

# Synthese von tricyclischen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-stannaborolen

Susanna Kersch und Bernd Wrackmeyer\*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,  
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

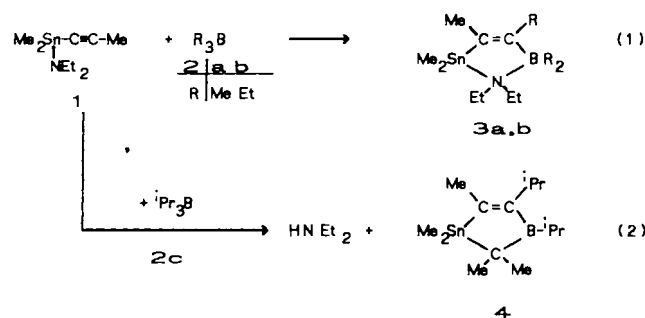
Eingegangen am 9. März 1988

## Synthesis of Tricyclic 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-stannaboroles

A weak intramolecular interaction between a strongly basic amino group ( $\text{Sn}-\text{NEt}_2$ ) and a trigonal atom suffices to deprotonate a BCH group and to eliminate amine. This is shown by organoboration of (diethylamino)dimethyl-1-propynylstannane (**1**) using 9-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes [alkyl = Me (**5a**), Et (**5b**), *i*Pr (**5c**)]. In the first step, the heterocycles **6a, b** are formed. These eliminate diethylamine upon heating to give the new tricyclic 2,3-dihydro-1*H*-1,3-stannaborole derivatives **7a, b**. In the case of **7c**, the intermediate **6c** was not observed.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, and  $^{119}\text{Sn}$ -NMR data are reported.

Das lebhafteste Interesse an Synthese und Anwendung heterocyclischer Systeme mit einem oder mehreren Boratomen spiegelt sich z. B. in dem Einsatz solcher Verbindungen als Komplexliganden oder auch in der Problematik des Übergangs zwischen klassischen und nicht-klassischen Strukturen wider<sup>1,2</sup>. Einen weiteren Zugang zu neuen Heterocyclen des Bors haben wir mit der Organoborierung von Alkynylstannanen gefunden<sup>3</sup>.

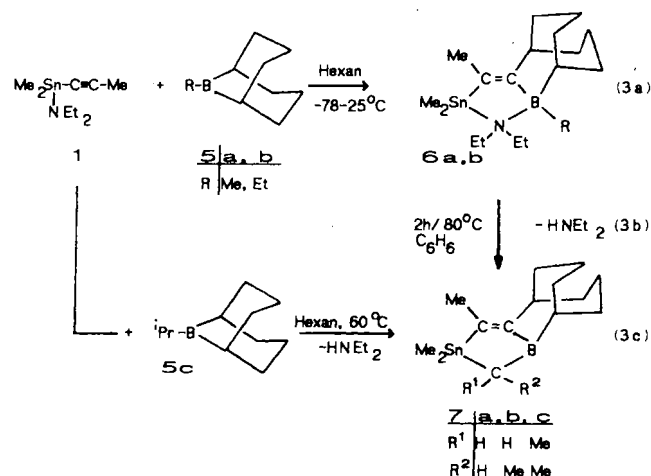
In Monoalkynylstannanen läßt sich das synthetische Potential beträchtlich erhöhen, wenn etwa im Trimethylstannylrest eine Methylgruppe durch einen funktionellen Substituenten X [z. B. X =  $\text{NEt}_2$  (**1**)] ersetzt wird. Bei der Organoborierung von **1** mit Trimethyl- (**2a**) oder Triethylboran (**2b**) erhält man selektiv und quantitativ die Verbindungen **3** [Gl. (1)]<sup>4</sup>. In **3a, b** liegt eine starke koordinative N-B-Bindung vor<sup>4</sup>. Verwendet man Triisopropylboran (**2c**) für die Organoborierung von **1**, so wird die Bildung von **3c** nicht beobachtet, sondern es entsteht das 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-stannaborol-Derivat **4** und Diethylamin [Gl. (2)]<sup>5</sup>.



Aufgrund dieser Beobachtungen haben wir jetzt die 9-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane **5a-c** für die Organoborierung von **1** eingesetzt. Wie Gl. (3a) zeigt, liefert die Reaktion von **1** mit **5a, b** zunächst die stabilen Verbindungen **6a, b** (analog zu **3a, b**). Wir haben früher gezeigt, daß die Ringerweiterung des 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Systems das Resultat kinetischer Reaktionskontrolle ist<sup>6</sup>. Im Gegensatz zu **3a, b** (keine Umwandlung in den Typ **4**, auch nicht beim Erhitzen auf 120–140°C) wird bei **5a, b** schon nach ca. 2 h bei 80°C in Benzol die Abspaltung von Diethylamin und die Entstehung der Tricyclen **7a, b** (analog zu **4**) beobachtet [Gl. (3b)].

