

*Journal of Organometallic Chemistry*, 148 (1978) 137–146  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSTANNANEN

### IV \*. ZUR DARSTELLUNG VERSCHIEDENARTIG SUBSTITUIERTER 1-STANNACYCLOPENTADIENE

LUDWIG KILLIAN und BERND WRACKMEYER \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8 München 2  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Oktober 1977)

#### Summary

The preparation of 1-stannacyclopentadienes via organoboration reactions of dialkynyldimethylstannanes  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  ( $\text{R}' = t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) with  $\text{BR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) is reported. A stepwise synthesis also leads to the title compounds. Reaction of 1-stannacyclopentadienes with  $\text{BCl}_3$  yields 1-boracyclopentadienes. The structures of the new compounds are discussed by means of  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectroscopy.

#### Zusammenfassung

Die Synthese von 1-Stannacyclopentadienen mittels Organoborierung von Dialkynyldimethylstannanen  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  ( $\text{R}' = t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) mit  $\text{BR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) wird berichtet und ebenso eine stufenweise Reaktion zur Darstellung der Titelverbindungen. 1-Stannacyclopentadiene reagieren mit  $\text{BCl}_3$  zu 1-Boracyclopentadienen. Die Strukturen der neuen Verbindungen werden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie diskutiert.

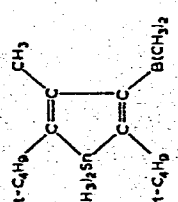
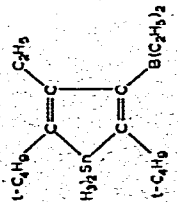
#### Einleitung

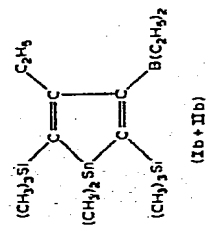
1-Stannacyclopentadiene konnten bisher nur über die Reaktion von 1,4-Dilithiumsalzen phenylsubstituierter Butadiene mit  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  hergestellt werden [2]. Ein neuer Weg ergab sich aus unseren Untersuchungen, die zeigten, dass die Organoborierung von Diethynyldimethylstannan mit Trialkylboranen in glatter Reaktion zu in 3-Stellung borylierten 1-Stannacyclopentadienen führt [3]. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse erklärt sich aus der leichten

(Fortsetzung s. S. 140)

\* III. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1  
 $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - UND  $^{119}\text{Sn}$ -NMR DATEN VON 1-STÄNNACYCLOPENTADIENEN UND VON 1-BORACYCLOPENTADIENEN

Verbindung <sup>a</sup>	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\nu_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ (Hz)	$\nu_J(^1\text{H}^1\text{H})$ (Hz)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)
 $^1\text{-C}_4\text{H}_9$ $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ $^1\text{-C}_4\text{H}_9$ $\text{B}(\text{CH}_3)_2$	0.37 (SnCH <sub>3</sub> )	53.5		84.4	5.7
	1.02 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )				
	1.18 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )				
	1.02 (BCH <sub>3</sub> )				
1.77 (=C-CH <sub>3</sub> )		8.0			
 $^1\text{-C}_4\text{H}_9$ $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ $^1\text{-C}_4\text{H}_9$ $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Ia + IIa)	0.37 (SnCH <sub>3</sub> )	52.0		87.8	17.7
	0.8-1.4				
	(BC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )				
	1.01 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )				
1.19 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )					
2.00 (=C-CH <sub>2</sub> -)			7.5		

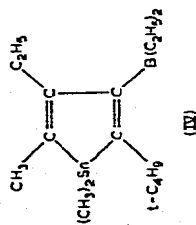


0.05 (SiCH<sub>3</sub>)  
 0.15 (SiCH<sub>3</sub>)  
 0.34 (SnCH<sub>3</sub>)  
 0.8–1.5  
 (BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>)  
 2.23 (=C–CH<sub>2</sub>–)

