119}\text{Sn}[2] \ ^{29}\text{Si}[2])$ in **9f** und $^2J(^{119}\text{Sn}[1] \ ^{119}\text{Sn}[1]) = 335$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}[2] \ ^{119}\text{Sn}[2]) = 502$ Hz in **9g**

Die Stereoselektivität der Organoborierung bleibt beim Übergang von $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ zu $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ erhalten. Die Produkte **3** sind in hoher Ausbeute zugänglich und bieten sich aufgrund reaktiver $\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$ - und $\text{B}-\text{C}=\text{C}$ -Bindungen für Folgereaktionen^{3,5,8a,9)} an. Gleiches gilt für die Allene **4**. Die Umsetzung der Alkynylstannane mit 9-BBN (**5**) zu **8** bzw. **9** zeigt, daß die Spaltung der $\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung schneller erfolgt als die Hydroborierung. Zudem deutet die Bildung von Trialkylzinnhydrid (**7**) und Alkynylboran (**6**) darauf hin, daß auch die Hydrostannierung organometallisch substituierter Alkine andere Wege nehmen kann.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir (C.B., M.S.) für die Gewährung von Stipendien zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren (in CDCl_3): ^1H , TMS intern; ^{11}B , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern; ^{13}C , TMS intern; ^{29}Si , TMS extern; ^{119}Sn , $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ extern; Bruker WP-200 NMR Spektrometer, PFT-Betrieb.

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Geräten unter Luft-Ausschluß in getrockneten, Stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Organoborane erfolgte nach Literaturvorschriften^{1a,14)}. Die Alkynylstannane **2** wurden nach modifizierten Literaturvorschriften²¹⁾ dargestellt^{22,23)} und mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{119}Sn -NMR auf ihre Reinheit kontrolliert.

Darstellung der Alkene **3a, b, c, h, i**

In die Lösung von 20 mmol Alkynylstannan **2** in Hexan werden bei -78°C 22 mmol Triethylboran (**1a**) getropft. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht. Nach 1 h bei 60°C werden Lösungsmittel und überschüssiges Triethylboran bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Der farblose bis blaßgelbe flüssige Rückstand wird destilliert (**3a, b, c**) oder sofort weiterverarbeitet (**3h, i**). Die Alkene **3h, i** spalten beim Versuch der Destillation Triethylboran ab, und es werden Bis(triethylstannyl)-, bzw. Bis(tributylstannyl)ethin als einzige flüchtige, hochsiedende Produkte erhalten. Die Alkene **3** sollten vor Licht geschützt im Kühlschrank aufbewahrt werden.

(*E*)-2-(Diethylboryl)-1-(triethylstannyl)-1-buten (**3a**): Ausb. 75–80%, Sdp. $78-81^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr. – NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 84.7. – $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 173.8 (BC=), 123.4 (430.7) (SnC=), 32.6 (84.1) ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 21.2 (BCH₂), 13.3 (4.6) (CH_3), 10.9 (24.2) (SnCH_2CH_3), 8.5 (BCH₂CH₃), 1.6 (339.2) (SnCH_2). – $\delta^{119}\text{Sn}$: –51.3.

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{BSn}$ (328.9) Ber. C 51.13 H 9.50 Gef. C 50.82 H 9.65

(*E*)-2-(Diethylboryl)-1-(tributylstannyl)-1-buten (**3b**): Ausb. 80–85%; Sdp. $100-105^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr. – NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 83.6. – $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 173.1 (BC=), 124.5 (428.7) (SnC=), 32.7 (84.0) ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 21.3 (BCH₂), 13.4 (CH_3), 8.6 (BCH₂CH₃) 10.3 (333.0) (SnCH_2), 29.2 (20.0) (SnCH_2CH_2), 27.4 (56.2) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 13.6 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). – $\delta^{119}\text{Sn}$: –62.2.

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{BSn}$ (413.0) Ber. C 58.16 H 10.49 Gef. C 57.78 H 10.13

(*E*)-3-(Diethylboryl)-2-(triethylstannyl)-2-penten (**3c**): Ausb. 85–90%; Sdp. $84-86^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr. – NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 82.7. – $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 163.5 (BC=), 133.2 (462.0) (SnC=), 22.9 (75.0) ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 20.4 (56.2) ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 21.6 (BCH₂) 13.6 (9.9) (CH_3), 11.0 (23.1) (SnCH_2CH_3), 8.8 (BCH₂CH₃), 1.5 (321.0) (SnCH_2). – $\delta^{119}\text{Sn}$: –41.3.

