

Organoborierung von Alkinylstannanen

XXII *. Austauschreaktionen zwischen einem *cis*-Dimethyl(chloro)stannyldiethylboryl-alken und Organyltrimethylstannanen

Susanna Kerschl und Bernd Wrackmeyer *

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251,
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Juni 1987)

Abstract

Exchange reactions between (*E*)-2-dimethyl(chloro)stannyl-3-diethylboryl-2-butene (**1**) and various trimethyl(organyl)stannanes (**2**, **3**) have been studied. If the organyl group R is Ph, C₅H₅, 2-thienyl or 3-thienyl (**2a–d**), then the exchange process is accompanied by numerous side reactions. In this case, reaction of **1** with the corresponding organyl lithium compounds is preferable. However, if the organyl group is an alkynyl group (–C≡C–t-Bu, –C≡C–SiMe₃, –C≡C–SnMe₃) (**3**) the elimination of Me₃SnCl leads to new stannacyclopentadienes carrying different substituents. The products are characterized by ¹H, ¹³C, ¹¹B, ²⁹Si, and ¹¹⁹Sn NMR spectroscopy.

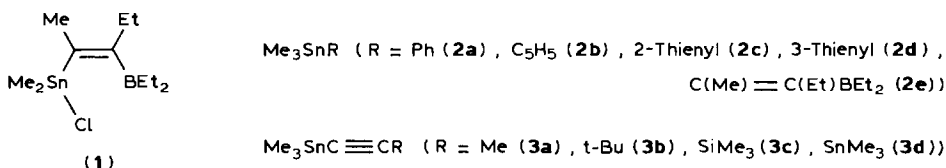
Zusammenfassung

Austauschreaktionen zwischen (*E*)-2-Dimethyl(chloro)stannyl-3-diethylboryl-2-buten (**1**) und verschiedenen Trimethyl(organyl)stannanen (**2**, **3**) wurden untersucht. Handelt es sich bei dem Organylrest um R = Ph, C₅H₅, 2-Thienyl, 3-Thienyl (**2a–d**), wird die Austauschreaktion von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet, so dass die Umsetzung von **1** mit den entsprechenden Lithiumorganylen vorzuziehen ist. Wenn jedoch der Organylrest eine Alkinylgruppe (–C≡C–t-Bu, –C≡C–SiMe₃, –C≡C–SnMe₃) ist (**3**) so führt die Abspaltung von Me₃SnCl zu neuen verschiedenartig substituierten Stannacyclopentadienen. Die Charakterisierung der Produkte wurde mit NMR spektroskopischen Methoden (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn) durchgeführt.

* Für XXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

Die Organoborierung von Alkinylstannanen hat zahlreiche neue Alkenderivate und Heterocyklen zugänglich gemacht [2]. Auch der Umweg über die Reaktion von Alkinyltrioorganylboraten [3] mit Trialkylzinnhalogeniden findet erneut Beachtung [4]. Die Organoborierung von funktionell substituierten Alkinylstannanen, wie z.B. **1** führt zu Alken-Derivaten mit hohem Synthesepotential [5,6]. Die Verbindung **1**, die leicht aus Triethylboran und Chlorodimethylpropinylstannan zugänglich ist [6], bietet sich an, um die Reaktivität gegenüber verschiedenen Nucleophilen systematisch zu untersuchen. Nach den bisherigen Ergebnissen [5–7] besteht die erwartete Konkurrenz zwischen den beiden elektrophilen Zentren in **1**, so dass mit Nucleophilen, die überwiegend anionischen Charakter besitzen, Borate als Zwischenstufe auftreten können. Mit dieser Annahme lassen sich zahlreiche unerwartete Reaktionen von **1** befriedigend erklären [7].

Bei **1** handelt es sich um ein "modifiziertes" Organylzinnhalogenid mit reaktiver Sn–Cl Bindung. Wir berichten darum in dieser Arbeit über den Verlauf von Austauschreaktionen zwischen **1** und anderen Trimethylzinn-Verbindungen, mit dem Ziel, nach Abspaltung von Me_3SnCl zu neuen Zinn–Kohlenstoff Bindungen zu gelangen. Hierfür waren die Verbindungen **2**, **3** die Reaktionspartner.

