

ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSTANNANEN

V *. ZUR REAKTION VON DIALKYLDI-1-PROPINYLSTANNANEN MIT TRIALKYLBORANEN

LUDWIG KILLIAN und BERND WRACKMEYER *

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

(Eingegangen den 5. Januar 1978)

Summary

Treatment of $R'_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ ($R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) with BR_3 ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$) gives 1-bora-4stannacyclohexadienes and 2,5-bis(dialkylboryl)-1-stannacyclopent-3-enes. The formation of the heterocycles depends in a complex manner upon the ratio of the starting compounds, upon the nature of groups R and R' and also upon the solvent. The proposed structures are discussed on the basis of ^1H , ^{11}B , ^{13}C and ^{119}Sn NMR data.

Zusammenfassung

Die Reaktion zwischen $R'_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CHH}_3)_2$ ($R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) und BR_3 ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) führt zu 1-Bora-4-stannacyclohexadienen und zu 2,5-Bis(dialkylboryl)-1-stannacyclopenten(3). Die Bildung der Heterocyclen hängt in komplexer Weise vom Verhältnis der Ausgangsverbindungen ab, von den Resten R und R', sowie vom Lösungsmittel. Die vorgeschlagenen Strukturen werden aufgrund von ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR Daten diskutiert.

Organoborierungen von Dialkynylstannanen haben einen leichten Zugang zur interessanten Verbindungsklasse der 1-Stannacyclopentadiene ermöglicht [1,2]. Eingesetzt wurden hierbei die Dialkylstannane $R'_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ($R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ [2], $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-t-C}_4\text{H}_9)_2$ [1] und $(\text{CH}_3)_2\text{SnC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ [1]), deren Umsetzung mit Trialkylboranen ausschliesslich zu 1-Stannacyclopentadienen führt. Im Verlauf dieser Untersuchungen waren naturgemäss auch die Reaktionen von Dialkyldi-1-propninylstannanen $R'_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ (Ia, $R' = \text{CH}_3$; Ib, $R' =$

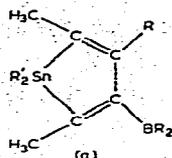
* IV. Mitt. siehe ref. 1.

C_2H_5 mit Trialkylboranen BR_3 (IIa, $R = CH_3$; IIb, $R = C_2H_5$; IIc, $R = i-C_3H_7$) von Interesse. Wir berichten hier über die Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von den Resultaten analoger Umsetzungen [1,2] erwarteten wir

die Bildung von a



aus $R'_2Sn(C\equiv CCH_3)_2$ (I) und

BR_3 (II) weitgehend unabhängig von (i) R und R' , von (ii) der eingesetzten Stöchiometrie und (iii) vom Lösungsmittel. Überraschend war dann der Befund, dass alle drei Faktoren eine wesentliche Rolle spielen.

Bei der Reaktion von $(CH_3)_2Sn(C\equiv CCH_3)_2$ (Ia) mit Trimethylboran (IIa) in Hexan wird unabhängig von der gewählten Stöchiometrie (1 : 1, 1 : 2, grosser Überschuss von IIa) nur ein Produkt Ia + 2IIa isoliert. Dagegen fällt bei der Durchführung der Reaktion in Tetrahydrofuran (THF) ein Gemisch an, das zum Teil aus Ia + 2IIa besteht, während die Zusammensetzung der übrigen Komponenten noch ungeklärt ist.

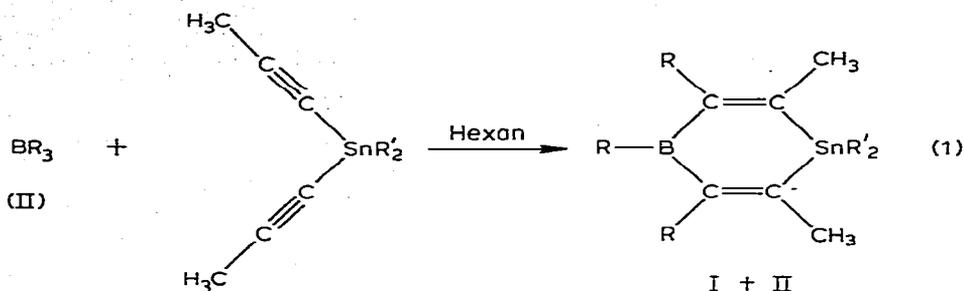
Die Umsetzung von Ia mit Triethylboran (IIb) (1 : 1) in Hexan liefert etwa zu 30% ein 1 : 1-Produkt (Ia + IIb), das als 1-Bora-4-stannacyclohexadien identifiziert werden konnte, jedoch mit einer Verbindung unbekannter Struktur verunreinigt war. Zusätzlich kann man etwa 40% von Ia + 2IIb erhalten neben polymerem Rückstand. In THF gewinnt man bei der Stöchiometrie 1 : 1 ca. 20% von Ia + IIb, ebenfalls verunreinigt, jedoch mit einer anderen Verbindung als bei der Umsetzung in Hexan. Zudem fällt eine höhersiedende Fraktion an, die, wie bei der Reaktion von Ia mit IIa, aus Ia + 2IIb und einer nicht identifizierten weiteren Komponente besteht. Wählt man einen Überschuss von Triethylboran, so erhält man in Hexan ausschliesslich die Verbindung Ia + 2IIb, während in THF nur das bereits erwähnte Produktgemisch gewonnen wird.

Diethyldi-1-propinylstannan (Ib) reagiert mit Triethylboran in Hexan zu geringfügig verunreinigtem Ib + IIb (ca. 40%) und Ib + 2IIb (ca. 20%) sowie polymerem Rückstand.

Hingegen führt die Reaktion von $(CH_3)_2Sn(C\equiv CCH_3)_2$ (Ia) mit Triisopropylboran (IIc) in Hexan unabhängig von der gewählten Stöchiometrie ausschliesslich zu Ia + IIc.

