

ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSTANNANEN

II *. ZUR REAKTION VON TRIORGANYLBORANEN MIT DIALKYLDIETHINYLSTANNANEN

L. KILLIAN und B. WRACKMEYER *

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

(Eingegangen den 4. November 1976)

Summary

Dialkyldiethinylstannanes of the type $R_2Sn(C\equiv CH)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) smoothly react with trialkylboranes BR'_3 ($R' = C_2H_5; i-C_3H_7, n-C_4H_9$) to give substituted 1-stannacyclopentadienes (stannoles). The products were identified by means of 1H , ^{11}B , ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectroscopy. A possible mechanism for the formation of the heterocycles is discussed.

Zusammenfassung

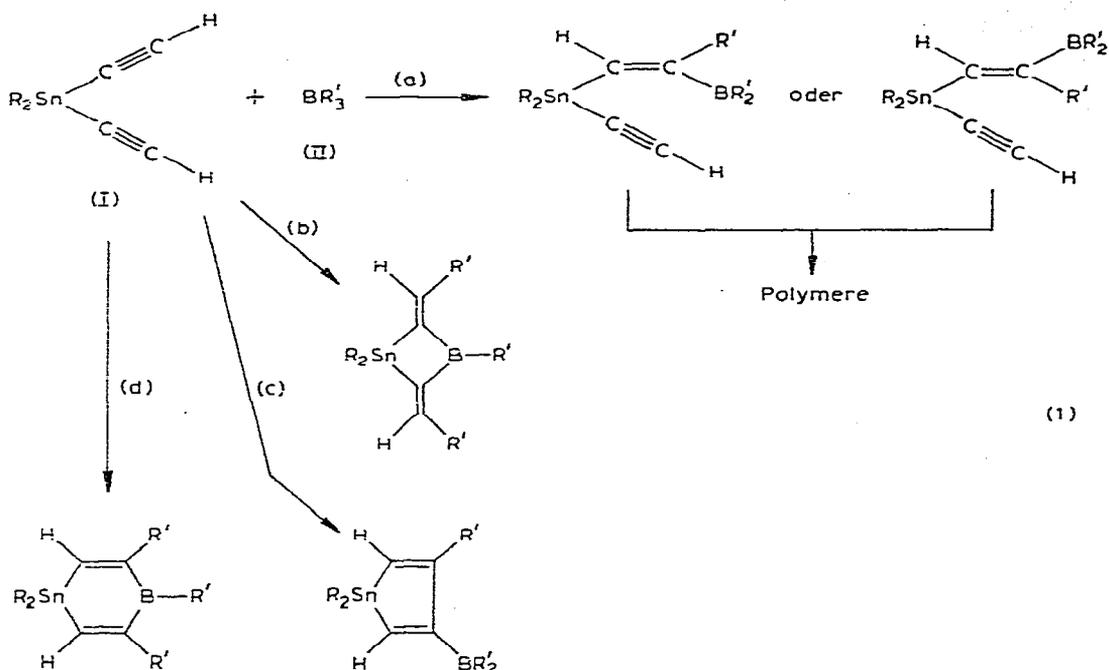
Dialkyldiethinylstannane des Typs $R_2Sn(C\equiv CH)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) reagieren glatt mit Trialkylboranen BR'_3 ($R' = C_2H_5, iso-C_3H_7, n-C_4H_9$) zu substituierten 1-Stanna-cyclopentadienen (Stannolen). Die Verbindungen wurden anhand ihrer 1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten identifiziert. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung der Heterocyclen wird diskutiert.

Einleitung

Organoborierungen von Alkinen verlaufen gewöhnlich nur unter ziemlich drastischen Bedingungen (Temperaturen $>150^\circ C$, erhöhter Druck), was oftmals zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Wir konnten zeigen, dass die Organoborierung von Bis(trimethylstannyl)acetylen unter sehr milden Bedingungen einheitliche Additionsprodukte ergibt [1] und gleiches auch für andere Trialkylstannylalkyne gilt [2]. Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten am Zinn auf den Verlauf der Organoborierung lag es nahe, eine zweite Alkylgruppe am Zinn einzuführen. Grundsätzlich ergeben

* I. Mitteilung, siehe Lit. 1.

sich dabei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten, die in Gl. 1 angegeben sind:



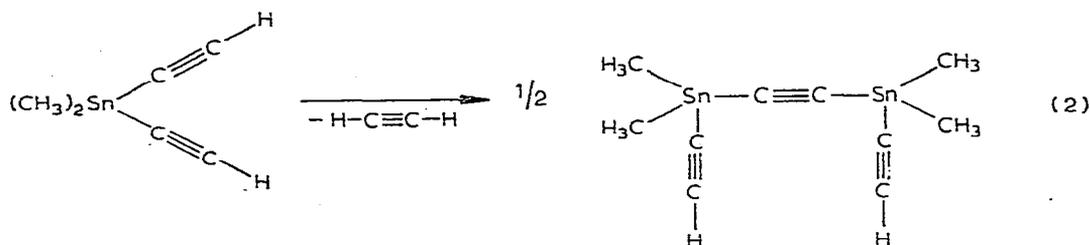
Von den möglichen Produkten schienen dabei insbesondere die Heterocyclen von Interesse (Weg, b, c und d), deren Darstellung auf anderem Wege schwierig ist. Während die viergliedrigen Ringe nach b unbekannt sind, wurden bereits einige Stannole (c) aus $\text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{R}'')\text{C}(\text{R}''')=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}$ ($\text{R}'' = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$) und R_2SnCl_2 hergestellt [3]. Desgleichen konnten 1-Bora-4-stannacyclohexadiene (d) durch Hydrostannierung von Dialkynylboranen synthetisiert werden [4]. Für weitere Umsetzungen bieten alle Heterocyclen, die Zinn enthalten, grossen Anreiz, da die Zinn-Kohlenstoff-Bindung bekanntlich leicht zu spalten ist und somit die Einführung anderer Heteroatome in die Ringsysteme ermöglicht [5].

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung und Eigenschaften von Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) ist in der Literatur bisher nur unzureichend beschrieben. Wir stellten die Verbindungen durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ mit $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ her. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (Ib) ist bereits in der Patentliteratur beschrieben [6], während $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (Ia) bisher nur IR-spektroskopisch untersucht wurde [7]. Ia ist bei Raumtemperatur flüssig und neigt unter diesen Bedingungen langsam zur Polymerisation unter Freisetzung von Acetylen, lässt sich aber bei 0°C in kristalliner Form gefahrlos aufbewahren. Es gelang uns, das erste Produkt, das bei der Selbstzersetzung von Ia entsteht, zu isolieren und zu charakterisieren (Gl. 2).

Ib scheint unter gleichen Bedingungen wesentlich stabiler zu sein und wir konnten bisher keine Verbindung analog zu Gl. 2 isolieren.

Dialkyldiethynylstannane (I) reagieren in Hexan mit Trialkylboranen BR'_3 (II)



($R' = \text{C}_2\text{H}_5$ (IIa), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (IIc)) stark exotherm, während für $R' = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ (IIb) 1/2 Std. Rückflusskochen in Hexan zum vollständigen Ablauf der Reaktion erforderlich ist. Mit Trimethylboran verläuft die Reaktion unübersichtlich und es konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der gelb bis rötlich gefärbten Reaktionslösungen unterscheiden sich nur unwesentlich von den Spektren, die von den jeweiligen Destillaten aufgenommen wurden. Allerdings erhält man bei allen Destillationen neben dem nahezu farblosen Destillat zwischen 40–60% ölige und harzartige rotbraune Rückstände, was auf die thermische Labilität der entstandenen Verbindungen hinweist. Die Produkte sind extrem sauerstoffempfindlich und verfärben sich leicht gelblich bis rotbraun. Die physikalischen Konstanten von I und der Additionsprodukte I + II sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Während für $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ein Überschuss von Trialkylboran keinen Einfluss auf Ausbeute und Konstitution des Additionsproduktes hat, beobachtet man für $R' = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ neben der Verbindung Ia + IIb ein weiteres Produkt mit höherem Siedepunkt ($135\text{--}145^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr), dessen Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt ist. Die Struktur der entstandenen Verbindungen ergibt sich aus den ^1H -NMR-Spektren und wird bestätigt durch die ^{13}C -NMR-Spektren, die von Ia + IIb sowie von Ib + IIa aufgenommen wurden.

