

ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSTANNANEN

XV *. SYNTHESE VON 1,2-DIHYDRO-1,2,5-DISILABOREPINEN

ANGELIKA SEBALD, PETRA SEIBERLICH und BERND WRACKMEYER*

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

(Eingegangen den 25. September 1985)

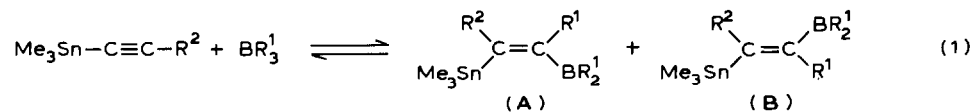
Summary

The reaction between 1,2-diethynyl-tetramethyldisilane (1) and two equivalents of diethylaminotrimethylstannane (2) leads to 1,2-bis(trimethylstannylethynyl)-tetramethyldisilane (3). The new alkyne derivative 3 reacts, already at room temperature, with trialkylboranes, R_3B (5) ($R = Me, Et$), quantitatively to give 1,1,2,2-tetramethyl-3,7-bis(trimethylstannyl)-4,5,6-trialkyl-1,2-dihydro-1,2,5-disilaborepines (6). The reaction is much slower with $R = Pr^i$ which allows detection of intermediates by NMR spectroscopy. All products are characterized by 1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si and ^{119}Sn NMR data.

Zusammenfassung

1,2-Diethyl-tetramethyldisilan (1) lässt sich durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Diethylaminotrimethylstannan (2) quantitativ in 1,2-Bis(trimethylstannylethynyl)-tetramethyldisilan (3) überführen. Das neue Alkinderivat 3 reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Trialkylboranen R_3B (5) ($R = Me, Et$), wobei quantitativ 1,1,2,2-Tetramethyl-3,7-bis(trimethylstannyl)-4,5,6-trialkyl-1,2-dihydro-1,2,5-disilaborepine (6) entstehen. Mit $R = Pr^i$ verläuft die Reaktion langsamer, so dass der NMR-spektroskopische Nachweis von Zwischenprodukten gelingt. Alle Produkte sind durch 1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR Daten charakterisiert.

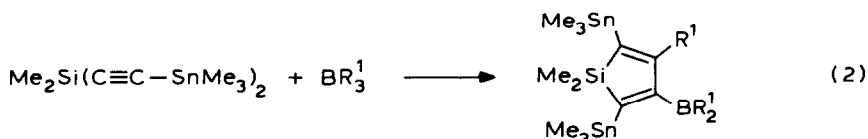
Die Organoborierung von Alkinylstannanen mit $R^2 = H, Alkyl, Aryl$, verläuft in der Regel stereospezifisch zu den Alkenderivaten A mit Stannyl- und Borylgruppe in *cis*-Stellung an der $C=C$ Doppelbindung [2] (Gl. 1).



Ist $R^2 = Me_3Si, Me_3Ge$, so wird neben A auch B, oder sogar überwiegend nur B gefunden [3]. Gleichzeitig beobachtet man, dass die Rückreaktion, die De-

* XIV. Mitteilung s. Lit. 1.

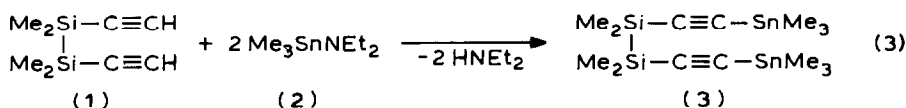
organoborierung, bei $R^2 = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}$ [2,4] bei erhöhter Temperatur leicht abläuft. Besteht die Möglichkeit, dass entweder **A** oder **B** selektiv irreversibel weiter reagieren (z.B. unter Ringbildung), verschiebt sich das Gleichgewicht in Gl. 1 entsprechend. Wir haben kürzlich gezeigt, dass wir dies für eine neue ergebige Silol-Synthese ausnutzen können [5] (Gl. 2).