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BSn}$ (342.9) Ber. C 52.54 H 9.71 Gef. C 52.25 H 9.95

2-(Diethylboryl)-1,1-bis(triethylstannyl)-1-buten (**3h**): Ausb. 100%; Sdp. (Zers.) $> 50^\circ\text{C}$. – NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 83.7. – $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 186.8 (BC=), 135.3 (276.7, 224.0) ($\text{Sn}_2\text{C}=\text{}$), 38.3 (131.3, 107.5) ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 22.0 (BCH₂), 11.1 (CH_3), 11.0 (22.2) (SnCH_2CH_3), 3.8, 3.1 (303.0, 310.0) (SnCH_2). – $\delta^{119}\text{Sn}$: –42.0, –42.2 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 720$ Hz].

2-(Diethylboryl)-1,1-bis(tributylstannyl)-1-buten (**3i**): Ausb. 100%; Sdp. (Zers.) $> 30^\circ\text{C}$. – NMR: ^{11}B : 84.0. – ^{119}Sn : –53.7, –55.2 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 738$ Hz].

Reaktion von 9-BBN (**5**) mit **2d**: Eine Lösung von 3.7 g (15 mmol) **2d** in 30 ml THF wird bei -20°C mit einer Lösung von 1.8 g (15 mmol) 9-BBN in THF versetzt. Nach 3 h Rühren wird THF und gebildetes Trimethylzinnhydrid (Nachweis im ^1H - und ^{119}Sn -NMR) i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert und liefert 2.2 g reines **6d**¹⁶⁾ (53%). Wird die Reaktionsmischung nach Erwärmung auf Raumtemp. 3 h unter Rückfluß gekocht, dann ergibt die anschließende fraktionierte Destillation 3.9 g (*Z*)-1-(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)-3,3-dimethyl-2-(trimethylstannyl)-1-buten (**8d**) (72%), farblose, licht- und extrem luftempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. $62-66^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. – NMR: $\delta^1\text{H}$ ($J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$): 6.32 (122.7) (s, HC=), 1.3–2.3 (m, BC_8H_{14}), 1.02 (s, *t*- C_4H_9), 0.16 (51.1) (s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$). – $\delta^{11}\text{B}$: 84.0. – $\delta^{13}\text{C}$

($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 160.9 (493.2) (SnC=), 145.5 (BC=), 39.6 (57.4) (C=C=), 33.6 (BCH), 34.9, 23.4 (CH₂), 32.3 (20.8) (CH₃), -6.9 (324.7) (SnCH₃). - $\delta^{119}\text{Sn}$: -35.5.

C₁₇H₃₃BSn (361.0) Ber. C 56.57 H 9.12 Gef. C 56.10 H 8.98

Darstellung der Allene **4h, i**

Die Alkene **3h, i** (20 mmol) werden in ca. 30 ml Hexan 24 h unter Rückfluß gekocht. Freigesetztes Triethylboran und Hexan werden bei Normaldruck vollständig abdestilliert. Es bleibt eine gelbliche ölige Flüssigkeit zurück, die nach ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR zu >95% aus reinem Produkt besteht. Beim Destillationsversuch (10^{-3} Torr) tritt bei einer Badtemp. $\geq 130^\circ\text{C}$ zunehmend Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Zinn auf.

4-(Diethylboryl)-3-ethyl-1,1,4,4-tetrakis(triethylstannyl)-1,2-butadien (4h): NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 77.0. - $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 208.7 (33.3) (=C=), 91.8 (69.3, 17.3) (=C \angle), 83.3 (222.6) (Sn₂C=), 31.9 (30.5, 24.3) (CH₂C=), 32.9 (BC-C=), 17.9 (BCH₂), 14.2 (8.3) (CH₃), 9.8 (BCH₂CH₃), 11.4, 10.8 (22.2) (SnCH₂CH₃), 3.2, 2.5 (388.4, 385.6) (SnCH₂). - $\delta^{119}\text{Sn}$: -19.4 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 369.0, $^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ = 177.5 Hz] (Sn₂C=), -7.8 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 384.0 Hz] (Sn₂C \angle). - IR: ν_{CC} 1878 cm⁻¹.

