

ORGANOBORIERUNG VON ALKINYLSSTANNANEN

XVII *. SYNTHESE VON NEUEN SILA- UND GERMACYCLOPENTADIEN- DERIVATEN UND IHRE UMWANDLUNG IN SILA- UND GERMACYCLOPENT-3-ENE

BERND WRACKMEYER*

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

(Eingegangen den 25. Februar 1986)

Summary

The organoboration of the new alkynylsilane and alkynylgermane, bis(trimethylstannylethynyl)dimethylsilane and bis(trimethylstannylethynyl)dimethylgermane leads to the 1,1-dimethyl-2,5-bis(trimethylstannyl)-3-dialkylboryl-4-alkyl-sila- and germacyclopentadienes, respectively, in quantitative yield. These compounds react in an unprecedented way with 2 equivalents of ethanol or methanol to give quantitatively 1,1-dimethyl-3,4-dialkyl-1-sila- and 1-germacyclopent-3-enes, respectively. All compounds are characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si and ^{119}Sn NMR).

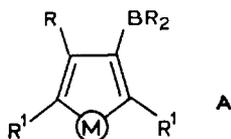
Zusammenfassung

Die Organoborierung der neuen Alkynylsilane und Alkynylgermane, Bis(trimethylstannylethynyl)dimethylsilan und Bis(trimethylstannylethynyl)dimethylgerman, führt in quantitativer Ausbeute zu den 1,1-Dimethyl-2,5-bis(trimethylstannyl)-3-dialkylboryl-4-alkyl-sila und -germacyclopentadienen. Diese Verbindungen reagieren nach einem bisher völlig unbekanntem Weg mit 2 Äquivalenten Ethanol oder Methanol, wobei quantitativ 1,1-Dimethyl-3,4-dialkyl-1-sila- und 1-Germacyclopent-3-ene erhalten werden. Alle Verbindungen sind NMR spektroskopisch charakterisiert (^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn NMR).

Die vielseitige Reaktivität von Metallacyclopentadienen erklärt das anhaltende Interesse an diesen Verbindungen [2,3]. Die Organoborierung von Metall-Alkinen

* XVI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

hat verschiedene neue Metallacyclopentadiene **A** zugänglich gemacht ($\text{M} = \text{Me}_2\text{Sn}$, Et_2Sn [4], $\text{M} = \text{Et}_2\text{NB}$ [1], $\text{M} = \text{dppePt}$ [5]). Kürzlich zeigten wir, dass die Organoborierung von reaktionsträgen terminalen Alkinen gelingt, wenn terminale Trimethylstannylgruppen eingeführt werden [1,6,7]. In einer vorläufigen Mitteilung berichteten wir über die Synthese von neuen Silacyclopentadienen mit Hilfe der Organoborierung [7]. Die vorliegende Arbeit gibt die experimentellen Details und schliesst auch die Germacyclopentadiene ein. Zugleich wird über Reaktionen dieser Verbindungen mit Ethanol bzw. Methanol berichtet, und einige Anwendungen der NMR Spektroskopie zur Strukturaufklärung der neuen Produkte werden vorgestellt.

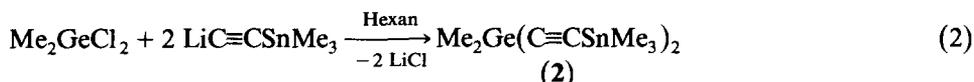
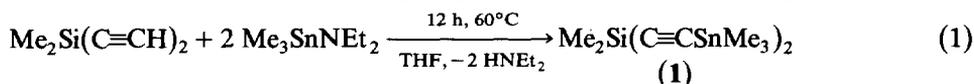


(aus der Reaktion von $\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ mit BR_3 ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{etc.}$)

Ergebnisse und Diskussion

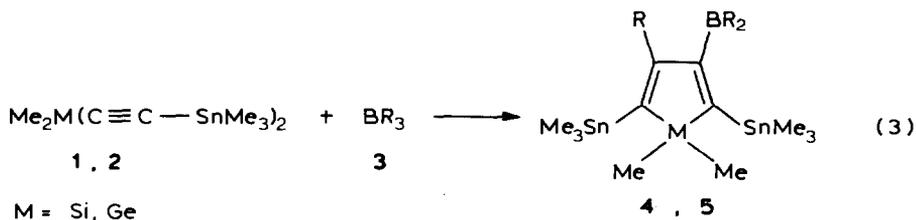
Synthesen

Alkynylsilane und Alkynylgermane reagieren mit Trialkylboranen (z.B. BEt_3) bis ca. 100°C nicht. Da die Bis(trimethylstannylethynyl)element-Verbindungen viel reaktiver sein sollten, wurden die Alkine **1** und **2** hergestellt (Gl.1 [8] und 2). Der Weg nach Gl. 2 für **2** wurde wegen der geringen Verluste an Germanium gewählt. **1** und **2**



sind kristalline farblose Feststoffe, die sich auch kurzzeitig an der Luft handhaben lassen.