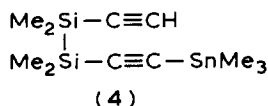
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktion von Trialkylboranen (**5**) mit 1,2-Bis(trimethylstannylethynyl)tetramethyldisilan (**3**). Auch hier war der Zugang zu neuen Heterocyclen zu erwarten.

Präparative Ergebnisse

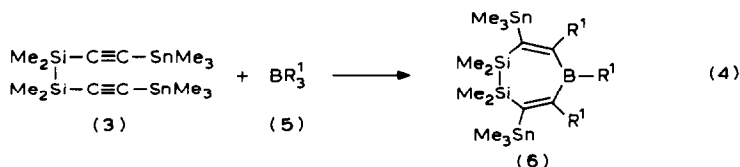
Zur bequemen Darstellung von **3** wurde zunächst das 1,2-Diethynyltetramethyldisilan **1** hergestellt (in > 80% Ausbeute aus 1,2-Dichlortetramethyldisilan und $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ in THF). Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Diethylaminotrimethylstannan [6] lieferte quantitativ **3** (Gl. 3).



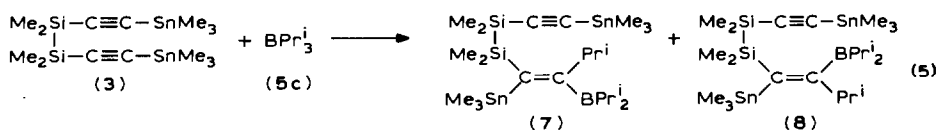
Versuche zur Synthese des mono-stannylierten Derivates **4** (Reaktion von **1** und **2** im Verhältnis 1/1) zeigten, dass **4** stets im Gemisch mit **1** und **3** vorliegt.



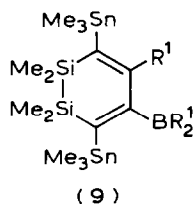
Das neue Alkinderivat **3** wurde mit Trialkylboranen **5** umgesetzt. Trimethylboran (**5a**) und Triethylboran (**5b**) reagierten mit **3** bereits bei Raumtemperatur (in CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Hexan) vollständig jeweils zu einem Produkt, **6a,b** (Gl. 4). Triisopropylboran (**5c**) reagierte bei Raumtemperatur in CHCl_3 sehr langsam. Nach Erwärmen (0.5 h) auf 60°C entstand ein Substanzgemisch von **7** und **8** (ca. 60/40) (Gl. 5), dessen Zusammensetzung NMR spektroskopisch bestimmt wurde. Nach 12 h bei 60°C wurde ein einheitliches Produkt, **6c**, isoliert, analog zu **6a,b**.



	a	b	c
R^1	Me	Et	Pr ⁱ



Auch ein grosser Überschuss von BR_3 ($R^1 = Me, Et$) ergab keine offenkettigen Produkten. Es ist weiterhin bemerkenswert, dass die Reaktionen letztlich selektiv zu den Heterocyclen **6** führen. Wir konnten bisher noch keine eindeutigen Hinweise auf einen 6-gliedrigen Ring **9** finden, der aus Zwischenstufen analog zu **8** in Konkurrenz zu **6** entstehen könnte. Schwache Signale in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6a** ($R^1 = Me$) sind mit der Gegenwart von **9a** (< 5%) vereinbar.



NMR Untersuchungen

Die Information aus zahlreichen NMR Daten belegen die Strukturen der neuen Verbindungen. Die Daten für die Alkine **1**, **3**, **4** finden sich in Tab. 1; Tab. 2 enthält die Messwerte für die Verbindungen **6**, und in Tab. 3 sind relevante NMR Parameter der im Gemisch vorliegenden Zwischenstufen **7**, **8** zusammengestellt.

