

*Journal of Organometallic Chemistry*, 364 (1989) 331–342  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09505

## Organoborierung von Alkinylstannanen

### XXV \*. Synthese und Multikern NMR Spektroskopie organometallisch substituierter Stannacyclopentadiene

**Bernd Wrackmeyer**

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

(Eingegangen den 14. September 1988)

#### Abstract

The organoboration of bis(trimethylsilylethynyl)dimethylstannane (**3**) by various noncyclic trialkylboranes ( $\text{BR}_3$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ , **10b**,  $^i\text{Pr}$ , **10c**,  $^i\text{Bu}$ , **10d**) and *B*-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes (*R*-9-BBN,  $\text{R} = \text{Me}$ , **11a**,  $\text{Et}$ , **11b**,  $^i\text{Pr}$ , **11c**) has been studied. In all cases stannacyclopentadienes (**6**, **14**, **15**) are formed as the final products with the  $\text{Me}_3\text{Si}$  groups in the 2,5-positions and the boryl group in 3-position. In the case of the reaction between **3** and **11a,b** mixtures of isomers **14/15** are formed, where in **14** the stannacyclopentadiene ring is part of a tricyclic system which is formed exclusively by the reaction of **3** with **11c**. The reaction between **3** and **10c,d** is sufficiently slow to allow the identification of the intermediates **12** in which the  $\text{Me}_2\text{Sn}$  unit is linked to an alkenyl and an alkynyl group. The  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR parameters are discussed in some detail as they reflect changes in the electronic structure of the heterocyclic system owing to the influence of the electropositive substituents.

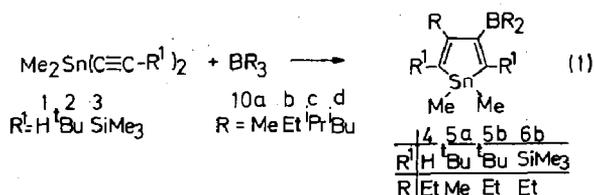
#### Zusammenfassung

Die Organoborierung von Bis(trimethylsilylethynyl)dimethylstannan (**3**) mit verschiedenen nicht-cyclischen Trialkylboranen ( $\text{BR}_3$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ , **10b**,  $^i\text{Pr}$ , **10c**,  $^i\text{Bu}$ , **10d**) und *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen (*R*-9-BBN,  $\text{R} = \text{Me}$ , **11a**,  $\text{Et}$ , **11b**,  $^i\text{Pr}$ , **11c**) wurde untersucht. In allen Fällen waren Stannacyclopentadiene (**6**, **14**, **15**) die Endprodukte, mit den  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen in 2,5-Stellung und der Boryl-Gruppe in 3-Stellung. Im Fall der Reaktion zwischen **3** und **11a,b** entstanden Isomerengemische **14/15**, wobei in **14** der Stannacyclopentadien-Ring Teil eines tricyclischen

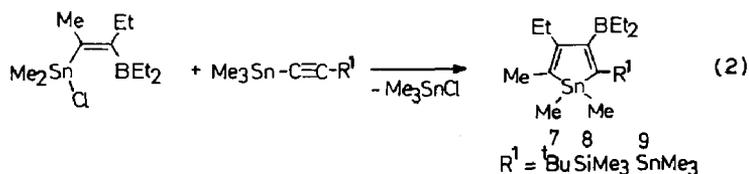
\* XXIV. Mitteilung, vgl. Lit. 1.

Systems ist, das aus **3** und **11c** als einziges Produkt entsteht. Die Umsetzung zwischen **3** und **10c,d** verläuft hinreichend langsam um die Verbindungen **12** als Zwischenstufen zu identifizieren, in denen eine Alkenyl- und eine Alkynyl-Gruppe an die  $\text{Me}_2\text{Sn}$ -Einheit gebunden sind. Die  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -, und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Daten werden ausführlich diskutiert, da sie Änderungen der elektronischen Struktur des heterocyclischen Systems widerspiegeln, die auf dem Einfluß der Häufung elektropositiver Substituenten beruhen.

Stannacyclopentadiene sind attraktive Ausgangsmaterialien für die organometallische Synthese [2]. Die Herstellung solcher Heterocyclen gelingt über die Umsetzung von 1,4-Dilithiotetraarylbutadienen mit Diorganylzinnhalogeniden [3]. In geringer Ausbeute wurde auch ein 1,1-Dibutyl-2,5-dimethylstannacyclopentadien über die Hydrostannierung von 2,4-Hexadiin gewonnen [4] und kürzlich wurde gezeigt, daß auch über die Reaktion von 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-zirkoniacyclopentadien mit Elementdihalogeniden ein Zugang zu diesen Bindungssystemen besteht [5]. Einen bequemen Weg zu verschiedenartig substituierten Stannacyclopentadienen hat die Organoborierung von Bisalkynylstannanen [6] eröffnet. So wurde gefunden (Gl. 1), daß sich **1** mit verschiedenen Trialkylboranen quantitativ zu den Stannacyclopentadienen **4** umsetzt [7], ebenso reagiert **2** mit Trimethyl- und Triethylboran zu **5** und aus **3** wird über die Reaktion mit Triethylboran in hoher Ausbeute das Stannacyclopentadien **6** erhalten [8], in dem drei der vier Ring-Kohlenstoffatome organometallische Substituenten tragen.