Damit sind erstmals Heterocyclen mit koordinativer N-B-Bindung als Zwischenstufe nachgewiesen. NMR Messungen (siehe unten) belegen, daß die N-B-Bindung in **6a, b** locker ist, so daß es bei erhöhter Temperatur leicht zu N-B-Bindungsbruch kommt, und ein Angriff des basischen Amino-Stickstoffs an einem BCH-Proton erfolgen kann. Dies ermöglicht die Abspaltung von Diethylamin, und der Sn-C-B-Ring wird geschlossen.

Ebenso wie bei der Umsetzung von **1** mit **2c** ist für die Einleitung der Reaktion zwischen **1** und **5c** ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ) Erhitzen auf ca. 60°C in Hexan erforderlich. Unter diesen Bedingungen wird die Stufe **6c** nicht beobachtet, sondern es werden lediglich **7c** und Diethylamin erhalten [Gl. (3c)]. Die Verbindung **6a** wird als farbloser Feststoff gewonnen. Dagegen fällt bei der Herstellung von **6b** ein Gemisch an, aus dem sich bisher kein reines Produkt isolieren ließ. Die neuen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-stannaborol-Derivate **7** sind farblose ölige Flüssigkeiten, die ohne Zersetzung bei  $10^{-3}$  Torr destilliert werden können. Alle Produkte **6** und **7** sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff.



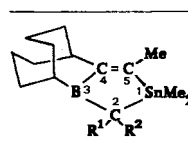
## NMR-Spektren

Die koordinative N-B-Bindung in **6a, b** folgt aus den  $\delta^{11}\text{B}$ -Werten [ $\delta^{11}\text{B}$  4.2 (**6a**), 0.2 (**6b**)], die charakteristisch für Boratome der Koordinationszahl 4 sind<sup>7</sup>. Die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen bei hohen Frequenzen [ $\delta^{119}\text{Sn} \approx 152$  (**6a, b**)] kennzeichnen die Nachbarschaft der  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne zu dem formal positiv geladenen, vierfach koordiniertem Stickstoffatom (vgl. auch  $\delta^{119}\text{Sn}$  125.0 für **3b**<sup>4</sup>). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur zeigen schnellen (bezüglich der NMR-Zeitskala) N-B-Bindungsbruch an. Für diesen Prozeß läßt sich  $\Delta G_{\text{cal.}}^\ddagger = 63 \pm 2$  kJ/mol aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren abschätzen<sup>8</sup>.

Die Struktur der tricyclischen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-stannaborole **7** folgt zwingend aus der Summe der NMR-Daten (Tab. 1). Die Umwandlung von **6** in **7** läßt sich auch in verdünnten Reaktionslösungen bequem anhand der  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen verfolgen [ $\delta^{11}\text{B} \approx 74-77$  (**7**), typisch für die Umgebung  $\text{C}_3\text{B}$ <sup>7</sup>], über 70 ppm verschiedenen von **6**. Charakteristisch für die Strukturzuordnung sind alle  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen aufgrund ihrer Lage, ihrer relativen Linienbreite

(Nachbarschaft zum Quadrupolkern  $^{11}\text{B}^{7b}$ ) und der  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale entsprechend  $^nJ(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ . Diese Werte fügen sich gut in bekannte Datensätze ein<sup>3,4,5,8</sup>), ebenso wie die  $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte für 7 im Erwartungsbereich<sup>5,9</sup>) für derartige Tetraorganylstannane liegen.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten<sup>a,b</sup>) der tricyclischen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-stannaborole 7



Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C(1')	C(2, 2')	C(3')	C(4, 4')	C(5, 5')	Sonstige <sup>c)</sup>	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
7a	H	H	-8.2	12.1	32.7	170.0	163.7	32.5	75.1	18.2
			[299.8]	[br., 177.0]	[br.]	[br.]	[462.0]	28.6		
7b	H	Me	-9.8	26.8	28.8	170.2	158.1	31.8	74.6	13.1
			[295.4]	[br.]	[br.]	[br., 80.6]	[458.0]	[10.0]		
			-7.7	136.2]		34.4	19.8	32.4		
			[270.9]	11.8	[<5]	[63.5]	[63.7]	29.3		
7c	Me	Me	-10.3	30.2	26.3	169.0	163.3	32.3	77.0	32.1
			[265.0]	[br.]	[br.]	[br.]	[427.8]	28.6		
			24.1			35.2	20.1	24.0		
			[<5]			[69.8]	[58.8]	27.8		

