

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XVIII¹⁾

Eine Multikern-Untersuchung (¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹¹⁹Sn) an *B*- und *N*-(Trimethylstannyl)aminoborane und dem Trihydrido(trimethylstannyl)borat-Ion

Werner Biffar, Heinrich Nöth *, Hans Pommerening,
Rüdiger Schwerthöffer, Wolfgang Storch und Bernd Wrackmeyer *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 15. April 1980

Magnetische Kernresonanzdaten (¹¹B, ¹³C, ¹⁴N und ¹¹⁹Sn) für eine Reihe von *B*- und *N*-(Trimethylstannyl)aminoborane (2–8) wurden ermittelt. Sie werden vergleichend diskutiert. Die Kopplungskonstanten ³*J*(¹¹⁹SnB¹³C) und ³*J*(¹¹⁹SnNB¹³C) der *trans* zur (CH₃)₃Sn-Gruppe stehenden ¹³C-Atome sind größer als für *cis*-ständige in Analogie zu ³*J*(¹¹⁹SnCC¹³C) in Alkenylstannanen. δ¹¹B- und δ¹⁴N-Werte werden von Substituenten in Aminoborane in gleicher Weise beeinflusst wie δ¹³C in Alkenen. Zum Vergleich werden die NMR-Parameter einiger Aminoborane sowie des bisher unbekannten Borats (CH₃)₃SnBH₃[–] herangezogen.

NMR Spectroscopic Studies of Boron Compounds, XVIII¹⁾

A Multinuclear Study (¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹¹⁹Sn) of *B*- and *N*-(Trimethylstannyl)aminoboranes and of a Trihydrido(trimethylstannyl)borate Ion

NMR Data (¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, and ¹¹⁹Sn) for a series of *B*- and *N*-(trimethylstannyl)aminoboranes (2–8) were determined. These are discussed comparatively. It follows that the coupling constants ³*J*(¹¹⁹SnB¹³C) and ³*J*(¹¹⁹SnNB¹³C) are larger for compounds with the (CH₃)₃Sn group *trans* to a ¹³C atom than for a *cis* orientation, analogously to ³*J*(¹¹⁹SnCC¹³C) in alkenylstannanes. Substituents influence δ¹¹B and δ¹⁴N of aminoboranes in the same way as they influence δ¹³C of olefins. NMR Parameters of some aminoboranes are used for comparison as well as those of the hitherto unknown (CH₃)₃SnBH₃[–] anion.

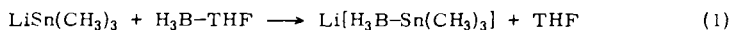
Den Doppelbindungscharakter der BN-Bindung in Aminoborane belegen übereinstimmend verschiedene physikalische Methoden, darunter auch NMR-spektroskopische Untersuchungen^{2–9)}. Er geht etwa hervor aus den ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Rotationsbarrieren in Verbindungen des Typs R₂B–NRR' und RR'B–NR₂³⁾ oder aus dem Gang der δ¹¹B-^{2,4)} und δ¹⁴N-Werte⁵⁾ in der Reihe R_{3–n}B(NR₂)_n (*n* = 0–3). ¹³C-NMR-Daten^{6–8)}, δ¹⁷O-Werte¹⁾ und ³⁵Cl-chemische Verschiebungen⁹⁾ stützen die aus den ¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Spektren abgeleiteten Folgerungen. Dabei zeigt sich, daß erst die Summe der Information aus allen NMR-Daten zu einem geschlossenen Bild führt, das bei Aminoborane deshalb sehr vollständig ist, weil alle Kerne in dieser Verbindungsklasse dem Kernresonanzexperiment zugänglich sind.

Ersetzt man *B*-ständigen Kohlenstoff durch Sn, dann sollte das Bor insgesamt eine höhere Ladungsdichte erhalten, da das Zinn elektropositiver als Kohlenstoff ist. Analog sollte der Ersatz einer (CH₃)₃C- gegen eine (CH₃)₃Sn-Gruppe am Stickstoff dem Stickstoff zu einer höheren Elek-

tronendichte verhelfen. Die bisher durchgeführten NMR-Untersuchungen an *B*-(Trimethylstannyl)-^{10–12)} und *N*-(Trimethylstannyl)aminoboranen¹³⁾ führten noch zu keiner konsistenten Interpretation, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Delokalisierung von π -Elektronendichte im SnBN- bzw. SnNB-System. Die vorliegende Arbeit versucht, hierzu eine befriedigende Antwort zu finden.