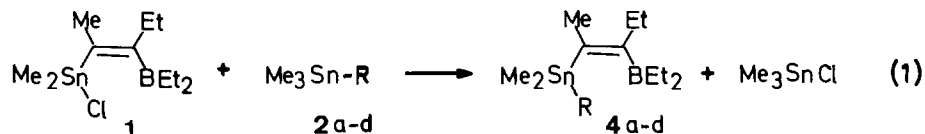


Ergebnisse und Diskussion

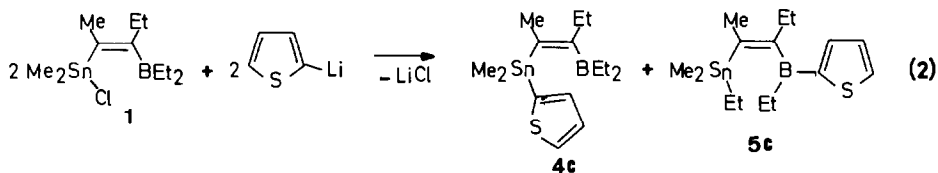
Synthesen

Die Austauschreaktionen zwischen **1** und **2**, bzw. **3** unter Abspaltung von Me_3SnCl , sollten zu Verbindungen mit einem neuen reaktiven Zentrum am Zinn führen. Hier haben wir z.T. Beispiele gewählt, für die wir die jeweils möglichen Endprodukte (z.B. **4**, **7**, **12**) auch auf anderem Weg, nämlich über die Reaktion von **1** mit Organyl-Lithium-Verbindungen herstellen können.

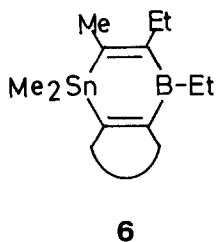
Alle Umsetzungen von **1** mit **2a–e** (Gl. 1) sind langsam. Die gewünschten Produkte **4** entstehen neben einer Vielzahl anderer, nicht identifizierter Verbindungen. Durch Vergleich der NMR Daten mit reinen Produkten **4**, die über die Reaktion von **1** mit den Organyl-Lithium-Verbindungen zugänglich sind, wird zumindest die Bildung von **4** nach Gl. 1 gesichert.



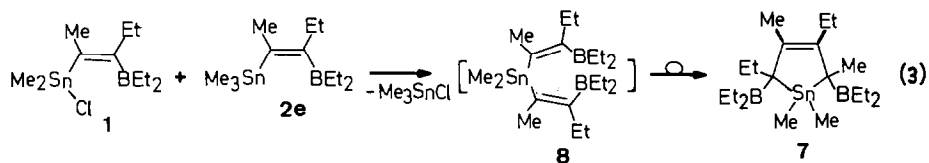
Für die Verbindungen **4** sind die Umsetzungen von **1** mit den Organyl-Lithium-Verbindungen den Austauschreaktionen vorzuziehen. Allerdings kann auch hier ein Produktgemisch (**4c**, **5c**) entstehen, wie im Fall der Umsetzung von 2-Thienyl-lithium mit **1** (Gl. 2). Die Bildung von **5c** legt nahe, dass eine Borat-Zwischenstufe zumindest als Konkurrenz zum direkten nucleophilen Angriff am Zinn zu berücksichtigen ist (vgl. [7b,c]).



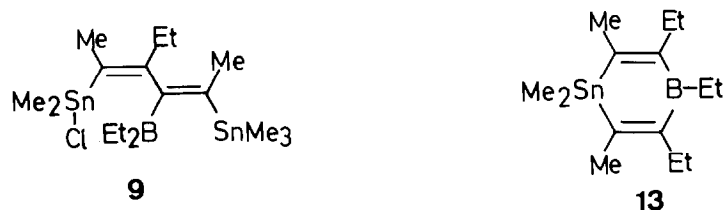
Die Verbindungen **4** wurden hergestellt, um die Möglichkeiten der Ethan-Eliminierung bei thermischer Belastung zu überprüfen. Dies würde einen Weg zu neuen Heterocyclen z.B. vom Typ **6** eröffnen. Bis ca. 150°C haben wir für **4a–g** keine Abspaltung von Ethan beobachtet. Bei höheren Temperaturen tritt rasche Zersetzung unter Abscheidung von Zinn ein.