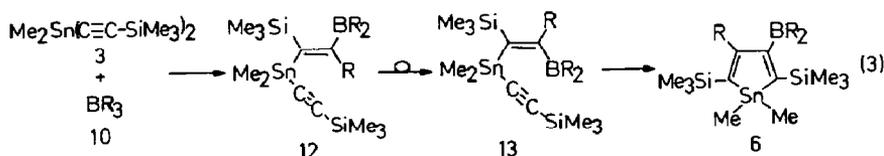
Zusätzlich gelang es das Stannacyclopentadien-System schrittweise aufzubauen, was die Variationsmöglichkeit für Substituenten in 2- und 5-Stellung weiter vergrößert [8,9], wie z.B. in Gl. 2 für **7**, **8**, **9** zu sehen ist [9].



In der vorliegenden Arbeit wird über die Reaktion von Bis(trimethylsilylethynyl)-dimethylstannan (**3**) mit sterisch anspruchsvollen nicht-cyclischen ( $\text{BR}_3$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ , **10b**,  $^i\text{Pr}$ , **10c**,  $^i\text{Bu}$ , **10d**) und cyclischen Trialkylboranen (*B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane, *R*-9-BBN,  $\text{R} = \text{Me}$ , **11a**,  $\text{Et}$ , **11b**,  $^i\text{Pr}$ , **11c**) berichtet. Die Untersuchungen zielen auf den NMR-spektroskopischen Nachweis von Zwischenstufen, sowie auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Diensystems in Stannacyclopentadienen.

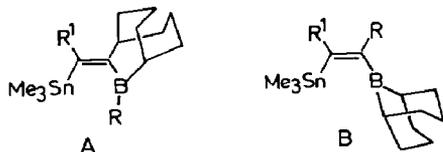
## Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen des Alkin-Derivates **3** mit den verschiedenen Trialkylboranen **10** und **11** wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Hierfür wurde das jeweilige Boran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu der Suspension von **3** in wenig Hexan gegeben, die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und die so erhaltene Reaktionslösung in regelmäßigen Zeitabständen mittels  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$  NMR untersucht. Im Fall von **10b** wird nach 1 h nahezu vollständiger Umsatz zu **6b** beobachtet, während für **10c, d** kein nennenswerter Umsatz stattfand. Erhitzen der Reaktionslösung für 10 min auf  $60^{\circ}\text{C}$  vervollständigte die Reaktion zu **6b**, während **6c** zu ca. 40% und **6d** zu ca. 60% entstanden. Hier belegen die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektren, daß kein **3** mehr in den Reaktionslösungen vorliegt, sondern, wie Gl. 3 zeigt, die Zwischenstufe **12** (deren Struktur letztlich auch aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten, Tab. 3, schlüssig hervorgeht).

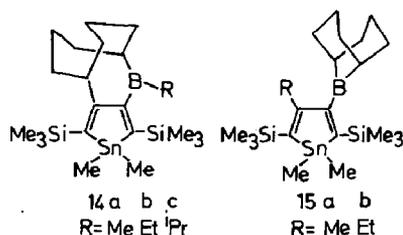


Wie bei der Organoborierung des Monoalkinylstannans,  $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSiMe}_3$  [10], bevorzugt der Borylrest in **12** primär die *cis*-Stellung zur Trimethylsilyl-Gruppe (im Unterschied zum Verhalten von anderen Alkinen,  $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}^1$ , wo die Boryl-Gruppe nach der Organoborierung fast ausnahmslos in *cis*-Stellung zur  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe an der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung steht [6]). Die Organoborierung ist jedoch reversibel [11,12] und die treibende Kraft für die Reaktion nach Gl. 3 ist letztlich der Ringschluß zum Stannacyclopentadien, der nur über die kurzlebige Zwischenstufe **13** erfolgen kann. Nach 12 h bei  $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$  ist die quantitative Umwandlung von **12c, d** in **6c, d** abgeschlossen. Die Verbindungen **6** sind farblose, ölige, luftempfindliche Flüssigkeiten. Im Gegensatz zu **6b** [8] lassen sich **6c, d** nicht mehr unzersetzt destillieren. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien werden alle Verbindungen **6** quantitativ gebildet, so daß eine weitere Reinigung nicht erforderlich ist.

Die *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane (**11**) reagieren mit Monoalkinylstannanen ( $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}^1$ ) entweder unter Erweiterung des bicyclischen Systems (**A**) oder unter Übertragung der Alkyl-Gruppe (**B**) [13]:



Somit sind für die Reaktion zwischen **3** und **11** zwei Endprodukte denkbar, nämlich **14** (über die Zwischenstufe analog zu **13** mit Strukturtyp **A**) oder **15** (ebenfalls über die Zwischenstufe analog zu **13**, jedoch mit Strukturtyp **B**), wenn sich Stannacyclopentadiene bilden. Dies wird bestätigt für die Umsetzung von **3** mit **11a, b**, bei der