Darstellung der Stannylborane

B-(Trimethylstannyl)aminoborane erhält man aus $\text{LiSn}(\text{CH}_3)_3$ und dem entsprechenden Aminoborhalogenid^{14–16)}, während *N*-(Trimethylstannyl)aminoborane entweder durch Stannazanspaltung, z. B. von $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ mit $\text{R}_2\text{BHal}^{13)}$ oder durch Umsetzung von *N*-Lithioaminoboranen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}^{17,18)}$ zugänglich sind. Für Vergleichszwecke war außerdem eine Verbindung erforderlich, die eine an ein tetraedrisch koordiniertes Bor-Atom gebundene Trimethylzinn-Gruppe enthält. Durch Umsetzung von Boran-Tetrahydrofuran nach (1) mit Trimethylstannyl-lithium erhielten wir kristallines Lithium-trihydrido(trimethylstannyl)borat¹⁹⁾ (**1**).



1

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

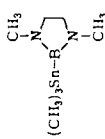
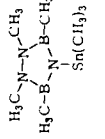
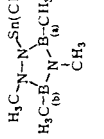
Die NMR-Parameter der nach dem obengenannten Verfahren erhaltenen (Trimethylstannyl)aminoborane **2–8** sowie NMR-Daten von Vergleichsverbindungen enthält die Tab. 1. In der Tab. 2 finden sich die NMR-Daten von **1** zusammen mit einigen weiteren Lithium-trihydrido(trimethylelement)boraten.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **1–7** erfordert heteronukleare Doppel- und Tripelresonanzexperimente. In der Regel verhindert die schnelle Quadrupolrelaxation von ^{10}B und ^{11}B bei Verbindungen des dreibindigen Bors die ungestörte Beobachtung der ^{13}C -NMR-Signale der am Bor gebundenen Kohlenstoffatome. Im günstigsten Fall läßt das ^{13}C -NMR-Signal gerade noch die Quartettstruktur ($I(^{11}\text{B}) = 3/2$) erkennen, oder man findet, was meist der Fall ist, ein breites, strukturloses Signal als Folge effektiver skalarer Relaxation zweiter Art⁶⁾. Dies verhindert nicht selten eine Zuordnung sich überlagernder Signale oder die Beobachtung von Signalen geringer Intensität, wie sie z. B. für **6** oder **7** in Form von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zu erwarten sind.

Die Absenkung der Meßtemperatur zur Beschleunigung der Quadrupolrelaxation eignet sich nicht generell zur Aufschärfung der ^{13}C -Resonanzen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Tripelresonanzexperimente lösen dieses Problem wesentlich effektiver. So führt im Fall von **8** die selektive Entkopplung der nicht äquivalenten Borkerne zur eindeutigen Zuordnung der ^{11}B - und $^{13}\text{C}(\text{BCH}_3)$ -Resonanzen. Desgleichen erwies sich das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Doppelresonanzexperiment von Vorteil, da es die ^1H -Resonanz der Bor-gebundenen H-Atome unbeeinflußt von B-H-Kopplungen zu messen gestattet.

Durch die großen Spin-Spin-Kopplungen $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ bedingt, beobachtet man in **2–5** vier breite, intensitätsschwache Signale im ^{119}Sn -NMR-Spektrum. $\delta^{119}\text{Sn}$ kann jedoch schnell und zuverlässig mittels $^1\text{H}\{^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanz ermittelt werden¹⁰⁾. Dabei liefert das ^{119}Sn -INDOR-Spektrum auch die Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ und bestätigt die Ergebnisse der direkten ^{11}B -NMR-Messungen.

Tab. 1. ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{14}N - und ^{119}Sn -NMR-Daten einiger Verbindungen vom *B*- und *N*-(Trimethylstannyl)aminoboran-Typ sowie einiger Vergleichsverbindungen (δ -Werte, J in Hz)