4-(Diethylboryl)-3-ethyl-1,1,4,4-tetrakis(tributylstannyl)-1,2-butadien (4i): NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 77.0. - $\delta^{119}\text{Sn}$: -28.3 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 374.0, $^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ = 193.0 Hz] (Sn₂C=), -18.9 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 383.0 Hz] (Sn₂C \angle). - IR: ν_{CC} 1877 cm⁻¹.

Darstellung der Allene **9f - i**

Bei -20°C wird die Lösung von 15 mmol Alkynylstannan **2** in 25 ml THF mit einer Lösung von 0.90 g (75 mmol) 9-BBN (**5**) in 10 ml THF zusammengegeben. Bereits nach 1 h bei Raumtemp. (**9g**) oder nach 1 h bei 60°C (**9f, h, i**) ist die Reaktion beendet. Umsetzung in Hexan oder Toluol führt zum gleichen Resultat. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben farblose Festsubstanzen (**9f, g**) oder blaßgelbe Öle zurück (**9h, i**). Die Festkörper lassen sich aus Pentan umkristallisieren. Die Flüssigkeiten zersetzen sich beim Destillationsversuch (10^{-3} Torr) bei $\geq 130^\circ\text{C}$.

4-(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)-1,2-butadien (9f): Ausb. 92%, Schmp. 90°C (Zers.). - NMR: $\delta^1\text{H}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$): 4.87 (47.0) (s, =CH), 0.9-2.2 (m, BC₈H₁₄), 0.26, 0.21 (51.0, 54.0) (s, SnCH₃), 0.19, 0.12 (s, SiCH₃). - $\delta^{11}\text{B}$: 80.5. - $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 209.0, 208.95 (40.5) (=C=), 85.1, 85.0 (271.0, 271.8) (SnC=), 76.7 (33.4, 68.1) (=C \angle), 37.3 (108.0) (SnSiBC), 29.7 (BCH), 33.93, 33.87, 33.63, 23.6 (CH₂), 3.1, 3.03, 0.7, 0.6 (SiCH₃), -4.45, -4.53 (315.1, 315.8) ($\angle\text{CSnCH}_3$), -7.1, -7.14 (331.4, 332.1) (=CSnCH₃). - $\delta^{29}\text{Si}$: -3.6, -3.7 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$] = 30.0, 30.0, $^5J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ = 22.0, 24.9 Hz] (SiC=), -0.2, -0.4 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$] = 51.5, 51.3, $^5J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ = 19.5, 21.7 Hz] (SiC \angle). - $\delta^{119}\text{Sn}$: -12.6, -12.8 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 268.0, 255.0] (SnC=), 2.6, 1.7 (SnC \angle). - IR: ν_{CC} 1887 cm⁻¹.

C₂₄H₅₁BSi₂Sn₂ (644.0) Ber. C 44.76 H 7.98 Gef. C 44.67 H 8.01

4-(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)-1,4,4-tetrakis(trimethylstannyl)-1,2-butadien (9g): Ausb. 92%, Schmp. 112.5°C. - NMR: $\delta^1\text{H}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$): 4.9 (48.9) (s, =CH), 0.9-2.2 (m, BC₈H₁₄), 0.21, 0.19 (51.1, 53.3) (SnCH₃). - $\delta^{11}\text{B}$: 78.2. - $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 207.5 (38.0) (=C=), 80.4 (280.0, 8.3) (Sn₂C=), 75.9 (21.7, 68.0) (=CH), 34.6 (Sn₂BC), 29.2 (BCH), 33.5, 33.3, 23.4 (CH₂), -4.9 (314.2) (CSnCH₃), -7.6 (333.6) (=CSnCH₃). - $\delta^{119}\text{Sn}$: -9.6 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 335.0, $^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ = 353.0 Hz] (Sn₂C=), 9.0 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 502 Hz] (Sn₂C \angle). - IR: ν_{CC} 1880 cm⁻¹.