Kopplungskonstanten $^nJ(^{13}C^1H)$ in **1**, $^nJ(^{29}Si^{13}C)$ und $^nJ(^{119}Sn^{13}C)$ in **3**, **4** sichern die Zuordnung für die ^{13}C -Resonanzen. Die ^{29}Si -Resonanzen sind aufgrund der

TABELLE 1

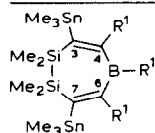
^{13}C -, ^{29}Si - UND ^{119}Sn -NMR DATEN ^a DER ALKINE **1**, **3**, **4** IN C_6D_6

Verbindung	^{13}C -NMR				$\delta(^{29}Si)$	$\delta(^{119}Sn)$
	$\delta(C^\alpha)$	$\delta(C^\beta)$	$\delta(SiMe)$	$\delta(SnMe)$		
$Me_2SiC\equiv CH$ $Me_2SiC\equiv CH$ (1)	87.5 ^b [74.2]	96.6 ^c [13.8]	-3.3 ^d [50.2]	-	-36.7	-
$Me_2SiC\equiv CSnMe_3$ $Me_2SiC\equiv CSnMe_3$ (3)	115.4 [67.2] (57.9)	116.2 [10.4] (382.4)	-2.9 [48.8]	-7.7 (402.8)	-39.3 ^e	-76.3 ^f
$Me_2SiC\equiv CH$ $Me_2SiC\equiv CSnMe_3$ α' β' (4)	87.9 [71.2] 114.8 (α') [68.0] (59.5)	96.2 [13.2] 116.7 (β') [10.5] (390.6)	-2.6 [49.0] -3.4 [48.8]	-8.2 (402.8)	-36.8 ^g -39.2 ^h	-75.8

^a $J(^{29}Si^{13}C)$ in [], $J(^{119}Sn^{13}C)$ in (), ± 0.7 Hz. ^b $^2J(^{13}C^1H)$ 41.4 Hz. ^c $^1J(^{13}C^1H)$ 237.6 Hz. ^d $^1J(^{13}C^1H)$ 123.2 Hz. ^e $^3J(^{119}Sn^{29}Si)$ 9.4 Hz. ^f $\delta(^{119}Sn)$ in $CDCl_3$: -73.8. ^g $^1J(^{29}Si^{29}Si)$ 98.0, $^4J(^{119}Sn^{29}Si)$ < 5.0 Hz. ^h $^3J(^{119}Sn^{29}Si)$ 9.4 Hz.

TABELLE 2

¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si-, ¹¹⁹Sn-NMR DATEN ^a DER 1,2-DIHYDRO-1,2,5-DISILABOREPINE **6** IN CDCl₃

	¹³ C-NMR					^δ (¹¹ B)	^δ (²⁹ Si)	^δ (¹¹⁹ Sn)	
	^δ (C(3,7))	^δ (C(4,6))	^δ (SiMe)	^δ (SnMe)	^δ (R ¹)	^δ (BR ¹)			
R ¹ = Me (6a)	139.9 [49.1] (289.5)	179.4 (br ^d)	±0.0 [42.4]	-5.1 (305.2)	26.2 [14.6] (107.5)	14.6 (br ^d)	78.8 ^b	-22.0 (61.4 ^c , 56.1 ^c)	-54.1 (br ^d)
R ¹ = Et (6b)	139.0 [51.0] (294.6)	185.4 (br ^d)	±0.0 ^e [46.5]	-4.8 (303.9)	33.7 [13.2] (103.5)	24.9 (br ^d)	77.0 ^b	-22.9 (60.0 ^c , 55.0)	-56.2 (br ^d)
R ¹ = Pr ⁱ (6c)	137.4 [50.4] (289.2)	188.6 (br ^d)	1.3 ^f [45.2] 0.2 ^f [42.4]	-3.6 (302.6)	42.5 [13.2] (103.5)	31.8 (br ^d)	75.4 ^b	-24.1 (61.3 ^c , 61.3 ^c)	-56.7 (br ^d)
					21.1, 20.0 ^g	25.2			