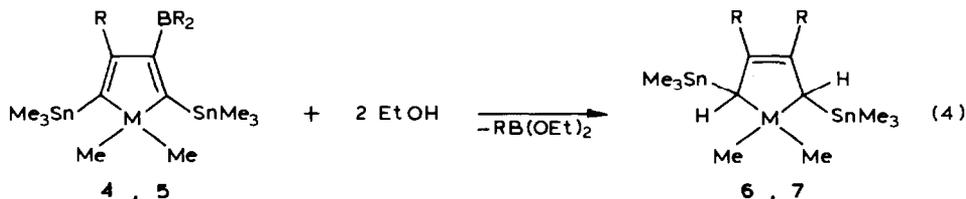
Die Umsetzungen von **1** und **2** mit Trialkylboranen, **3** (BR_3 , $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), $i\text{-Pr}$ (**c**)) wurden in CH_2Cl_2 (**3a**) oder CHCl_3 (**3b,c**) durchgeführt. Alle Reaktionen (Gl. 3) verlaufen rasch und quantitativ bei Raumtemperatur (**3a**) oder bei 60°C (**3b,c**) ohne das Zwischenstufen nachgewiesen wurden.



	R = Me	Et	i-Pr
M = Si	4a	4b	4c
M = Ge	5a	4b	

Die Produkte **4** und **5** sind ölige, gelbe, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die sich beim Versuch der Destillation zersetzen ($> 100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr). Die Verbindungen **4a**, **5a** zersetzen sich auch in CDCl_3 merklich nach 12–24 h (vgl. Fig. 1). Ein mechanistischer Vorschlag besteht für $M = \text{Si}$ [7], der auch für $M = \text{Ge}$ gelten sollte.

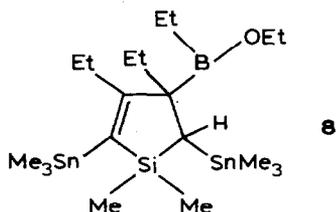
Erste Versuche zur Abspaltung der R_2B -Gruppe aus **4**, **5** mit Ethanol oder Methanol wurden durchgeführt. Es findet eine exotherme Reaktion statt und im ^{11}B NMR Spektrum findet sich das charakteristische Signal für $\text{RB}(\text{OEt})_2$, $\text{RB}(\text{OMe})_2$ bei $\delta(^{11}\text{B})$ 29.5–31.5 [9]. Die Untersuchung der Produkte ergab, dass sich die Verbindungen **6**, **7** gebildet hatten (Gl. 4).



	R = Me	Et
M = Si	6a	6b
M = Ge		7b

Alle NMR Daten (Tab. 3) belegen, dass stets nur ein Isomeres gebildet wird, nämlich die *trans* (\pm)-Verbindungen **6**, **7**. In der *cis* (*meso*)-Form müssten die MMe_2 -Gruppen diastereotop sein, was in keinem Fall beobachtet wurde. Ebenso wären Mischungen aus (\pm) und (*meso*)-Form leicht im NMR Spektrum zu erkennen.

Beim Versuch einer gezielten 1:1 Umsetzung von **4b** mit Ethanol konnte die Verbindung **8** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (wiederum nur ein Isomer):



$$\begin{aligned} \delta(^{11}\text{B}) &= +50.4 \\ \delta(^{29}\text{Si}) &= +23.9 \\ \delta(^{119}\text{Sn}) &= +1.9(\text{br}), -54.7 (1/1) \\ &\quad (2\text{-Sn}) \quad (5\text{-Sn}) \end{aligned}$$

Beim Versuch der Isolierung erfolgte Zersetzung, z.B. in **4b** und **6b**. Wir kennen bisher keine Beispiele für diese Art der C–C Verknüpfung [10] aus Alkenyl-dialkylboranen mit Alkoholen. Die Verbindungen **6**, **7** sind von Bedeutung für weitere Synthesen, denkt man an die reaktiven Sn–C(Ring) Bindungen.