<sup>a)</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ca. 10–15%) bei 27–28°C; chemische Verschiebungen:  $\delta^{13}\text{C}$  gegen  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_6\text{D}_6} = 128.0$ );  $\delta^{11}\text{B}$  gegen  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  (extern),  $\Xi_{11\text{B}} = 32083971$  Hz;  $\delta^{119}\text{Sn}$  gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (extern),  $\Xi_{119\text{Sn}} = 37290665$  Hz. — <sup>b)</sup> [br.] kennzeichnet die breiten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoffatome; die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  ( $\pm 1$  Hz) sind in eckigen Klammern angegeben. — <sup>c)</sup> Für die  $^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$ -Resonanzen wurde keine Zuordnung vorgenommen; bei  $\delta^{13}\text{C} \approx 24.0$  finden sich i.allg. die Signale für  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen und bei  $\delta^{13}\text{C} \approx 28\text{--}32.5$  die  $\text{CHCH}_2$ -Gruppen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Prof. Dr. R. Köster sind wir für die Überlassung von 9-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan sowie für die Durchführung einiger Elementaranalysen und Massenspektren zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$ <sup>10)</sup>,  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me})_2$ <sup>11)</sup> und **5**<sup>12)</sup> wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften erhalten. — NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 300 (vgl. Tab. 1). — EI-MS: Finnigan MAT CH 5.

**3,3-Diethyl-2,4,4,5-tetramethyl-3-azonia-4-stanna-2-boratracyclo[5.3.2.0<sup>2,6</sup>]tridec-5-en (6a):** Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.5 g **1** (5.8 mmol) [in Gegenwart von ca. 20% überschüssigem  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$ <sup>4)</sup>] in 40 ml Hexan werden 0.79 g **5a** (5.8 mmol) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und 2 h Rühren ist die Reaktion beendet (Kontrolle durch  $^{11}\text{B}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR). Hexan und überschüssiges  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$  werden i.Vak. (6 h,  $25^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) entfernt. Es bleibt ein farblos feststoff zurück, der sich aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisieren läßt: 1.3 g (57%) Schmp.  $110\text{--}112^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-75^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ] = 0.02 [47.5] s, 3H, SnMe; 0.20 [46.0] s, 3H, SnMe;

0.31 s, 3H, BMe; 0.53 t, breit, 0.79 t, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ; 2.75 m, breit, 2.94 m, breit, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ; 1.94 (74.2) s, 3H, =CMe; 3.63 m, 1H, =CCH; 2.3–1.2 m, 13H, BCH,  $\text{CH}_2$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-75^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ] =  $-1.4$  [271.0], SnMe;  $-3.3$  [265.0], SnMe; 16.2 [breit], BMe; 17.9 [140.0] =CMe; 35.9 [104.2] =CCH; 15.7, 13.2,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ; 44.6, 41.4  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ; 34.0 [breit], BCH; 124.5 [648.5] SnC=; 182.4 [breit], BC=; 34.2, 32.7, 28.8, 27.1, 25.9, 22.6,  $\text{CH}_2$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.2. —  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 152.3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BNSn}$  (396.0) Ber. C 54.60 H 9.16 N 3.54  
Gef. C 53.7 H 8.2 N 3.4

Die Herstellung des *B*-Ethyl-Derivates **6b** wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt (Ansatz: 5.8 mmol). Nach der Aufarbeitung verbleibt ein gelbbraunes Öl, das laut NMR nur zu ca. 60% aus **6b** besteht. Bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden. — Relevante NMR-Daten (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), die für **6b** im Reaktionsgemisch ermittelt wurden:  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  [ $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ] =  $-1.3$  [264.8] SnMe<sub>2</sub>; 126.0 [657.2] SnC=; 179.6 [breit] BC=; 36.1 [105.8] =CCH. —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta$  = 0.2. —  $^{119}\text{Sn-NMR}$ :  $\delta$  = 152.1.