^a $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ in [] und $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, bzw. $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ in (), ± 0.7 Hz. ^b Die ¹¹B-Resonanzen sind sehr breit; ~ 800 (**6a**), ~ 950 (**6b**), und ~ 1100 Hz (**6c**). ^c Die Kopplungskonstanten $|^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})|$ und $|^3J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})|$ sind hier fast gleich gross; eine Zuordnung ist derzeit nicht möglich. ^d Signalverbreiterung infolge partiell relaxierter Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$, bzw. $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$. ^e Verbreitert infolge langsamer (NMR Zeitskala)Ringinversion; ΔG^\ddagger (20°C) 62 ± 1 kJ Mol⁻¹. ^f Aufspaltung infolge langsamer (NMR Zeitskala)Ringinversion. ^g Die Methylgruppen sind hier diastereotop.

unterschiedlichen Werte $|^3J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})| \gg |^4J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})|$ zuzuordnen. Die Parameter sind im Einklang mit bekannten Werten für Alkynylstannane und Silane [7].

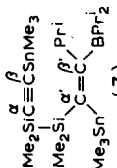
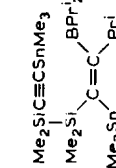
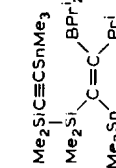
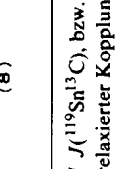
Die Zuordnung der ¹³C-Resonanzen in den Heterocyclen **6** ist aufgrund der Kopplungen $^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ abgesichert (vgl. Fig. 1). Die ¹³C-NMR Spektren (ebenso wie die ¹H-NMR Spektren) für **6b,c** zeigen im Einklang mit Modellen, dass die Ringe nicht planar sind. Die vergleichsweise schlechte magnetische Abschirmung der ¹¹B-Kerne in **6a,b,c** legt nahe, dass mögliche BC- π -Wechselwirkungen infolge der sterischen Verhältnisse vermindert sind [8–11].

Aus den ²⁹Si-NMR Spektren [12] sind die Kopplungen $^{2,3}J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ zu entnehmen. Dabei fällt auf, dass der Wert für $|^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})|$ kleiner ist als in vergleichbaren Monosilanen [3], oder auch in **7**, **8**. Beide Werte in den Ringen **6** sind eine Funktion der Bindungswinkel und der Ringstruktur. Besonders bei $^3J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ ist eine Abhängigkeit vom Diederwinkel im Sinne einer "Karplus"-Korrelation zu erwarten [13].

Auch die ¹¹⁹Sn-Resonanzen für die Verbindungen **6** finden sich im Erwartungsbereich. Die Linienbreiten belegen die *trans*-Stellung von Stannyl- und Borylgruppe an der C=C-Doppelbindung [3].

Erste wichtige Hinweise auf die Struktur von **7** und **8** stammen aus den ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR Spektren. Die ^{117/119}Sn-Satelliten in den ²⁹Si-NMR Spektren, die ^δ(²⁹Si)-Werte, die Signalintensitäten und die geringfügig verschiedenen Linienbreiten ermöglichen bereits eine vorläufige Strukturzuordnung. Diese wird gestützt

TABELLE 3
 ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn -NMR DATEN ^a DER ZWISCHENPRODUKTE 7 UND 8

Verbindung	^{13}C -NMR				$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$		
	$\delta(\text{C}^\alpha)$	$\delta(\text{C}^\beta)$	$\delta(\text{SiMe})$	$\delta(\text{SnMe})$				
 (7)	117.6 (α) (59.0)	114.8 (β) (399.5)	-1.5, -0.9	-7.7 ($\equiv\text{C}^\alpha\text{SnMe}$) (402.3)	43.0 (131.8)	26.4 (br ^f)	-36.3 ($\text{SiC}\equiv$) (26.0 ^b , 9.4 ^c)	-75.7 ($\text{SnC}\equiv$)
 (8)	134.3 (α') (345.4)	189.0 (β') (~ 72 ^f)	0.3, 0.9	-3.8 ($=\text{C}^\beta\text{SnMe}$) (302.0)	23.6	19.0, 19.4	-28.5 ($\text{SiC}=\text{}$) (82.2 ^d , < 6.0 ^e)	-62.5 ($\text{SnC}=\text{}$)
 (9)	117.2 (α) (59.0)	115.9 (β) (396.7)	0.3, 0.9	-7.8 ($\equiv\text{C}^\alpha\text{SnMe}$) (402.3)	45.9 (120.7)	26.2 (br ^f)	-37.2 ($\text{SiC}\equiv$) (9.4 ^e , < 6.0 ^f)	-74.9 ($\text{SnC}\equiv$)
 (10)	137.4 (α') (308.0)	184.7 (β') (~ 42 ^f)		-4.2 ($=\text{C}^\beta\text{SnMe}$) (308.0)	23.6	19.6, 19.8	-28.2 ($\text{SiC}=\text{}$) (97.0 ^d , < 6.0 ^e)	-68.4 ($\text{SnC}=\text{}$)