51.0

7.3

90.0



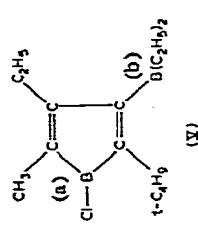
0.30 (SnCH<sub>3</sub>)  
 1.01 (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)  
 0.8–1.5  
 (BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>)  
 1.90 (=C–CH<sub>2</sub>–)  
 1.94 (=C–CH<sub>3</sub>)

54.0

7.3

15.5

43.0



1.01 (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)  
 0.8–1.4  
 (BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>)  
 1.51 (=C–CH<sub>3</sub>)  
 1.91 (=C–CH<sub>2</sub>–)

66.4(a)

84.6(b)

0.75

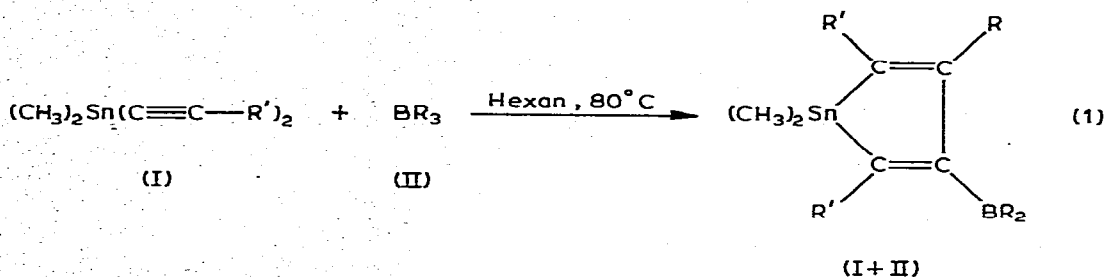
7.5

<sup>a</sup> Zur Messungen kamen ca. 10% Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CDCl<sub>3</sub>; als Standardsubstanzen dienten: <sup>1</sup>H (internes Tetramethylsilane); <sup>119</sup>Sn (externes BF<sub>3</sub>/O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); <sup>1</sup>B (externes Tetramethylsilane). Positive Vorzeichen kennzeichnen chemische Verschiebungen zu tieferem Feld bezüglich des Standards.

Spaltbarkeit der  $\text{SnC}(sp^2)$ -Bindung [4]. Wir suchten nach einem Weg, die Variationsmöglichkeiten der Substituenten zu erweitern und führten darum in Analogie zu [3] Umsetzungen von Dialkinyldimethylstannanen  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$  ( $\text{R}' = t\text{-C}_4\text{H}_9$  (Ia);  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (Ib)) mit Trialkylboranen  $\text{BR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  (IIa);  $\text{C}_2\text{H}_5$  (IIb)) durch. Die ermutigenden Ergebnisse regten uns an, eine stufenweise Synthese von 1-Stannacyclopentadienen zu entwickeln. Ebenso berichten wir über die Ergebnisse der Reaktion eines 1-Stannacyclopentadiens mit Bortrichlorid.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen von Trialkylboranen mit Dialkinyldimethylstannanen verlaufen quantitativ nach Kochen am Rückfluss in Hexan unter Aufnahme von einem Mol Trialkylboran pro Mol Dialkinylstannan (Gl. 1). Die entstehende Produkte sind entweder fest und sublimierbar (Ia + IIa) oder flüssige farblose destillierbare Substanzen. Die thermische Stabilität ist grösser und die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist geringer als bei den nach [3] hergestellten Heterocyclen ( $\text{R}' = \text{H}$ ). Der Einsatz von  $\text{R}' = \text{CH}_3$  führte zu einem unterschiedlichen Reaktionsverlauf. Über die Ergebnisse wird gesondert berichtet werden [5].