sich überwiegend **15a, b** neben wenig **14a** (ca. 25%), bzw. **14b** (ca. 30%) bilden. Dagegen wird bei der Reaktion zwischen **3** und **11c** ausschließlich **14c** erhalten. Die Reaktion zwischen **3** und **11a, b** ist bereits bei Raumtemperatur vollständig, so daß unter diesen Bedingungen keine Zwischenstufen nachweisbar sind. Zwischen **3** und **11c** hat bis zum Erreichen der Raumtemperatur keine nennenswerte Reaktion stattgefunden. Erhitzen auf 60 °C für 10 min führt zur vollständigen Umsetzung zu **14c**. Diese Beobachtung deutet daraufhin, daß eine Zwischenstufe analog zu **12** reaktiver ist, gleichbedeutend mit gesteigerter Labilität bezüglich Deorganoborierung und Bildung von **13** im Gleichgewicht, gefolgt von dem irreversiblen Ringschluß. In anderem Zusammenhang haben wir gezeigt, daß **A** und **B** die Produkte kinetischer, bzw. thermodynamischer Reaktionskontrolle sind [13]. Während **A** mit  $R^1 = \text{Me}$  und  $R = \text{Me}, \text{Et}$  durch Erwärmen auf 60 °C irreversibel in **B** übergeführt werden kann, gelingt dies bei  $R^1 = \text{Me}$  und  $R = i\text{Pr}$  nicht. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß in der vorliegenden Arbeit Isomergemische **14a/15a** und **14b/15b** auftreten, während sich **14c** als einziges Produkt bildet.

Demnach liefert die Reaktion des Bis(alkinyl)stannans **3** mit allen bisher untersuchten cyclischen und nicht-cyclischen Trialkylboranen letztlich Stannacyclopentadiene.

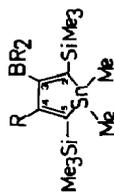
### NMR Spektroskopie

Die  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Daten der Stannacyclopentadiene **6**, **14**, **15** finden sich in den Tab. 1, 2 und die Daten für die Zwischenstufe **12** sind in Tab. 3 gesammelt. Die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen für die Produkte **6**, **14**, **15** und für **12** sind breit ( $h_{1/2}$  ca. 300–500 Hz) und liegen alle im charakteristischen Bereich für diese Umgebung des trigonalen Boratoms [14] bei  $\delta(^{11}\text{B}) = +83 \pm 2$ . Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren stehen im Einklang mit den Strukturvorschlägen, sind völlig konsistent mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren (siehe unten) und sind besonders hinsichtlich der unterschiedlichen  $^1\text{H}(\text{SiMe})$ - und  $^1\text{H}(\text{SnMe})$ -Resonanzen für die quantitative Analyse der Produktgemische (**14/15**). Die  $\delta(^1\text{H})$ - und  $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ -Werte entsprechen exakt früheren Beobachtungen [8,9,11b,15].

### $^{13}\text{C}$ NMR

Die vorgeschlagene Struktur der Stannacyclopentadiene folgt zwingend aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten, insbesondere aufgrund der Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  und der partiell relaxierten skalaren Kopplungen  $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ , wie früher bereits diskutiert [7–9]. In den vorliegenden Heterocyclen bilden die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$  ein weiteres Kriterium für die Strukturzuordnung (vgl. Fig. 1). Die Unterscheidung zwischen **14** und **15** gelingt leicht aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen für den Rest R, sowie für die Kohlenstoffe des intakten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Sys-

Tabelle 1

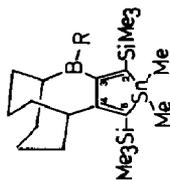
 $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$  NMR Daten <sup>a,b</sup> der 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diorganylborystannacyclopentadiene **6**, **15** <sup>c</sup>


Nr.	R	$\delta(^{13}\text{C})$										$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{29}\text{Si})$ <sup>c</sup>
		C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	SnMe	SiMe(2,5)	R	BR				
<b>6b</b>	Et	145.0 [194.2] (65.0)	181.8 [br]	166.7 [94.8] (11.6)	139.1 [260.4] (63.6)	-5.6 [259.1]	1.9, 1.7 [9.0][11.7] (51.9)(51.9)	31.4, 16.0 [92.2][9.7]	22.3, 9.3 [br]	+133.5	-9.7, -8.2 [97.4] [98.2]		
<b>6c</b>	<sup>i</sup> Pr	144.5 [179.2] (65.5)	183.4 [br]	171.8 [93.0]	138.2 [240.7] (64.0)	-3.9 [250.5]	4.0, 2.1 [11.8][11.3] (52.1)(52.1)	41.6, 24.1 [88.2][9.3]	25.8, 20.4, 20.1 [br]	+157.0	-10.3, -10.5 [88.0] [98.0]		
<b>6d</b>	<sup>i</sup> Bu	146.1 [190.7] (65.3)	183.4 [br]	165.2 [93.0]	141.2 [253.0] (63.8)	-5.2 [258.8]	2.9, 2.4 [12.0][10.6] (52.0)(52.0)	47.9, 29.1, 22.5 [86.5][6.6]	42.1, 26.8, 25.5, 25.4 [br]	+130.5	-8.3, -9.8 [98.0] [94.0]		
<b>15a</b>	Me <sup>d</sup>	153.7 [200.0] (65.1)	182.1 [br]	162.4 [100.8]	138.5 [258.3] (64.2)	-5.0 [256.0]	3.8, 1.7 [13.1][8.8] (52.3)(52.3)	28.3 [97.0]	32.3, 33.4, 23.6 [br]	+128.5	-7.9, -9.5 [98.8] [87.2]		
<b>15b</b>	Et <sup>d</sup>	152.2 [195.6] (65.4)	182.8 [br]	169.9 [96.5] (14.1, 10.5)	138.7 [248.0] (64.3)	-4.6 [260.5]	3.8, 2.2 [14.7][10.0] (52.3)(52.3)	33.0, 16.8 [92.6][10.5]	32.1, 34.6, 23.4 [br]	+136.6	-9.0, -10.1 [99.8] [86.0]		