^a $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, bzw. $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ in $(\text{O}, \pm 0.7 \text{ Hz})$. ^b ${}^3J(^{119}\text{SnC}^{29}\text{Si})$. ^c ${}^3J(^{119}\text{SnC}^{29}\text{Si})$. ^d ${}^2J(^{119}\text{SnC}^{29}\text{Si})$. ^e ${}^4J(^{119}\text{SnC}^{29}\text{Si})$. ^f Breite ^{13}C -Resonanzen infolge partiell relaxierter Kopplungen $J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$.

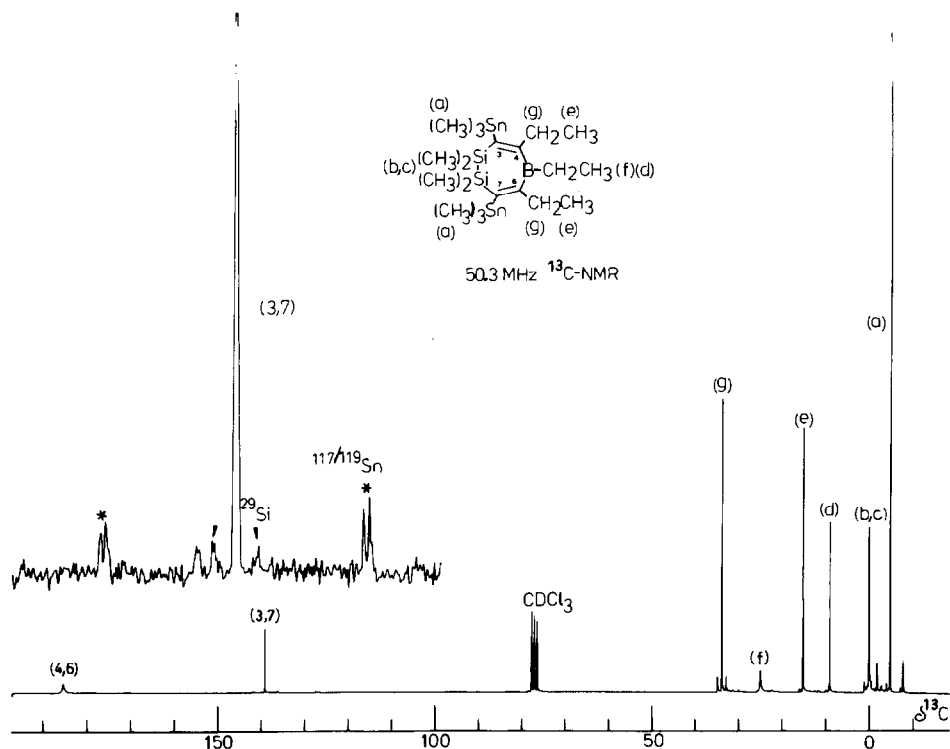


Fig. 1. 50.3 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum (1H -entkoppelt) von **6b** (~15% in $CDCl_3$, 27–28°C); die borgebundenen Kohlenstoff-Atome geben die breiten ^{13}C -Resonanzen (4,6,f); gespreizt und verstärkt ist die $^{13}C(3,7)$ -Resonanz gezeigt, mit $^{117/119}Sn$ -, ^{29}Si -Satelliten, typisch für $^1J(^{29}Si^{13}C)$ und $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ entsprechend der vorgeschlagenen Struktur; die ^{13}C -Resonanzen der $SiMe_2$ -Gruppen (b,c) sind merklich verbreitert (Koaleszens bei ~20°C).