Als geeignetes Ausgangsprodukt zur Durchführung einer schrittweisen Reaktion zur Darstellung von 1-Stannacyclopentadienen, bot sich das Organoborierungsprodukt III von Bromodimethylpropinylstannan (Ic) an, das nach Gl. 2 gewonnen wird [1]. III kann dann nach Gl. 3 weiter umgesetzt werden und man erhält IV als farblose destillierbare Flüssigkeit in guten Ausbeuten.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und

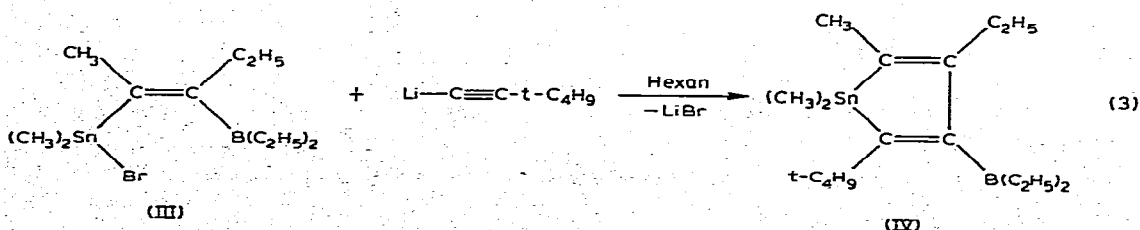
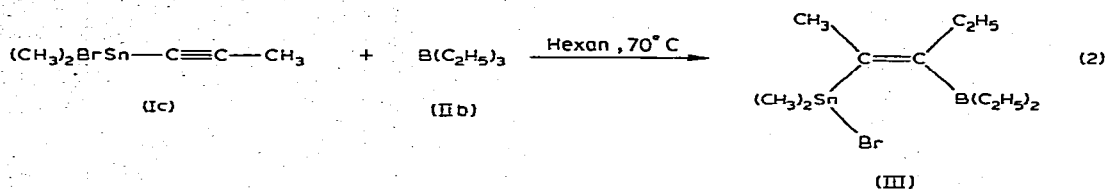
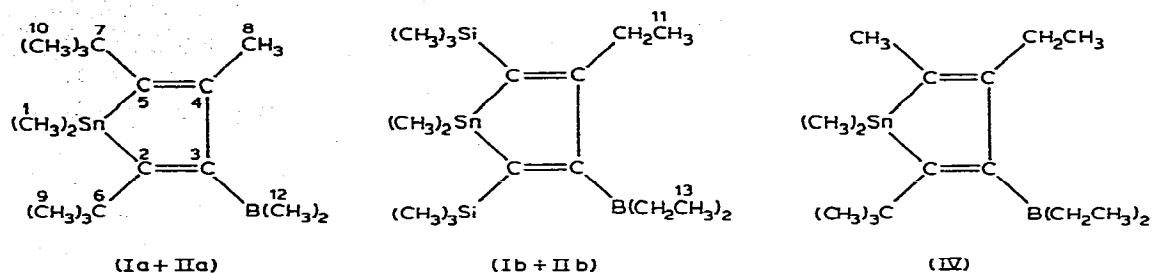


TABELLE 2

<sup>13</sup>C-NMR-DATEN VON 1-STANNACYCLOPENTADIENEN <sup>a</sup>

$\delta(^{13}\text{C}(1))$	-4.15	-4.3	-6.45
$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_1)$	289.0		290.0
$\delta(^{13}\text{C}(2))^*$	153.76	145.65	154.55
$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_2)$	420.6		
$\delta(^{13}\text{C}(3))$	164.15	182.05	161.55
$\delta(^{13}\text{C}(4))$	144.05	167.20	152.88
$2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_4)$	139.0		
$\delta(^{13}\text{C}(5))^*$	150.54	139.65	134.25
$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_5)$	462.20		
$\delta(^{13}\text{C}(6))^*$	38.75		43.55
$2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_6)$	62.0		62.0
$\delta(^{13}\text{C}(7))^*$	37.55		18.7
$2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_7)$	60.0		
$\delta(^{13}\text{C}(8))$	22.05	32.50	26.35
$3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_8)$	70.0		100.0
$\delta(^{13}\text{C}(9))^*$	34.85	3.25	34.50
$3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_9)$	20.8		20.0
$\delta(^{13}\text{C}(10))^*$	34.05	3.05	
$3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{10})$	20.8		
$\delta(^{13}\text{C}(11))$		17.10	15.35
$\delta(^{13}\text{C}(12))$	18.35	23.40	23.55
$\delta(^{13}\text{C}(13))$		10.40	11.15

