

ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSTANNANEN

XVI *. BOROL-SYNTHESE ÜBER DIE ORGANOBORIERUNG VON BIS(ALKINYL)BORANEN

ANGELIKA SEBALD und BERND WRACKMEYER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. Dezember 1985)

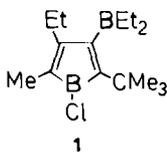
Summary

The organoboration of a new alkynylborane, diethylamino-bis(trimethylstannylethynyl)borane gives 1-diethylamino-2,5-bis(trimethylstannyl)-3-diethylboryl-4-ethylborol and 1-diethylamino-2-diethylboryl-3,5-bis(trimethylstannyl)-4-ethylborol. The stepwise reaction progress was monitored by NMR spectroscopy (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn) and the results were compared with those of the organoboration of bis(diethylamino)-trimethylstannylethynylborane.

Zusammenfassung

1-Diethylamino-2,5-bis(trimethylstannyl)-3-diethylboryl-4-ethylborol und 1-Diethylamino-2-diethylboryl-3,5-bis(trimethylstannyl)-4-ethylborol wurden mittels Organoborierung eines neuen Alkynylborans, dem Diethylamino-bis(trimethylstannylethynyl)boran erhalten. Der stufenweise Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe der NMR Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn) verfolgt. Die Ergebnisse wurden verglichen mit den Befunden der Organoborierung von Bis(diethylamino)-trimethylstannylethynylboran.

Borole sind bisher nur über die Reaktion von Bordihalogeniden mit Stannolen hergestellt worden [2–4]. Mit Ausnahme der Verbindung **1** [4] handelt es sich dabei



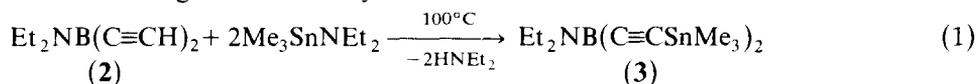
* XV. Mitteilung s. Ref. 1.

um Pentaarylderivate. Obwohl zahlreiche Übergangsmetall-Borolkomplexe bekannt sind [5–8], gelang die Ablösung des Borolliganden nicht. Kürzlich wurde über das Diels–Alder Addukt von 1-Diisopropylaminoborol berichtet [9]. Hieraus, ebenso wie aus anderen Ergebnissen [2–4], folgt, dass neben sperrigen oder elektronisch absättigenden Gruppen am Boratom (BN(*pp*) π -Wechselwirkungen) auch die sterische Hinderung durch weitere Substituenten am Borol-Ring erforderlich ist, um das 4π -Elektronensystem zu erhalten. In dieser Arbeit berichten wir über Versuche, Borole aus Alkynylboranen herzustellen. Neben den präparativen Interessen stand auch die Anwendung der NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn -NMR) im Vordergrund.

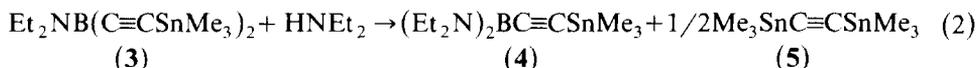
Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

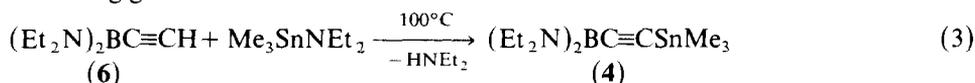
Wir haben zeigen können, dass die Einführung von Trimethylstannyl-Gruppen als terminale Alkin-Substituenten reaktionsträge Alkine für die Organoborierung aktiviert [1,10]. Nachdem sich erwiesen hat, dass Diethylamino-diethinylboran (**2**) auch unter drastischen Bedingungen (100°C, 48 h) nicht mit Triethylboran reagiert, haben wir das Bis(trimethylstannyl)-derivat **3** hergestellt (Gl. 1). Die Verbindung **3** sollte sich nach vorangegangenen Erfahrungen [1,10] organoborieren lassen, wobei wir die Bildung neuer Heterocyklen erwarteten.