In keinem Fall konnte bisher die Bildung von 3-Dialkylboryl-1-stannacyclo-pentadienen [1,2] bei den obengenannten Reaktionen nachgewiesen werden. Die 1H -, ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR Daten (Tabelle 1), sowie die ^{13}C -NMR Daten (Tabelle 2) belegen, dass es sich bei den Verbindungen Ia + IIb, Ib + IIb, Ia + IIc um 1-Bora-4-stannacyclohexadiene handelt (Gl. 1).

Die Signalintensitäten der 1H -NMR-Spektren bezeugen, dass zwei Alkylgruppen vom Trialkylboran auf die CC-Dreifachbindungen übertragen wurden. Die Stellung der Substituenten geht aus den Kopplungskonstanten $^3J(^{119}SnCCH_3)$ des Zinns zu den Methylprotonen der =C-Methylgruppen hervor, die in der gleichen Grössenordnung liegen (ca. 50 Hz), wie in den auf anderem Weg (mittels



R = C₂H₅, i-C₃H₇ (I) R' = CH₃, C₂H₅

Hydrostannierung von Di-1-propinylboranen [3,4]) hergestellten 1-Bora-4-stannacyclohexadienen. Gleiches gilt für ²J(¹¹⁹SnCH₃) der Dimethylstannylgruppe deren ¹H-NMR Signal als Singulett erscheint.

TABELLE 1

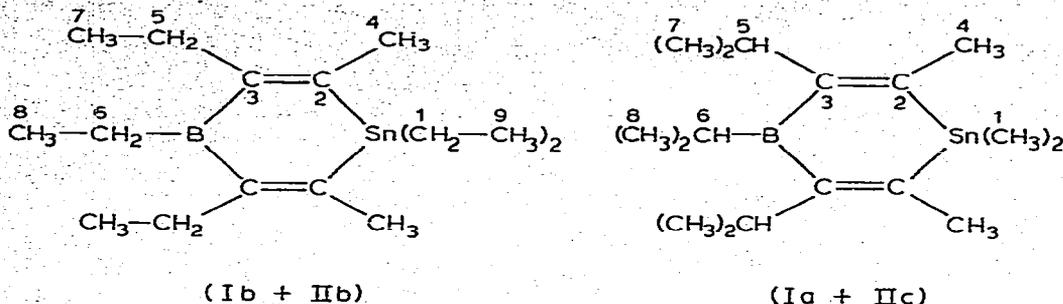
¹H-, ¹¹B- UND ¹¹⁹Sn-NMR-DATEN VON 1-BORA-4-STANNACYCLOHEXADIENEN Ia + IIb, Ib + IIb UND Ia + IIc

Verbindung ^{a, b}	δ(¹ H) (ppm)	ⁿ J(¹¹⁹ Sn ¹ H) (Hz)	δ(¹¹ B) (ppm)	δ(¹¹⁹ Sn) (ppm)
<p>(Ia + IIb)</p>	0.14 (s) (SnCH ₃) 0.54–1.47 (m) (BC ₂ H ₅ , CH ₂ —CH ₃) 2.04 (s) (=C—CH ₃) 2.46 (q) (=C—CH ₂ —)	53.0 50.0	70.1	—136.5
<p>(Ib + IIb)</p>	0.50–1.55 (m) (SnC ₂ H ₅ , BC ₂ H ₅ , CH ₂ —CH ₃) 2.05 (s) (=C—CH ₃) 2.48 (q) (=C—CH ₂ —)	50.0	69.2	
<p>(Ia + IIc)</p>	0.13 (s) (SnCH ₃) 0.96 (d) (B—C ₃ H ₇) 1.18 (d) (C—i-C ₃ H ₇) 1.63 (sp) (BCH) 2.04 (s) (=C—CH ₃) 2.88 (sp) (=C—CH)	53.0 53.0	73.1	—121

^a Ca. 20% Lösungen in CH₂Cl₂; Standard für δ(¹H): internes Tetramethylsilan; für δ(¹¹B): externes BF₃ · O(C₂H₅)₂; für δ(¹¹⁹Sn): internes Tetramethylstannan oder die Resonanzfrequenz von (CH₃)₄Sn bei genau 100 MHz; + Vorzeichen kennzeichnen chemische Verschiebungen zu tiefem Feld bezüglich des Standards. ^b s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sp = Septett, m = Multipllett.

TABELLE 2

^{13}C -NMR-DATEN $\delta(^{13}\text{C})$ ($^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$)^a VON 1-BORA-4-STANNACYCLOHEXADIENEN Ia + IIc UND Ib + IIb



	(Ib + IIb)	(Ia + IIc)
C(1)	1.61 (336.0)	-8.54 (315.0)
C(2)	148.76 (438.0)	137.77
C(3)	163.40	169.30
C(4)	21.02 (73.3)	23.96 (72.0)
C(5)	23.25 (58.2)	31.94 (72.0)
C(6)	16.00	21.50
C(7)	15.08 (10.0)	23.56
C(8)	8.92	21.95
C(9)	11.19 (24.2)	

^a δ , ppm, J, Hz. Ca. 30% Lösungen in CDCl_3 mit internem Tetramethylsilan als Standard; $\delta(^{13}\text{C})$ mit positivem Vorzeichen zu tiefem Feld von $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; Angabe von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) \pm 1$ Hz.

