

ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSTANNANEN

IX *. ZUR REAKTION VON BIS(TRIMETHYLSTANNYL)BUTADIIN MIT TRIALKYLBORANEN

BERND WRACKMEYER *

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

(Eingegangen den 15. Oktober 1979)

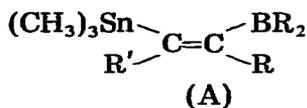
Summary

The reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$ with $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ is complex. With $\text{B}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ it is shown unambiguously that the reaction proceeds via an enyne intermediate which has been identified by ^1H , ^{11}B , ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist komplex. Bei Verwendung von $\text{B}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ lässt sich eindeutig zeigen, dass die Reaktion über eine Enin-Zwischenstufe verläuft, die mit Hilfe von ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR Spektroskopie identifiziert werden konnte.

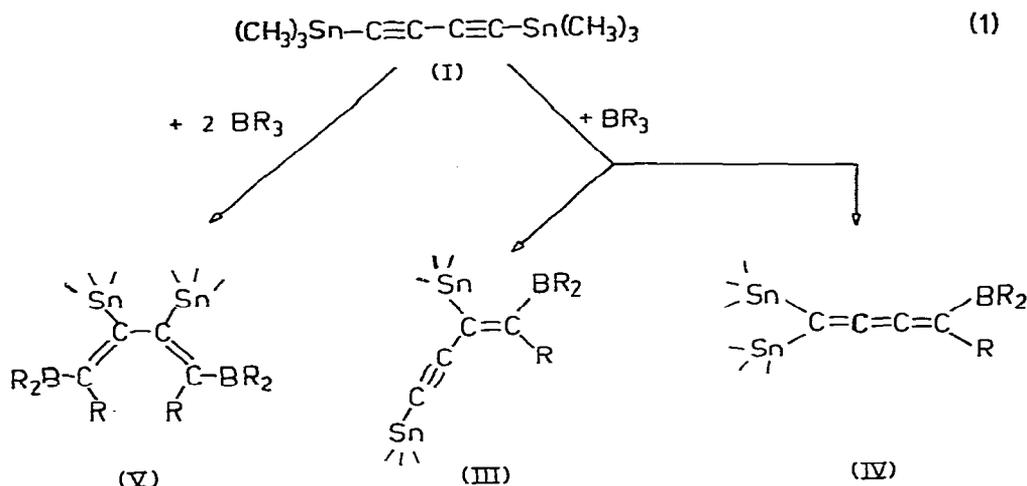
Die Umsetzung von Trialkylboranen BR_3 mit Monoalkinylstannanen $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CR}'$ eröffnet leichten Zugang zu Verbindungen vom Typ A [1,2], die sich als vielseitig nutzbare Reagentien für weitere Reaktionen anbieten, unter Ausnutzung der reaktiven $\text{Sn}-\text{C}(sp^2)$ und $\text{B}-\text{C}(sp^2)$ Bindungen. Es war dar-



um von Interesse zu überprüfen, wie die Reaktion von Bis(trimethylstannyl)butadiin (I) mit Trialkylboranen BR_3 (II) (IIa, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; IIb, $\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7$) verläuft.

* VIII. Mitteilung s. Ref. 1.

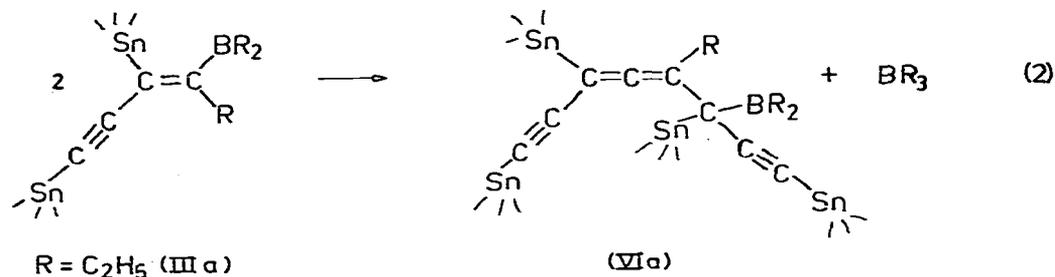
Je nach der gewählten Stöchiometrie ist die Bildung von Eninen (III), Butadienen (V) oder Kumulenen (IV) zu erwarten (Gl. 1).