Die Reaktion nach Gl. 1 verläuft langsam und es kommt zu Nebenreaktionen. So entstehen beträchtliche Mengen der Alkine **4** und **5** (Gl. 2), die sich jedoch destillativ

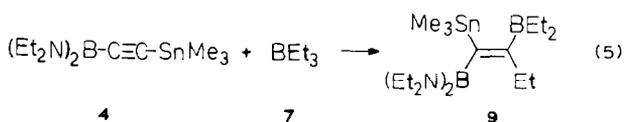
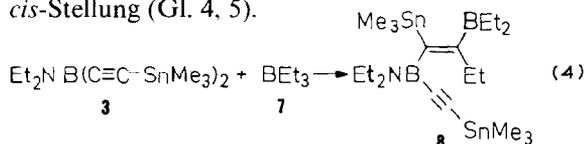


abtrennen lassen. Da die Verbindung **4** zum Vergleich mit **3** bezüglich der Reaktivität gegenüber Triorganylboranen interessant ist, wurde sie nach Gl. 3 unabhängig

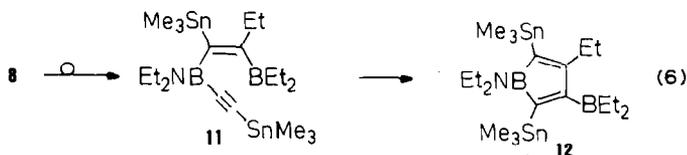


dargestellt. Diese Umsetzung verläuft quantitativ. Versuche, die Verbindung **3** aus $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CLi}$ und Et_2NBCl_2 zu gewinnen, führten hauptsächlich zu **5** und zu vielen anderen nicht identifizierten Produkten.

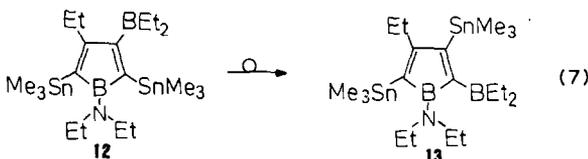
Die Umsetzung von **3** und **4** mit Triethylboran (**7**) verläuft zunächst stereospezifisch. Entsprechend zu vielen anderen bekannten Organoborierungen von Alkynylstannanen [11] entstehen die Alkene **8**, **9** mit Stannyl- und Borylgruppe in *cis*-Stellung (Gl. 4, 5).



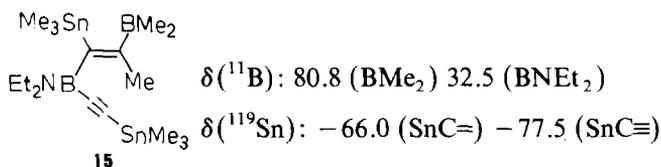
Bemerkenswert ist, dass die Verbindung **8** nicht mit Überschuss von BEt_3 reagiert. Die Verbindungen **8**, **9** sind bei Raumtemperatur stabile, ölige, luftempfindliche Flüssigkeiten. Beim Erwärmen in Lösung (Benzol) treten Folgereaktionen ein. Im Fall von **9** tritt *cis/trans*-Isomerisierung ein (**10**) und möglicherweise kommt es dann zu weiteren Austauschreaktionen an den Boratomen (z.B. Et/NEt_2), die bisher nicht näher untersucht wurden. Bei der Verbindung **8** ist diese *cis/trans*-Isomerisierung zu **11** besonders erwünscht, da in **11** die Möglichkeit für Heterocyclenbildung durch eine intramolekulare Organoborierung besteht (Gl. 6).



Tatsächlich wird aber **11** gar nicht beobachtet, sondern es entstehen die Borole **12** und **13**. Das Borol **13** entsteht nicht direkt aus **11**, sondern ist als Umlagerungsprodukt von **12** anzusehen (Gl. 7). Das Borol **13** bleibt letztlich als einziges Reaktionsprodukt nach 7 d bei 60°C in Benzol als ölige luftempfindliche farblose Flüssigkeit.