Das Alkenderivat **2f** reagiert nach 48 h/80°C mit **1** (Gl. 3) wobei hauptsächlich **7** entsteht, welches bereits als Produkt der Organoborierung von Bis(1-propinyl)dimethylstannan mit Triethylboran (im Überschuss) bekannt ist [8]. Mechanistische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich dabei das Bis(alkenyl)stannan **8** als Zwischenstufe nachweisen lässt, welches sich oberhalb von 0°C rasch in **7** umlagert [9].



Die Umsetzung von **1** mit den Alkylstannanen **3** kann nach zwei Richtungen ablaufen: (i) **1** reagiert als Triorganylboran mit **3** im Sinne der bekannten Organoborierung (dabei können sich primär gebildete Produkte, wie z.B. **9** rasch in



Allene [10] oder 3-Borolene [11] umlagern): (ii) Verbindung **1** reagiert mit **3** zunächst unter Abspaltung von Me_3SnCl zu **10**, welches im Gleichgewicht mit einer borat-analogen Zwischenstufe **11** steht. Aus **11** kann dann leicht **12** entstehen (Gl. 4), wie dies bereits früher durch die Umsetzung von dem zu **1** analogen Bromid mit $\text{LiC}\equiv\text{C-t-Bu}$ gezeigt wurde [11]. Ein komplexes Produktgemisch resultiert aus der

(Fortsetzung s. S. 200)

Tabelle 1

NMR-daten ^{a,b} (¹¹B, ¹³C, ¹¹⁹Sn) der (*E*)-2-Stannyl-3-diethylboranyl-2-butene **4**, **5** sowie einiger Vergleichsverbindungen

| | Me | Et | $\delta(^{11}\text{B})$ | $\delta(^{119}\text{Sn})$ | $\delta(^{13}\text{C})$ | | | | | | |
|-----------|---|----|-------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | | SnC= | BC= | SnMe | R | BEt | =CMe | =CEt |
| 4g | R = Me | | 84.0 | -48.4 (±0) | 133.6 [540.0] | 163.2 [br] | -8.6 [317.9] | 22.0, 9.1 [br] | 19.8 [80.1] | 23.2 [83.9] | 13.5 [8.0] |
| 4h | R = Bu | | 83.5 | -48.4 (-1.0) | 133.7 [509.0] | 163.2 [br] | 11.8 ^c [349.8] | 22.1, 9.3 [br] | 20.1 [63.2] | 23.3 [79.6] | 14.0 [n.b.] |
| 4i | R = <i>t</i> -Bu | | 82.5 | -31.4 (19.5) | 133.9 [478.5] | 165.7 [br] | 25.1 ^d [417.0] | 23.9, 9.3 [br] | 22.5 [62.4] | 24.7 [78.0] | 15.4 [10.4] |
| 4a | R = Ph | | 85.7 | -75.0 (-28.6) | 131.8 [552.6] | 164.2 [br,75] | 142.0 ^e [445.8] | 21.7, 8.8 [br] | 20.0 [68.6] | 23.0 [87.2] | 13.5 [10.9] |
| 4b | R = C ₃ H ₅ | | 83.8 | -26.8 (26.0) | 133.4 [528.6] | 164.1 [br] | 112.7 ^f [16.9] | 21.8, 8.9 [br] | 19.6 [69.8] | 23.0 [92.1] | 13.3 [11.0] |
| 4j | R = 9-Fluorenyl | | 83.5 | -21.1 (-) | 132.7 [523.7] | 165.3 [br,72] | 40.8 ^g [204.8] | 22.0, 9.1 [br] | 20.2 [65.1] | 23.2 [86.8] | 13.5 [10.8] |
| 4c | R = 2-Thienyl | | 83.3 | -79.8 (-27.5) | 131.7 [585.0] | 164.5 [br] | n.b. ^h [352.0] | 21.8, 8.9 [br] | 19.9 [69.2] | 23.1 [89.6] | 13.4 [n.b.] |
| 4d | R = 3-Thienyl | | 83.4 | -87.4 (-38.3) | 132.4 [568.3] | 164.4 [br] | 138.1 ⁱ [411.0] | 21.7, 8.8 [br] | 20.1 [70.5] | 23.3 [84.5] | 13.6 [13.6] |
| 5d | R = Et, =C-B(Et)- 2-Thienyl ^k | | 66.9 | -43.2 (3.0) | 138.7 [506.3] | 161.4 [br] | 3.7 ^j [359.1] | 18.5, 10.0 [br] | 20.3 [61.6] | 24.1 [75.8] | 14.1 [9.3] |