NMR Untersuchungen

Die NMR Daten (^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) der Alkine **2** und **3** finden sich in Tab. 1. Tabelle 2 enthält die ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR Daten der Sila- und Germanacyclopentadiene **4**, **5** und in Tab. 3 finden sich ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR Daten der Sila- und Germanacyclopent-3-ene **6**, **7**. Die vorgeschlagenen Strukturen sind völlig im Einklang mit allen NMR-Daten. Für die Alkine gibt es zahlreiches Vergleichsmaterial [11] und auch NMR-Daten anderer vergleichbarer Metallacyclopentadiene [1,4,5] sind bekannt. Besonders instruktiv sind die ^{13}C - (Fig. 1) und ^{119}Sn -NMR Spektren (Fig. 2) für die Strukturaufklärung. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, sind ^{13}C -Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffe C(2)–C(5) charakteristisch für die Metallacyclopentadien-Struktur mit diesem Substitutionsmuster. In **4c** finden sich für die $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -Resonanzen der B(i-Pr)₂-Gruppe zwei Signale (ebenso im ^1H -NMR). Dies zeigt an, dass die Rotation um die B–C(3) Bindung langsam bezüglich der NMR Zeitskala erfolgt. Die ^{13}C -NMR Spektren von **4** und **5**, bzw. **6** und **7** sind sehr ähnlich, lediglich die Resonanzen für $^{13}\text{C}(3,4)$ sind in **5** gegenüber **4** jeweils um ca. 4 ppm zu niedrigen Frequenzen verschoben. Dies ist typisch für das Germanium im Vergleich zum Silizium und findet sich auch bei den ^{13}C -Resonanzen entsprechend substituierter nicht-cyclischer Olefine [12]. Die Kopplungen $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ sind in **4–7** hilfreich für die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen.

Die ^{11}B -Resonanzen finden sich als sehr breite Signale im erwarteten Bereich [1,4,5,9].

Die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von **4** sind zunächst etwas überraschend, vergleicht man mit $\delta(^{29}\text{Si})$ für 1,1,3,4-Tetramethyl-silacyclopentadien ($\delta(^{29}\text{Si}) - 0.5$ [3c]). Auch diese ^{29}Si -Resonanz ist gegenüber nichtcyclischen Dialkenylsilanen [13] merklich zu höheren Frequenzen verschoben. Dies ist primär eine Konsequenz der kleinen Bindungswinkel CSiC im Fünfring, der einen erhöhten Beitrag von B_0 -induzierten Übergängen ($\pi \leftrightarrow \sigma^*$, $\sigma \leftrightarrow \pi^*$, $\sigma \leftrightarrow \sigma^*$) zum paramagnetischen Term der Abschirmung bedingt. Der +I-Effekt von α -ständigen Stannylgruppen in **4** verstärkt den abschirmenden Einfluss. Ein Zusammenhang der geringen Abschirmung der ^{29}Si -Kerne in **4** mit den Substituenteneinflüssen auf das 4π -Elektronensystem ist sicher, denn in **6** sind die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte nur wenig verschieden von denen für 1,1-Dimethylsilacyclopentan ($\delta(^{29}\text{Si}) 16.8$ [13]) und 1,1-Dimethylsilacyclopent-3-en ($\delta(^{29}\text{Si}) 16.5$ [14]).

Die ^{119}Sn -NMR Spektren sind für eine rasche Überprüfung der Umsetzungen auch in verdünnten Reaktionslösungen geeignet [15], wie für den Nachweis von **8** gezeigt. Dies ist auch in Fig. 2 für **5a** demonstriert. Dort ist die Zuordnung der

(Fortsetzung s.S. 158)

TABELLE 1

^{13}C -, ^{29}Si - UND ^{119}Sn -NMR DATEN ^a DER ALKINE **1**, **2** IN CDCl_3

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}^\alpha)$	$\delta(^{13}\text{C}^\beta)$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{MMe}_2))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{SnMe}_3))$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}^\alpha \equiv \text{C}^\beta \text{SnMe}_3)_2$ (1)	113.8 (76.8) [57.1]	114.8 (12.8) [372.1]	0.9 (61.0) [–]	–7.8 (–) [402.6]	–45.0 [10.6]	–71.3
$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C} \equiv \text{CSnMe}_3)_2$ (2)	112.6 [51.8]	112.1 [376.4]	1.3 [–]	–7.7 [402.3]	---	–72.1

^a δ -Werte ± 0.1 ppm; Kopplungskonstanten [Hz] $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ in () und $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, bzw. $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ in [], ± 0.5 Hz.