Mit Trimethylboran (**14**) wurden ebenfalls Reaktionen sowohl mit **3** als auch mit **4** untersucht. Während mit **3** zumindest noch das primäre Organoborierungsprodukt (**15**) mit Hilfe von ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR in Lösung nachgewiesen werden konnte, verliefen die Folgereaktionen und auch die Reaktion mit **4** unübersichtlich.



Die glatte Borol-Bildung von **12** aus **11** entspricht den Befunden für andere intramolekulare Organoborierungen [1,4,10,11]. Keine befriedigende Erklärung können wir bisher für die Triebkraft der Umlagerung von **12** in **13** anbieten. Aus anderen Arbeiten hat sich ergeben, dass die organometallischen Substituenten an $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindungen besonders mobil sind, bei Beteiligung von Borylgruppen [12].

NMR Untersuchungen

Die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR Daten der Alkine **2**, **3**, **4**, **6** finden sich in Tab. 1, Tab. 2 enthält die Daten für die Organoborierungsprodukte **8** und **9** und die NMR Parameter für die beiden Borole **12**, **13** sind in Tab. 3 zusammengestellt. Alle NMR Daten stehen im Einklang mit den Strukturvorschlägen. Hervorzuheben ist die

TABELLE 1

¹¹B, ¹³C UND ¹¹⁹Sn NMR DATEN ^a DER ALKINYLBORANE 2, 3, 4 UND 6

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}^\alpha)$	$\delta(^{13}\text{C}^\beta)$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{SnMe}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{NEt}))$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	Lösungs- mittel
(Et ₂ N) ₂ BC≡CH (6)	94.3 [br]	90.9		44.1, 16.7	25.5	–	CDCl ₃
(Et ₂ N) ₂ BC≡CSnMe ₃ (4)	119.0 ^b [br]	107.8 [456.7]	–8.3 [402.1]	43.6, 16.0	23.6	–77.6	C ₆ D ₆
Et ₂ NB(C≡CH) ₂ (2)	88.6 ^c [br]	94.1	–	44.6, 15.4	22.2	–	C ₆ D ₆
Et ₂ NB(C≡CSnMe ₃) ₂ (3)	117.5 [br]	112.3 [425.0]	–8.3 [402.4]	44.5, 15.6	21.5	–74.8	C ₆ D ₆

^a In [] sind die Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 1$ Hz angegeben und br = breit kennzeichnet die am Bor gebundenen Kohlenstoffe. ^b $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) > 120 \pm 4$ Hz. ^c $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) > 120 \pm 4$ Hz.

Aussagekraft der ¹¹B- [13] und ¹¹⁹Sn-NMR [14] Spektren, die bereits für Reaktionslösungen wertvolle Hinweise auf die Vollständigkeit des Reaktionsablaufs und Isomerenbildung geben. Insbesondere die unterschiedlichen Linienbreiten der ¹¹⁹Sn-Resonanzen (vgl. Fig. 1) sind instruktiv hinsichtlich der Position der Stannylgruppen relativ zu den Borylgruppen. Dies ist eine Frage der partiell relaxierten