Neben IR-Spektren und $^1\text{H-NMR}$ bieten sich besonders $^{13}\text{C-NMR}$ und $^{119}\text{Sn-NMR}$ Spektroskopie zur Untersuchung dieser Umsetzungen an, da sowohl $\delta(^{13}\text{C})$ - und $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte als auch die Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ diagnostischen Wert besitzen.

Bereits unterhalb 0°C in Toluol, Hexan oder Methylenchlorid findet eine Reaktion zwischen I und IIa statt, kenntlich an der Gelbfärbung der Reaktionslösung. Bei Raumtemperatur färbt sich die Lösung dunkler und $^1\text{H-NMR}$ Spektren zeigen zunehmende Anzahl von Resonanzsignalen. In den Infrarotspektren, die anfangs nur C—C Valenzschwingungen für C=C-Doppel- und C≡C-Dreifachbindungen aufweisen, tritt zusätzlich eine Bande bei 1875 cm^{-1} auf, charakteristisch für Allene. Dies erfolgt unabhängig von der gewählten Stöchiometrie I/IIa (1/1 oder 1/2). Übersichtlicher verläuft hingegen die Umsetzung von I mit Triisopropylboran (IIb). Auch mit überschüssigem IIb bildet sich in der Hauptsache nur ein Produkt, das auf Grund der spektroskopischen Daten als das Enin IIIb identifiziert werden konnte. Als Verunreinigung ist I zugegen, sowie eine geringe Menge einer Verbindung, die die Alleneinheit enthält (nach IR Spektren).

Diese Produktverteilung ist mit einer Folge von Organoborierungs- und Deorganoborierungsreaktionen zu erklären. Demnach führt die erste Organoborierung von I nicht zum Kumulen IV sondern zum Enin III, das jedoch auch mit überschüssigem Trialkylboran nicht zum Butadienderivat V weiterreagiert. Hingegen legt die Verunreinigung von IIIb mit I nahe, dass in Analogie zu den Organo-



borierungsprodukten von Bis(trimethylstannyl)acetylen leicht Deorganoborierung stattfindet [3], was im Fall von IIIb hauptsächlich die Ausgangsprodukte I und IIb zurückliefert, während für IIIa Folgereaktionen (I + IIIa) eintreten, die zur Allenbildung führen [3,4] (Gl. 2). Das Allen VIa kann wiederum mit IIa reagieren, wobei eine Reihe weiterer Produkte entstehen kann. Infolge sterischer Hinderung sind für IIIb Reaktionen nach Gl. 2 weniger wahrscheinlich, was mit der geringen Verunreinigung von IIIb mit Allenen in Einklang steht.

Tabelle 1 enthält die $^1\text{H-NMR}$ Daten von IIIb, in Tabelle 2 sind die ^{13}C -, ^{11}B - und $^{119}\text{Sn-NMR}$ Daten zusammengestellt. Entsprechend der geforderten Struktur für IIIb findet man zwei $^1\text{H-NMR}$ Signale (1/1) für $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen mit den Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{SnCH}_3)$ 60.2 Hz ($(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv$) und 54 Hz ($(\text{CH}_3)_3\text{SnC}=\text{}$). Ebenso werden die $^1\text{H-NMR}$ Signale für borgebundene und am Olefinrest gebundene Isopropylgruppen im korrekten Verhältnis (2/1) beobachtet. Das $^{11}\text{B-NMR}$ Signal bei +84.7 ppm zu tiefem Feld von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ belegt die Gegenwart dreibindigen Bors und entspricht den Befunden für andere Alkenylborane vergleichbarer Zusammensetzung [2,5]. In Abwesenheit anderer Belege weist der $\delta(^{11}\text{B})$ -Wert auf die *cis*-Stellung von Stannyl- und Borylgruppe hin. In entsprechenden Alkenylboranen mit Stannyl- und Borylgruppe in *trans*-Stellung liegt die ^{11}B -Resonanz um ca. 4 ppm bei höherem Feld [6]. Besonders beweiskräftig für die Konstitution von IIIb ist das ^1H -entkoppelte $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum. Hier erlauben die verschiedenen Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ sowie die infolge partiell relaxierter Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ und $^1J(^{13}\text{C}^{10}\text{B})$ verbreiterten ^{13}C -Resonanzsignale eindeutige Zuordnungen. Es ist von Interesse, dass zwischen den Resonanzen des olefinischen Kohlenstoffs $\text{Sn}-\text{C}=\text{}$ und des Alkinkohlenstoffs $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ nicht aufgrund von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ unterschieden werden kann, wohl aber anhand von $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, wie sich aus dem Vergleich mit $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in Alkynylstannanen [7] ergibt. Schliesslich bestätigt auch das $^{119}\text{Sn-NMR}$ Spektrum von IIIb die Enin-Struktur. Ein scharfes ^{119}Sn -Resonanzsignal bei -68.6 ppm gehört zur $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv$ -Gruppierung, während ein breites ^{119}Sn -Signal bei -42.0 ppm der olefingebundenen $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Sowohl die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte [7,8] als auch die Linienbreiten sind mit dem Strukturvorschlag vereinbar, denn für die ^{119}Sn -Resonanz der Trimethylstannylgruppe am