durch das paarweise Auftreten von unterschiedlich breiten und scharfen ($Sn-C\equiv$) ^{119}Sn -Resonanzen mit Intensitäten, vergleichbar zu den ^{29}Si -NMR Signalen. Die *trans*-Stellung von Stannyl- und Borylgruppe in **8** bedingt ein breiteres ^{119}Sn -Resonanzsignal als in **7**, wo *cis*-Stellung vorliegt. Die ^{13}C -NMR Spektren vervollständigen das Bild mit der Zuordnung aller geforderten ^{13}C -Resonanzen für **7** and **8**. Die Zuordnung beruht hier, wie für **6**, auf Kopplungen $^nJ(^{119}Sn^{13}C)$ und auf partiell relaxierten Kopplungen ($^1J(^{13}C^{11}B)$).

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in einer N_2 -Atmosphäre unter Verwendung von trockenen, O_2 -freien Lösungsmitteln durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien standen 1,2-Dichlortetramethyldisilan (Reinheit ~90%) und Triethylboran zur Verfügung. Trimethylboran [14], Triisopropylboran [15] und Diethylaminotrimethylstannan [16] erhielten wir nach Literaturvorschriften.

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 FT Spektrometer in 5 mm Rohren (1H) oder 10 mm Rohren (^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) von ca. 15% Lösungen in trockenem $CDCl_3$ oder C_6D_6 aufgenommen (27–28°C). Chemische Verschiebungen,

δ , beziehen sich auf internes Me_4Si (^1H), externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), externes Me_4Si (^{13}C , $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) 77.0, $\delta(^{13}\text{C})$ (C_6D_6) 128.0), (^{29}Si) und externes Me_4Sn (^{119}Sn). ^{29}Si -NMR Spektren wurden mit der INEPT (refokussiert) [17] oder der DEPT [18] Pulssequenz aufgenommen. ^{119}Sn -NMR Spektren wurden mit "inverse gated" ^1H -Entkopplung (NOE-Unterdrückung) registriert.

IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 325 Spektrometer gemessen, und Massenspektren sind mit einem Varian CH7 Spektrometer aufgenommen worden. Elementaranalysen wurden in den analytischen Laboratorien des Anorganisch- und des Organisch-Chemischen Institutes durchgeführt.

1,2-Diethinyl-tetramethyldisilan (1)

Zu Ethinylmagnesiumbromid (1.0 M) in 800 ml THF [19], bei -78°C in einem 3-Halskolben mit Rückflusskühler, mechanischem Rührer und Tropftrichter vorgelegt, wird in 0.5 h eine Lösung von 94.0 g $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ (0.5 M) in 150 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur lässt man über Nacht rühren. Nach Zugabe von 250 ml Pentan werden vorsichtig 250 ml 1N Salzsäure zugetropft (jetzt kann ohne Schutzgas weitergearbeitet werden). Die organische Phase wird abgetrennt und $12 \times$ mit je 250 ml 1N Salzsäure gewaschen. Die vereinigten wässrigen Anteile werden dreimal mit je 70 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden wiederum sechsmal mit jeweils 250 ml 1N Salzsäure gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet (dieses Verfahren reduziert den THF-Anteil vor der Destillation auf $\leq 10\%$). Die fraktionierte Destillation liefert 60.0 g **1** (83%) als farblose Flüssigkeit, Sdp. $80\text{--}85^\circ\text{C}/100$ Torr. IR: $\nu(\equiv\text{C-H})$ 3287, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2029 cm^{-1} ; ^1H -NMR (in C_6D_6): $\delta(^1\text{H})$ 0.25 (s, 12H), 2.19 (s, 2H). Gef.: C, 57.25; H, 7.87. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}_2$ (166.37) ber.: C, 57.76; H, 8.48%.