^a In C₆D₆ (ca. 10–15%) bei 27–28 °C; Referenzen für chemische Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ (externes BF₃·Et₂O), $\delta(^{13}\text{C})$ (C₆D₆ = 128.0 relativ zu Me₄Si), $\delta(^{29}\text{Si})$ (externes Me₄Si in CDCl₃), $\delta(^{119}\text{Sn})$ (externes Me₄Sn in C₆D₆; in () sind die $\delta(^{119}\text{Sn})$ Werte für Me₂Sn-R gegeben). ^b Kopplungskonstanten ^aJ(¹¹⁹Sn¹³C) in Hz (±1) in []: [br] kennzeichnet die breiten ¹³C Resonanzen borgebundener Kohlenstoffatome. ^c 29.5 [20.7], 27.0 [58.0], 13.9 [-]. ^d 32.5 [< 5], vgl. Lit. [27]. ^e 136.1 [34.8] *ortho*, 128.0 [44.6] *meta*, 12.81 [30.6] *para*. ^f Gemitteltes Signal. ^g 123.0 [15.0] C(1,8), 126.1 [8.2] C(2,7), 124.5 [< 5] C(3,6), 120.2 [6.8] C(4,5) 143.0 [28.5] C(4a,4b), 139.1 [13.6] C(8a,9a). ^h 135.3 [30.0] C(3), 127.8 [44.0] C(4), 125.4 [-] C(5). ⁱ 132.1 [54.3] C(2), 133.0 [54.3] C(4), 125.4 [52.9] C(5). ^j 10.6 [24.0]: ^k $\delta(^{13}\text{C})$ (B-2-Thienyl): 147.1 [br] C(2), 140.9 C(3) 128.8 C(4), 137.1 C(5).

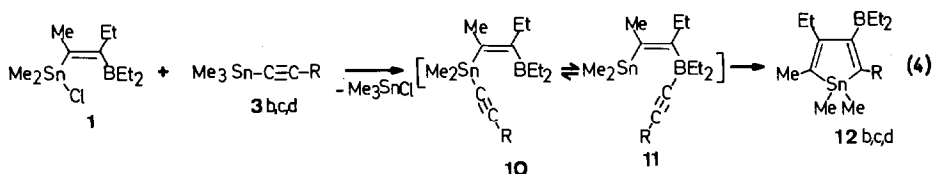
Tabelle 2

 ^{11}B , ^{13}C - und ^{119}Sn NMR daten ^{a,b} der Stannacyclopentadiene **12**

| | Et | BEt ₂ | $\delta(^{11}\text{B})$ | $\delta(^{119}\text{Sn})$ | $\delta(^{13}\text{C})$ | C | | | | | R | BEt ₂ | (4)-Et | (5)-Me |
|------------|-----------------------|------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|------------------|-----------------|---|-------------------|--------------------|------------------|---------------|----------------|
| | | | | | | C(2) | C(3) | C(4) | C(5) | SnMe ₂ | | | | |
| 12b | R = t-Bu | 87.0 | 15.5 | 153.8 [440.0] | 158.0 [br] | 152.2 [131.3] | 133.4 [468.0] | -6.5 [290.0] | 37.7, [65.0] | 34.5 [20.0] | 23.6, 11.2 [br] | 24.9, [55.5] | 13.8 [9.0] | 17.4 [70.3] |
| 12c | R = SiMe ₃ | 86.0 | 59.2 | 136.1 [231.1] (66.8) ^d | 182.2 [br] | 153.3 [173.2] | 139.0 [451.4] | -7.6 [278.2] | 1.8 ^c [13.1] (50.9) ^d | | 22.2, 9.2 [br] | 27.2 [58.2] | 13.9 [7.5] | 17.4 [75.2] |
| 12d | R = SnMe ₃ | 86.0 | 57.1 | 134.4 [223.8] [336.7] ^f | 186.2 [br] | 154.0 [173.0] [106.8] ^f | 138.1 [454.0] | -8.1 [276.0] | -7.2 ^e [11.5] [331.9] ^f | | 22.1, 9.4 [br] | 25.7, [59.8] | 14.1 [8.9] | 17.6 [76.3] |

^{a,b} Vgl. Fussnoten a, b in Tab. 1. ^c $\delta(^{29}\text{Si}) = -10.0$; $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ 93.7 Hz. ^d $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ in Hz (± 1.0). ^e $\delta(^{119}\text{Sn})(\text{SnMe}_3) = -38.4$; $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ 978.5 Hz. ^f $J(^{119}\text{Sn}(\text{SnMe}_3)^{13}\text{C})$ in Hz (± 1.0).