TABELLE 1

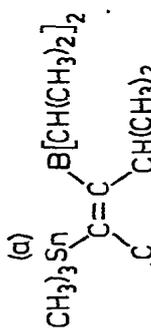
 $^1\text{H-NMR}$ DATEN DES ENIN-DERIVATES IIIb

Verbindung	Intensität	$\delta(^1\text{H})^a$ (ppm)		$^3J(\text{HH})$ (Hz)	$^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ (Hz)
	9	0.13	$(\text{CH}_3\text{SnC}=\text{})$	—	54.0
	9	0.27	$(\text{CH}_3\text{SnC}\equiv)$	—	60.2
	12	1.04	(CH_3CHB)	7.3	—
	6	1.22	$(\text{CH}_3\text{CHC}=\text{})$	7.0	—
	2	1.45	(CHB)	7.3	—
	1	2.84	$(\text{CHC}=\text{})$	7.0	<6

(III b)

^a Ca. 20% in CDCl_3 , gegen internes TMS, Verunreinigung $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$, $\delta(^1\text{H}(\text{SnCH}_3))$ 0.31 ppm, $^2J(^{119}\text{SnCH})$ 60.8 Hz.

TABELLE 2
 ^{11}B -, ^{13}C - UND ^{119}Sn -NMR DATEN DES ENIN-DERIVATES IIIb

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^a$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})^a$ (ppm)	$\nu(^{119}\text{Sn } ^{13}\text{C})^b$ (Hz)	$\delta(^{119}\text{Sn})^a, c$ (ppm)
(a) 	-8.37 -7.77 19.15 21.36 25.80 34.90 101.28 111.70 117.94 179.40	($\text{CH}_3\text{Sn}(\text{a})$) ($\text{CH}_3\text{Sn}(\text{b})$) (CH_3CHB) ($\text{CH}_3\text{CHC}=\text{}$) (CHB) ($\text{CHC}=\text{}$) ($\text{C}=\text{CSn}$) ($\text{C}=\text{CSn}$) ($\text{C}=\text{CSn}$) ($\text{C}=\text{CB}$)	342.0(1) 402.8(1) — — — 65.6(3) 479.0(1); 30.5(3) 94.6(2(a)); 38.5(2(b)) 479.0(1); 13.7(3) —	-42.0(a) -68.6(b)
(b) 	+84.7			

a Ca. 40% in CDCl_3 ; $\delta(^{11}\text{B})$ gegen externes $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\delta(^{13}\text{C})$ gegen internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; $\delta(^{119}\text{Sn})$ gegen externes $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$. Verunreinigt mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSn}-\text{CH}_3$. $\delta(^{13}\text{C}(\text{SnCH}_3))$ -8.1; $(\text{SnC}\equiv\text{C})$ 84.07; $(\text{SnC}\equiv\text{C})$ 91.43; $\delta(^{119}\text{Sn})$ -59.0 ppm. b Zahlen in Klammern entsprechen Anzahl der Bindungen. c $^4J(^{119}\text{Sn } ^{119}\text{Sn})$ 73 Hz.