1,2-Bis(trimethylstannylethinyl)-tetramethyldisilan (3)

In einem 50 ml-2-Halskolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler wird eine Lösung von 8.5 g Diethylaminotrimethylstannan (**2**) (0.036 M) in 30 ml Hexan auf -78°C abgekühlt. Nach Zugabe von 2.5 g **1** (0.015 M) erwärmt man auf Raumtemperatur, erhitzt 12 h auf 60°C . Lösungsmittel und überschüssiges **2** werden bei Raumtemperatur im Vakuum abkondensiert (6 h), wobei **3** als farbloser kristalliner Feststoff (Schmp. $38\text{--}42^\circ\text{C}$) quantitativ zurückbleibt. IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2060 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta(^1\text{H})$ 0.15 (s, 12H), 0.17 (s, 18H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 60.6 Hz). Gef.: C, 34.85; H, 6.26. $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (491.94) ber.: C, 34.18; H, 6.15%.

1,1,2,2,4,5,6-Heptamethyl-3,7-bis(trimethylstannyl)-1,2-dihydro-1,2,5-disilaborepin (6a)

Eine Lösung von 1 g **3** (2 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 , in einem 50 ml Kolben, wird an einer Vakuumapparatur sorgfältig entgast. Dann werden 2.5 mmol Trimethylboran (**5a**), gemessen über den Dampfdruck, hinzukondensiert. Im Reaktionsraum wird ein N_2 -Druck von 600 Torr eingestellt, bevor auf Raumtemperatur erwärmt wird. Es tritt eine gelbe Färbung der Reaktionslösung auf. CH_2Cl_2 und überschüssiges Trimethylboran werden abkondensiert. Der Kolben enthält 1.096 g eines gelben Öls. Die Aufnahme der NMR Spektren in CDCl_3 zeigt, dass es sich um reines ($\geq 95\%$) **6a** handelt. Beim Versuch der Destillation erfolgt Zersetzung bei $\geq 110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. ^1H -NMR (in CDCl_3): $\delta(^1\text{H})$ ($J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) 0.09 (s, 8H) SiMe, 0.19 (51.5) (s, 18H) SnMe, 0.64 (s, 3H) BMe, 1.94 (12.8) (s, 6H). Gef.: C, 36.58; H, 7.35. $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{BSi}_2\text{Sn}_2$ (547.85) ber.: C, 37.27; H, 7.18%.

1,1,2,2-Tetramethyl-3,7-bis(trimethylstannyl)-4,5,6-triethyl-1,2-dihydro-1,2,5-disilaborepin (6b)

In einem 2-Halskolben werden 1.5 g **3** (3 mmol) in 20 ml CHCl₃ gelöst. Nach Abkühlen auf -78°C werden 0.4 g Triethylboran (**5b**) (4 mmol) zugegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbt sich die Reaktionslösung gelblich. Nach 1 h Rühren werden CHCl₃ und überschüssiges **5b** im Vakuum entfernt. Im Kolben verblieben 1.77 g eines gelben Öls, welches laut NMR reines (≥ 98%) **6b** ist. Zersetzung erfolgt bei ≥ 120°C/10⁻³ Torr. ¹H-NMR (CDCl₃): δ(¹H) (*J*(¹¹⁹Sn¹H)) 0.08 (s, br, 12H) SiMe; 0.18 (51.0) (s, 18H) SnMe; 1.28 (q, 2H), 0.88 (t, 3H) BEt, 2.23 (q, 4H), 0.99 (q, 6H) Et, *m/z* (70 eV) 592 (0.5%, *M*⁺), 577 (2, [*M* - Me]⁺), 165 (65, [Me₃Sn]⁺), 58 (100, [Me₂Si]⁺). Gef.: C, 40.77; H, 7.65. C₂₀H₄₅BSi₂Sn₂ (589.93) ber.: C, 40.72; H, 7.69%.