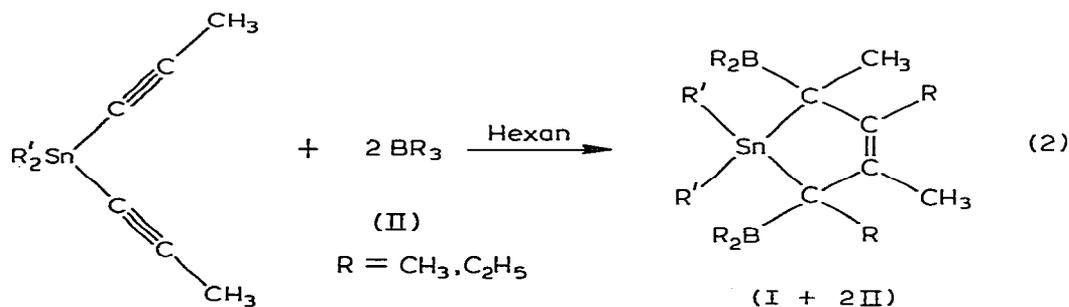
Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen jeweils ein breites Signal bei tiefem Feld (68–73 ppm), charakteristisch für 3-fach koordiniertes Bor. Verglichen mit $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten anderer 1-Bora-4-stannacyclohexadiene [4] (ca. 60 ppm), die H-Atome als Substituenten an den Ringkohlenstoffen tragen, ist die hier beobachtete Abschirmung der Boratome schlechter. Wir deuten dies als einen Hinweis auf die zunehmende Verdrillung des peralkylierten 1-Bora-4-stannacyclohexadien-Systems, gleichbedeutend mit einer Abnahme der $\text{BC}(sp^2)-(p_\pi-p_\pi)$ -Wechselwirkungen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von Ia + IIc und Ib + IIb weisen im Olefinbereich, entsprechend dem Strukturvorschlag, ein breites Resonanzsignal für die borgebundenen Kohlenstoffe (teilweise relaxierte Kopplung zwischen ^{13}C und ^{11}B ($I\ 3/2$) und ^{10}B ($I\ 3$)), sowie ein scharfes Resonanzsignal der am Zinn gebundenen Kohlenstoffe auf. Im Fall von Ib + IIb wurde hinreichend lange akkumuliert, so dass $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(sp^2))$ zu 438 Hz bestimmt werden konnte, was den Erwartungen entspricht. Die Zuordnung der übrigen Signale ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen 1-Bora-4-stannacyclohexadien-Struktur.

Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte wurden für Ia + IIb und Ia + IIc bestimmt und bestätigen den Strukturvorschlag. Die Verschiebung zu hohem Feld gegenüber Dimethyldivinylstannan [5] wird auf die cyclische Struktur zurückgeführt und ist in Übereinstimmung mit dem Befund, der für 1,1,4,4-Tetramethyl-1-stannacyclohexadien(2,5) getroffen wurde [6], sowie mit $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Daten von anderen 1-Bora-4-stannacyclohexadienen [4]. Während $\delta(^{119}\text{Sn})$ von Ia + IIc mittels $^1\text{H}\{-^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimenten bestimmt wurde und darum aufgrund der vielen

verschiedenen Kopplungen ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ keine Aussage über die Signalform möglich war, zeigt die direkte Messung des ${}^1\text{H}$ -rauschenkoppelten ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums von Ia + IIb, dass das ${}^{119}\text{Sn}$ -Resonanzsignal merklich verbreitert ist. Dies wird auf die teilweise relaxierte Kopplung ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$, bzw. ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{10}\text{B})$ zurückgeführt. Die Tatsache, dass unter geeigneten Messbedingungen (z.B. bei erhöhter Temperatur, oder mittels ${}^{119}\text{Sn}$ - $\{{}^1\text{H}, {}^{11}\text{B}\}$ -Tripelresonanzexperimenten) Kopplungen des Typs ${}^2J({}^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ oder ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ bestimmt werden können, lässt hoffen, dass durch direkte ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR Messungen ebenfalls eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Isomeren bezüglich der Stellung der Borylgruppe relativ zur Stannylgruppe an der CC-Doppelbindung getroffen werden kann.

Es erwies sich als schwierig für die Produkte Ia + 2IIa, Ia + 2IIb und Ib + 2IIb einen Strukturvorschlag zu erstellen, da die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren zum Teil sehr komplex sind. Aufgrund der Vielzahl an Informationen aus den ${}^1\text{H}$ -, ${}^{11}\text{B}$ - und ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR Daten (Tabelle 3), sowie den ${}^{13}\text{C}$ -NMR Daten (Tabelle 4) formulieren wir die Produkte I + 2II als 2,5-Bis(dialkylboryl)-1-stannacyclopentene(3) nach Gl. 2.

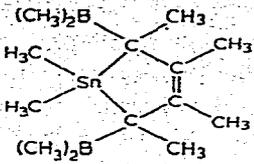
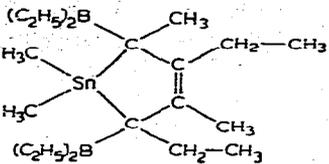
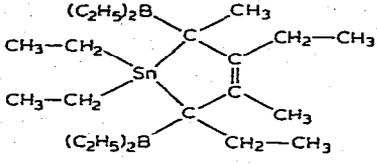


Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ia + 2IIa ist übersichtlich und die Integration ergibt, dass pro Molekül Trimethylboran nur eine Methylgruppe übertragen wurde. Die verbleibenden zwei Dimethylborylgruppen ergeben ein Singulett mit ${}^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten: ${}^4J({}^{119}\text{SnCBCH}_3)$ 14 Hz. Die Dimethylstannylgruppe liefert zwei Resonanzsignale im Verhältnis 1 : 1, entsprechend einer nicht planaren 5-Ring-Struktur, die zu einer unterschiedlichen Umgebung der Sn-Methylgruppen führt. Die Kopplungskonstanten ${}^2J({}^{119}\text{SnCH}_3)$ liegen in der Größenordnung von Tetraalkylstannanen. Weiterhin findet man zwei Singuletts, deren Intensitäten jeweils zwei Methylgruppen entsprechen. Das Signal bei höherem Feld besitzt ${}^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten (${}^3J({}^{119}\text{SnCCH}_3)$ 67.5 Hz), die für eine Kopplung über drei Bindungen sprechen (vgl. $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: ${}^3J({}^{119}\text{SnCCH}_3)$ 67.5 Hz), während für das ${}^1\text{H}$ -NMR-Signal bei tieferem Feld nur eine kleine Kopplungskonstante von 2.8 Hz gefunden wird, die mit einer Kopplung über vier Bindungen vereinbar ist: ${}^4J({}^{119}\text{SnCCH}_3)$. Zudem ist das Signal bei höherem Feld merklich verbreitert, was man mit der Nachbarschaft der Borylgruppen erklären kann (teilweise relaxierte Kopplung ${}^3J({}^{11}\text{BCCH}_3)$), denn bei ${}^1\text{H}$ - $\{{}^{11}\text{B}\}$ -Doppelresonanzexperimenten wird eine Aufschärfung dieses Signals beobachtet.