Tabelle 2 enthält die ^1H -, ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Daten für die neuen Verbindungen, während die ^{13}C -NMR-Werte für Ia + IIb und Ib + IIa in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

(Fortsetzung s. S. 218)

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE KONSTANTEN VON DIALKYLDIETHINYLSNANNANEN (Ia, Ib) UND DER ADDITIONSPRODUKTE AUS Ia, Ib + IIa, IIb, IIc

Verbindung	Molekulargewicht	Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	Ausbeute (%)	Analysen (Gef./ber.)	
				C	H
Ia	198.82	50–51/30	43	—	—
Ib	226.87	61–62/11	61	—	—
Ia + IIa	296.82	51–52/10 ⁻²	46	— ^a	— ^a
Ia + IIb	338.90	63–64/10 ⁻²	55	53.63 (53.16)	8.79 (8.63)
Ia + IIc	380.98	105–110/10 ⁻²	40	57.34 (56.74)	9.52 (9.40)
Ib + IIa	324.87	65–67/10 ⁻²	65	52.31 (51.76)	8.84 (8.38)

^a Zu empfindlich um zuverlässige Analyse durchzuführen.

TABELLE 2
 1H-, 11B- UND 119Sn-NMR-DATEN FÜR DIE PRODUKTE AUS DER REAKTION I + II

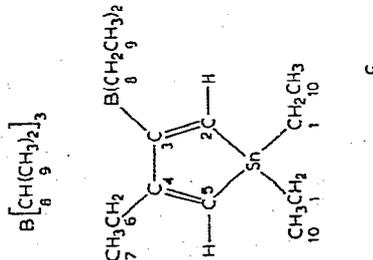
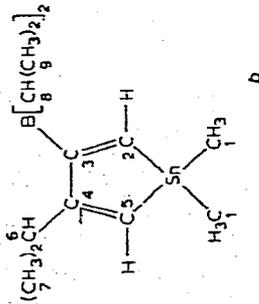
Verbindung ^a	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H}(\text{SnR}))$ (ppm)	$2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H})$ (Hz)	$\delta(^1\text{H}(\text{C}-\text{H}_{\alpha,\beta}))$ (ppm)	$3J(^{119}\text{SnC}^1\text{H}_{\alpha,\beta})$ (Hz)	$\delta(^1\text{H})$ (Sonstige)
Ia + IIa	82.0	10.5	0.20	57.5	α 6.08 β 6.08	160.5	CH_2 2.26; -CH ₂ -CH ₃ und -B(C ₂ H ₅) ₂ 0.79-1.67
Ia + IIb	83.6	28.9	0.29	57.25	α 5.89 ^b β 6.18	161.5 160.9	CH 2.16 -B(CH ₃) ₂ 1.41 -CHCH ₃) ₂ 1.08 -B(CH(CH ₃) ₂) ₂ 0.95
Ia + IIc	85.6	13.2	0.28	57.5	α 6.16 ^c β 6.10	160 160	CH ₂ 2.29 -(CH ₂) ₂ -CH ₃ und -B(n-C ₄ H ₉) ₂ 0.68-1.58
Ib + IIa	84.2	19.1	0.67- 1.5		α 6.07 β 6.07	154	CH ₂ 2.22 -CH ₂ -CH ₃ ; -B(C ₂ H ₅) ₂ und -Sn(C ₂ H ₅) ₂ 0.67-1.5

^a Zur Messung kamen ca. 10% Lösungen in CH₂Cl₂; $\delta(^1\text{H})$ gegen internes TMS = 0; $\delta(^{11}\text{B})$ gegen BF₃ · OEt₂ = 0; $\delta(^{119}\text{Sn})$ gegen (CH₃)₄Sn = 0; positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld bezüglich des Standards, ^b $4J(^1\text{H}_{\alpha}^1\text{H}_{\beta})$ 0.65 Hz; ^c $4J(^1\text{H}_{\alpha}^1\text{H}_{\beta})$ 0.75 Hz; ^d $J(^1\text{H}_{\beta}^1\text{H}_{\alpha})$ 1.4 Hz.