1,1,2,2-Tetramethyl-3,7-bis(trimethylstannyl)-4,5,6-triisopropyl-1,2-dihydro-1,2,5-disilaborepin (6c)

Es wird anfänglich wie bei **6b** verfahren (Ansatz 3 mmol). ²⁹Si-NMR-Spektren nach Erwärmen auf Raumtemperatur zeigen nur Ausgangsprodukt **3**. Erhitzt man die Reaktionslösung 0.5 h auf 60°C zeigt das ²⁹Si-NMR Umsatz zu **7** und **8** an. Nach 12 h Erwärmen auf 60°C, Abkondensieren von CHCl₃ und überschüssigem **5c** verbleiben im Kolben 1.90 g eines gelben Öls, bei dem es sich laut NMR um reines (≥ 98%) **6c** handelt. Zersetzung erfolgt beim Destillationsversuch bei ≥ 120°C/10⁻³ Torr. ¹H-NMR (CDCl₃): δ(¹H) (*J*(¹¹⁹Sn¹H)) 0.1 (s, 6H) SiMe; 0.12 (s, 6H) SiMe; 0.22 (50.4) (s, 18H); 1.1 (m, br, 1H), 1.02 (d, 6H) BPrⁱ; 2.60 (sp, 2H), 1.14 (d, 6H), 1.16 (d, 6H), Prⁱ. Gef.: C, 43.42; H, 8.23. C₂₃H₅₁BSi₂Sn₂ (632.01) ber.: C, 43.71; H, 8.13%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung. Der Firma Wacker-Chemie danken wir für eine Spende von 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan. Herrn Prof. Dr. R. Köster sind wir für die grosszügige Überlassung von Triethylboran zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 S. Kerschl und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1037.
- 2 B. Wrackmeyer, Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds., 6 (1982) 75.
- 3 B. Wrackmeyer, Polyhedron, im Druck.
- 4 (a) B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 385; (b) B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer und M. Schilling, Chem. Ber., 116 (1983) 3182; (c) B. Wrackmeyer, Organometallics, 4 (1984) 1.
- 5 B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun., im Druck.
- 6 M.F. Lappert und B. Prokai, J. Organomet. Chem., 1 (1964) 384.
- 7 (a) B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 166 (1979) 353; (b) B. Wrackmeyer, J. Magn. Reson., 42 (1981) 287; (c) S. Kerschl, A. Sebald und B. Wrackmeyer, Magn. Res. Chem., 23 (1985) 514.
- 8 δ(¹¹B)-Vergleichswerte für entsprechende 6-Ringe (B-alkyl-1-bora-4-heteroatom-2,5-cyclohexadiene), für die aufgrund sterischer Verhältnisse im Mittel (NMR Zeitskala) eine weitgehend planare Struktur angenommen werden darf, liegen zwischen +55- +67 [9-11].
- 9 H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., 112 (1979) 2866.
- 10 H.-O. Berger und H. Nöth, J. Organomet. Chem., 250 (1983) 33.
- 11 C. Habben, W. Maringele und A. Meller, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 43.

- 12 H. Marsmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), NMR - Basic Principles and Progress, Vol. 17, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1981, p S. 65-235.
- 13 T.N. Mitchell, W. Reimann und C. Nettelbeck, Organometallics, 4 (1985) 1044.
- 14 R. Köster, P. Binger und W.V. Dahlhoff, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 3 (1973) 359.
- 15 E. Krause und P. Nobbe, Chem. Ber., 64 (1931) 2112.
- 16 C.M. Wright und E.L. Muetterties, Inorg. Synth., 10 (1967) 137.
- 17 (a) G.A. Morris und R. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 760; (b) D.P. Burum und R.R. Ernst, J. Magn. Reson., 39 (1980) 163; (c) G.A. Morris, J. Magn. Reson., 41 (1980) 185.
- 18 D.T. Pegg, D.M. Doddrell und M.R. Bendall, J. Chem. Phys., 77 (1982) 2745.
- 19 (a) E.R.H. Jones, L. Skattebøl und M. Whiting, Org. Synth., 39 (1959) 56; (b) L. Brandsma und H.D. Verkrujssse, Synthesis of Acetylenes, Allenes und Cumulenes, Elsevier, Amsterdam 1981.