<sup>a</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ca. 10–20%) bei 27–28 °C,  $\delta(^{13}\text{C})$  gegen  $\delta(^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)) = 128.0$  (relativ zu  $\text{Me}_4\text{Si}$ ),  $\delta(^{29}\text{Si})$  relativ zu  $\text{Me}_4\text{Si}$  (extern) und  $\delta(^{119}\text{Sn})$  relativ zu  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (extern).  
<sup>b</sup> In [ ] sind die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$  ( $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) angegeben und in ( ) finden sich die  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Werte. [br] zeigt breite  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen für Kohlenstoffatome benachbart zum Bor an (partiell relaxierte skalare Kopplungen  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{B})$ ). <sup>c</sup> Es wurde keine Zuordnung für  $\delta(^{29}\text{Si}(2))$  und  $\delta(^{29}\text{Si}(5))$  getroffen. <sup>d</sup> In **15** ist  $\text{BR}_2$  das 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl-System.

Tabelle 2

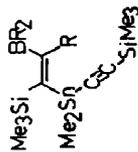
$^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$  NMR Daten <sup>a,b</sup> der tricyclischen Stannacyclopentadiene **14**



Nr	R	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	SnMe <sup>c</sup>	SiMe(2,5)	R(4)	BR	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{29}\text{Si})$ <sup>d</sup>
<b>14a</b>	Me	149.2 [203.8]	184.9 [br]	176.7 [80.7]	137.5 [264.5]	-5.6, -6.3	2.3, 2.3	43.0, 39.3, 31.7, 31.6, 30.3, [93.0][6.0] 24.1, 20.9	18.5, 36.3 [br][br]	+118.1	-8.4, -8.8 [96.0] [98.1]
<b>14b</b>	Et	149.1 [204.0]	183.8 [br]	177.8 [82.0]	136.9 [265.0]	-5.9, -6.1	2.1, 2.2	43.0, 39.5, 31.6, 31.5, 31.0, [92.0] 24.3, 20.5	24.9, 11.2, 34.1 [br] [br]	+120.3	-8.6, -9.0
<b>14c</b>	<sup>i</sup> Pr	150.0 [204.9]	185.4 [br]	178.5 [85.6]	136.7 [264.3]	-6.1, -6.2	2.2, 2.2	42.9, 37.4, 32.4, 32.1, 31.7, [92.6] 24.2, 20.2	23.8, 22.7, 32.9 [br] 19.4 [br]	+116.6	-8.4, -8.6 [100.0] [99.5]

<sup>a,b</sup> Vgl. Fußnoten a, b Tab. 1. <sup>c</sup> Die Verbindungen **14a**, **b** liegen nur in geringer Konzentration vor, so daß die Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{SnMe}})$  nicht mit Sicherheit zugeordnet werden konnten. In **14c**, das als einziges Produkt entsteht, findet man folgende Werte: 255.0 und 262.6 Hz. <sup>d</sup> Er wurde keine Zuordnung zwischen  $\delta(^{29}\text{Si}(2))$  und  $\delta(^{29}\text{Si}(5))$  getroffen.

Tabelle 3

<sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>119</sup>Sn-NMR Daten <sup>a,b</sup> der Zwischenstufen **12**

Nr.	R	$\delta(^{13}\text{C})$										$\delta(^{119}\text{Sn})$		$\delta(^{29}\text{Si})$	
		Sn-C=	B-C=	Sn/Me	Sn-C≡	Si-C≡	-C-Si/Me	≡C-Si/Me	R	BR			=C-Si	≡C-Si	
<b>12c</b>	<sup>i</sup> Pr	138.5 [346.5] (58.6)	184.5 [br]	-2.9 [359.8]	117.5 [328.3] (11.3)	117.7 [47.8] (78.4)	4.0 [14.8] (52.2)	0.3 [≤2] (56.1)	46.0, 23.4 [146.2][9.8] (10.8)	26.4, 19.8, 19.6 [br]	-152.0	-8.0, -20.7 [88.5] [9.4]			
<b>12d</b>	<sup>i</sup> Bu	141.16 [359.0]	181.6 [br]	-2.7 [363.0]	117.4	117.6	3.0	0.4	52.9, 28.4, 25.7 [133.3][6.6]	41.6, 26.1, 26.3 [br]	-151.5	-6.5, -20.7 [96.0] [9.2]			

<sup>a,b</sup> Vgl. Fußnoten *a*, *b* zu Tab. 1.