Reaktion von **1** mit **3a** ($R = \text{Me}$), ohne dass sich **12a** mit Sicherheit nachweisen lässt. Aufgrund der ^{119}Sn Resonanzen kann man schliessen, dass die bekannten Verbindungen **7** ($\delta(^{119}\text{Sn})52.8$) und **13** ($\delta(^{119}\text{Sn}) - 135.7$) in untergeordneter Masse ($< 15\%$) entstehen. Die Bildung von **13** kann aus der Zwischenstufe **11** erfolgen [9]. Dagegen ergibt die Umsetzung von **3b,c,d** mit **1** (Gl. 4) die Verbindungen **12** selektiv in nahezu quantitativer Ausbeute. Damit eröffnet die Reaktion nach Gl. 4 einen weiteren Weg zu verschiedenartig substituierten Stannacyclopentadienen [12–15]. Da die Synthese der Alkynylstannane **3** nicht über die metallierten Alkine erfolgen muss (eine ausgezeichnete Alternative ist die Reaktion von terminalen Alkinen mit Stannylaminen [16]) kann der Reaktionsweg nach Gl. 4 für Reste R mit funktionellen Gruppen von Vorteil sein.



NMR Spektroskopie

Tabelle 1 enthält relevante NMR Daten (^{11}B , ^{13}C , ^{119}Sn) der Verbindungen **4**, **5** und in Tab. 2 finden sich die NMR Daten der Stannacyclopentadiene (**12**). Die Strukturvorschläge werden konsistent von allen NMR Daten gestützt. Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen ist in allen Fällen aufgrund der δ -Werte, der Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und der breiten ^{13}C -Resonanzen der borgebundenen

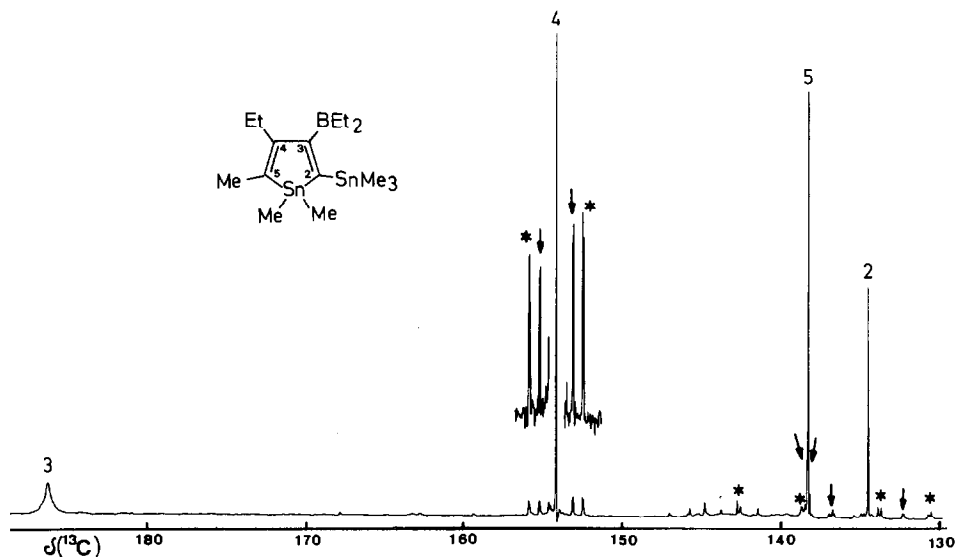


Fig. 1. 50.3 MHz $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ NMR Spektrum der olefinischen Kohlenstoffe von **12d** (erhalten durch Einengen der Reaktionslösung und Aufnahme des Rückstands in C_6D_6). Die Zuordnung beruht auf der Linienbreite [C(3)] sowie auf den Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$: Die $^{117/119}\text{Sn}$ Satelliten sind mit * (Me_2Sn), bzw. \rightarrow (Me_3Sn) gekennzeichnet.

Kohlenstoffe (scalare Relaxation zweiter Art [17,18]) eindeutig zu treffen. Figur 1 zeigt mit dem ^{13}C NMR Spektrum von **11c** ein typisches Beispiel.