TABELLE 3

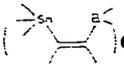
¹³C-NMR-DATEN FÜR Ia + Ib UND Ib + IIa

Verbindung ^a	$\delta(^{13}\text{C}(1))$ (ppm)	$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(2))^d$ (ppm)	$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(3))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(4))$ (ppm)	$2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))$ (Hz)
Ia + Ib	-8.7	328	125.7	409	175.2	170.1	86.6
$\delta(^{13}\text{C}(5))$ (ppm)	$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(6))$ (ppm)	$3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(6))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(7))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(8))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(9))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(10))$ (ppm)
119.7	432	37.3	28.3	24.6	25.2	19.6	
Ib	$\delta(^{13}\text{C}(8))$ 20.5 ppm; $\delta(^{13}\text{C}(9))$ 17.8 ppm						
$\delta(^{13}\text{C}(1))$ (ppm)	$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(2))^d$ (ppm)	$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2))^d$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(3))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(4))$ (ppm)	$2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))$ (Hz)	
Ib + IIa	4.1	342.6	127.6	364.6	177.0	164.5	74.0
$\delta(^{13}\text{C}(5))$ (ppm)	$1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(6))$ (ppm)	$3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(6))$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C}(7))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(8))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(9))$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C}(10))$ (ppm)
120.8	433.8	31.6	29.4	12.3	18.9	9.7	12.3
IIa	$\delta(^{13}\text{C}(8))$ 19.7 ppm; $\delta(^{13}\text{C}(9))$ 7.9 ppm						

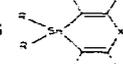


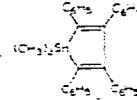
^a Vermessen als ca. 25% Lösung in C₆D₆ (128.7 ppm relativ zu (CH₃)₄Si), bezogen auf (CH₃)₄Si. ^b Ref. 15. ^c Ref. 16. ^d Die Zuordnung der Signale für C(2) und C(6) kann umgekehrt sein.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass eine Addition des Trialkylborans an beide Dreifachbindungen stattgefunden hat, da kein ^1H -NMR-Signal für Ethinylprotonen gefunden werden kann, hingegen jedoch im Bereich für Vinylprotonen ^1H -NMR-Signale mit der erwarteten Intensität relativ zu $\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Protonen (Verhältnis 1 : 3) auftreten. Die Stellung des Zinns bezüglich der Vinylprotonen H_α und H_β ergibt sich nicht eindeutig aus der Grösse der entsprechenden Kopplungskonstanten, da auch *trans*-Kopplungen $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ in der Grössenordnung von 160 Hz liegen können [8]. Darum wird zur Entscheidung über die möglichen Strukturen das ^{13}C -NMR-Spektrum benötigt. Die Zuordnung der Signale der vinylischen Protonen ergibt sich für Ia + IIb und Ia + IIc aus der jeweiligen Multiplizität, hervorgerufen durch die Kopplungen $^4J(^1\text{H}_\alpha^1\text{H}_\beta)$ und $^4J(^1\text{H}-\text{CH}^1\text{H}_\beta)$. Die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ liegen in derselben Grössenordnung wie für die bekannten Stannole berichtet [3b] (58.5 Hz). Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte sind

gleichbar mit den Daten, die für borylierte Trialkylalkenylstannane () er-

halten wurden [1,2], entsprechend einer Verdrillung der C_2B -Ebene gegen die Ringebene. Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Daten stehen ebenfalls im Einklang mit einer 5-Ring-

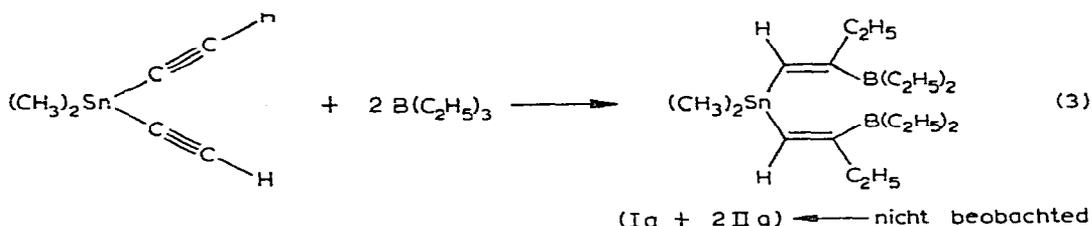
struktur, da etwa $\delta(^{119}\text{Sn})$ von Verbindungen des Typs  um ungefähr 150

ppm zu höherem Feld verschoben ist [9]. Auch $\delta(^{119}\text{Sn})$ von  liegt bei tiefem Feld (52 ppm [3c]).