Analoge Resultate ergibt die Auswertung des ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Ia + 2IIb, lediglich tritt hier im Bereich der BC_2H_5 - und der CH_2-CH_3 -Protonen ein komplexes Multiplett auf, das auch in einem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen

TABELLE 3

¹H-, ¹¹B- UND ¹¹⁹Sn-NMR-DATEN VON 2,5-BIS(DIALKYLBOXYL)-1-STANNACYCLOPENTENEN(3)
Ia + 2IIa, Ia + 2Iib UND Ib + 2Iib

Verbindung ^{a, b}	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ (Hz)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)
 <p>(Ia + 2IIa)</p>	0.10 (s) (SnCH ₃)	50.0	70.1	60.2
	0.22 (s) (SnCH ₃)	48.0		
	0.49 (s) (BCH ₃)	14.0		
	1.56 (s) (CCH ₃)	67.5		
	1.62 (s) (=C-CH ₃)	2.8		
 <p>(Ia + 2Iib)</p>	0.08 (s) (SnCH ₃)	49.0	70.7	55.0
	0.23 (s) (SnCH ₃)	47.0		
	0.80–1.30 (m)			
	(BC ₂ H ₅ , CH ₂ -CH ₃)			
	1.57 (s) (CCH ₃)	74.0		
	1.62 (s) (=C-CH ₃)	3.0		
 <p>(Ib + 2Iib)</p>	0.40–1.34 (m)		70.7	
	(SnC ₂ H ₅ , BC ₂ H ₅ , CH ₂ -CH ₃)			
	1.56 (s) (CCH ₃)	70.7		
	1.68 (s) (=C-CH ₃)	3.0		
	1.56–2.70 (m)			
	(CCH ₂ -, =C-CH ₂ -)			

^a Siehe Tabelle 1. ^b Siehe Tabelle 1.

bei 200 MHz, nicht aufgelöst ist. Komplex ist auch der Bereich der C-CH₂-CH₃-Protonen, wo die Messung der ¹H-NMR-Spektren bei 60, 90 und 200 MHz bisher keine schlüssige Interpretation erlaubt. Deutlich sichtbar ist jedoch, dass auch hier zwei Signale für C-Methylgruppen auftreten, entsprechend der vorgeschlagenen Struktur, die wie bei Ia + 2IIa stark unterschiedliche Kopplungen zum Zinn zeigen.

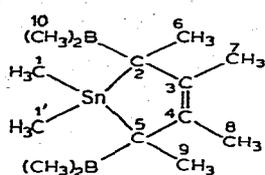
Das ¹H-NMR-Spektrum von Ib + 2Iib schliesslich besteht, abgesehen von zwei Singulets für die C-Methylgruppen nur noch aus komplexen Multipletts und entzieht sich damit einer Interpretation.

Die ¹¹B-NMR-Spektren von I + 2II zeigen breite Resonanzsignale bei ca. 70 ppm und bestätigen damit, dass dreibindiges Bor vorliegt. Die vergleichsweise bessere Abschirmung gegenüber Trialkylboranen (ca. 86 ppm) kann mehrere Gründe haben. Einmal steht die Dialkylborylgruppe nach dem Strukturvorschlag in Allylstellung, was im allgemeinen einen geringen Abschirmungsgewinn bedingt [7] und zum andern befindet sich eine Stannylgruppe am α -Kohlenstoff. In Verbindungen des Typs R₂B-CH₂-Si(CH₃)₃ ist ebenfalls eine bessere Abschirmung des Bors relativ zu Trialkylboranen zu beobachten [7].

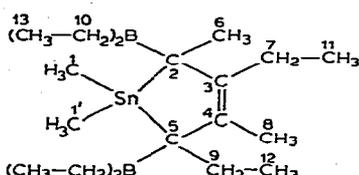
Schlüssigere Strukturbeweise erwarteten wir uns von den ¹³C-NMR-Spektren

TABELLE 4

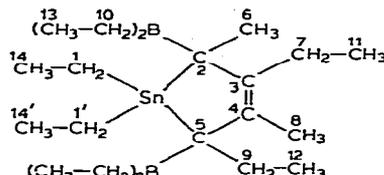
^{13}C -NMR DATEN $\delta(^{13}\text{C})$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$)^a VON 2,5-BIS(DIALKYLBORYL)-1-STANNACYCLOPENTENEN(3) Ia + 2IIa, Ia + 2IIb UND Ib + 2IIb



(Ia + 2IIa)



(Ia + 2IIb)



(Ib + 2IIb)

C(1), C(1')	-10.81 (286), -8.02 (258)	-7.4 (270), -7.4 (270)	3.85 (280), 317 (258)
C(2)	66.7	65.9	66.1
C(3)	138.41 (8.0)	133.38 (11.6)	134.67 (10.0)
C(4)	138.41 (8.0)	145.95 (7.0)	145.12 (8.0)
C(5)	66.7	73.4	74.1
C(6)	21.07 (30.0)	20.91 (30.0)	19.74 (28.4)
C(7)	19.88 (61.0)	30.52 (55.0)	29.37 (55.0)
C(8)	19.88 (61.0)	20.91 (50.5)	19.66 (60.0)
C(9)	21.07 (30.0)	25.80 (30.0)	24.80 (28.0)
C(10)	10.67	16.30	15.20
C(11)		16.00	14.97
C(12)		16.00	14.73
C(13)		9.80	8.47
C(14), C(14')			11.18 (25.0), 10.72 (25.0)