Die Größenordnung der Werte ${}^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ entspricht den Erwartungen [19]. Die Schwankungen, die besonders für ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ auffallen, sind auf die leichte Polarisierbarkeit des ^{119}Sn -Kerns [20] durch Substituenten zurückzuführen. Für den grossen Einfluss von $\text{R} = \text{t-Bu}$ (**4i**) sind sicherlich auch sterische Effekte verantwortlich. Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte liegen in einem engen Bereich, charakteristisch für die Umgebung des trigonalen Boratoms [18,21].

Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte von **4**, **5** lassen sich gut mit denen der Verbindungen $\text{Me}_3\text{Sn-R}$ vergleichen [19]. Dabei ergibt sich ein relativ konstanter Abschirmungsgewinn von $\text{ca. } 50 \pm 3$ ppm, der allein auf dem Ersatz einer Methylgruppe gegen den Alkenylrest in **4**, **5** beruht. Bemerkenswert gross ist der Bereich der $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte für die Stannacyclopentadiene **11b–d** [12,19]. Der Ersatz der t-Bu-Gruppe in **11b** durch die Me_3Si -, bzw. Me_3Sn -Gruppe bewirkt einen Abschirmungsverlust von > 40 ppm für den ^{119}Sn -Kern im Ring. Solche Effekte sind bei Alkenen mit entsprechender Verteilung der Substituenten nicht bekannt [19,22]. Allerdings findet man auch die ^{29}Si -Resonanzen von 2,5-Bis(trimethylstannyl)silacyclopentadienen bei ungewöhnlich tiefem Feld [23]. Die Grösse der geminalen Kopplungskonstanten ${}^2J(^{119}\text{SnE})$ in den Verbindungen **12** ($\text{E} = ^{13}\text{C}$ **12b**, ^{29}Si **12c**, ^{119}Sn **12d**) entspricht den Befunden für vergleichbare Alkene [19,22,23].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen erhielten wir nach Literaturvorschriften (**1** [6], **2a** [23], **2b** [24], **2c** [25], **2d** [26], **2e** [27], **3a–d** [28]). NMR-Spektren wurden an Bruker WP 200, Bruker AC 300 und JEOL FX 90Q Geräten aufgenommen (vgl. Tab. 1). Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität München und vom Mikroanalytischen Labor Pascher durchgeführt.

(E)-2-Dimethyl(phenyl)stannyl-3-diethylboryl-2-buten (**4a**)

Eine Lösung von 1.61 g **1** (5 mmol) in 10 ml Hexan wird bei RT mit 1.2 g **2a** (5 mmol) versetzt. Die Mischung wird 12 h zum Rückfluss erhitzt. Die Kontrolle der Reaktionslösung mittels ^{119}Sn NMR zeigt, dass neben wenig ($< 20\%$) **4a** noch die Ausgangsverbindungen vorliegen und zahlreiche andere nicht identifizierte Produkte entstanden sind.

Alternativ wird die Lösung von 1.61 g **1** (5 mmol) in 10 ml Hexan auf -78°C abgekühlt und 2.5 ml einer 2 M Lösung von PhLi in Benzol/ Et_2O (5 mmol) werden in 10 min zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wird 8 h zum Rückfluss erhitzt, vom Unlöslichen abgetrennt, alles Flüchtige i.Vak. entfernt und fraktioniert destilliert. Man erhält 1.3 g (71.6%) einer farblosen, öligen, luftempfindlichen Flüssigkeit, Sdp. $78\text{--}83^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Gef.: C, 55.7; H, 7.8; $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BSn}$ ber.: C, 56.3; H, 8.1%. ^1H -NMR in C_6D_6 : $\delta(^1\text{H})$ ($J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) 0.24, s, 6H (52.5) SnMe_2 ; 1.94, s, 3H (56.5) $=\text{CMe}$; 2.15, q, 0.89, t, 5H, $=\text{CEt}$; 0.86–1.14, m, 10H, BEt_2 , 7.12–7.54, m, 5H, Ph.