Nr.	Verbindung	$\delta(^1\text{H}^a)$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}^a)$ [ppm]	$\delta(^{11}\text{B}^a)$ [ppm]	$\delta(^{14}\text{N})$ [ppm]	$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]	Lösungs- mittel
2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	0.0 (SnCH_3) (42.3) 2.67 (NCH_3) (—)	—8.5 (SnCH_3) (230.4) 41.8 (NCH_3) (34.5)	39.3 (—953)	—310	—150	Toluol
3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.24 (SnCH_3) (43.0) 3.24 (NCH_3) (4.8)	—9.6 (SnCH_3) (238.3, 11.0) 50.1 (NCH_3) (78.9 <i>cis</i>) (88.4 <i>trans</i>)	63.9 (—657)	—220	—149	Toluol
4		0.22 (SnCH_3) (47.6) 2.81 (NCH_3) (—) 3.10 (NCH_2) (—)	—11.2 (SnCH_3) (270.0) 35.7 (NCH_3) (23.0) 53.2 (NCH_2) (43.3)	36.5 (—930)	—289	—152	C_6D_6
5	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	0.36 (SnCH_3) (44.0) 2.79 (NCH_3) (—) 2.90 (NCH_3) (—)	—10.0 (SnCH_3) (217.0) 47.6 (NCH_3) (92.8 <i>trans</i>) 48.3 (NCH_3) (76.0 <i>cis</i>)	59.4 (—865)	—250	—150	Toluol
6	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$	0.26 (SnCH_3) (54.5) 0.30 (BCH_3) (—)	—2.3 (SnCH_3) (375.6) 12.7 (BCH_3) (33.0 <i>cis</i>) (48.4 <i>trans</i>)	53.4 (—)	—272	45.0	Toluol
7		0.25 (SnCH_3) (54.0) 0.43 (BCH_3) (—) 2.91 (NCH_3) (—)	—4.9 (SnCH_3) (391.8) —2.70 (BCH_3) (8.8) 30.89 (NCH_3) (—)	32.4	—b)	45.3	C_6D_6
8		0.38 (SnCH_3) (54.0) 0.30 (BCH_3 (a,b)) (—) 2.80 (B_2NCH_3) (—) 3.06 (NNCH_3) (—)	—3.7 (SnCH_3) (388.0) —4.5 (BCH_3) (a) (8.0) —6.0 (BCH_3) (b) (—) 29.6 (B_2NCH_3) (—) 37.0 (NNCH_3) (—)	34.3 (a) 31.5 (b)	—b)	44.0	C_6D_6

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^1\text{H}^{\text{a}}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}^{\text{a}}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [ppm]	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		3.0 (BCH ₃) 39.2 (NCH ₃)	44.6	-296		-
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		24.8 (BC) 31.3 (CCH ₃) 44.0 (NCH ₃)	50.0	-297		-
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		1.3 (SiCH ₃) 47.9 (NCH ₃)	57.6	-240		-
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$		21.6 (BC)	52.0	-281		-
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$		29.9 (CCH ₃) 46.8 (NCH ₃) <i>cis</i> 39.9 (NCH ₃) <i>trans</i>				
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$		0.30 (SiCH ₃) 47.7 (NCH ₃) <i>cis</i> 45.7 (NCH ₃) <i>trans</i>	59.5	-260		-
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$		1.8 (SiCH ₃) 9.5 (BCH ₃)	57.7	-281		-

a) Werte in Klammern sind Kopplungskonstanten von ^1H , ^{13}C oder ^{11}B mit ^{119}Sn . – b) Sehr breite, nicht aufgelöste Signale.

Tab. 2. ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten von Lithium-trihydrido(trimethylstannyl)borat und einiger Vergleichsverbindungen (δ -Werte, J in Hz)

Verbindung ^{a)}	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ [Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ [Hz]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - \text{BH}_3]\text{Li}$ (1)	-0.13 ($\text{Sn}(\text{H}_3)$) -0.20 (BH_3)	32.0 ^{c)} 79.6	-7.80 ^{b)}	110.0
Verbindung ^{a)}	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ [Hz]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [ppm]	$^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ [Hz]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - \text{BH}_3]\text{Li}$ (1)	-43.7 ^{c)}	91.0 ^{c)}	-28.5 ^{c)}	-554 ^{c)}
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge} - \text{BH}_3]\text{Li}$	-40.5	81.3		-
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{BH}_3]\text{Li}$	-42.7	77.7		74.0 ^{d)}
$[(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{BH}_3]\text{Li}$	-21.2	77.7		
$[\text{H}_3\text{C} - \text{BH}_3]\text{Li}$	-31.4	70.3		

a) In $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$. Mit Ausnahme von 1 konnten die übrigen Verbindungen bisher nicht rein dargestellt werden. Sie fallen im Gemisch mit LiBH_4 und R_2BH_2^- , R_3BH^- und R_4B^- an, wobei die Tendenz zur Disproportionierung in der Reihe $\text{R} = \text{Trimethylstannyl} < \text{Trimethylgermyl} < \text{Trimethylsilyl} < \text{tert-Butyl}$ zunimmt.

b) $h_{1/2} = 7$ Hz infolge nicht aufgelöster Kopplung $^2J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$; $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 123$ Hz.

c) Werte schwanken etwas in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Solvens.

d) $^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B})$ von ^{29}Si -Satelliten im ^1H -Breitband-entkoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum.