^a Siehe Tabelle 2, Ia + 2IIa in C_6D_6 .

der Verbindungen Ia + 2IIa, Ia + 2IIb und Ib + 2IIb. Wie aus den in Tabelle 4 angegebenen ^{13}C -NMR Daten ersichtlich, besitzen die drei Verbindungen eine analoge Struktur. Die breiten Resonanzsignale zwischen 65 und 74 ppm belegen, dass die Borylgruppen nicht an einem olefinischen Kohlenstoff gebunden sind. Ebenso zeigt die kleine Kopplungskonstante der olefinischen Kohlenstoffe mit dem Zinn, dass auch hier keine direkte Bindung vorliegen kann. Die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\underline{\text{CH}_3})$ und $^3J(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{C}\underline{\text{CH}_3})$ von ca. 30 und 60 Hz in Ia + 2IIa finden sich regelmässig in den Verbindungen Ia + 2IIb, bzw. Ib + 2IIb als $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}\underline{\text{CH}_3})$, $^2J(^{119}\text{SnC}^{13}\text{C}\underline{\text{H}_2})$ und $^3J(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{C}\underline{\text{CH}_3})$, $^3J(^{119}\text{SnCC}^{13}\text{C}\underline{\text{H}_2})$ in der gleichen Grössenordnung wieder. Für Ia + 2IIa und Ib + 2IIb erhält man je zwei ^{13}C -Resonanzsignale für die Sn-Methyl- bzw. Sn-Ethylgruppen, während für Ia + 2IIb sowohl bei 15 MHz als auch bei 20 MHz nur ein Signal auftritt, obwohl, wie erwähnt, im ^1H -NMR zwei Resonanzsignale für die Sn-Methylgruppen gefunden werden. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ off resonance Experimente, sowie aufgrund der Grösse von $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, wobei man annehmen kann, dass gilt $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) < ^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ [8].

Der Vorschlag den Verbindungen I + 2II eine 1-Stannacyclopenten(3)-Struktur zuzuschreiben wird weiter erhärtet durch die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte von Ia + 2IIa und Ia + 2IIb. $\delta(^{119}\text{Sn})$ findet sich bei vergleichsweise tiefem Feld, was charakteristisch für die 5-Ringstruktur ist, wie Vergleiche etwa mit $\delta(^{119}\text{Sn})$ von 1-Stannacyclopentadienen [1,2] oder Stannacyclopentanen [9] zeigen. Mittels $^1\text{H}\{-^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimenten liess sich zeigen, dass die beiden ^1H -NMR-Signale der Sn-Methylgruppen durch die gleiche Resonanzfrequenz für

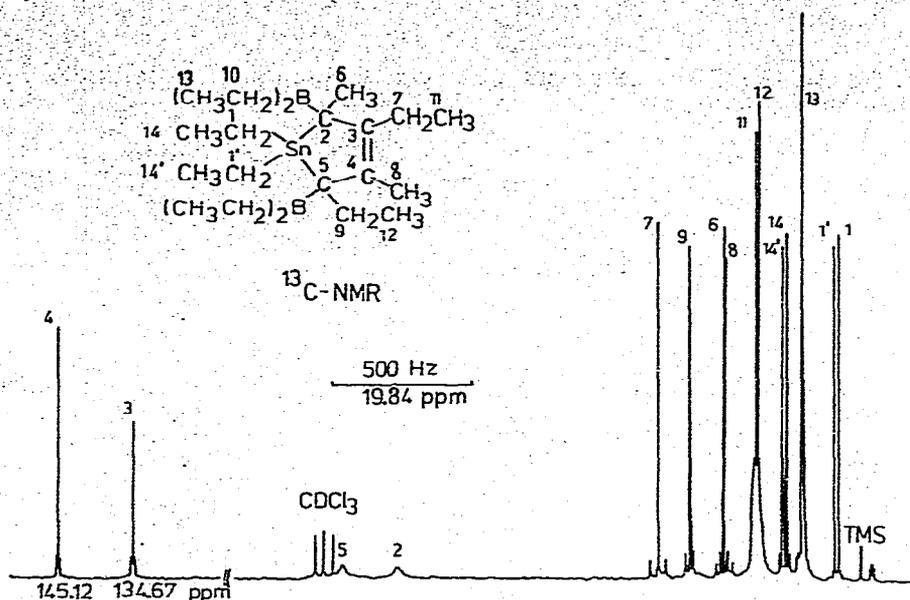
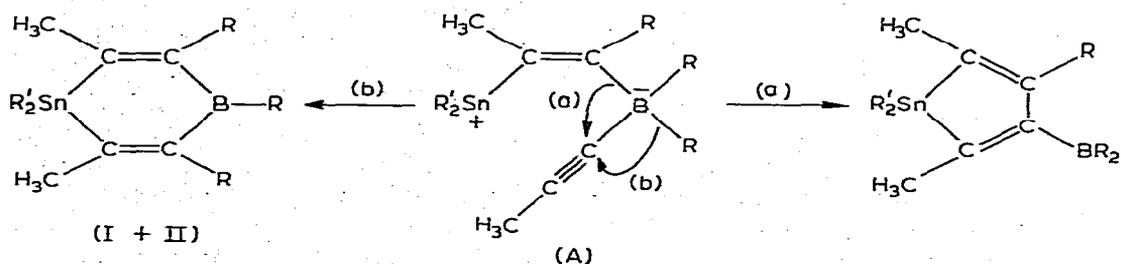


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von Ib + 2IIb (9650 scans, 25.2 MHz).