C₂₄H₅₁BSn₄ (825.3) Ber. C 34.93 H 6.32 Gef. C 35.01 H 6.47

4-(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)-1,1,4,4-terakis(trimethylstannyl)-1,2-butadien (9h): Ausb. >95%; NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 79.0. - $\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$): 208.4 (35.3, 38.7) (=C=), 77.6 (213.0)

($\text{Sn}_2\text{C}=\text{}$), 75.5 (21.0, 63.7) (= CH), 37.6 (Sn_2BC), 29.4 (BCH), 33.9, 23.5 (CH_2), 11.5, 11.0 (22.4, 22.4) (SnCH_2CH_3), 4.4 (308.5) (CSnCH_2), 2.5 (327.0) (= CSnCH_3). – $\delta^{119}\text{Sn}$: –19.9 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 250.0$, $^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 210.0$, 220.0 Hz] ($\text{Sn}_2\text{C}=\text{}$), –4.8 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 424.0$ Hz] ($\text{Sn}_2\text{C}\text{<}$). – IR: ν_{CC} 1875 cm^{-1} .

4-(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)-1,1,4,4-tetrakis(tributylstannyl)-1,2-butadien (9i): Ausb. >95%; NMR: $\delta^{11}\text{B}$: 79.0. – $\delta^{119}\text{Sn}$: –27.5 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 273.0$, $^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 227.0$ Hz] ($\text{Sn}_2\text{C}=\text{}$), –14.0 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 446.0$ Hz] ($\text{Sn}_2\text{C}\text{<}$). – IR: ν_{CC} 1875 cm^{-1} .

- 1) 1a) R. Köster, Organobor-Verbindungen I in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13, Teil 3a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982. – 1b) A. Pelter und K. Smith in Comprehensive Organic Chemistry (D. N. Jones, Herausgeber), Bd. 3, S. 687, Pergamon Press, London 1979.
- 2) 2a) H. C. Brown, G. W. Kramer, A. B. Levy und M. M. Midland, Organic Synthesis via Boranes, Wiley-Interscience, New York 1975. – 2b) J. Weill-Raynal, Synthesis 1976, 633. – 2c) R. Köster, Pure Appl. Chem. 49, 765 (1977). – 2d) A. Suzuki, Acc. Chem. Res. 15, 178 (1982). – 2e) A. Pelter, Chem. Soc. Rev. 11, 191 (1982).
- 3) B. Wrackmeyer, Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp. 6, 75 (1982).
- 4) B. Wrackmeyer und C. Bihlmayer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 1093.
- 5) B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 205, 1 (1981).
- 6) B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B 33, 385 (1978).
- 7) B. Wrackmeyer und R. Zentgraf, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 402.
- 8) 8a) G. Menz und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B 32, 1400 (1977). – 8b) C. Bihlmayer und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B 36, 1625 (1981).
- 9) A. Schmidt und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B 33, 855 (1978).
- 10) B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11) Dies steht im Einklang mit dem Ergebnis, daß $\text{Li R}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9$ mit $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ nicht reagiert; J. Hooz und R. Mortimer, Tetrahedron Lett. 1976, 805.
- 12) L. A. Hageles und R. Köster, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 7, 53 (1977).
- 13) 13a) R. Köster, Angew. Chem. 72, 626 (1960). – 13b) R. Köster und P. Binger, Inorg. Synth. 15, 141 (1974).
- 14) E. F. Knights und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 5280 (1968).
- 15) Die Reaktion ausgehend von 6 ($\text{R}^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$)¹⁶⁾ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ führt zum gleichen Resultat.
- 16) H. C. Brown und J. A. Sinclair, J. Organomet. Chem. 131, 163 (1977).
- 17) W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, Enke Verlag, Stuttgart 1967.
- 18) 18a) R. Benn, A. Ruffinska und G. Schroth, J. Organomet. Chem. 217, 91 (1981). – 18b) R. Richardz und K. Wüthrich, J. Magn. Reson. 30, 147 (1978). – 18c) G. Kotovych und G. H. M. Aarts, Can. J. Chem. 58, 2649 (1980).
- 19) H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Herausg., Vol. 14, Springer Verlag, Berlin 1978.
- 20) 20a) D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, J. Magn. Reson. 48, 323 (1982). 20b) D. T. Pegg, D. M. Doddrell und M. R. Bendall, J. Chem. Phys. 77, 2795 (1982).
- 21) 21a) W. E. Davidson und M. C. Henry, Chem. Rev. 67, 73 (1967). – 21b) L. Brandsma und H. D. Verkruijsse, Synthesis of Acetylenes, Allenes, and Cumulenes, Elsevier, Amsterdam 1981.
- 22) L. Killian und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 132, 213 (1977).
- 23) B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1524 (1982).

[17/83]