<sup>a</sup>  $\delta$ -Werte in ppm und Kopplungskonstanten in Hz. Die Verbindungen wurden als ca. 25% Lösungen in CDCl<sub>3</sub> vermessen.  $\delta(^{13}\text{C})$  wird mit positivem Vorzeichen bei einer Verschiebung zu tiefem Feld bezüglich des Standards (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si angegeben.  $\delta(^{13}\text{C})$  von CDCl<sub>3</sub> wurde zu 78 ppm angenommen. Die Zuordnung der mit \* bezeichneten Werte kann für entsprechende Kohlenstoffe (z. B. C(2)/C(5) oder C(6)/C(7)) umgekehrt sein.

<sup>119</sup>Sn-NMR-Daten der neuen Verbindungen finden sich in Tabelle 1, während <sup>13</sup>C-NMR-Daten in Tabelle 2 enthalten sind. Wie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Ia + IIa, Ia + IIb sowie Ib + IIb hervorgeht, finden sich unterschiedliche <sup>1</sup>H-Resonanzsignale für die t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppen, entsprechend der angenommenen Struktur. Die Verhältnisse der Resonanzsignale untereinander stimmen mit der Stöchiometrie der Umsetzungen überein und zeigen zudem, dass nur eine Alkylgruppe vom Trialkylboran übertragen wurde. Die <sup>1</sup>H-Resonanzsignale für die Methylgruppen am Zinn erscheinen als Singulets mit den erwarteten <sup>117/119</sup>Sn-Satelliten in Einklang mit der Annahme einer planaren Struktur des 5-Rings. Instrukтив ist ferner die Kopplung <sup>4</sup>J(<sup>119</sup>SnC=CCH<sub>3</sub>) (8 Hz) in Ia + IIa als Anzeichen der *trans*-Stellung der Methylgruppe zum Zinn. In III und in IV hingegen ist die Kopplung <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>SnCCH<sub>3</sub>) in Übereinstimmung mit anderen vergleichbaren Daten viel grösser [1,5,6] (70 bzw. 43 Hz).

Die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzdaten liegen innerhalb eines engen Bereiches (84–90 ppm) und zeigen damit die Gegenwart einer Dialkylborylgruppe an, deren  $\text{C}_2\text{B}$ -Ebene gegen die Ringebene verdrillt ist [7].

Erhärten werden die postulierten Strukturen insbesondere durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Für die olefinischen Kohlenstoffe werden vier verschiedene Resonanzsignale erwartet, von denen eines infolge teilweise relaxierter Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^{11}\text{B}$  ( $I\ 3/2$ ), bzw.  $^{10}\text{B}$  ( $I\ 3$ ) bereit ist. Zwei der verbleibenden Resonanzsignale sollten eine grosse Kopplung zum Zinn zeigen ( $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ), während für das dritte eine kleinere Kopplung  $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  beobachtet werden müsste. Fig. 1 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die olefinischen Kohlenstoffe in Ia + IIa und bestätigt diesen Sachverhalt. Die Zuordnung für C(2) und C(5) kann umgekehrt sein. Auch die übrigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Ia + IIa, sowie von den anderen 1-Stannacyclopentadienen stehen im Einklang mit den Schlüssen, die aufgrund von  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten gezogen wurden.

Die Grösse der Kopplung  $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  bedarf eines Kommentars. Während in  $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  [8]  $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) < 6\ \text{Hz}$  ist, und in verschiedenen Stannacyclohexadienen  $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  zu ca. 11 Hz bestimmt wurde [9], finden wir in 1-Stannacyclopentadienen Werte von 70–90 Hz [3], bzw.  $>100\ \text{Hz}$ . Als Erklärung bietet sich an, dass im 5-Ring dem Zinn zwei Wege zur Kopplung mit C(4) zur Verfügung stehen, einmal über zwei Bindungen und zum zweiten über drei Bindungen, wobei offensichtlich der letztere Weg den Hauptanteil zur Kopplung liefert.