Zu einer selektiven Aufschärfung der $^{117/119}\text{SnCH}_3$ -Satelliten im ^1H -NMR-Spektrum führt bei den Verbindungen 1 und 4 die Einstrahlung der betreffenden ^{11}B -Resonanzfrequenzen¹⁰⁾. Sie ermöglicht damit den Vergleich der Vorzeichen von $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$. Erwartungsgemäß ist $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ negativ und somit die reduzierte Kopplungskonstante $^1K(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ positiv in Übereinstimmung mit Messungen an anderen Bor-Zinn-Verbindungen¹⁰⁾. Alle übrigen NMR-Daten erhielten wir mit konventionellen Aufnahmetechniken.

Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$

Zur Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ trägt vor allem der Fermi-Kontaktterm bei, wie ein Vergleich mit einer Anzahl von Element-Bor-Spin-Spin-Kopplungen zeigt¹²⁾, und in diesem Sinne wurden die $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ -Werte einiger Stannylborane bereits interpretiert¹⁰⁻¹²⁾. Der für die Dibor-Verbindung 5 ermittelte Wert von 865 Hz fügt sich gut in diese Reihe ein.

Eine Kopplungskonstante für tetrakoordiniertes Zinn, gebunden an tetrakoordiniertes Bor, war bisher unbekannt. Der nun ermittelte Wert $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ von 554 Hz (vgl. Abb.) für 1 ist wesentlich kleiner als in den *B*-Stannylboranen 2 (953 Hz) und 3 (657 Hz). Dieser Gang in den $^1J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ -Werten läßt sich qualitativ ebenfalls mit der Änderung des s-Anteils in der SnB-Bindung erklären, der im Stannylborat kleiner als in den Stannylboranen ist. Einen völlig analogen Gang findet man für $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in der Reihe $\text{B}(\text{CH}_3)_4$ ²⁰⁾, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_2)_3$ ²¹⁾, nämlich 36, 59.0 und 54.0 Hz. Da die sterischen Verhältnisse und die bevorzugten Konformationen in den beiden Verbindungsreihen sicher nicht gleich sind und sich auch nicht in gleicher Weise ändern, kann man nicht erwarten, daß ein konstanter Quotient $^1K(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})/^1K(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ resultieren würde.

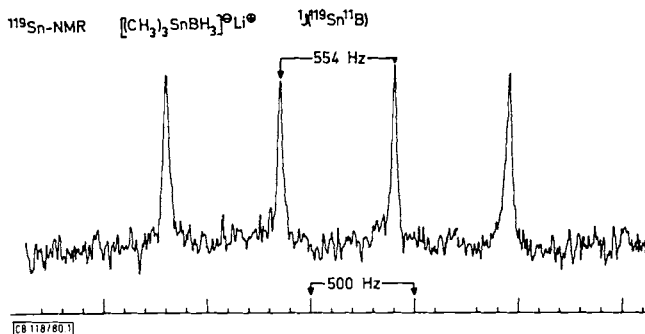


Abb.: 74.631-MHz- ^{119}Sn -NMR-Spektrum von $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{BH}_3]$ (**1**) in $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$. Das Spektrum ist ^1H -Breitband-entkoppelt. Die Spin-Spin-Kopplung von ^{119}Sn mit ^{11}B ($I = 3/2$) spaltet das ^{119}Sn -NMR-Signal in vier äquidistante, gleichintensive Linien auf (Aufnahmebedingungen: 1000 Pulse, Pulswinkel 45° , Acquisitionszeit 1.8 s)

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ändern sich wie erwartet. Aus dem Vergleich der reduzierten Kopplungskonstanten²²⁾ $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ von Tetramethylzinn (29.82 nm^{-3}) mit $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (9.77 nm^{-3}) und $^1K(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ (38.57 nm^{-3}) von **1** lassen sich zwei Einflüsse ablesen:

a) In dem Stannylborat muß eine andere Hybridisierung am Zinn vorliegen, da $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in **1** sehr viel kleiner ist als $^1K(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$.