**4,4,5-Trimethyl- (7a), 3,4,4,5-Tetramethyl- (7b), 3,3,4,4,5-Pentamethyl-4-stanna-2-boratracyclo[5.3.3.0<sup>2,6</sup>]tridec-5-en (7c):** Die Lösung von 1.0 g **6a** (2.5 mmol) in 10 ml Benzol wird 2 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach  $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle auf vollständigen Umsatz werden die flüchtigen Stoffe [Benzol und Diethylamin (Nachweis  $^1\text{H-NMR}$ )] i.Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wird fraktioniert destilliert: 0.70 g (85%) **7a**, Sdp.  $50\text{--}53^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ] = 0.20 [54.4] s, 6H, SnMe<sub>2</sub>; 0.87 [51.0] s, 2H, SnCH<sub>2</sub>B; 2.00 [52.1] s, 3H, =CMe; 3.25 m, 1H, =CCH; 2.18 m, 1H, BCH; 1.9–1.3 m, 12H,  $\text{CH}_2$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BSn}$  (322.9) Ber. C 52.08 H 7.80  
Gef. C 51.5 H 7.6

Für die Synthese von **7b** wird das Rohprodukt (2.3 g) aus der Herstellung von **6b** in ca. 5 ml Benzol aufgenommen und die Lösung 2 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt.  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren zeigen, daß viel **7b** neben anderen unbekanntenen Produkten entstanden ist. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten i.Vak. werden bei der fraktionierten Destillation 1.12 g (58%) reines **7b** als farblose Flüssigkeit erhalten, Sdp.  $60\text{--}62^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ] = 0.10 [53.0] s, 3H, SnMe; 0.27 [53.0] s, 3H, SnMe; 1.37 d, 3H, SnCHMeB; 1.96 [55.0] s, 3H, =CMe; 3.16 m, 1H, =CCH; 2.20 m, 1H, BCH; 2.0–0.7 m, SnCHMeB,  $\text{CH}_2$ . — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (% relative Intensität) = 338 (15.0)  $\text{M}^+$ , 323 (69.6), 267 (49.6), 178 (35.5), 135 (74), 41 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BSn}$  (336.9) Ber. C 53.48 H 8.08 Sn 35.23  
Gef. C 54.3 H 8.15 Sn 35.6

Für die Herstellung von **7c** wird die Reaktionslösung aus 1.0 g **1** (5.8 mmol) [ca. 20% Überschuß  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$ ] und 0.95 g **5c** (5.8 mmol) in 40 ml Hexan 2 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Hexan und Diethylamin (Nachweis:  $^1\text{H-NMR}$ ) werden i.Vak. entfernt. Die fraktionierte Destillation liefert 1.3 g (64%) **7c**, Sdp.  $66\text{--}70^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr, als farblose ölige Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ ] = 0.14 [52.0] s, 6H, SnMe<sub>2</sub>; 1.37 [70.8] s, 6H, SnCMe<sub>2</sub>B; 1.99 [48.6] s, 3H, =CMe; 3.22 m, 1H, =CCH; 2.12 m, 1H, BCH; 1.9–0.8  $\text{CH}_2$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BSn}$  (350.9) Ber. C 54.77 H 8.33  
Gef. C 55.2 H 8.0

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 100585-19-1 / **5a**: 23418-81-7 / **5b**: 52102-17-7 / **5c**: 51475-51-5 / **6a**: 114691-54-2 / **6b**: 114674-80-5 / **7a**: 114674-77-0 / **7b**: 114674-78-1 / **7c**: 114674-79-2

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943. — <sup>1b)</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **25** (1986) 199. — <sup>1c)</sup> W. Siebert in *Boron Chemistry* (S. Hermańek, Ed.), S. 476–494, World Scientific, Singapore 1987.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 326. — <sup>2b)</sup> R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **4** (1985) 885. — <sup>2c)</sup> M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 759. — <sup>2d)</sup> R. Boese, P. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913. — <sup>2e)</sup> G. L. Wood, E. N. Duesler, C. K. Narula, R. T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 496.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **6** (1982) 75. — <sup>3b)</sup> B. Wrackmeyer in *Lit.* <sup>1c)</sup>, S. 387–415.
- <sup>4)</sup> S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **40** (1985) 845.
- <sup>5)</sup> S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1199.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> C. Bihlmayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 1265. — <sup>6b)</sup> C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **321** (1987) 25.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR-Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Vol. 14, Springer Verlag, Berlin 1978. — <sup>7b)</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster Ed.), S. 377–611, Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>8)</sup> J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, S. 93–123, Academic Press, London 1982.
- <sup>9)</sup> B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
- <sup>10)</sup> K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- <sup>11)</sup> W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *Chem. Rev.* **67** (1967) 73.
- <sup>12)</sup> G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 1.

[57/88]