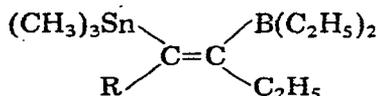
Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten aus Tabelle 3 bestätigen eindeutig, dass es sich bei den gebildeten Verbindungen um in 3-Stellung borylierte Stannole handelt. Es finden sich vier verschiedene Vinylkohlenstoffe, wobei das Signal für C(3) bei tiefstem Feld liegt und stark verbreitert ist infolge der teilweise durch Quadrupolrelaxation ausgemittelten Kopplung mit ^{11}B und ^{10}B der direkt gebundenen Borylgruppe. Überraschend ist sicherlich der grosse Wert für die Kopplungskonstante von ^{119}Sn mit dem Vinylkohlenstoff C(4) während $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2/5))$ dagegen den Erwartungen entspricht. Die Zahl der bekannten $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werte vergleichbarer Systeme ist gering und cyclische ungesättigte Systeme sind unseres Wissens noch nicht untersucht. Für $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ sind die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (519.3 Hz) und $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (<6 Hz) gemessen worden [10], der Unterschied zu den hier berichteten Werten für $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ist bemerkenswert. Somit zeichnet sich eine bedeutsame Abhängigkeit von $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ von sterischen Verhältnissen ab [10b], die für die Zukunft diagnostischen Wert erhalten könnte. Die Unterscheidung zwischen C(3/4) und C(2/5) konnte durch ^1H -off-resonance Experimente getroffen werden. Zudem ist die Signalintensität von C(4) gegenüber C(2/5) geringer aufgrund des unterschiedlichen Nuclear-Overhauser-Effektes. Die Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(3))$ konnte wegen des breiten ^{13}C -NMR-Signals nicht beobachtet werden. Die Werte $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1))$ und $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(6))$ entsprechen den Erwartungen.

Da für die Methylgruppen am Zinn sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur ein Signal beobachtet wird, dürfte das Ringsystem weitgehend planar vorliegen.

Die Bildung der Stannacyclopentadiene aus I und II verlangt nach einer mechanistischen Erklärung. Unsere Untersuchungen an Monoalkinylstannanen haben ergeben, dass die Addition des Triorganylborans in der Weise erfolgt, dass das Bor an den Kohlenstoff gebunden wird, der nicht zum Zinn benachbart ist [1,2]. Der Befund, dass auch ein Überschuss von Triäthylboran (IIa) nicht zu einem Produkt gemäss Gl. 3 führt, schliesst die primäre Bildung von Produkten



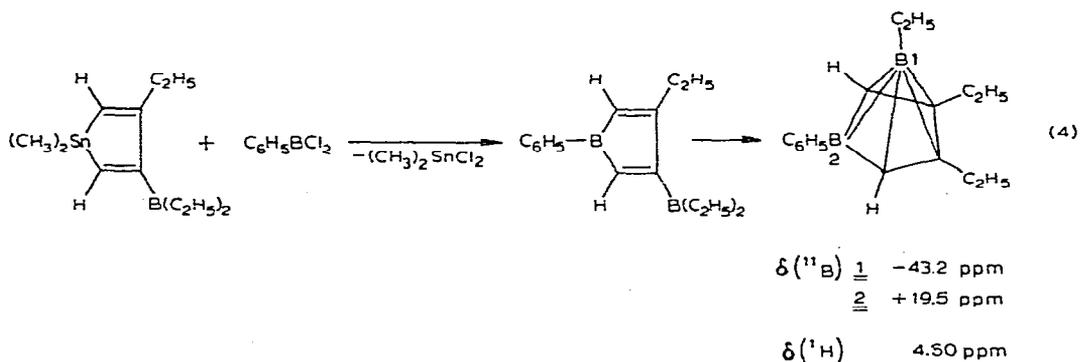
nach Weg a von Gl. 1 grundsätzlich nicht aus. Dann muss jedoch eine schnelle intramolekulare Reaktion zum Ringschluss führen, da in der Reaktionslösung keine Anzeichen für Nebenprodukte oder Polymere gefunden werden können. Die intramolekulare Reaktion scheint gegenüber der intermolekularen begünstigt zu sein, da etwa



mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ erst nach mehrstündigem Kochen am Rückfluss in Hexan vollständig zu uneinheitlichen Produkten abreagiert.