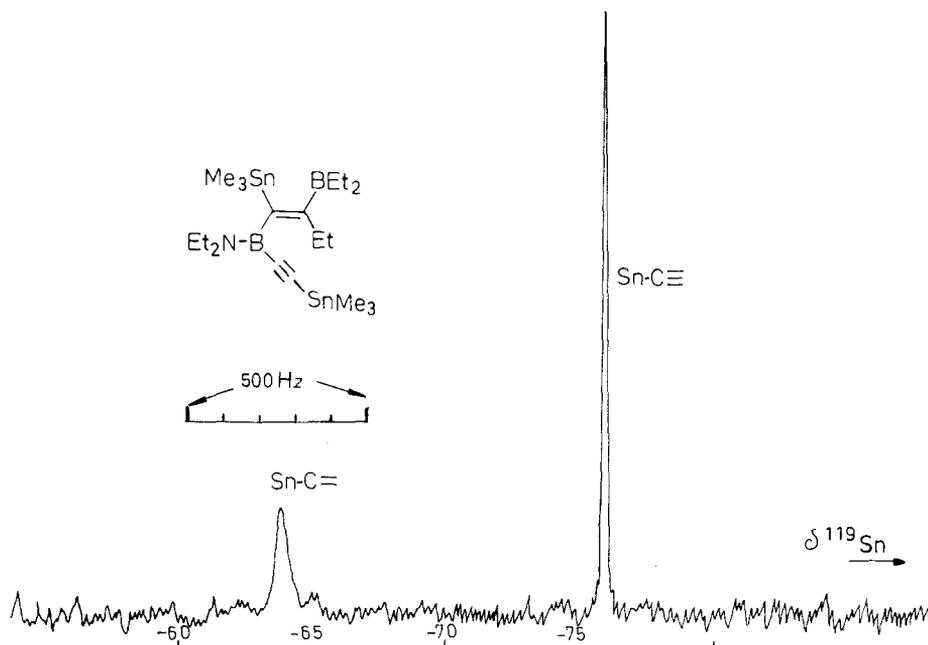


Fig. 1. 74.63 MHz ¹¹⁹Sn-NMR Spektrum ("inverse gated" ¹H-entkoppelt, 27–28°C) der eingegangenen Reaktionslösung von **8** in Benzol. Die Integrale der ¹¹⁹Sn-Resonanzen verhalten sich wie 1/1. Die größere Linienbreite der ¹¹⁹Sn-C≡-Resonanz ist auf die partiell relaxierte skalare Kopplung $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ zurückzuführen.

skalaren Kopplungen ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ ($n = 2, 3$ (*cis*, *trans*)) [15], die sich ebenso wie ${}^1J({}^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (breite ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen) [13b] für die Zuordnung benutzen lassen.

Die ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen in den Alkynylboranen **3**, **4** sind nur wenig verbreitert. Dies lässt auf eine kleine Kopplung $|{}^3J({}^{119}\text{SnC}\equiv\text{C}^{11}\text{B})|$ schliessen. Damit ist die Zuordnung der ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen in **8** gesichert.

Erwartungsgemäss ist die Linienbreite der ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanz in **9** ähnlich wie in **8** ($\text{SnC}\equiv$) (die relevanten ${}^{11}\text{B}$ -Resonanzen in **8** und **9** sind ebenfalls ähnlich breit). In **10** jedoch findet man die ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanz merklich verbreitert im Vergleich zu **9**, ein deutlicher Hinweis auf die *trans*-Stellung der Me_3Sn - und Et_2B -Gruppen in **10**, da gelten sollte $|{}^3J({}^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})|_{\text{trans}} > |{}^3J({}^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})|_{\text{cis}}$ [14,15]. Die gleichen Schlüsse lassen sich auch aus den ${}^{13}\text{C}$ -NMR Spektren ziehen, betrachtet man ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{trans}}$ (in **9** oder in **8**) und ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{cis}}$ in **10**. Die $\delta({}^{11}\text{B})$ -Werte für **10** im Vergleich zu **9** (oder **8**) deuten auf eine intramolekulare B–N-Koordination hin.

Die Borol-Strukturen für **12**, **13** lassen sich gut anhand der ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Ringkohlenstoffe C(2,3,4,5) ableiten. Für **12** werden ein scharfes C(4) und drei breite ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen gefordert, wobei die Werte für $|J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))|$ typisch sein sollten für $n = 3$ (131.5 Hz) und $n = 2$ (11.4 Hz). Für **13** hingegen treten zwei scharfe C(3,4) und zwei breite (C(2,5)) ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen auf, wobei jetzt die Werte $|{}^nJ({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(3))|$ im Bereich für $n = 1$ (462.7 Hz) und $n = 3$ (80.9 Hz), bzw. $|{}^nJ({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))|$ im Bereich $n = 3$ (75.2 Hz) und $n = 2$ (8.5 Hz) sind. Ebenso sind die ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen ($\delta({}^{119}\text{Sn})$, Linienbreite) wieder charakteristisch.