Die  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Daten können ebenfalls als Beleg für die 5-Ring-Struktur gewertet werden, wie sich aus dem Vergleich mit bekannten  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werten ergibt [3,2c]. 6-Ringe oder offenkettige Stannane dieses Typs weisen  $^{119}\text{Sn}$ -chemische

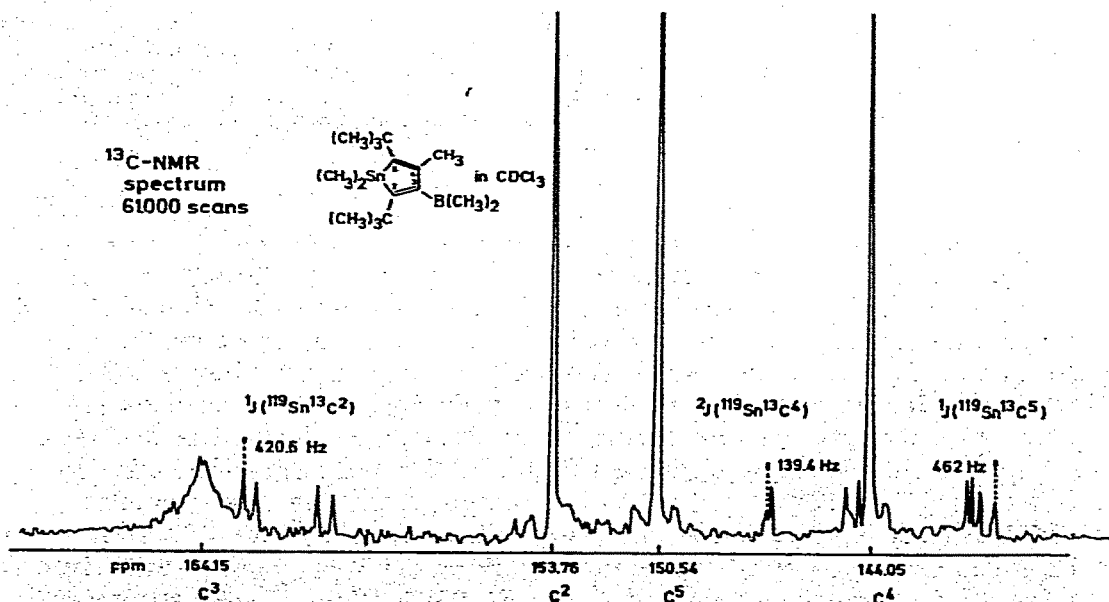
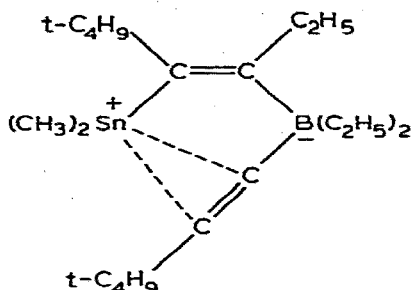


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der olefinischen Kohlenstoffe von Ia + IIa.

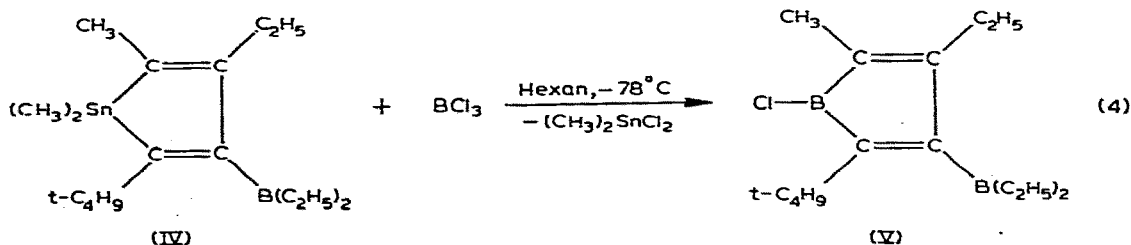
Verschiebungen auf, die wesentlich zu höherem Feld verschoben sind [9–11].

