

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 $R^3 = CH_3$.

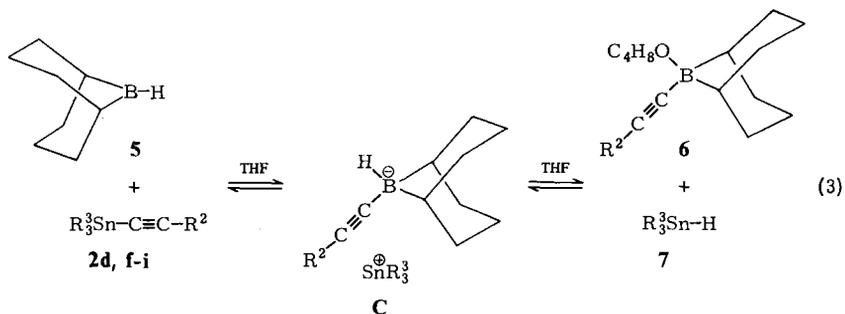
Alkene und Allene aus Diorganoboranen

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)).

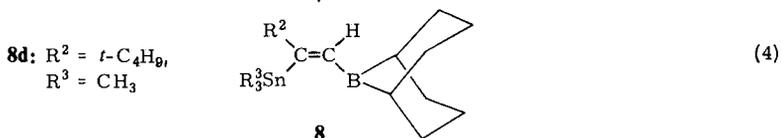
Im Fall von $R^2 = t-C_4H_9$ führt längeres Erwärmen zur Bildung von **8d**¹⁵⁾, wofür der synchrone elektrophile Angriff von $R_3^3Sn^{\oplus}$ und die 1,2-Hydridverschiebung in **C** verantwortlich sein können (Gl. (4)).

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.

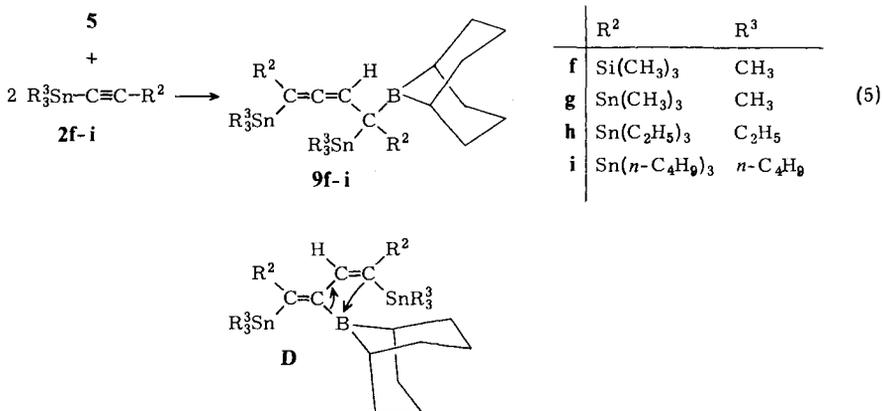


6d: $\text{R}^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$



8d: $\text{R}^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$,
 $\text{R}^3 = \text{CH}_3$

Eine Reaktion nach Gl. (4) findet nicht statt für $\text{R}^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ und $\text{R}^3 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, 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 $\text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, SnR^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.

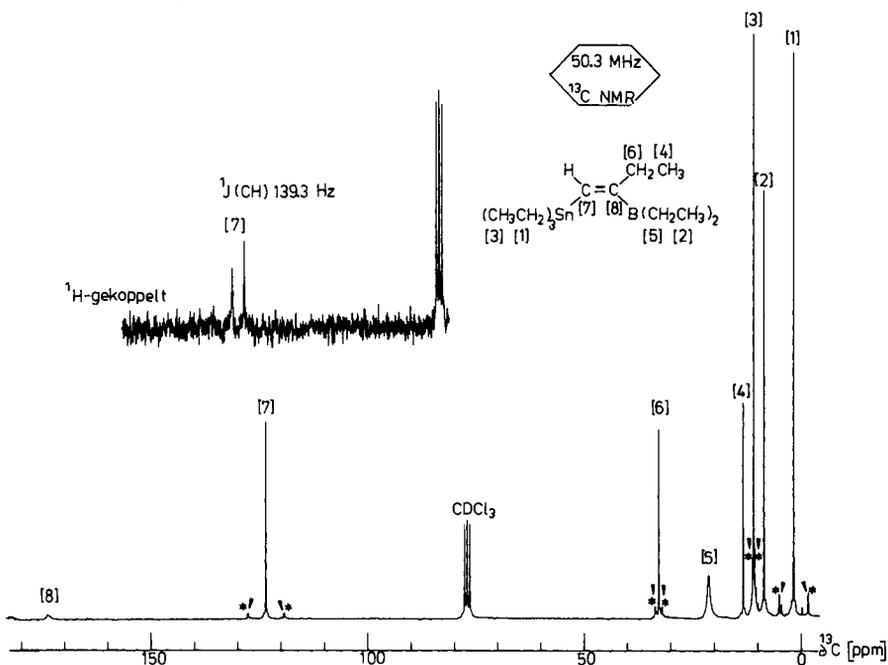


Abb. 1. 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **3a** in CDCl_3 ; Zuordnung erfolgt (i) durch ^1H -gekoppeltes Spektrum (siehe Signal [7]), (ii) aufgrund der ^{117}Sn (\blacktriangledown), ^{119}Sn (\blacktriangleright)-Satelliten (siehe Signale [1, 3, 6, 7]) und (iii) aufgrund der Verbreiterung der Resonanzen 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.