(E)-2-Dimethyl(cyclopentadienyl)stannyl-3-diethyl-2-buten (**4b**)

Eine Lösung von 2.43 g **1** (7.56 mmol) in 25 ml Toluol wird mit 1.73 g **2b** (7.56 mmol) versetzt und 2 h auf 110°C erhitzt. Dabei tritt eine rote Farbe auf und beim

Abkühlen scheidet sich ein tieferer unlöslicher Feststoff (Fp. > 250 °C) ab. Nach Filtration und Entfernen vom Toluol i.Vak. bleibt ein orange-rotes Öl, das laut ^{119}Sn NMR-Spektren eine Mischung aus zahlreichen Produkten darstellt, darunter wenig (< 15%) **4b**.

Alternativ wird eine Suspension von frisch hergestelltem Cyclopentadienyllithium (5 mmol) in 10 ml Hexan/10 ml Ether bei -78°C vorgelegt und mit 1.61 g **1** (5 mmol) versetzt. Nach Erreichen der RT wird 0.5 h zum Rückfluss erhitzt, i.Vak. eingengt und der Rückstand mit 30 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration werden erneut die Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl der fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei erhält man 0.9 g **4b** als schwach gelbliche ölige, sehr luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $67\text{--}72^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Gef.: C, 53.9; H, 7.9; $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BSn}$ ber.: C, 54.8; H, 8.3%. ^1H NMR in C_6D_6 : ($\delta(^1\text{H})$ ($J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) -0.04 , s, 6H (51.0) SnMe_2 ; 2.13, s, 3H (55.9) $=\text{CMe}$; 2.28, q, 0.85, t, 5H, $=\text{CEt}$; 0.6–1.65, m, 10H, BEt_2 , 6.12, s, 5H (22.2) C_5H_5 .

(E)-2-Dimethyl(2-thienyl)stannyl-3-diethylboryl-2-buten (4c)

Die Umsetzung von **1** mit **3c** (12 h Rückfluss in Hexan) verläuft nach ^{119}Sn NMR Spektren unvollständig, liefert mehrere Produkte und im Gemisch nur wenig (< 20%) **4c**. Alternativ wurde eine frisch bereitete Suspension von 5 mmol 2-Thienyllithium in 10 ml Hexan/10 ml Ether auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 1.61 g **1** (5 mmol) in 10 ml Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird filtriert und i.Vak. eingengt, bis ein gelbes Öl zurückbleibt. Die fraktionierte Destillation liefert 0.86 g (46.6%) eines Substanzgemisches aus **4c** und **5c** (in verschiedenen Versuchen in den Verhältnissen 1/1 bis 1/4) als farblose, ölige Flüssigkeit mit einem Siedebereich zwischen $60\text{--}90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Gef.: C, 48.7; H, 7.6; $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BSSn}$ ber.: C, 48.8; H, 7.4%. ^1H NMR in C_6D_6 : $\delta(^1\text{H})$ ($J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) 0.23, s 6H (53.1) SnMe_2 ; 1.92, s, 3H (56.8) $=\text{CMe}$; 2.1, q, 0.85, t, 5H, $=\text{CEt}$; 0.7–1.5, m, 10H, BEt_2 ; 7.03, m, 1H, m, Thienyl-H(2); 7.15, m, 2H, Thienyl-H(4,5).

2,5-Bis(diethylboryl)-1,1,2,4-tetramethyl-3,5-diethyl-3-stannolen (7)

In 10 ml C_6H_6 werden 1.61 g **1** (5 mmol) und 1.15 g **2e** (5 mmol) gelöst und 48 h auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. sublimiert Me_3SnCl und es bleibt ein gelbes Öl zurück. Die Destillation liefert 1.14 g **7** (54%) mit bekannten Eigenschaften [8].

Reaktion von 1 mit 3a

In 10 ml Benzol werden 0.55 g **1** (1.7 mmol) und 0.35 g **3a** (1.7 mmol) bei RT gelöst. Das ^{119}Sn NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigt viele ^{119}Sn Resonanzen, die nur teilweise zugeordnet werden können. ^{119}Sn Resonanzen bei 85.1/– 52.9 (Verhältnis 1/1) stammen möglicherweise von einer Zwischenstufe mit der Struktur **9**. Beim Versuch der destillativen Trennung des Produktgemischs wird neben wenig Me_3SnCl kein definiertes Produkt erhalten.

3-Diethylboryl-2-t-butyl-4-ethyl-1,1,5-trimethyl-stannacyclopentadien (12b)

In 10 ml Benzol werden 1.61 g (5 mmol) **1** und 1.23 g (5 mmol) **3b** gelöst und 12 h auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile werden 1.2 g **12b** (65%) mit bekannten Eigenschaften [12] durch fraktionierte Destillation isoliert.