Da die Organoborierung von Ia oder Ib relativ langsam verläuft, sollte sich die Möglichkeit ergeben, eventuelle Zwischenstufen zumindest NMR-Spektroskopisch zu beobachten. Von der Reaktionslösung Ia + Iib entnehmen wir bei Raumtemperatur von dem Kochen am Rückfluss eine Probe für  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie. Es findet sich ein intensives vergleichsweise scharfes Signal bei 1.2 ppm, das man tetrakoordiniertem Bor zuschreiben muss. Dieses Resonanzsignal verschwindet beim Erwärmen, wobei das  $^{11}\text{B}$ -Resonanzsignal des Endproduktes anwächst. Da die Struktur der Endprodukte auf jeden Fall die Lösung der SnC-(sp)-Bindungen verlangt, bietet sich folgende Struktur zur Erklärung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals bei hohem Feld an:



Eine ausführlichere Diskussion des Mechanismus wird jedoch erst auf der Basis gründlicher NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur und weiterer präparativer Anstrengungen möglich sein.

Um eine der vielfetigen Anwendungsmöglichkeiten der dargestellten 1-Stannacyclopentadiene zu demonstrieren, berichten wir hier über die Umsetzung von IV mit Bortrichlorid, die in guten Ausbeuten zu dem 1-Boracyclopentadien V führt (Gl. 4). V ist eine extrem sauerstoffempfindliche, tiefrot gefärbte Flüssig-



keit. Die Umsetzung von V mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$  liefert unter Abspaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  die entsprechenden 1-Dimethylamino- (Va), bzw. 1-Methoxyderivate (Vb), als farblose Flüssigkeiten. Zutritt von Sauerstoff, wie auch Zugabe von Pyridin verursachen sofortige Entfärbung von V. Bislang ist V durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (zwei Resonanzsignale bei  $\delta$  66.4 und 84.6 ppm im Verhältnis 1 : 1) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten charakterisiert. Die Derivate Va und Vb zeigen entsprechende  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale ( $\delta$  42.2 und 85.5 ppm für Va, bzw. 54.6 und 85.5 ppm für Vb), wobei die Lage für die Resonanz der exocyclischen Borylgruppe konstant bleibt, während das Boratom im Ring verglichen mit V deutlich besser abgeschirmt ist. Das Massenspektrum von V zeigt einen relativ intensiven Molekülpeak mit dem korrekten Isotopenmuster für zwei Bor und ein Chlor.

Es bleibt zu vermerken, dass bisher nur Pentaarylboracyclopentadiene hergestellt werden konnten [12,13] und ein Tripeldeckerkomplex mit 1-Boracyclopentadien als Zentralligand ist beschrieben [14]. Die hier berichteten Verfahren zur Darstellung verschiedenartig substituierter 1-Stannacyclopentadiene sollten somit den Zugang zu dieser interessanten Verbindungsklasse erleichtern. Die Farbigkeit der 1-Boracyclopentadiene (Pentaphenylboracyclopentadien ist blau [13]) lässt auf Konjugationseffekte im Heterocyclus unter Einbezug des unbesetzten  $p_z$ -Orbitals des Bors schliessen. Nachdem die Farbe bei Anwesenheit von starken  $\pi$ -Donoren am Boratom im Ring (z.B. Dimethylamino- oder Methoxygruppen) und bei Übergang zu vierbindigem Bor (die Reaktionslösung von V + Pyridin zeigt zwei  $^{11}\text{B}$ -Resonanzsignale bei ca. 4 und 10 ppm) verschwindet, deutet dies auf eine Störung der Konjugationseffekte hin. Über weitere physikalische Eigenschaften ( $^{13}\text{C}$ -NMR, UV- und PE-Spektren) sowie über Reaktionen der 1-Boracyclopentadiene wird noch zu berichten sein.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die vorgestellte Methode zur Darstellung von substituierten 1-Stannacyclopentadienen ein weites Feld für künftige Arbeiten öffnet, sei es zur Synthese verschiedener Diene der Ketone, zur Darstellung neuer Heterocyclen mittels Austausch der Dimethylzinn-Gruppierung oder durch Diels–Aldër Additionen und anderer Cycloadditionen, um nur einige Beispiele zu nennen.