TABELLE 2. ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR DATEN a,b DER SILA- UND GERMACYCLOPENTADIENE 4, 5 IN CDCl_3

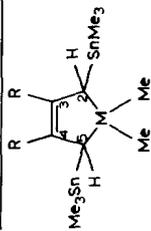
	M	R	$\delta(^{13}\text{C})$		$\text{C}(5)$	(MMe_2)	(Me_3Sn)	(R)	(BR_2)	$\delta(^{29}\text{Si})^c$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
			$\text{C}(2)$	$\text{C}(3)$							
4a	Si	Me	146.9	187.0	140.4	-3.6	-8.0(2)	25.0	16.2	+85.0	+25.3
			(44.0)	(br)	(50.3)	(48.3)	[34.4]	[49.6,	[103.7,	(br)	[103.7]
5a	Ge	Me	(381.1,	[60]	[384.0,		[39.5]	7.5]		-8.5(5)	-46.9(5)
			14.0]		< 3.0]						
4b	Si	Et	147.9	182.9	158.4	-2.5	-7.8(2)	24.8	16.4	+84.5	-
			[392.9,	(br)	[110.6,		[335.7]	[45.8,	[45.8,	(br)	
5b	Ge	Et	19.2]	< 10.0]	< 4.0]		-8.3(5)	< 7.0]			(br)
4c	Si	i-Pr	146.1	184.9	139.5	-3.4	-8.2(2)	31.9	22.0	+86.5	+25.8
			(44.0)	(br)	(50.6)	(48.6)	[332.9]	[45.8,	[105.0,	(br)	
5c	Ge	Et	[394.0,	9.7]	[385.6,		-8.3(5)	< 5.0]			
			13.9]		< 3.0]						
4d	Si	i-Pr	146.7	180.7	141.2	-2.3	-8.0(2)	31.7	22.2	+86.5	-
			[381.1,	(br)	[392.0,		[333.2]	[46.1,	[46.1,	(br)	
5d	Ge	Et	19.0]	8.1]	< 3.0]		-8.1(5)	< 5.0]			(br)
4e	Si	i-Pr	144.6	186.9	135.8	-3.0	-7.8(2)	38.8	25.9	+86.0	+29.3
			(44.0)	(br)	(52.5)	(47.3)	[340.4]	[9.5]	[108.6,	(br)	
5e	Ge	Et	[400.3,	[75]	[383.2,		-6.0(5)	< 5.0]			
			13.0]		< 3.0]						
6e	Si	i-Pr					[340.7]	[< 5.0]	19.2,		
										19.9	

^a δ -Werte ± 0.5 (^{11}B), ± 0.1 (^{13}C), ± 0.05 (^{29}Si) und ± 0.3 (^{119}Sn); Kopplungskonstanten [Hz] $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ in () und $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$, $J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ in [] (± 0.5) ^b br. kennzeichnet Resonanzen, die infolge partiell relaxierter scalarer Kopplungen $J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ bzw. $J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ merklich verbreitert sind. ^c ^{11}B -Resonanzen sind sehr breit; $h_{1/2} > 800$ Hz.

TABELLE 3
 ^{13}C -, ^{29}Si - UND ^{119}Sn NMR DATEN ^a DER SILA- UND GERMACYCLOPENT-3-ENE 6, 7

	M	R	$\delta(^{13}\text{C})$				$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	
			C(2,5)	C(3,4)	(MMe ₂)	(R)			
6a ^b	Si	Me	24.6 [291.0, < 5]	130.3	0.1	-8.0 [308.0]	20.2	17.3 [19.0]	2.8
6b ^b	Si	Et	21.1 [287.1, < 5.0]	136.3 [55.5,43.0]	0.1 (49.9) [18.0, 18.0]	-8.1 [306.6]	26.2,13.8 [18.0, 18.0]	18.7 [22.0]	0.5
7b ^c	Ge	Et	22.5 [307.7]	136.6 [51.5,39.4]	0.1 [20.3, 15.3]	-8.2 [305.2]	26.7,14.0 [18.5,11.5]	--	0.6

^a δ -Werte ± 0.1 (^{13}C), ± 0.05 (^{29}Si), ± 0.2 (^{119}Sn); Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ in () und $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ in [] (± 0.5). ^b In CDCl_3 , ^c In C_6D_6 .