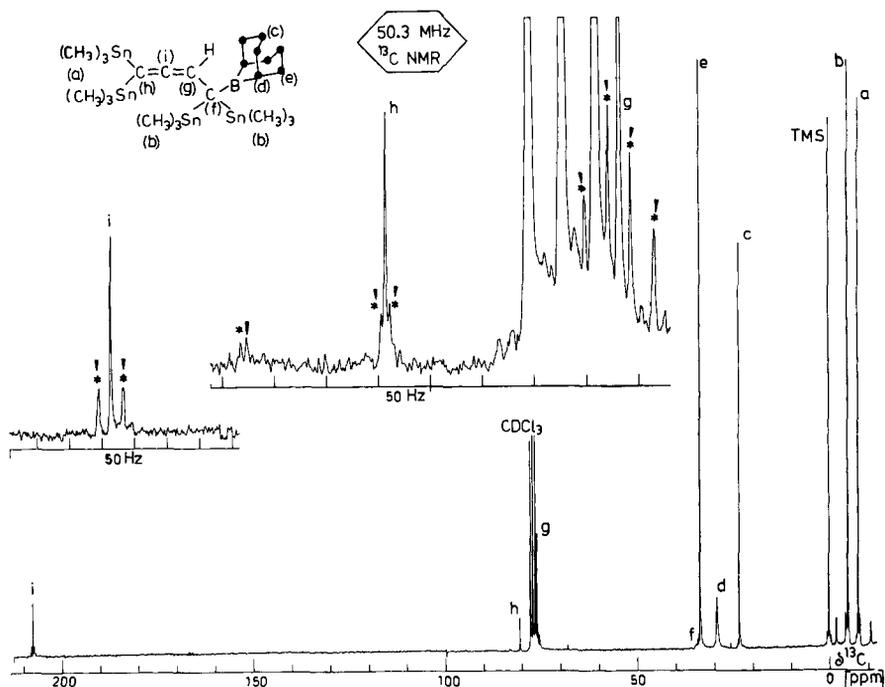


Abb. 2. 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **9g** in CDCl_3 ; Zuordnung wie bei Abb. 1; besonders charakteristisch sind die Allen-Kohlenstoff-Resonanzen mit den zugehörigen ^{117}Sn (\blacktriangledown), ^{119}Sn (\blacktriangleright)-Satelliten (siehe Signale g, h, i); Signal f ist erwartungsgemäß breit (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.

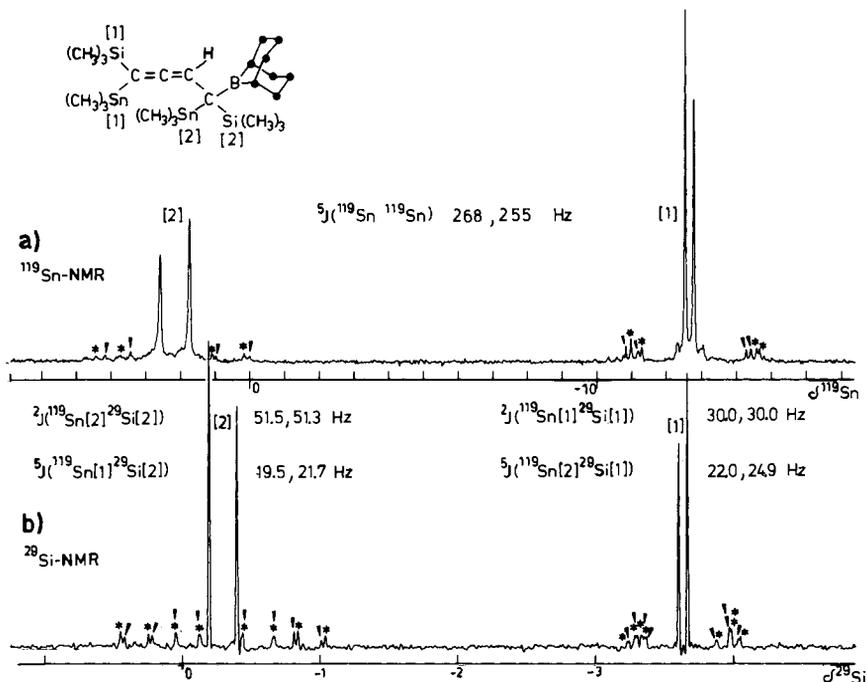


Abb. 3. a) 74.63-MHz- ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **9f**; Zuordnung von [1] und [2] aus der unterschiedlichen Linienbreite (Signale [2] sind durch skalare Kopplung von ^{119}Sn zu ^{10}B , ^{11}B verbreitert) sowie durch Vergleichsdaten⁵⁾. b) 39.76-MHz- ^{29}Si -NMR-Spektrum von **9f**, aufgenommen mit 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 $^2J(^{119}\text{Sn}[1] \text{---} ^{29}\text{Si}[1])$, $^2J(^{119}\text{Sn}[2] \text{---} ^{29}\text{Si}[2])$ in **9f** und $^2J(^{119}\text{Sn}[1] \text{---} ^{119}\text{Sn}[1]) = 335$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}[2] \text{---} ^{119}\text{Sn}[2]) = 502$ 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) (Sn₂C=), 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 ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR zu >95% aus reinem Produkt besteht. Beim Destillationsversuch (10⁻³ Torr) tritt bei einer Badtemp. ≥130°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<), 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<). - 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<). - 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 ≥130°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<), 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) (>CSnCH₃), -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<). - $\delta^{119}\text{Sn}$: -12.6, -12.8 [$^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] = 268.0, 255.0] (SnC=), 2.6, 1.7 (SnC<). - 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<). - 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: $\nu_{\text{CC}} 1875 \text{ cm}^{-1}$.

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: $\nu_{\text{CC}} 1875 \text{ cm}^{-1}$.

- 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]