#### Experimentelles

Die NMR-Daten wurden am VARIAN- A-60 ( $^1\text{H}$ ), VARIAN- HA-100 ( $^{11}\text{B}$ ), JEOL-FX-100 und Bruker-WH-90 ( $^{13}\text{C}$ ) gemessen.  $\delta(^{119}\text{Sn})$  wurde mittels  $^1\text{H}\{^{119}\text{Sn}\}$ -Experimenten [15] an einem modifizierten JEOL- C-60-H NMR-Spektrometer bestimmt, wobei die Frequenz für  $^{119}\text{Sn}$  mittels eines Schlumberger-FS-30 Frequenzgenerators erzeugt wurde, der gleichzeitig auch die grundlegende Spektrometerfrequenz kontrollierte.

Die präparativen Arbeiten wurden mittels Standard-Vakuumentchnik unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei Verwendung sorgfältig gereinigter Lösungsmittel durchgeführt. Lithiumalkyle bezogen wir von Metallgesellschaft AG, während Trialkylborane nach Literaturvorschriften [16] gewonnen wurden. Ia stellten wir aus Dimethylzinndibromid und zwei Mol Lithium-*t*-butylacetylid her, während Ib aus der Umsetzung des Dilithiumsalzes von Diethyldimethylstannan mit zwei Mol Trimethylchlorsilan entsteht. Ic und III wurden hergestellt, wie unter [1] beschrieben. Physikalische und analytische Daten der Organoborierungsprodukte finden sich in Tabelle 3.

*1,1-Dimethyl-2,5-di-t-butyl-3-dimethylboryl-4-methyl-1-stannacyclopentadien (Ia + IIa)*. Zu 2.1 g (6.75 mMol) Ia suspendiert in 20 ml Hexan wurde in einem Bombenrohr überschüssiges Trimethylboran kondensiert. Das Bombenrohr wurde bei  $-196^\circ\text{C}$  evakuiert und zugeschmolzen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 1/2 h auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt, dann wieder auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Stickstoffatmosphäre geöffnet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels verblieben in quantitativer Ausbeute farblose Kristalle, die  $50^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert wurden (Smp.  $45\text{--}46^\circ\text{C}$ ).

*1,1-Dimethyl-2,5-di-t-butyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1-stannacyclopentadien (Ia + IIb)*. Zu 3.5 g (11.3 mMol) von Ia suspendiert in 30 ml Hexan wurde bei



TABELLE 3

## PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN FÜR 1-STANNACYCLOPENTADIENE UND 1-CHLORO-1-BORACYCLOPENTADIEN

Verbindung	Summenformel Molekulargewicht	Sdp. (°C/Torr) (Smp.) (°C)	Analyse gef. (ber.) (%)	
			C	H
Ia + IIa	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> BSn 366.83	45–46	55.81(55.64)	8.75(9.06)
Ia + IIb	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> BSn 409.03	96–98/10 <sup>-2</sup>	57.34(58.73)	9.52(9.61)
Ib + IIb	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> BSi <sub>2</sub> Sn 441.18	105–108/10 <sup>-2</sup>	48.35(49.00)	8.67(8.91)
IV	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> BSn 366.83	82/10 <sup>-2</sup>	55.27(55.64)	8.98(9.06)
V	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> Cl 254.38	70/10 <sup>-2</sup>	<sup>a</sup> (70.83)	<sup>a</sup> (10.70)

<sup>a</sup> Bisher konnten infolge der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Sauerstoff keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden.

–78°C die äquivalente Menge Triethylboran (1.2 g) zugesetzt und nach dem Auftauen 2 h am Rückfluss gekocht. Nach entfernen des Lösungsmittels verblieb eine leicht gelbliche ölige Flüssigkeit, die sich ohne nennenswerte Zersetzung destillieren liess (Sdp. 96–98°C/10<sup>-1</sup> Torr). Ausbeute: 4.25 g (92%).