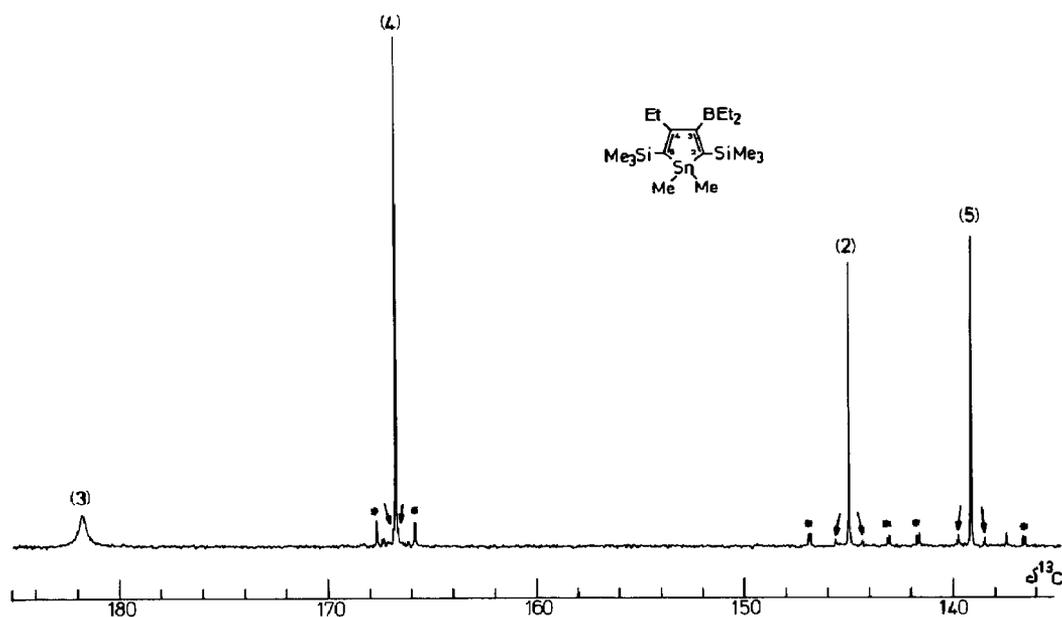
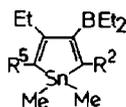


Fig. 1. 50.3 MHz  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **6b** für die olefinischen  $^{13}\text{C}(2-5)$ -Resonanzen. Die  $^{13}\text{C}(3)$ -Resonanz ist merklich verbreitert infolge der partiell relaxierten skalaren  $^{13}\text{C}-^{11}\text{B}$ -Kopplung. Die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  ( $n = 1, 2$ ) ( $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten sind mit \* gekennzeichnet) ermöglichen die Zuordnung für C(2,4,5), unterstützt durch die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten (gekennzeichnet mit  $\rightarrow$ ) entsprechend zu  $^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$  ( $n = 1, 2$ ).

tems (**15**), bzw. des zweifach erweiterten bicyclischen Systems (in **14**). Bemerkenswert ist, daß in **6c, d** die Rotation der  $\text{BR}_2$ -Gruppe um die  $\text{C}(3)-\text{B}$  Bindungsachse nur langsam relativ zur NMR-Zeitskala erfolgt, kenntlich an der Verdoppelung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen für die nunmehr diastereotopen Methylgruppen der  $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ - bzw.  $\text{B}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppen. Dies ist eine Folge der Präsenz der sterisch anspruchsvollen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe in 2-Stellung. Diese sterische Belasting bedingt auch, daß das Durchschwingen der  $\text{B}-\text{R}$ -Gruppe durch die  $\text{SnC}_4$ -Ebene des Rings in den tricyclischen Stannacyclopentadienen **15** behindert ist. Hieraus folgt, daß für die  $\text{SnMe}_2$ -Gruppe zwei verschiedene  $\text{SnMe}$ -Umgebungen zu erwarten sind und daß alle Kohlenstoffe des bicyclischen Systems, das die Positionen C(3,4) überspannt, verschieden sind. Bei analogen tricyclischen Stannacyclopentadienen, in denen die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen durch Wasserstoffatome ersetzt sind, treten keine derartigen Effekte auf [13b].

Sind neben der  $\text{BR}_2$ -Einheit nur Alkylgruppen am Ring gebunden, so findet man keinen Einfluß unterschiedlicher Alkylgruppen in 2-Stellung auf  $\delta(^{13}\text{C}(5))$ , und ebenso wirkt sich ein Wechsel des Alkylsubstituenten in 5-Stellung nicht auf  $\delta(^{13}\text{C}(2))$  aus. Anders ist dies bei Ersatz von Alkylgruppen durch  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Reste: Eine  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe in 2-Stellung bedingt einen Abschirmungsverlust für das Kohlenstoffatom C(5) um ca. 6 ppm, und bei einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe in 5-Stellung wird das Kohlenstoffatom C(2) um ca. 9 ppm entschirmt. Hierfür können Änderungen der Natur der endocyclischen  $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindungen verantwortlich sein, als Folge der Häufung elektropositiver Substituenten an dem cyclischen Dien-System. Die absolute Abnahme der  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2,5))$ -Werte in den 2,5-Bis(trimethylsilyl)-De-

rivaten im Vergleich zu den 2,5-Dialkyl-Derivaten um  $> 200$  Hz (vgl. nachfolgende Aufstellung) stützt diese Annahme. In die gleiche Richtung weisen die  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte (siehe unten).