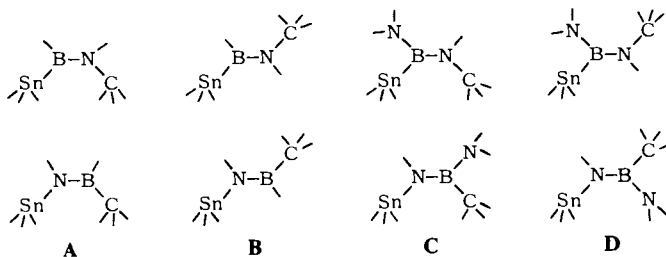
b) Die sehr viel kleinere Kopplungskonstante $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in **1** ist auch Folge der negativen Ladung, die im Vergleich mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ zu einer stärker polaren SnC -Bindung führt. Dementsprechend ist die Summe der Kopplungskonstanten 1K für $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ mit 119.3 nm^{-3} sehr viel größer als für $(\text{CH}_3)_3\text{SnBH}_3^-$ mit 68.0 nm^{-3} . Im Borat ist eine CH_3 -Gruppe des Tetramethylzinn durch die isoelektronische Gruppe BH_3 ersetzt.

In der Reihe der Tetraalkylverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SnR}$ ist die Summe aller $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werte weitgehend konstant²³⁾. Bestätigt wird die aus den 1K -Werten ableitbare Hybridisierung am Zinn, d. h. eine Abweichung von der idealen Tetraedersymmetrie, durch die Werte der Kopplungskonstante $^2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H})$. Diese beträgt 52 Hz für Tetramethylzinn und nur 32.0 Hz für das $(\text{CH}_3)_3\text{SnBH}_3^-$ -Anion. Auch für alle übrigen Trimethylstannylverbindungen gilt, daß sich $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H})$ gleichsinnig ändern. Schließlich wird die unterschiedliche Hybridisierung am Zinn in $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnBH}_3^-$ auch durch den Wert von $^2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H}) = 52.0 \text{ Hz}$ im Vergleich zu $^2J(^{119}\text{SnB}^1\text{H}) = 79.6 \text{ Hz}$ gestützt.

Die Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{SnBN}^{13}\text{C})$ und $^3J(^{119}\text{SnNB}^{13}\text{C})$

Den vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ kommt in den zueinander isoelektronischen und isostrukturellen Aminoboranen²⁴⁾ und Olefinen hoher diagnostischer Wert zu, denn *cis*- und *trans*-Kopplungen ermöglichen die eindeutige Zuordnung der ^{13}C -Resonanzsignale, und mit Hilfe der verschiedenen $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten im ^{13}C -NMR-Spektrum ist in symmetrischen Verbindungen aufgrund von *cis*- und *trans*-Kopplungen zu entscheiden, ob freie Rotation vorliegt oder nicht. Die Werte der Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{SnBN}^{13}\text{C})$ und $^3J(^{119}\text{SnNB}^{13}\text{C})$ geben darüber hinaus auch Informationen über die Bindungsverhältnisse, insbesondere dann, wenn noch mehr Struktur-

daten über Aminoborane bekannt werden. Die Stannylverbindungen **2–7** besitzen Modellcharakter für *B*- und *N*-gebundene Stannylgruppen in Aminoboranen. Sie enthalten die Strukturelementpaare **A–D**, die in den Paaren **A** und **B** bzw. **C** und **D** durch Vertauschen der Atome *B* und *N* gekennzeichnet sind.



Die $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werte für diese Verbindungen unterscheiden sich, wie die Daten der Tab. 1 lehren, signifikant.

Die Einbindung des Bors in Ringsysteme, wie dies in der Diazaborolidin-Verbindung **4** und in den Triazadiborolidin-Derivaten **7** und **8** der Fall ist, legt die *cis*-Stellung der *N*- bzw. *B*-Methylgruppen relativ zum Zinn-Atom der Trimethylstannylgruppe fest. Zugleich steht in **4** auch die CH_2 -Gruppe *trans* zum $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Substituenten, d. h. in diesen Verbindungen findet man die Strukturelemente vom Typ **C** und in **4** zusätzlich vom Typ **D**. Die Werte von 8,8, 8,0 bzw. 23,0 Hz für $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ in **7**, **8** und **4** sind klein relativ zu 43,3 Hz für $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_2)$ in **4**. $^4J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ in **7** und **8** ist kleiner als 4 Hz. Daher nehmen wir an, daß auch in **4** die SnC-Kopplung über vier Bindungen sehr klein ist. Somit folgt: $\text{trans-}^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) > \text{cis-}^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^3J(^{119}\text{SnBN}^{13}\text{C}) > ^3J(^{119}\text{SnNB}^{13}\text{C})$.