Experimentelles

Alle NMR Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 Spektrometer in 5 mm (${}^1\text{H}$) und 10 mm Röhren von 10–20% Lösungen bei 27–28°C registriert: $\delta({}^1\text{H})$ (internes Me_4Si), $\delta({}^{11}\text{B})$ (externes $\text{Et}_2\text{O}/\text{BF}_3$), $\delta({}^{13}\text{C})$ ($\delta({}^{13}\text{C})$ (C_6D_6) 128.0, (CDCl_3) 77.0), $\delta({}^{119}\text{Sn})$ (externes Me_4Sn). Für ${}^1\text{H}$ -, ${}^{11}\text{B}$ -, ${}^{13}\text{C}$ -NMR wurden Routinebedingungen [13,16] verwendet. ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR wurde mit "inverse gated" ${}^1\text{H}$ -Entkopplung gemessen, zur Unterdrückung des negativen NOE, notwendig für eine quantitative Auswertung der verschiedenen ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen [14]. IR-Spektren wurden mit einem Perkin–Elmer 325 Spektrometer gemessen.

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in trockenen ausgeheizten Glasgeräten unter Verwendung von trockenen, O_2 -freien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsmaterialien ($\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ [17], $\text{Et}_2\text{NB}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ [18], BMe_3 [19]) wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Bis(diethylamino)-ethinylboran (**6**) erhielten wir analog zu einer Vorschrift für $\text{Bu}_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$ [20] aus Li_2C_2 , Ethin und $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BCl}$.

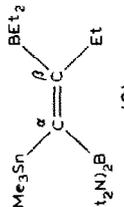
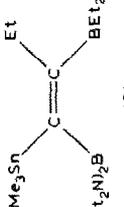
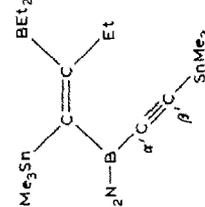
Diethylamino-bis(trimethylstannylethinyl)boran (**3**)

In einem 25 ml-Zweihalskolben, versehen mit Destillationsbrücke und N_2 -Einleitungsrohr werden 11.8 g (50 mM) Diethylaminotrimethylstannan bei -78°C ohne Lösungsmittel vorgelegt und mit 3.0 g (22.5 mM) Diethylamino-diethinylboran (**2**) vermischt. Die Mischung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann langsam innerhalb 2 h auf 100°C erhitzt, wobei Diethylamin abdestilliert. Dann wird fraktioniert destilliert, wobei bei $40\text{--}70^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr zunächst die Alkine **4** und **5** aufgefangen werden. Reines **3** (3.6 g, 35%) ist eine farblose luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $59\text{--}62^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr.

(Fortsetzung s.S. 164)

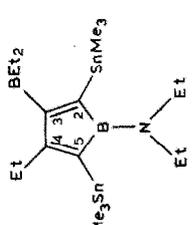
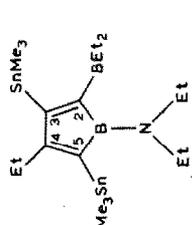
TABELLE 2

 ^{11}B , ^{13}C UND ^{119}Sn NMR DATEN ^a DER ORGANOBORIERUNGSPRODUKTE 8, 9 UND 10 IN C_6D_6

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}^\alpha)$	$\delta(^{13}\text{C}^\beta)$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{Et}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{SnMe}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{NEt}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{BEt}))$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
 (9)	147.2 [br]	172.2 [br]	33.6, 14.0 [133.4][10.0]	-7.1 [302.0]	42.4, 15.7	22.3, 9.2 [br]	85.0 (BEt ₂) 32.7 (BN)	-66.3
 (10)	144.5 [br]	193.2 ^b [br]	34.4, 15.3 [90.0][10.0]	-6.7 [304.0]	42.8, 14.0	17.2, 10.5 [br]	40.0 ^c 36.2 ^c	-71.9
 (8)	146.0 [350.0] ^g 119.4(α') [br]	171.0 [40.0] ^g 114.1(β') [434.4]	33.2, 15.8 [122.0][12.0]	-7.1 [309.4] -8.2 [404.0]	43.9, 14.8 42.1, 14.2 ^e	22.1, 9.1	84.5 (BEt ₂) 32.1 (BN)	-63.8 ^d -76.0 ^f