2-Trimethylsilyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1,1,5-trimethyl-stannacyclopentadien (12c)

Eine Lösung von 1.61 g **1** (5 mmol) in 10 ml Hexan wird bei RT mit einer Lösung von 1.5 g **3c** (5.7 mmol) in 10 ml Hexan vereinigt. Nach 2 h bei 70 °C werden die flüchtigen Anteile i.Vak. entfernt. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, aus dem nach fraktionierter Destillation 1.3 g **11c** (68%), Sdp. 89–94 °C/10⁻² Torr, als farblose, extrem luftempfindliche Flüssigkeit gewonnen werden. Gef.: C, 51.0; H, 8.9; C₁₆H₃₃BSiSn ber.: C, 50.2; H, 8.7%.

2-Trimethylstannyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1,1,5-trimethyl-stannacyclopentadien (12d)

Bei 0 °C wird eine Lösung von 1.61 g **1** (5 mmol) in 10 ml Hexan zu einer Lösung von 1.93 g **3d** (mmol) in 10 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen auf RT werden die flüchtigen Anteile i.Vak. entfernt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück. Gef.: C, 40.2; H, 6.4; C₁₆H₃₃BSn₂ ber.: C, 40.6; H, 7.0%. ¹H NMR in C₆D₆: δ(¹H) (^νJ(¹¹⁹Sn¹H)) = 0.25, s 6H (52.8) SnMe₂; 0.14, s 9H (52.2) SnMe₃; 2.1, q, 0.96, t 5H, =C(4)-Et, 1.34, m, 0.98 m 10H, BEt₂; 2.00, s 3H (42.5)=C(5)-Me.

Beim Versuch der Destillation erfolgt Zersetzung bei > 110 °C/10⁻² Torr.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- XXI. Mitteilung: B. Wrackmeyer und S.T. Abu-Orabi, Chem. Ber., 120 (1987) im Druck.
- B. Wrackmeyer, Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds., 6 (1982) 75.
- R. Köster, Pure Appl. Chem., 49 (1977) 281.
- (a) J. Hooz und R. Mortimer, Tetrahedron Lett., (1976) 805; (b) K.K. Wang und K.-H. Chu, J. Org. Chem., 49 (1984) 5175; (c) K.-H. Chu und K.K. Wang, J. Org. Chem., 51 (1986) 767.
- (a) S. Kersch und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 885; (b) S. Kersch, B. Wrackmeyer, A. Willhalm und A. Schmidpeter, J. Organomet. Chem., 319 (1987) 49.
- S. Kersch und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 890.
- (a) S. Kersch und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1199; (b) S. Kersch und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 403; (c) S. Kersch und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1170.
- L. Killian und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 153 (1978) 153.
- S. Kersch und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1037.
- B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 205 (1981) 1.
- B. Wrackmeyer, Organometallics, 3 (1984) 1.
- L. Killian und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 148 (1978) 137.
- Stannacyclopentadiene wurden auf anderen Wegen nur mit C-Arylstsubstituenten (aus Li₂C₄Ar₄ und R₂SnHal₂) [14] oder in sehr geringer Ausbeute über die Hydrostannierung von 2,4-Hexadiin erhalten [15].
- F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas und D.S. Lehman, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 5099.
- A.J. Ashe, III, und T.R. Diephouse, J. Organomet., 202 (1980) C95.
- M.F. Lappert und B. Prokai, J. Organomet. Chem., 1 (1964) 384.
- B. Wrackmeyer, Progr. NMR Spectrosc., 12 (1979) 227.
- B. Wrackmeyer und R. Köster in R. Köster, (Hrsg.), Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XIII/3c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 377–611.
- B. Wrackmeyer, Annual Rep. NMR Spectrosc. 16 (1985) 73–186.
- J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 386.

- 21 H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds NMR – Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- 22 B. Wrackmeyer, *Polyhedron*, 5 (1986) 1709.
- 23 B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 151.
- 24 S. Boue, M. Gielen, J.P. Nasielski, J.P. Lieutenant und R. Spielman, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 78 (1969) 135.
- 25 E.W. Abel, M.O. Dunster und A. Waters, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 287.
- 26 G. Barbieri und F. Taddei, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1903.
- 27 G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1400.
- 28 W.E. Davidsohn und M.C. Henry, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 73.