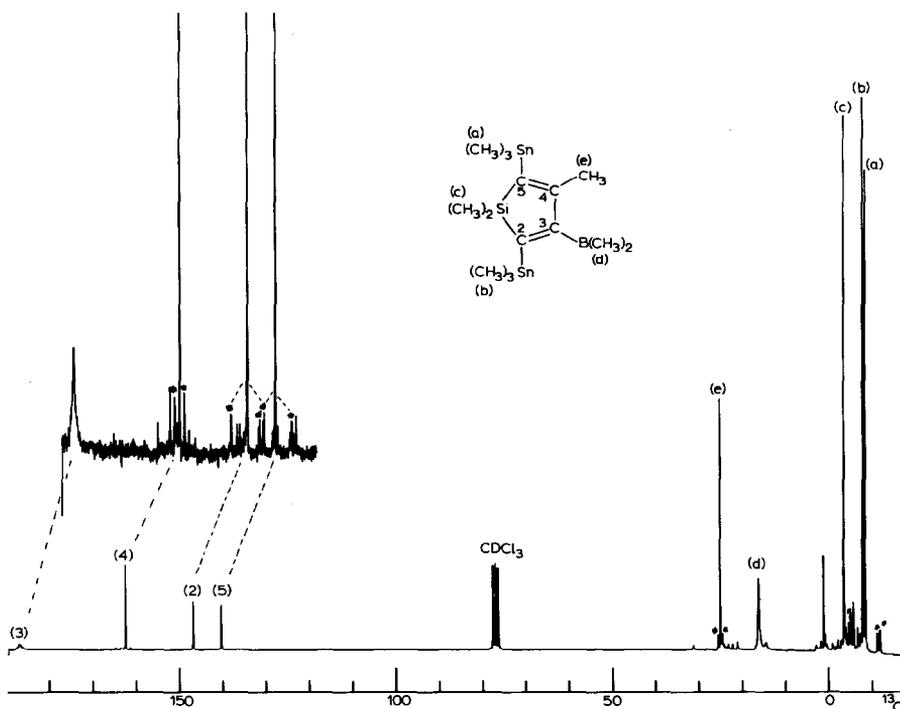


Fig. 1. 50.3 MHz ^{13}C NMR (^1H -entkoppelt) in CDCl_3 (27–28°C) der eingegangenen Reaktionslösung zur Synthese von **4a** (nach ca. 12 h Aufnahmezeit sind erste Anzeichen von Zersetzung zu erkennen). Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen ist eindeutig aufgrund (i) der $^{117}/^{119}\text{Sn}$ -Satelliten (z.T. gut zu sehen und mit * gekennzeichnet), (ii) der ^{29}Si -Satelliten, (iii) der Linienverbreiterung der ^{13}C -Resonanzen (d) (BCH_3) und C(3) infolge partiell relaxierter scalarer Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ und (iv) der Übereinstimmung von $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ mit den entsprechenden Werten, die aus den ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -NMR Spektren zu ermitteln sind (vgl. [12,23]).