Diese Beobachtungen und die Aufklärung der Struktur der Additionsprodukte führen zu dem Schluss, dass die Addition des Triorganylborans an die $\geq\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-$ Bindung über einen ionischen Übergangszustand der Form $\text{Sn}^+ \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BR}_3^-$ verläuft, wobei im Falle des Dialkyldiethinylstannans beide Dreifachbindungen sehr schnell abreagieren, da andernfalls in Anwesenheit von überschüssigem Trialkylboran das Produkt I + 2II (Gl. 3) unbedingt auch anfallen müsste. Wenn dies zutrifft, so ist zu erwarten, dass sterische Faktoren den Reaktionsverlauf beeinflussen können. Im Falle des sperrigen Triisopropylborans (IIb) wird, wie oben erwähnt, in der Tat kein eindeutiger Reaktionsverlauf beobachtet [11] *.

Der vergleichsweise leichte Zugang zu Stannolen auf diesem neuen Weg eröffnet ein weites Arbeitsfeld, sei es um Stannole als Liganden für Übergangsmetall-



* Die Reaktion von BR_3 mit $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR}'')_2$ ($\text{R}'' \neq \text{H}$) kann auch zu anderen Zinn-Heterocyclen führen [11].

komplexe einzusetzen mit der Möglichkeit Zinn am Komplex gegen andere Elemente auszutauschen, oder die Austauschreaktionen direkt vorzunehmen. Diese Versuche sind in Vorbereitung. So liefert z.B. die Umsetzung (Gl. 4) von Ia + IIa mit $C_6H_5BCl_2$ ein C_4B_2 -Carboran, das anhand seines ^{11}B -NMR- und 1H -NMR-Spektrums aufgrund von Vergleichsdaten analoger Carborane [12] identifiziert werden konnte.

Experimentelles

1H -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A-60-, ^{11}B -NMR-Spektren mit einem VARIAN HA-100- und ^{13}C -NMR-Spektren mit einem JEOL FX-100-NMR-Spektrometer aufgenommen. $\delta(^{119}Sn)$ -Werte wurden an einem für heteronukleare Doppelresonanz ($^1H-\{X\}$) umgebauten JEOL C-60-H aufgenommen, wobei die ^{119}Sn -Frequenz mittels eines Schlumberger FS-30-Frequenzgenerators erzeugt wurde, der auch die grundlegende Spektrometerfrequenz kontrollierte.

Standardvakuumtechnik, Arbeiten unter Stickstoff und sorgfältig getrocknete und sauerstofffreie Lösungsmittel wurden zur Darstellung der Ausgangssubstanzen und Produkte eingesetzt.

Die Trialkylborane erhielten wir nach Literaturvorschriften [13]. Die Darstellung der Dialkyldiakynylstannane wird anhand von Ia beschrieben, da keine Vorschrift in der Literatur existiert.

$(CH_3)_2Sn(C\equiv CH)_2$ (Ia)

Eine Lösung von 0.4 Mol $HC\equiv CMgBr$ in THF wird hergestellt wie in der Literatur beschrieben [14], 60 g $(CH_3)_2SnBr_2$ (0.195 Mol) werden in 150 ml Diäthyläther gelöst und bei $-78^\circ C$ vorgelegt. Unter Rühren wird die Lösung von $HC\equiv CMgBr$ in THF innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Std. zugetropft. Man lässt auftauen und rührt über Nacht. Bei 1 Torr kondensiert man durch eine auf $-78^\circ C$ gekühlten Falle vom gebildeten Rückstand ab. Dabei ist darauf zu achten, dass man evtl. entstandene Klumpen zerkleinert und den Kolben am Ende etwa 2 Stdn. auf $150-170^\circ C$ erwärmt. Was in der auf $-78^\circ C$ gehaltenen Falle abgefangen wurde, wird dann sorgfältig fraktioniert destilliert. Bei $50-51^\circ C/30$ Torr geht das gewünschte Produkt über, das bei Abkühlung auf $0^\circ C$ schnell in langen farblosen Nadeln kristallisiert. (1H -NMR in CH_2Cl_2 : $\delta(^1H(SnCH_3))$ 0.51; $^2J(^{119}SnC^1H)$ 70.5 Hz; $\delta(^1H\equiv C-H)$ 2.29; $^3J(^{119}SnC^1H)$ 36.0 Hz).