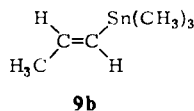
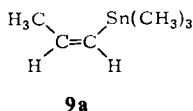
Für die ^{13}C -Resonanzen von Bis(dimethylamino)(trimethylstannyl)boran (**2**) finden wir im Temperaturbereich von -70°C bis Raumtemperatur nur ein einziges Signal für die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen bei $\delta = 41,78$ mit $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 34,5$ Hz. Bei -70°C ist somit die Rotation um die BN-Bindung noch nicht eingefroren. In Übereinstimmung damit besitzt diese Kopplungskonstante einen Wert, der etwa dem Mittelwert der *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten $^3J(^{113}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in **4** (33,15 Hz)²⁵) entspricht. *cis*- und *trans*-Kopplungen $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ haben in **2** und **4**, die beide die Strukturmerkmale **C** und **D** besitzen, jeweils etwa denselben Wert; sie sind somit als charakteristisch anzusehen.

Das Diboran(4)-Derivat **5** weist bis etwa 80°C zwei ^{13}C -NMR-Signale für die Dimethylaminogruppen auf; desgleichen werden zwei verschiedene Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ mit den Werten 76,0 und 92,8 Hz beobachtet. Dies entspricht einer gehinderten Rotation um die BN-Bindung und damit auch einer beobachtbaren *cis*- und *trans*- $^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplung. Damit sind auch die ^{13}C -Resonanzen eindeutig zuzuordnen, wobei das besser abgeschirmte C-Atom von der zum Sn *trans*-ständigen Methylgruppe herrührt.

Aus Symmetriegründen ist es verständlich, daß das Bis(stannyl)aminoboran **3** nur ein einziges ^{13}C -NMR-Signal für die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe aufweist. Daß dennoch gehinderte Rotation um die BN-Bindung vorliegt, belegen die ^{119}Sn -Satelliten bei 78,9 und 88,4 Hz, die einer *cis*- bzw. *trans*- $^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}$ -Kopplung entsprechen. Die Werte

$^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ für **3** und **5** sind ähnlich und somit typisch für Strukturelement **A** und **B**. Da somit in **3** gehinderte Rotation um die BN-Bindung vorliegt, müßte gleiches auch für die isomere Verbindung **6** gelten, d. h. die ^{13}C -NMR-Signale der Dimethylborylgruppe sollten zwei Sätze von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zeigen. Man beobachtet jedoch nur ein Satellitenpaar mit einer „gemittelten“ Kopplungskonstante $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ von 41.0 Hz. Nach einer merklichen Verbreiterung der Satellitensignale bei -40°C erfolgt die Aufspaltung schließlich bei -60°C in zwei Dublett-Paare mit J -Werten von 48.4 und 33.0 Hz. Zweifelsohne bestehen zwischen **3** und **6** Unterschiede in den Bindungswinkeln, und auch die Polarität der BN-Bindung dürfte in beiden Verbindungen nicht gleich sein. Dies folgt auch aus einem Vergleich verschiedener Aminoborane³⁾. Allerdings gibt es nur sehr wenige Beispiele, bei denen sich wie beim Verbindungspaar **3/6** die beschriebenen Effekte durch einfache Vertauschung von Substituenten direkt beobachten lassen.

Zum Vergleich bieten sich die Isomeren von Trimethyl(1-propenyl)stannan (**9**) an. Für diese Verbindungen wurde gefunden: $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{cis}}$ mit 49.3 Hz und $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{trans}}$ mit 77.8 Hz²⁶⁾. Der Befund $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{trans}} > ^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{cis}}$ entspricht den bei Aminoboranen erhaltenen Ergebnissen. Auffällig ist, wie erwähnt, daß $^3J(^{119}\text{SnBN}^{13}\text{C}) > ^3J(^{119}\text{SnNB}^{13}\text{C})$. Wenn der Fermi-Kontaktterm bei den vicinalen Kopplungen dominiert²⁷⁾, dann kommt dem s-Anteil, den das Zinn zur SnN- bzw. SnB-Bindung beisteuert, eine erhebliche Bedeutung zu. Die größere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Bor bedingt eine Änderung der Hybridisierung am Zinn-Atom²⁸⁾. Somit steuert das Zinn in der SnN-Bindung einen höheren p-Anteil zur Bindung bei als in der SnB-Bindung. Zudem dürfte die Polarität der BN-Bindung in **6** geringer als in **3** sein. Auch dieser Einfluß sollte zu einem kleineren Wert für $^3J(^{119}\text{SnNB}^{13}\text{C})$ führen. Offenbar ist die BN-Bindungsordnung mit der Größe von $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ gekoppelt, und zwar nimmt dieser Wert mit höherer Bindungsordnung zu, die bekanntlich in der Reihe Triamino-, Diamino-, Monoaminoboran steigt.