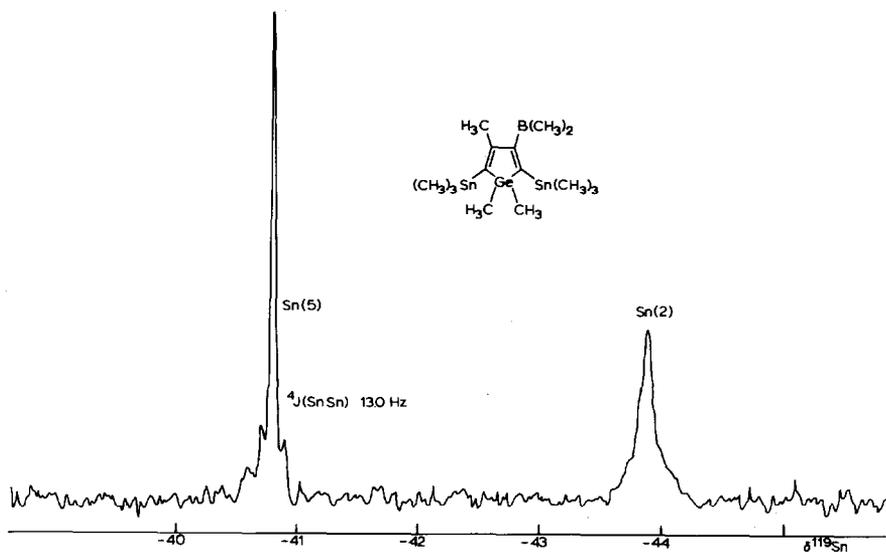


Fig. 2. 74.6 MHz ^{119}Sn NMR ("inverse gated" ^1H entkoppelt) von **5b** (Reaktionslösung). Die unterschiedliche Linienbreite der $^{119}\text{Sn}(2)$ und $^{119}\text{Sn}(5)$ -Resonanzen ist typisch für die Position der Stannyl-Reste relativ zur Borylgruppe [12]. Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte belegen auch, dass beide $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{C}$ -Reste abregiiert haben (vgl. Tab. 1 und Ref. [1,6]).

^{119}Sn -Resonanzen aufgrund der Linienbreite eindeutig, denn für die partiell relaxierten skalaren Kopplungen gilt $|^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})| \gg |^4J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})|$ [12]. Hinzu kommt die long-range Kopplung $^4J(\text{SnSn})$ als weitere Information, und letztlich geben auch die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte wichtige Hinweise, in welche Richtung die Reaktionen verlaufen. Bemerkenswert ist der Unterschied der $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte für analoge Verbindungen **4** und **5**, der bei **6** und **7** nicht auftritt. Auch hier zeichnen sich komplexe Einflüsse des π -Systems ab.

Experimentelles

Für die Aufnahme der NMR Spektren in 5 mm (^1H) und 10 mm Röhren (10–20% Lösungen, 27–28°C) stand ein Bruker WP 200 Spektrometer zur Verfügung. Die δ -Werte beziehen sich auf internes Me_4Si (^1H), externes $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (^{11}B), externes Me_4Si (^{13}C), ($\delta(^{13}\text{C})(\text{C}_6\text{D}_6)$ 128.0, $\delta(^{13}\text{C})(\text{CDCl}_3)$ 77.0), externes Me_4Si (^{29}Si) und externes Me_4Sn (^{119}Sn). Routinebedingungen genügten für die Aufnahme der ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C NMR Spektren [9,16]. ^{29}Si NMR Spektren (^1H -entkoppelt) wurden mit Hilfe der refokussierten INEPT Pulssequenz [17] registriert, wobei die Kopplungen $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ gemessen wurden. ^{119}Sn NMR Spektren wurden mit "inverse gated" ^1H -Entkopplung aufgenommen, zur Unterdrückung des negativen NOE [15]. IR Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 325 Spektrometer gemessen.

Alle Arbeiten wurden in trockenen, ausgeheizten Glasgefäßen unter N_2 -Atmosphäre bei Verwendung von trockenen O_2 -freien Lösungsmitteln durchgeführt. Ausgangsverbindungen ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ [18], $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ [19], $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ [20,21] und BR_3 [22]) wurden nach modifizierten Literaturvorschriften hergestellt.

Bis(trimethylstannylethinyl)dimethylsilan (1)

Eine Lösung von 3.78 g (45 mM) Diethyldimethylsilan in 60 ml THF wird bei Raumtemperatur vorgelegt in einem 100 ml-Zweihalskolben, versehen mit Destillationsbrücke und N_2 -Einleitungsrohr. Nach Zutropfen von 23.6 g (100 mM) Diethylaminotrimethylstannan wird 12 h auf 60°C erwärmt. THF und Diethylamin werden bei Normaldruck abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Rückstands über eine kurze Brücke liefert 17.0 g (87%) **1**, Sdp. 75–80°C/10⁻² Torr, welches rasch zu einem farblosen Feststoff erstarrt, Smp. 72°C. IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2060 cm⁻¹; ^1H -NMR (in CDCl_3) 0.32 (s, 18H, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 60.6 Hz), 0.28 (s, 6H, $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 7.1 Hz). Gef.: C, 32.6; H, 5.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SiSn}_2$ (433.65) ber.: C, 33.2, H, 5.6%.