*1,1-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-stannacyclopentadien (Ib + IIb)*. Darstellung analog zu Ia + IIb.

*1,1-Dimethyl-2-t-butyl-3-diethylboryl-4-ethyl-5-methyl-1-stannacyclopentadien (IV)*. 7.7 g (21 mMol) III wurden in 20 ml Hexan gelöst und bei –78°C zu einer frisch hergestellten Suspension von Lithium-t-butylacetylid (1.85 g, 21 mMol) in Hexan getropft. Man liess auf Raumtemperatur kommen, kochte zwei Stunden am Rückfluss, filtrierte vom Rückstand ab und vertrieb das Hexan. Die zurückgebliebene ölige Flüssigkeit liess sich leicht destillieren und ergab 6.3 g (81%) eines farblosen Öls vom Sdp. 82°C/10<sup>-2</sup> Torr.

*1-Chloro-2-t-butyl-3-diethylboryl-4-ethyl-5-methyl-1-boracyclopentadien (V)*. 5.5 g (12.3 mMol) IV wurden in 50 ml Hexan gelöst, dann wurde bei –78°C Bortrichlorid im Überschuss aufkondensiert. Die Reaktionslösung verfärbte sich schnell tiefrot und ein farbloser Niederschlag bildete sich. Bei –10°C wurde überschüssiges Bortrichlorid entfernt, anschliessend hielt man die Reaktionslösung für 3 h bei –78°C und befreite sie mittels einer Kühlfritte vom Ungelösten, das als reines Dimethylzinndichlorid identifiziert werden konnte. Aus dem Filtrat wurde Hexan vertrieben und der Rückstand fraktioniert destilliert, wobei eine tiefrote Flüssigkeit vom Sdp. 70°C/10<sup>-2</sup> Torr übergang. Ausbeute: 2.7 g (83%). Molekülpeak im Massenspektrum (VARIAN-CH-7) bei 70 eV:

	<i>M</i> <sup>+</sup> ( <i>m/e</i> )					
	262	263	264	265	266	267
gef. (%)	5.3	44.8	100	30.3	32.9	5.3
ber. (%)	5.7	46.4	100	29.1	32.6	4.6

## Dank

Wir danken dem Stipendienfonds der Chemischen Industrie (L.K.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (B.W.) für Unterstützung dieser Arbeit. Den Firmen JEOL und Bruker sind wir für die Messung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren zu Dank verpflichtet. Professor Dr. W. McFarlane danken wir für Bereitstellung von Messzeit zur Ermittlung von  $\delta(^{119}\text{Sn})$ .

## Literatur

- 1 G. Menz und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 (a) F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.V. Matternas und D.S. Lehman, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5099; (b) W.H. Atwell, D.R. Weyenberg und H. Gilman, J. Org. Chem., 32 (1967) 885; (c) J.G. Zavistoski und J.J. Zuckerman, J. Org. Chem., 34 (1969) 4197.
- 3 L. Killian und B. Wrackmeyer, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 213.
- 4 (a) A. Ashe, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1804; (b) A.J. Leusinck, W. Drenth, J.G. Noltes und G.J.M. van der Kerk, Tetrahedron Lett., 14 (1967) 1263; (c) G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber., 110 (1977) 760.
- 5 L. Killian und B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.
- 6 B. Wrackmeyer und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 29b (1974) 564.
- 7 H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, im Druck.
- 8 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, J. Organometal. Chem., 111 (1976) 179.
- 9 B. Wrackmeyer und W. McFarlane, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10 J.D. Kennedy und W. McFarlane, Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Chem., 1 (1974) 235.
- 11 V.S. Petrosyan, Progr. NMR Spectrosc., 11 (1977) 115.
- 12 J.J. Eisch, W.K. Hota und S. Kozima, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 4575.
- 13 J.J. Eisch und J.E. Galle, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 4436.
- 14 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und A. Frank, Angew. Chem., (1976) 450; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 433.
- 15 W. McFarlane, Ann. Rep. NMR Spectrosc., 1 (1968) 145; 557 (1972) 5A.
- 16 E.L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, Wiley, New York, 1967.