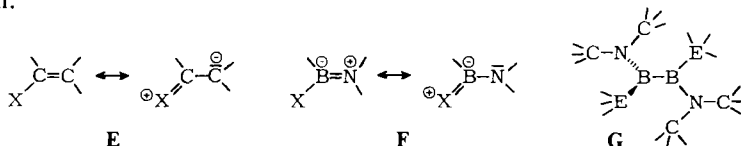


^{11}B - und ^{14}N -chemische Verschiebungen

Alkylsubstituenten beeinflussen die Abschirmung des Bors in Aminoboranen $\text{R}_3\text{-}_n\text{B}(\text{NR}'_2)_n$ mit der Ausnahme von $\text{R} = \text{tert-Butyl}$ nur geringfügig²⁾. Analoges gilt für $\delta^{13}\text{C}$ der isoelektronischen Carbenium-Ionen^{29,30)}. Im Gegensatz dazu wird die Abschirmung des olefinischen Kohlenstoffs in den mit den Aminoboranen isostrukturellen Alkenen sowohl von der Kettenlänge wie der Verzweigung des Alkylrestes R beeinflusst. Die Erklärung dieser Einflüsse^{31,32)} gilt aber nicht ohne weiteres für das polare BN-System. Tragen nämlich beide Systeme Substituenten, die stark induktive oder mesomere Effekte ausüben, dann beobachtet man eine gleichsinnige Änderung der δ -Werte. Derartige Substituenten sind die Halogene sowie die RO- , $\text{R}_2\text{N-}$, $\text{R}_3\text{Si-}$ und $\text{R}_3\text{Sn-}$ Gruppen.

Ein mesomerer Effekt von X führt nach den VB-Strukturen **E** und **F** zu einer Ladungstrennung. Diese bewirkt für das Alken eine Entschirmung des an X gebundenen

Kohlenstoffs, aber einen Abschirmungsgewinn für das Bor-Atom. Jedoch verzeichnen die zu X β -ständigen Atome Kohlenstoff bzw. Stickstoff jeweils einen Abschirmungsgewinn.



Dominieren hingegen induktive bzw. anisotrope Effekte, wobei letztere in der Reihe $X = F < Cl < Br < I$ zunehmen, dann beobachtet man bei Alkenen eine zunehmende Abschirmung des substituierten α -Kohlenstoffs und eine Entschirmung des β -C-Kerns. Dieser Gang findet sich auch in den $\delta^{11}B$ - bzw. $\delta^{14}N$ -Werten der Aminoborane. Wegen des starken mesomeren Effekts des Fluors in Boran-Derivaten, beobachtet man beim Übergang von $X = F$ nach $X = Cl$ in Aminoboranen $R(X)BNR_2$ zunächst eine Entschirmung des Bor-Kerns, danach ($X = Cl < Br < I$) jedoch eine Verschiebung der ^{11}B -Resonanz zu niedrigeren Frequenzen. Im Gegensatz dazu wandert die ^{14}N -Resonanz monoton zu höheren Frequenzen⁵⁾.

Daß der α -Effekt des Iods generell eine bessere Abschirmung bewirkt, der β -Effekt jedoch zu einer Entschirmung und unabhängig von der Art der dazwischenliegenden Atome oder Bindungen ist, läßt sich etwa am Beispiel von CH_3BI_2 und B_2I_4 zeigen. $\delta^{13}C$ in CH_3BI_2 liegt bei 35.7 ppm und $\delta^{11}B$ von B_2I_4 ³³⁾ bei 67 ppm. In beiden Verbindungen steht ^{13}C bzw. ^{11}B in β -Stellung zum Iod, und die Abschirmung dieser Kerne ist im Vergleich mit anderen Methylboranen ($\delta^{13}C(BCH_3)$ -6 bis +20) bzw. XBI_2 ($\delta^{11}B$ -9 bis 55) deutlich schlechter. Hingegen hängt der α - und β -Effekt von *tert*-Butyl- oder Trimethylstannylgruppen merklich vom benachbarten Kern und der Art der Bindungen ab. Der α -Effekt der Trimethylstannylgruppe wirkt sich auf sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff stark abschirmend, der β -Effekt schwach entschirmend aus. Bei sp^2 -Kohlenstoff beobachtet man jeweils eine Entschirmung^{23,26)}. Gleiches gilt für sp -hybridisierten Kohlenstoff³¹⁾. In Analogie dazu liegt das ^{11}B -NMR-Signal von **1** bei deutlich niedrigerer Frequenz (höherem Feld) als in den Alkyltrihydridoboraten ($\delta^{11}B = -20$ bis -30). In den Verbindungen **2–5** mit sp^2 -Bor liegt ein im Vergleich zu *tert*-Butyl- und Methylboranen entschirmter Bor-Kern vor bei gleichzeitiger Entschirmung des Stickstoffs.