Olefinrest ist infolge partiell relaxierter Kopplungen ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{11}\text{B})$ [9] mit merklicher Linienverbreiterung zu rechnen, während für die alkingebundene $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe kein signifikanter Einfluss der Kopplung ${}^5J({}^{119}\text{Sn}{}^{11}\text{B})$ zu erwarten ist. Die Reihe von long range Sn-Sn Kopplungen wird durch den Wert für ${}^4J({}^{119}\text{Sn}{}^{119}\text{Sn})$ (73 Hz) in IIIb erweitert, der für künftige Untersuchungen dieser und ähnlicher Verbindungsklassen von Interesse ist.

Im ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung von I + IIa bei Raumtemperatur findet man unmittelbar nach der Herstellung Resonanzsignale im korrekten Verhältnis bei -68.4 und -43.2 ppm, die der Enin-Struktur IIIa entsprechen. Zusätzlich werden bereits weitere Signale bei -68.1 und -64.8 ppm gefunden, die zu den $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv$ Gruppen in VIa gehören können, ebenso wie die ${}^{119}\text{Sn}$ -

Signale bei -13.7 ppm ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{C}=\text{C}\text{<}$) und -3.3 ppm [3]

($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{<B}\text{<}$). Nach einiger Zeit sind all diese ${}^{119}\text{Sn}$ -Signale nicht mehr zu beobachten, dafür tritt eine Anzahl neuer ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen im Bereich von $+30$ bis -70 ppm auf, im Einklang mit der Vorstellung, dass sich IIIa zersetzt und das entstehende Allen VIa weiter mit IIa reagiert.

Zweifellos bedarf die vollständige Klärung dieser komplexen Reaktionen weiterer präparativer und messtechnischer Anstrengungen. Von präparativer Bedeutung ist jedoch, dass es gelingen sollte, aus Mono(trimethylstannyl)diinen $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}'$ mit Hilfe der Organoborierung gezielt Enine und Inallene herzustellen.

Experimentelles

NMR Spektren (${}^1\text{H}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{119}\text{Sn}$) wurden mittels eines BRUKER WP 200 NMR Spektrometers aufgenommen. Bis(trimethylstannyl)butadiin (I) [10] wurde dargestellt wie berichtet [7c]. Triethylboran (IIa) und Triisopropylboran wurde aus KBF_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [11], bzw. aus $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ [12] hergestellt. Alle Arbeiten wurden unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt.

In typischen Reaktionen wurden 2 g I (5.32 mmol) in 50 ml Toluol Hexan oder Methylenchlorid gelöst und auf -78°C abgekühlt. Ein Äquivalent oder überschüssiges Trialkylboran wurde unverdünnt zugegeben. Unter Rühren wurde auf 0°C erwärmt. Nach 30 Min. wurden die gelblichen Reaktionslösungen bei $0^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr eingeeengt, anschliessend mit CDCl_3 versetzt zur Aufnahme der NMR Spektren. Kristallisationsversuche zur Reinigung der Produkte verliefen ohne Ergebnis. Bei der Destillation wurde I als einziges Produkt teilweise durch Sublimation zurückgewonnen, während eine schwarzbraune harzige Masse zurückblieb. Auf Elementaranalyse der öligen Reaktionsprodukte wurde darum verzichtet.

Dank

Für experimentelle Unterstützung bin ich den Herrn C. Hölzel und G. Menz zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für die Beschaffung des BRUKER WP 200 NMR Spektrometers.

Literatur

- 1 VIII. Mitteilung, A. Schmidt und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 855.
- 2 G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 1400.
- 3 B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 385.
- 4 B. Wrackmeyer und R. Zentgraf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 402.
- 5 H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Eds.), *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978.
- 6 B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 (a) B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **145** (1978) 183; (b) B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1979) 353; (c) C. Hölzel und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **179** (1979) 397.
- 8 T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.* **157** (1978) 275.
- 9 H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 2866.
- 10 H. Hartmann, H. Wagner, B. Korbstein, Z.K. ElAssar und W. Reiss, *Naturwissensch.*, **51** (1964) 215.
- 11 R. Koester, *Liebigs Ann.*, **618** (1958) 31.
- 12 T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, 1975.