Nr.	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	$\delta(^{13}\text{C}(2))$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2))$	$\delta(^{13}\text{C}(5))$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
7	<sup>1</sup> Bu	Me	153.8	[440.0]	133.4	[468.0]	+ 15.5
5b	<sup>1</sup> Bu	<sup>1</sup> Bu	154.2	[421.9]	150.9	[464.4]	+ 12.2
8	Me <sub>3</sub> Si	Me	136.1	[232.1]	139.0	[451.4]	+ 59.2
6b	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	145.0	[194.2]	139.1	[260.4]	+ 133.5

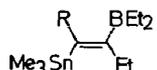
### <sup>29</sup>Si NMR

Die <sup>29</sup>Si-NMR Spektren sind auch von verdünnten Reaktionslösungen mittels der refokussierten INEPT Pulssequenz [15] (mit <sup>1</sup>H-Entkopplung) rasch (wenige Minuten Meßzeit) zu registrieren. Alle  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte finden sich in dem für die Gruppierung Me<sub>3</sub>Si–C=typischen Bereich von  $-8 \pm 3$  ppm und unterscheiden sich damit deutlich von dem  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Wert für **3** ( $\delta(^{29}\text{Si}) - 19.1$ ). Der Erfolg der Organoborierung läßt sich ferner auch an den <sup>117/119</sup>Sn-Satellitensignalen entsprechend der geminalen Kopplung  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$  ablesen. Diese Werte liegen alle in einem Bereich von ca. 20 Hz (85–105 Hz). Ein direkter Zusammenhang zwischen den  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ -Werten und anderen Parametern, wie z.B.  $\delta(^{29}\text{Si})$  oder  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2,5))$  besteht nicht. In den 2,5-Bis(trimethylstannyl)-3-dialkylboryl-4-alkyl-silacyclopentadienen findet man die  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ -Werte zwischen 100–109 Hz [16], so daß kein besonderer Einfluß des Zinnatoms als Ringglied zu erkennen ist. Auch in nichtcyclischen Alken-Derivaten mit der Me<sub>3</sub>Sn(Me<sub>3</sub>Si)C=Einheit findet man  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ -Werte in dieser Größenordnung [10,11b].

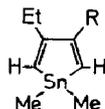
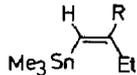
### <sup>119</sup>Sn NMR

Die Empfindlichkeit des <sup>119</sup>Sn-Kerns für das NMR-Experiment [17] erlaubt die Untersuchung verdünnter Reaktionslösungen mit geringem Aufwand an Meßzeit. Die <sup>119</sup>Sn-Resonanzen der Produkte unterscheiden sich signifikant von dem Ausgangsmaterial **3** ( $\delta(^{119}\text{Sn}) - 167.4$  in CDCl<sub>3</sub>) sowohl in den  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werten als auch in den Linienbreiten  $h_{1/2}$ . In den Produkten zeigt die Zunahme der Linienbreite der <sup>119</sup>Sn-Resonanzen an (i.allg. unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen ca. 20–80 Hz), daß eine partiell relaxierte skalare Kopplung  $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$  besteht [11], die je nach dem Relaxationsverhalten des <sup>11</sup>B-Kerns mehr oder weniger ausgemittelt wird. So findet man z.B. für die Gemische **14/15**, daß das <sup>119</sup>Sn-Resonanzsignal für **15** etwa doppelt so breit ist wie für **14**, obwohl sich in beiden Fällen das Boratom in *trans*-Stellung zum <sup>119</sup>Sn-Kern befindet. In **14** ist jedoch das Boratom in das tricyclische System integriert und die für die Effizienz der <sup>11</sup>B-Quadrupolrelaxation maßgebliche Korrelationszeit  $\tau_c$  [18] wird von der Beweglichkeit des gesamten Moleküls bestimmt. In **15** führt die kaum behinderte Rotation der BR<sub>2</sub>-Gruppe um die C(3)–B-Bindungsachse zu einer Verkürzung der effektiven Korrelationszeit des <sup>11</sup>B-Kerns, damit nimmt die Relaxationszeit  $T^Q(^{11}\text{B})$  zu, die skalare Kopplung  $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$  wird weniger perfekt ausgemittelt und ein breiteres <sup>119</sup>Sn-Resonanzsignal resultiert.

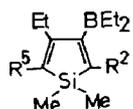
Bemerkenswert ist der große Bereich von fast 150 ppm der  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte für die Stannacyclopentadiene (vgl. obenstehende Aufstellung). Mit zunehmender Zahl elektropositiver Substituenten sinkt die Abschirmung des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerns. Die Einfluß ist spezifisch für das cyclische Dien-System, da sich die  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte in Alken-Derivaten mit der  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{R})\text{C}=\text{Einheit}$  nicht in dieser Weise verhalten [10], z.B. (vgl. auch  $\delta(^{119}\text{Sn})$  für 12):

	<table border="0"> <tr> <td>R =</td> <td>H</td> <td>Me</td> <td>Me<sub>3</sub>Si</td> <td>Me<sub>3</sub>Ge</td> <td>Me<sub>3</sub>Sn</td> </tr> <tr> <td><math>\delta(^{119}\text{Sn})</math></td> <td>-61.4</td> <td>-55.6</td> <td>-66.4</td> <td>-62.8</td> <td>-51.3 (-47.0 = R)</td> </tr> </table>	R =	H	Me	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Sn	$\delta(^{119}\text{Sn})$	-61.4	-55.6	-66.4	-62.8	-51.3 (-47.0 = R)
R =	H	Me	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Sn								
$\delta(^{119}\text{Sn})$	-61.4	-55.6	-66.4	-62.8	-51.3 (-47.0 = R)								

Es läßt sich ausschließen, daß die Borylgruppe einen derart signifikanten Einfluß auf die  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte in den Stannacyclopentadienen nimmt. Im Fall des Derivates 4 gelingt die Ablösung der  $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppe mit Erhalt des Stannacyclopentadien-Systems [19]. Die beiden  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte unterscheiden sich nur um ca. 10 ppm. Anzumerken ist jedoch, daß die  $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppe in 3-Stellung einen entschirmenden Einfluß auf den  $^{119}\text{Sn}$ -Kern ausübt, der in Alkenylstannanen nicht auftritt.