Bis(trimethylstannylethinyl)dimethylgerman (2)

Eine Lösung von 14.3 g (41 mM) Bis(trimethylstannyl)ethin in 50 ml Hexan wird in einem 100 ml-Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Rückflusskühler, auf -25°C gekühlt. In 20 min werden 26.3 ml einer 1.56 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan unter Rühren zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 30 min bei Raumtemperatur wird die Mischung auf -78°C gekühlt, mit 3.4 g Me_2GeCl_2 , gelöst in 5 ml Hexan, versetzt, wieder auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h auf Rückfluss gekocht. Nach Filtration und Einengen im Vakuum verbleibt ein farbloser Feststoff. Destillation über eine kurze Brücke gibt reines **2** (6.55 g, 79%), Sdp. 80–84°C/10⁻² Torr, das rasch zu einem farblosen Feststoff erstarrt, Smp. 74°C. IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2058 cm⁻¹; ^1H -NMR

(CDCl₃) 0.31 (s, 18H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 60.5 Hz), 0.42 (s, 6H). Gef.: C, 29.4; H 4.9. C₁₂H₂₄GeSn₂ (478.29) ber.: C, 30.1; H, 5.1%.

1,1-Dimethyl-2,5-bis(trimethylstannyl)-3-dialkylboryl-4-alkylsila und -germacyclopentadiene (4,5)

4a, 5a. Die Lösungen von 2.17 g **1**, bzw. 2.40 g **2** (jeweils 5 mM) in 30 ml CH₂Cl₂ werden in 50 ml-Kolben an einer Vakuumanlage sorgfältig entgast. Gasförmiges Trimethylboran (**3a**) (jeweils 6 mM, gemessen über den Dampfdruck) wird hinzukondensiert. Nachdem im Reaktionsraum ein N₂-Druck von ca. 650 Torr eingestellt worden ist, erwärmt man auf Raumtemperatur. Dabei färbt sich die CH₂Cl₂-Lösung gelb. Nach 30 min wird überschüssiges BMe₃ und CH₂Cl₂ abkondensiert. Es verbleibt eine tiefgelbe ölige Flüssigkeit, die als reines **4a**, bzw. **5a** identifiziert wurde.

¹H-NMR (**4a** in CDCl₃): 0.13 (s, 9H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 53.7 Hz); 0.21 (s, 9H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 54.1 Hz); 0.18 (s, 6H, ²J(²⁹Si¹H) 6.6, ⁴J(¹¹⁹Sn¹H) 2.2 Hz), 1.0 (s, 6H), 2.03 (s, 3H, ⁴J(¹¹⁹Sn¹H) 10.6 Hz, ⁵J(¹¹⁹Sn¹H) 5.5 Hz). Gef. (**4a**): C, 35.8; H, 6.3. C₁₅H₃₃BSiSn₂ (489.70) ber.: C, 36.8; H, 6.8%. Gef. (**4b**): C, 32.9; H, 6.1. C₁₅H₃₃BGeSn₂ (534.20) ber.: C, 33.7; H, 6.2%.

4b,c, 5b. Die Lösungen von 2.17 g **1**, bzw. 2.40 g **2** (jeweils 5 mM) in 30 ml CHCl₃ werden in 50 ml-Zweihalskolben (Rückflusskühler, N₂-Einleitungsrohr) bei -78°C vorgelegt. Triethylboran (**3b**) bzw. Triisopropylboran (**3c**) werden unverdünnt in einer Portion zugegeben (ca. 10% Überschuss). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 5 min auf 60°C erhitzt und es tritt Gelbfärbung auf. Überschüssiges **3** und CHCl₃ werden im Vakuum entfernt; gelbe ölige Flüssigkeiten, **4b,c, 5b**, bleiben zurück.

¹H-NMR (**4c** in CDCl₃): 0.12 (s, 9H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 53.4 Hz); 0.23 (s, 9H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 53.0 Hz); 0.19 (s, 6H); 1.02 (d, 6H), 1.08 (d, 6H), 1.5 (sp, 2H) B[CH(CH₃)₂]₂; 1.13 (d, 6H), 2.11 (sp, ¹H, ⁴J(¹¹⁹Sn¹H) 13.5, ⁵J(¹¹⁹Sn¹H) 5.1 Hz). Gef. (**4b**): C, 40.2; H, 7.0. C₁₈H₃₉BSiSn₂ (531.78) ber.: C, 40.7; H, 7.4%. Gef. (**5b**): C, 36.8; H, 6.4. C₁₈H₃₉BGeSn₂ (576.28) ber.: C, 37.5; H, 6.4%. Gef. (**4c**): C, 43.0; H, 7.8. C₂₁H₄₅BSiSn₂ (573.86) ber.: C, 44.0; H, 7.9%.

Alle Verbindungen **4, 5** zersetzen sich bei Destillationsversuchen, 100°C/10⁻² Torr.