Lässt man $(CH_3)_2Sn(C\equiv CH)_2$ einige Tage bei Raumtemperatur stehen und kondensiert dann um, so verbleibt ein Rückstand, aus dem sich durch Sublimation Kristalle gewinnen lassen (Smp. $85-86^\circ C$). 1H -NMR: $\delta(^1H(SnCH_3))$ 0.58 ppm; $^2J(^{119}SnC^1H)$ 70.0 Hz; (Pseudotriplett $J(^1H^1H)$ 0.65 Hz); $\delta(^1H\equiv C-H)$ 2.28 ppm; $^3J(^{119}SnC\equiv C-^1H)$ 36.0 Hz; Verhältnis 6 : 1. Analyse für $(CH_3)_2Sn(C\equiv CH)C\equiv CSn(C\equiv CH)(CH_3)_2$. Gef. C, 31.47; H, 3.78. $C_{10}H_{14}Sn_2$ ber. C, 32.32; H, 3.80%.

1-Stanna-1,1-dimethyl-3-diäthylboryl-4-äthylcyclopentadien (Ia + IIa)

Zu einer Suspension von 2.72 g $(CH_3)_2Sn(C\equiv CH)_2$ (0.0137 Mol) in 25 ml Hexan werden bei $-78^\circ C$ unter Rühren 1.353 g Triäthylboran (0.0138 Mol) zugetropft. Man lässt die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei sich ein gelbbrauner Farbton einstellt. Nach entfernen des Hexans bleibt im

Vakuum ein flüssiges gelbbraunes Rokprodukt zurück, das bei der Destillation 1.9 g einer farblosen bis schwach gelblichen Flüssigkeit vom Sdp. 51–52°C/10⁻² Torr liefert (46% Ausbeute). Als Rückstand bleibt eine braunrote ölige harzartige Masse, aus der sich auch bei stärkerem Erhitzen kein definiertes Produkt gewinnen lässt. Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionslösung nach dem Entfernen von Hexan und die des Destillates sind praktisch identisch.

Unter gleichen Bedingungen wird für Ia + IIc und Ib + IIa gearbeitet. Dagegen ist für einen vollständigen Ablauf der Reaktion zwischen Ia und IIb kurzes Kochen am Rückfluss in Hexan erforderlich, wobei eine tiefrote Färbung auftritt.

Dank

Herrn Prof. Dr. W. McFarlane danken wir, dass die Messung der $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte durchgeführt werden konnte. Der DFG sind wir für eine Reisebeihilfe (B.W.) zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schulden wir auch der Firma JEOL, die uns die Messung der ¹³C-NMR-Spektren am JEOL-FX-100-NMR-Spektrometer ermöglichte.

Literatur

- 1 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) C21.
- 2 G. Menz und B. Wrackmeyer, unveröffentlicht.
- 3 (a) F.C. Leavitt, T.A. Mannel, F. Johnson, L.V. Matternas und D.S. Lehmann, *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. Zuckermann, *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 4197.
- 4 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, **29** (1974) 564.
- 5 (a) A. Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1804; (b) A.J. Leusink, W. Drenth, J.G. Noltes und G.J.M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.*, **14** (1967) 1263.
- 6 H. Jenkner, *Kalichemie AG*, (D.P. 1152 106) 1959/63; *Chem. Abstr.*, **60** (1964) 552.
- 7 R.E. Sacher, W. Davidsohn und F.A. Miller, *Spectrochim. Acta A*, **26** (1970) 1011.
- 8 H. Schumann und I. Schumann, *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 29, Teil 2, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1976.
- 9 B. Wrackmeyer und W. McFarlane, unveröffentlicht.
- 10 (a) H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.J. Mynott und R.H. Sarma, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) C11; (b) H.G. Kuivila, J.L. Considine, H.S. Ramaswamy und R.J. Mynott, *ibid.*, **111** (1976) 179.
- 11 B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 P. Binger, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1966) 2675.
- 13 E.L. Muetterties, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York, 1967.
- 14 E.R.H. Jones, L. Skattebøl und M. Whiting, *Org. Synth.*, **39** (1959) 56.
- 15 F.J. Weigert und J.D. Roberts, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 313.
- 16 D.J. Hart und W.T. Ford, *J. Org. Chem.*, **39** (1973) 363.