	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>R</td> <td><math>\delta(^{119}\text{Sn})</math></td> <td><math>\delta(^{119}\text{Sn})</math></td> <td>R</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td><math>\text{Et}_2\text{B}</math></td> <td>+ 19.5</td> <td>- 61.4</td> <td><math>\text{Et}_2\text{B}</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td>H</td> <td>+ 8.4</td> <td>- 59.0</td> <td>H</td> </tr> </table>		R	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	R	4	$\text{Et}_2\text{B}$	+ 19.5	- 61.4	$\text{Et}_2\text{B}$		H	+ 8.4	- 59.0	H	
	R	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	R													
4	$\text{Et}_2\text{B}$	+ 19.5	- 61.4	$\text{Et}_2\text{B}$													
	H	+ 8.4	- 59.0	H													

Die Erklärung ist (wie bei den  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werten) in der Natur der  $\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zu suchen. Mit den elektropositiven Substituenten in 2,5-Stellung werden beide  $\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$   $\sigma$ -Bindungen geschwächt, d.h. die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten  $\sigma$ -Zustand und dem niedrigsten unbesetzten Zustand (mit maßgeblichem Anteil des Zinnatoms) schrumpft. Dies bedingt eine absolute Zunahme des paramagnetischen Terms,  $\sigma_p(^{119}\text{Sn})$ , da dieser bei sonst weitgehend konstanten Beiträgen von der magnetfeld-induzierten Mischung von Grund- und angeregten Zuständen (hier:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) bestimmt wird [20]. Die Ringspannung [21] des Stannacyclopentadien-Systems schafft sicherlich erste Voraussetzungen für das Auftreten solcher Effekte. Hinzu kommt der Einfluß des  $\pi$ -Systems der Dien-Einheit. Auch die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte entsprechender Sila-Analoga zeigen den entschirmenden Einfluß elektropositiver Substituenten in 2,5-Stellung (vgl. folgende Daten). Dieser Effekt tritt nur dann auf, wenn das Silacyclopentadien-System vorliegt, nicht jedoch in 2,5-(Bistrimethylstannyl)-1-sila-3-cyclopenten [16b].

	<table border="0"> <tr> <td><math>\text{R}^2</math></td> <td><math>\text{R}^5</math></td> <td><math>\delta(^{29}\text{Si})</math></td> </tr> <tr> <td>Me</td> <td>Me</td> <td>+ 6.3 [22]</td> </tr> <tr> <td><math>\text{Me}_3\text{Sn}</math></td> <td><math>\text{Me}_3\text{Sn}</math></td> <td>+ 25.8 [16]</td> </tr> </table>	$\text{R}^2$	$\text{R}^5$	$\delta(^{29}\text{Si})$	Me	Me	+ 6.3 [22]	$\text{Me}_3\text{Sn}$	$\text{Me}_3\text{Sn}$	+ 25.8 [16]
$\text{R}^2$	$\text{R}^5$	$\delta(^{29}\text{Si})$								
Me	Me	+ 6.3 [22]								
$\text{Me}_3\text{Sn}$	$\text{Me}_3\text{Sn}$	+ 25.8 [16]								

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vorgenommen. Die Ausgangsverbindungen erhielten wir in Anlehnung an Literaturvorschriften: 3 [23], 10c [24], 10d [25], 11a, c [26]. Die NMR-Spektren wurden mittels Bruker WP 200, Bruker AC 300 und JEOL FX 90Q Geräten registriert (vgl. Tab. 1). Dabei wurden für die  $^{11}\text{B}$ - [14] und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren [27] Routineeinstel-

lungen benutzt,  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren wurden mittels der refokussierten INEPT Pulssequenz [15] aufgenommen und für die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektren [17] wurde "inverse gated"- $^1\text{H}$ -Entkopplung benutzt (für die Unterdrückung des negativen NOE), um bereits für die Reaktionslösungen quantitative Aussagen über die Produktverteilung treffen zu können. Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität München und vom Mikroanalytischen Labor Pascher durchgeführt.

*2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-dialkylboryl-4-alkyl-1,1-dimethyl-stannacyclopentadien (6b, c, d)*

In einem 50 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Einlaß für  $\text{N}_2$ -Gas und Magnetührstab, werden 1.5 g **3** (4.37 mmol) in 15 ml Hexan gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dabei entsteht eine Suspension, zu der unter Rühren jeweils ca. 5 mmol (10–15% Überschuß) des Trialkylborans **10** in einer Portion unverdünnt gegeben werden. Nach Erwärmen auf RT und Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  werden mehrfach Proben für  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR entnommen, um den Fortschritt der Reaktion zu kontrollieren. So entsteht **6b** mit bekannten Eigenschaften [8] quantitativ nach 10 Min Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$ , während die Reaktionslösungen für **6c** und **6d** 12 h zum Rückfluß erhitzt werden müssen. Lösungsmittel und überschüssiges **10** werden i.Vak. entfernt. Im Rückstand bleiben die Verbindungen **6** als farblose, ölige, luftempfindliche Substanzen. Beim Versuch der Reinigung von **6c, d** mittels Destillation tritt Zersetzung ein ( $> 90^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr).