^{119}Sn beeinflusst werden, also kein zufälliges 1 : 1-Gemisch verschiedener Verbindungen vorliegt.

Im Infrarotspektrum der Verbindungen I + 2II findet sich eine Bande bei 1610 cm^{-1} , die im Bereich der CC-Valenzschwingung isolierter CC-Doppelbindungen liegt.

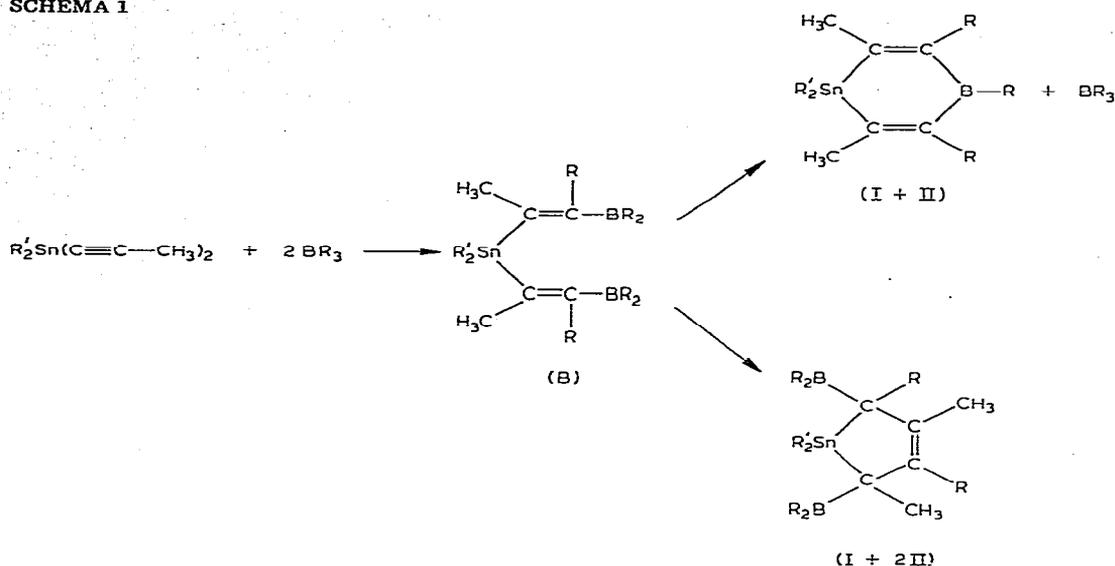
Die Frage nach dem Mechanismus zur Bildung von 1-Bora-4-Stannacyclohexadienen und 1-Stannacyclopentenen(3) bleibt offen. Einmal könnte man die Bildung des 1-Bora-4-Stannacyclohexadien-Systems als Konkurrenzreaktion zur Bildung des 1-Stannacyclopentadiens mit der Zwischenstufe A verstehen:



Zum anderen ist jedoch denkbar, dass die Reaktion von I mit Trialkylboranen über ein Additionsprodukt B verläuft (Schema 1).

Zur Klärung dieses Sachverhaltes haben wir die Reaktion von Ia mit überschüssigem IIb bei variabler Temperatur mittels ^1H -NMR und ^1H - $\{^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimenten untersucht. Als Lösungsmittel diente Methylenchlorid, nachdem vorher überprüft worden war, dass in Methylenchlorid die gleiche Produktverteilung wie in Hexan auftritt. Bei -30°C war keine Reaktion festzustellen (typische ^1H -NMR-Signale für $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2$: 0.37 ppm (s) (SnCH_3) $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 73.0 Hz; 1.87 ppm (s) ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) $^4J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 13.0 Hz; $\delta(^{119}\text{Sn})$