1,1-Dimethyl-2,5-bis(trimethylstannyl)-3,4-dialkylsila- und -germacyclopent-3-ene (6, 7)

6a,b, 7b. Die Lösungen von **4a,b**, bzw. **5b** (je ca. 1 mM) in 10 ml Hexan werden auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von überschüssigem Ethanol oder Methanol (ca. 3 mM) in einer Portion wird auf Raumtemperatur erwärmt. ¹¹B-NMR Spektren der Reaktionslösungen zeigen nur Signale bei δ(¹¹B) ca. +30.5 ± 1. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum bleiben die reinen Verbindungen **6, 7** als farblose Flüssigkeiten zurück.

¹H-NMR (**6a** in CDCl₃): 0.02 (s, 18H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 51.2 Hz), 0.03 (s, 6H), 1.09 (q, 2H, ⁴J(¹H¹H) 1.2, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 83.0 Hz), 1.6 (d, 6H, ⁴J(¹H¹H) 1.2 Hz); (**7b** in C₆D₆): 0.14 (s, 18H, ²J(¹¹⁹Sn¹H) 50.9 Hz), 0.31 (s, 6H), 0.96 (t, 6H), 1.63, 1.71, 2.45 (m, 6H). Gef. (**6a**): C, 35.4; H, 6.6. C₁₄H₃₂SiSn₂ (465.87) ber.: C, 36.1; H, 6.9%. Gef. (**6b**): C, 38.8; H 6.9. C₁₆H₃₆SiSn₂ (493.92) ber.: C, 38.9; H, 7.3%. Gef. (**7b**): C, 34.8; H, 6.4. C₁₆H₃₆GeSn₂ (538.4) ber.: C, 35.7; H, 6.7%.

Destillationsversuche (ca. 80°C/10⁻² Torr) führten zu merklicher Zersetzung von **6, 7**.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für Unterstützung. Herrn Prof. R. Köster (Mülheim) bin ich für die Überlassung von Triethylboran zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 157.
- 2 Für neuere Literatur über Heterocyclopentadiene vgl. folgende Zitate und dort zitierte Literatur: (a) A.J. Ashe, III und T.R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C95; (b) A. Famili, M.F. Farona und S. Thanedar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 435; (c) A.J. Ashe, III und F.J. Drone, *Organometallics*, 3 (1984) 495; 4 (1985) 1478; (d) H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3717.
- 3 (a) T.J. Barton und G.T. Burns, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C17; (b) M. Ishikawa, H. Susigawa, O. Harato und M. Kumuda, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 43; (c) J. Dubuc, A. Laporterie und H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 295.
- 4 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 213; 148 (1978) 137.
- 5 (a) A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1293; (b) A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 6 A. Sebald, P. Seiberlich und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 73.
- 7 B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 397.
- 8 M.F. Lappert und B. Prokai, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 384.
- 9 H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in NMR-Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978.
- 10 R. Köster in *Houben-Weyl-Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 215-374.
- 11 B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.*, im Druck.
- 12 B. Wrackmeyer, *Polyhedron*, im Druck.
- 13 H. Marsmann, ²⁹Si NMR Spectroscopic Results in *NMR-Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, S. 65-235.
- 14 M.L. Ficheux-Blanchard, Nguyen-Dinh An und G. Manuel, *Org. Magn. Reson.*, 11 (1978) 150.
- 15 B. Wrackmeyer, *Annual Reports NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73-186.
- 16 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 17 (a) D.P. Burum und R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, 39 (1980) 163; (b) G.A. Morris, *J. Magn. Reson.*, 41 (1980) 185.
- 18 L. Brandsma und H.D. Verkrujisse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes und Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- 19 C.M. Wright und E.L. Muetterties, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 137.
- 20 D. Seyferth und D.L. White, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 317.
- 21 (a) H. Hartmann, H. Wagner, B. Karbstein, Z.K. ElAssar und W. Reiss, *Naturwissensch.*, 51 (1964) 215; (b) W.E. Davidsohn und M.C. Henry, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 73.
- 22 (a) R. Köster, P. Binger und W.V. Dahlhoff, *Synth., React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 3 (1973) 359; (b) E. Krause und P. Nobbe, *Chem. Ber.*, 64 (1931) 2112.
- 23 S. Kersch, A. Sebald und B. Wrackmeyer, *Magn. Reson. Chem.*, 23 (1985) 514.