**6c**, Gef.: C, 52.4; H, 9.2;  $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{BSi}_2\text{Sn}$  ber.: C, 52.2; H, 9.4%. **6d**, Gef.: C, 54.6; H, 9.5;  $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{BSi}_2\text{Sn}$  ber.: C, 54.9; H, 9.8%.

*4,6-Bis(trimethylsilyl)-2-isopropyl-5,5-dimethyl-5-stanna-2-boratricyclo[5.3.3.0<sup>3,7</sup>]tetradeca-3,6-dien (14c)*

Die Synthese wird genauso durchgeführt wie für **6**. Die Verbindung **14c** fällt als farbloses, luftempfindliches Öl in quantitativer Ausbeute an und zersetzt sich beim Versuch der Destillation ( $> 90^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr).

**14c**, Gef.: C, 53.9; H, 8.5;  $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{BSi}_2\text{Sn}$  ber.: C, 54.5; H, 8.9%.

Die Isomerengemische **14a/15a** und **14b/15b** werden in analoger Weise erhalten. Destillationsversuche führten ebenfalls zu Zersetzung. Versuche zur Trennung mittels Kristallisation bei tiefer Temperatur verliefen erfolglos. Beim Versuch der Auftrennung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.06–0.2 mm) oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral) konnten keine definierten Produkte eluiert werden (Hexan/Benzol 1/1).

**14a/15a**, Gef.: C, 51.9; H, 8.3;  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{BSi}_2\text{Sn}$  ber.: C, 52.6; H, 8.6%. **14b/15b**, Gef.: C, 53.2; H, 8.6;  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{BSi}_2\text{Sn}$  ber.: C, 53.6; H, 8.8%.

## Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Köster (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim) bin ich für die großzügige Überlassung von Triethylboran (**10b**) und *B*-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**11b**) zu Dank verpflichtet.

**Literatur**

- 1 S. Kerschl und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1451.
- 2 (a) G.E. Herberich, G. Buller, B. Hessner und W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 249; (b) J.J. Eisch, J.E. Galle und S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 379; (c) A.J. Ashe, III, und F.J. Drone, *Organometallics*, 3 (1984) 495; (d) R. Usón, J. Vicente und M.T. Chicote, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 271; (e) K. Kuno, K. Kobayashi, M. Kawanisi, S. Kozima und T. Hitoni, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 349.
- 3 F.C. Leavitt, T.A. Manuell, F. Johnson, L.K. Matternas und D.S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5099.
- 4 A.J. Ashe, III, und D.R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C95.
- 5 P.J. Fagan und W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2310.
- 6 (a) B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.*, 6 (1982) 75; (b) B. Wrackmeyer, in S. Hermanek (Hrsg.), *Boron Chemistry, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Boron Chemistry, IMEBORON VI*, World Scientific, Singapore, 1987, S. 387–415.
- 7 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 213.
- 8 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 137.
- 9 S. Kerschl und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 195.
- 10 B. Wrackmeyer, *Polyhedron*, 5 (1986) 1709.
- 11 (a) B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 385; (b) A. Sebal, P. Seiberlich und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 73; (c) L.A. Hagelee und R. Köster, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 7 (1977) 53.
- 12 B. Wrackmeyer, *Organometallics*, 3 (1984) 1.
- 13 (a) C. Bihlmayer und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, B, 36 (1981) 1265; (b) C. Bihlmayer, S.T. Abu-Orabi und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 25.
- 14 (a) B. Wrackmeyer und R. Köster, in R. Köster (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 377–611; (b) H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin, 1978; (c) B. Wrackmeyer, *Annual Rep. NMR Spectrosc.*, 20 (1988) 61–203.
- 15 (a) G.A. Morris, *J. Magn. Reson.*, 41 (1980) 185; (b) D.P. Burum und R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, 39 (1980) 163.
- 16 (a) B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 397; (b) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 151.
- 17 B. Wrackmeyer, *Annual Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73–185.
- 18 O. Howarth, in J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, London 1987, S. 133–169.
- 19 B. Wrackmeyer, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrsg.), *Organometallic Syntheses*, Vol. 4, Elsevier, New York, 1988, S. 563.
- 20 C.J. Jameson und J. Mason, in J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, London, 1987, S. 51–88.
- 21 (a) J.D. Kennedy, W. McFarlane und G.S. Pyne, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 289; (b) A.G. Davis, M.W. Tse, J.D. Kennedy, G.S. Pyne, W. McFarlane, M.F.C. Ladd und D.C. Povey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1981) 369.
- 22 R. Köster, G. Seidel und B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Messungen.
- 23 W.E. Davidsohn und M.C. Henry, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 73.
- 24 E. Krause und P. Nobbe, *Chem. Ber.*, 64 (1931) 2112.
- 25 A. Pelter, K. Smith und B.C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, 1988, S. 165, 213.
- 26 G.W. Kramer und H.C. Brown, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 1.
- 27 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984.