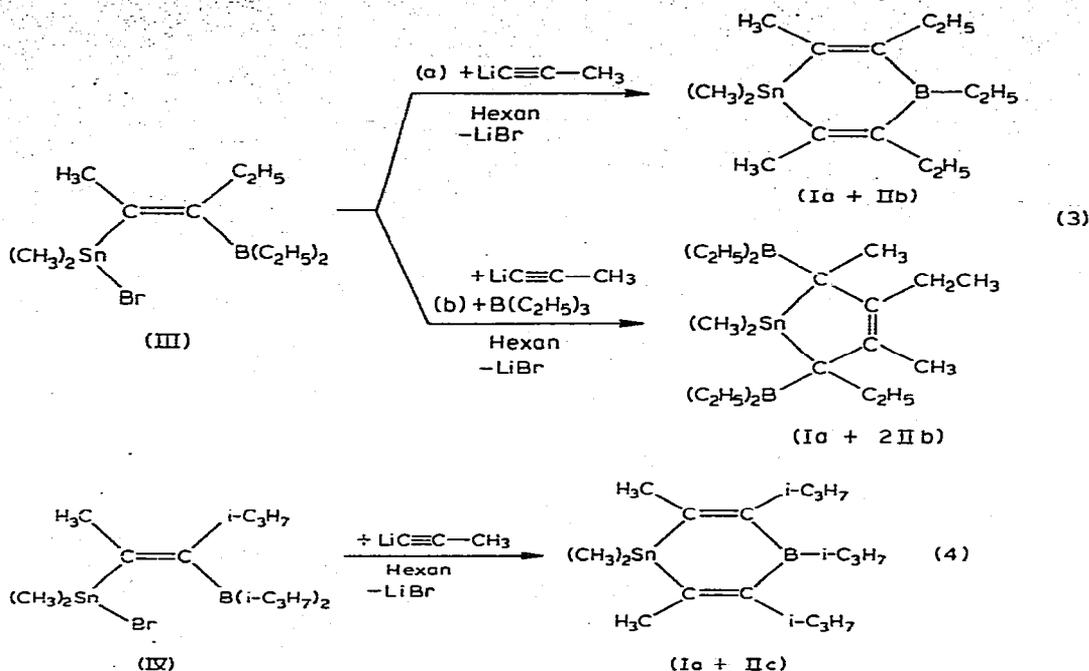
SCHEMA 1



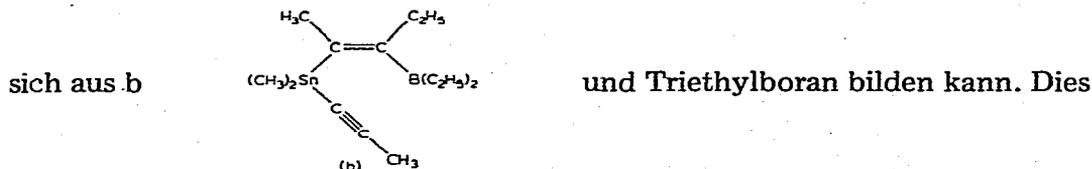
—156 ppm). Bei -10°C hingegen hatte bereits alles $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2$ abreagiert und die folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale tauchten auf: 0.06 ppm (s) (SnCH_3) $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 53.3 Hz; 1.98 ppm (s) ($=\text{C}-\text{CH}_3$) $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 51.0 Hz; 2.23 ppm (q) ($=\text{C}-\text{CH}_2-$) $^4J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 0; mit den Intensitäten 6 : 6 : 4. $\delta(^{119}\text{Sn})$ wurde zu -85 ppm bestimmt. Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, dass es sich aufgrund der $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte trotz der Übereinstimmung der Signalintensitäten nicht um Ia + Iib handeln kann, Insbesondere der $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Wert von -85 ppm lässt darauf schliessen, dass es sich um Verbindung B handelt, da die Abschirmung des Zinns typisch ist für nicht zyklische Dialkyldialkenylstannane [9]. Zwischen 0 und $+10^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität der beschriebenen Signale innerhalb weniger Minuten vollständig ab und es entstehen die typischen Resonanzsignale für Ia + 2Iib, ohne dass ein weiteres Zwischenprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu erkennen ist. Bei -10°C finden sich auch keine $^1\text{H-NMR}$ -Signale, die für Bor-Ethylgruppen in vierfach koordinierten Borverbindungen, wie es für A gefordert würde, charakteristisch wären (bei höherem Feld relativ zu $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Die intermediäre Bildung von B würde erklären, dass (i) kein Stannacyclopentadien gefunden wurde, wie nach [1,2] erwartet, und (ii) dass trotz 1 : 1-Stöchiometrie im Fall von $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ entweder nur oder zumindest teilweise die Verbindungen I + 2II anfallen. Unklar ist jedoch bisher, auf welchem Weg B zu I + 2II weiterreagiert. Die bisher durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass sich mit Hilfe von NMR-Untersuchungen wertvolle Informationen über die Zwischenstufen der Reaktion gewinnen lassen und wir hoffen auf diesem Wege auch mehr über die Gründe für die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung erfahren zu können. Die Beobachtung, dass in THF, verglichen mit Hexan oder Methylenchlorid, andere Produkte anfallen, lässt darauf schliessen, dass polare oder ionische Zwischenstufen an der Reaktion beteiligt sind; weiterführende Untersuchungen in dieser Richtung auch mit anderen Lösungsmitteln sind in Vorbereitung.

Um die Ergebnisse unabhängig zu überprüfen und eventuell mehr über den Mechanismus der Reaktion zu erfahren haben wir, wie bei den 1-Stannacyclo-

pentadienen [1], eine stufenweise Synthese unternommen (Gl. 3, 4);



Das nach Gl. 3a gewonnene Ia + IIb fällt in höherer Ausbeute als nach Gl. 1 an, enthält jedoch nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren den gleichen Prozentsatz der noch nicht identifizierten Verunreinigung. Ebenfalls fällt etwas von Ia + 2IIb an und Polymere bleiben zurück. Interessant ist, dass auch die Darstellung des 1-Stannacyclopentens(3) Ia + 2IIb auf diesem Wege gelingt, wobei angemerkt werden muss, dass die Zugabe von Triethylboran (Gl. 3b) erst nach dem Zutropfen von III zu einer Suspension von $\text{LiC}\equiv\text{CCH}_3$ in Hexan erfolgte. Ia + IIb selbst reagiert jedoch nicht mit weiterem Triethylboran zu Ia + 2IIb. Dieser wichtige Befund ist ein weiterer Hinweis auf die Existenz einer Zwischenstufe B, die



gibt Anlass zu der Vermutung, dass die intramolekulare Addition, die offenbar im Falle von Diethynylstannanen [2] bevorzugt ist, bei Di-1-propinylstannanen langsamer abläuft, verglichen mit einer weiteren Addition von Trialkylboran. Bei den Dialkynylstannanen mit sperrigen Substituenten an der CC -Dreifachbindung [1] (also $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]_2$) sollte dagegen eine zweite Addition von Trialkylboran, die zu einem Produkt analog B führen würde, aus sterischen Gründen erschwert sein, was wiederum zur Bevorzugung der intramolekularen Addition Anlass geben könnte.

Es wurde auch anstelle von Triethylboran nach Gl. 3b Trimethylboran zugesetzt, bisher konnten wir jedoch keine sauberen Produkte isolieren. Wie Gl. 4

zeigt, gelingt auch die Darstellung von Ia + IIc auf indirektem Weg und eine weitere Zugabe von Triisopropylboran, analog zu Gl. 3b, hat keinen Einfluss auf Ausbeute oder Endprodukt.

Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die Organoborierung von Dialkyl-di-1-propinylstannanen den Zugang zu neuen Heterocyclen ermöglicht, denn peralkylierte 1-Bora-4-stannacyclohexadiene waren bisher unbekannt und ebenso sind 1-Stannacyclopentene in der Literatur kaum beschrieben [10]. Insbesondere sollten sich die neuen 1-Bora-4-stannacyclohexadiene zur Darstellung weiterer Heterocyclen verwenden lassen, da ja die Abspaltung der Dialkylzinngruppierung mit Hilfe von Borhalogeniden [11], oder Phosphor- und Arsenhalogeniden [12] wohl bekannt ist. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: ^1H -NMR: Varian-A 60, Varian-EM 390, Bruker-WP 200; ^{11}B -NMR: Varian-HA 100; ^{13}C -NMR: Jeol-FX 60, Jeol-FX 100, Bruker-WH 90, Varian-XL 100; ^{119}Sn -NMR: Bruker-WP 200, Jeol-C 60-H (mittels ^1H - $\{^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimenten [13], wobei die ^{119}Sn -Frequenz von einem Schlumberger-FS-30 Frequenzgenerator erzeugt wurde, der auch die grundlegende Spektrometerfrequenz kontrollierte).

Dimethyldi-1-propinylstannan (Ia) und Diethyldi-1-propinylstannan (Ib) wurden aus Dimethylzinn dibromid, bzw. Diethylzinn dichlorid durch Umsetzung mit Lithiumpropinid gewonnen. Die Verbindungen III, IV erhielten wir, wie in [14] beschrieben. Die Trialkylborane (II) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [15]. Alle Umsetzungen wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre und in gereinigten trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Physikalische Konstanten und analytische Daten der Verbindungen I + II sowie I + 2II finden sich in Tabelle 5.

Allgemein wurden die Di-1-propinylstannane vor der Verwendung frisch sublimiert (Ia) oder destilliert (Ib) und in einem Zweihalskolben bei -78°C entweder in Hexan (Methode A) oder in THF (Methode B) vorgelegt. Die Trialkylborane wurden dann in der entsprechenden Stöchiometrie hinzukondensiert. (IIa) oder zugetropft (IIb, IIc). Nachdem Raumtemperatur erreicht war, wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und im Vakuum (10^{-2} Torr) über eine Kurzwegdestille, fraktioniert destilliert. Alle Verbindungen I + II und I + 2II sind farblose, ölige, sauerstoffempfindliche Flüssigkeiten. Lediglich Ia + 2IIa ist eine bei Raumtemperatur teils flüssig, teils kristalline Substanz, was bisher auch die elementaranalytische Aufarbeitung erschwert hat.

Nach Methode C wurden die frisch destillierten Verbindungen III oder IV in Hexan gelöst und bei -20°C unter Rühren zu einer Suspension von Lithiumpropinid in Hexan getropft. Nach 1 h Rückfluss wurde vom farblosen Niederschlag (LiBr) abgefrittet, das Lösungsmittel vertrieben und fraktioniert destilliert.

TABELLE 5

PHYSIKALISCHE KONSTANTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I + II UND I + 2II

Verbindung	Summenformel	Mol-Gew.	Sdp. (°C/Torr)	Methode	Ausb. (%)	Analyse gef. (ber.) (%)	
						C	H
Ia + IIb	C ₁₄ H ₂₇ BSn	324.89	70/0.01	A	30	52.12 (51.76)	9.19 (8.38)
					B	20	
					C	43	
Ia + IIc	C ₁₇ H ₃₃ BSn	366.97	95/0.01	A	85	55.81 (55.64)	8.75 (9.07)
				C	78		
Ib + IIb	C ₁₆ H ₃₁ BSn	352.95	92/0.01	A	40	55.13 (54.45)	9.15 (8.86)
Ia + 2IIa	C ₁₄ H ₃₀ B ₂ Sn	338.73	95/0.01	A	95	(49.64)	(8.93)
Ia + 2IIb	C ₂₀ H ₄₂ B ₂ Sn	422.90	120/0.01	A	95	56.56 (56.80)	10.22 (10.02)
Ib + 2IIb	C ₂₂ H ₄₆ B ₂ Sn	450.95	135/0.01	A	20 ^b	58.35 (58.60)	10.38 (10.29)

^a Wegen ungewöhnlicher Konsistenz (siehe Text) keine befriedigende Analyse. ^b Ausbeute deshalb gering, da Ib + 2IIb aus dem gleichen Ansatz wie Ib + IIb gewonnen wurde.

Dank

Unser Dank gilt dem Stipendienfonds der Chemischen Industrie (L.K.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (B.W.) für Unterstützung dieser Arbeit. Dr. W. McFarlane sind wir zu Dank verpflichtet für die Messzeit zur Durchführung von Doppelresonanzmessungen ¹H-{X}. Ebenso danken wir den Firmen Jeol, Bruker und Varian für die Messung einiger Kernresonanzspektren. Herrn Schönauer wissen wir Dank für die Ausführung elementaranalytischer Arbeiten.

Literatur

- 1 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 137.
- 2 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 213.
- 3 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 564.
- 4 H.O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.
- 5 B.K. Hunter und L.W. Reefes, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1399.
- 6 B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 183.
- 7 H. Nöth und B. Wrackmeyer, ¹¹B-NMR-Spectroscopy in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Eds.) *NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Heidelberg, im Druck.
- 8 H.G. Kuivyla, J.L. Considine, H.S. Ramaswamy und R.L. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 179.
- 9 J.D. Kennedy und W. McFarlane, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Chem.*, 1 (1974) 235.
- 10 W.P. Neumann, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Chem.*, in Druck.
- 11 A.J. Leusink, W. Drenth, J.G. Noltes und G.J.M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 1263; J.Y. Corey, *Adv. Organometal. Chem.*, 13 (1975) 139; A. Ashe III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1804; G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 760.
- 12 A. Ashe III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3293.
- 13 W. McFarlane, *Ann. Rep. NMR-Spektrosc.*, 1 (1968) 135; 5 (1972) 353.
- 14 G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1400.
- 15 E.L. Muetterthies, "The Chemistry of Boron and its Compounds", Wiley, New York, 1967.