^a In [] sind die Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 1$ Hz angegeben und br = breit kennzeichnet die am Bor gebundenen Kohlenstoffe. ^b Unsichere Zuordnung. ^c ^{11}B -Resonanzen überlappen; vermutlich liegt intramolekulare N-B-Koordination vor. ^d ^{119}Sn -C = Resonanz; Zuordnung aufgrund der Linienbreite, vgl. Fig. 1. ^e Hinderung der Rotation um die BN-Bindung bedingt unterschiedliche Umgebung der NCH_2CH_2 -Gruppen. ^f ^{119}Sn -C \equiv Resonanz; Zuordnung aufgrund der Linienbreite, vgl. Fig. 1. ^g Breite ^{13}C -Resonanzen; Angabe der Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 8$ Hz.

TABELLE 3
 ^{11}B , ^{13}C UND ^{119}Sn NMR DATEN ^a DER BOROLE 12 UND 13 IN C_6D_6

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}(2))$	$\delta(^{13}\text{C}(3))$	$\delta(^{13}\text{C}(4))$	$\delta(^{13}\text{C}(5))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{Et}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{SnMe}_3))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{NEt}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{BEt}_2))$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
 (12)	141.8 [br]	187.5 [130.0] ^b	177.7 [131.5, 11.41]	134.3 [br]	29.2, 15.3 [42.6][10.0]	-6.1 ^c [330.7] -6.3 ^c [322.2]	44.8, ^d 15.4 44.1	22.9, 9.5 [br]	85.0(BEt ₂) 44.0(BN)	-54.7(5) -53.0(2)
 (13)	175.1 [br]	159.6 [462.7, 80.9]	182.5 [75.2, 8.5]	125.7 [445.0] ^e	30.4, 15.6 [39.7][10.0]	-5.7 ^c [329.3] -6.3 ^c [320.8]	44.3, ^d 15.7 48.0, 15.4	22.3, 10.0 [br]	86.0(BEt ₂) 45.0(BN)	-61.1(3) -51.4(5)

^a In [] sind die Werte für die Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 1$ Hz angegeben und br = breit kennzeichnet die am Bor gebundenen Kohlenstoffe. ^b Breites ^{13}C -Resonanzsignal, $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 5$ Hz. ^c Keine Zuordnung. ^d Hinderung der Rotation um die B-N-Bindung bedingt unterschiedliche ^{13}C -Resonanzen der NEt-Gruppen. ^e Breites ^{13}C -Resonanzsignal, $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 10$ Hz.

IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2058 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): 3.35 (q, 4H), 0.98 (t, 6H) NCH_2CH_3 , 0.07 (s, 18H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 60.4 Hz). Gef.: C, 36.90; H, 6.20. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BNSn}_2$ (458.56) ber.: C, 36.67; H, 6.15%.

Bis(diethylamino)-trimethylstannylethynylboran (4)

Es wird ebenso verfahren wie bei **3**. Die Reaktion ergibt jedoch **4** in hoher Ausbeute. Bei einem Ansatz von 1 g (5.5 mM) Bis(diethylamino)-ethynylboran (**6**) werden 1.64 g (86%) **4** nach fraktionierter Destillation als farblose luftempfindliche Flüssigkeit erhalten, Sdp. 61–62°C/10⁻¹ Torr.

IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2059 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): 3.16 (q, 8H), 1.06 (t, 12H), 0.16 (s, 9H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 59.9 Hz). Gef.: C, 45.96; H, 8.68. $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{Sn}$ (342.87) ber.: C, 45.54; H, 8.52%.

Organoborierung von 3 mit Triethylboran (8)

Eine Lösung von **3** (0.92 g, 2 mM) in 20 ml Hexan wird auf –78°C gekühlt und mit 0.6 g (6 mM) Triethylboran versetzt. Wenn die Mischung Raumtemperatur erreicht hat, wird 1 h gerührt. Nach Entfernen von Hexan und überschüssigem **7** im Vakuum verbleibt eine schwach gelbliche, ölige, extrem luftempfindliche Flüssigkeit. Beim Versuch des Destillation erfolgt Zersetzung bei > 100°C/10⁻³ Torr.

IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2060 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): 3.03, 3.07 (q,q, 4H), 1.07 (t, 6H) NCH_2CH_3 , 2.38 (q, 2H) 1.12 (t, 3H) $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1.40–0.8 (m, 10H) BEt_2 , 0.29 (s, 9H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 51.0 Hz) $=\text{CSnMe}$, 0.14 (s, 9H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 59.8 Hz) $\equiv\text{CSnMe}$. Gef.: C, 42.85; H, 6.14, N, 3.2. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NSn}_2$ (556.67) ber.: C, 43.15; H, 5.97; N, 2.5%.

Organoborierung von 4 mit Triethylboran (9)

Es wird ebenso verfahren wie bei **8**, wobei eine farblose ölige Flüssigkeit zurückbleibt, die sich beim Destillationversuch (> 100°C/10⁻³ Torr) zersetzt. $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): 3.0, 3.5 (q,q, 8H) 1.02, 0.9 (t,t, 12H) NCH_2CH_3 , 2.37 (q, 2H), 1.67 (t, 3H) $=\text{CEt}$, 1.3–0.9 (m, 10H) BEt_2 , 0.19 (s, 9H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 50.0).

1-Diethylamino-2,5-bis(trimethylstannyl)-3-diethylboryl-4-ethylborol (12) und 1-Diethylamino-2-diethylboryl-3,5-bis(trimethylstannyl)-4-ethylborol (13)

Eine Lösung von 1 g (1.8 mM) **8** in 3 ml C_6H_6 wird 24 h auf 60°C erwärmt. Die NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt, dass in der Lösung kein **8** mehr vorliegt, sondern ein Gemisch von **12** und **13**, ca. 1/1. Nach 6 d bei 60°C hat sich **12** vollständig in **13** umgewandelt. Nach Entfernen von Benzol bleibt **13** als gelbliche, ölige, sehr luftempfindliche Flüssigkeit zurück. $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): 3.24, 3.30 (q,q, 4H), 0.87, 0.93 (t,t, 6H) NCH_2CH_3 , 2.43 (q, 2H) 1.05 (t, 3H) $=\text{CEt}$, 1.33–0.9 (m, 10H) BEt_2 , 0.24, 0.20 (s,s, 18H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 50.0, 51.5). Gef.: C, 42.55; H, 5.85; N, 3.1. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NSn}_2$ (556.67) ber.: C, 43.15; H, 5.97; N, 2.5%.

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung und Herrn Prof. Dr. R. Köster für die grosszügige Überlassung von Triethylboran. Fr. P. Seiberlich danken wir für Mithilfe bei präparativen Arbeiten.

Literatur

- 1 A. Sebald, P. Seiberlich und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 73.
- 2 J.J. Eisch, N.K. Hota und S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4575.
- 3 G.E. Herberich, B. Buller, B. Hessner und W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 253.
- 4 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 137.
- 5 G.E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 141.
- 6 (a) G.E. Herberich, B. Hessner und D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C23; (b) G.E. Herberich und H. Ohst, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1388; (c) G.E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1983) 996; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1503.
- 7 G.E. Herberich in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S.381, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 8 A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 9 G.E. Herberich und H. Ohst, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4303.
- 10 B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- 11 B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.*, 6 (1982) 75.
- 12 (a) B. Wrackmeyer, *Organometallics*, 3 (1984) 1; (b) B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3182.
- 13 (a) H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR – Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978; (b) B. Wrackmeyer und R. Köster, in *Houben-Weyl – Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 377–611.
- 14 B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73.
- 15 B. Wrackmeyer, *Polyhedron*, im Druck.
- 16 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1984.
- 17 C.M. Wright und E.L. Muetterties, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 137.
- 18 B. Wrackmeyer, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrsg.), *Organometallic Syntheses*, im Druck.
- 19 R. Köster, P. Binger und W.V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 3 (1973) 359.
- 20 B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1514.