Erklärbar ist dieser Trend mit dem positiv induktiven Effekt der $(CH_3)_3Sn$ -Gruppe. Dieser sollte eine Verminderung der π -Akzeptorstärke und damit eine Schwächung der BN - π -Bindung zur Folge haben. Dadurch sollte sich allerdings die Elektronendichte am Stickstoff erhöhen, die eine bessere Abschirmung des Stickstoffs zur Folge haben müßte. Da das Gegenteil beobachtet wird, kann man zur „Erklärung“ des β -Effekts der R_3Sn -Gruppe eine Destabilisierung der bindenden relativ zu den antibindenden Orbitalen annehmen, die eine Zunahme der magnetfeldinduzierten Mischung angeregter und nicht angeregter Zustände ermöglicht. Diese führt letztlich zu einer absoluten Zunahme des paramagnetischen Terms der Gesamtabschirmungskonstante und damit zu der beobachteten Entschirmung³⁴⁾.

Im Fall von $R_2B-N(SnR_3)_2$ ($R = CH_3$) finden wir gleichfalls ein im Vergleich mit R_2B-NR_2 entschirmtes Bor-Atom, d. h. den erwarteten β -Effekt. Nimmt man an, daß

der positiv induktive Effekt des Zinns die Polarität der BN- π -Bindung mindert, dann sollte dadurch auch die π -Akzeptorstärke des Bors reduziert werden. Dies müßte zu einem Abschirmungsverlust des Bors führen. Im gleichen Sinne würde sich aber auch eine Zunahme des paramagnetischen Anteils zur Abschirmung auswirken.

Um abzuschätzen, ob in den SnN-Bindungen (dp) π -Wechselwirkungen eine Rolle spielen, ist ein Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von *N*-(Trimethylstannyl)- mit *N*-(Trimethylsilyl)boranen geeignet, da für letztere auch aus NMR-Untersuchungen auf SiN(dp) π -Bindungen geschlossen wurde³⁵⁾. Ist nur der oben diskutierte synergetische Effekt wirksam, dann müßte die ^{11}B -Kernresonanz der *N*-(Stannyl)aminoborane bei wesentlich höheren Frequenzen als jene der *N*-(Silyl)aminoborane liegen. Da das Gegenteil der Fall ist, schließen wir wiederum, daß das Silicium mit dem Bor in den *N*-(Silyl)aminoboranen um das freie Elektronenpaar des sp^2 -Stickstoffs konkurriert.

^{119}Sn -Chemische Verschiebungen

Bisher lag es nahe, die im Vergleich mit Tetraalkylstannanen hohe Abschirmung des ^{119}Sn -Atoms in den Stannylboranen **2**–**5** mit dem elektropositiven Charakter des Bors zu begründen. Der $\delta^{119}\text{Sn}$ -Wert von $(\text{CH}_3)_3\text{SnBH}_3^-$ (**1**) liegt aber bei wesentlich höherer Frequenz, d. h. tieferem Feld; daher trifft dieses Argument nicht mehr zu. Wiederum ist es zweckmäßig, die ^{119}Sn -Resonanzen isoelektronischer Stannylverbindungen miteinander zu vergleichen. So liegen die ^{119}Sn -Kernresonanzen von Alkenyltrimethylstannanen^{26,36)} im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CH}_3$ um 35–50 ppm bei höherem Feld, d. h. die Abschirmungsänderungen sind trendmäßig gleich³⁷⁾.

Wenig bekannt ist auch noch über den Einfluß von *N*-Substituenten auf die Abschirmung des Zinn-Kerns in *N*-Stannylaminen. Die $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte von **6** und **7** finden sich im niedrigen Frequenzbereich der *N*-Stannylamine ($\delta^{119}\text{Sn} + 40$ bis $+110$)³⁸⁾ und legen eine vergleichsweise hohe Elektronendichte am Sn-Atom nahe.

^{13}C -Chemische Verschiebungen

In Methylboranen $(\text{CH}_3)_3-n\text{BX}_n$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{SCH}_3, \text{SeCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) ist eine geringere Abschirmung des ^{13}C -Kohlenstoffs mit einer geminderten Abschirmung des Bors gekoppelt²¹⁾. Gleiches gilt für andere Alkylsubstituenten am Bor^{6,39)}, jedoch ist der Einfluß von *N*-Substituenten auf $\delta^{13}\text{C}(\text{BC})$ noch nicht systematisch studiert (vgl. dazu Lit.³⁹⁾). Bei den hier untersuchten Verbindungen verschiebt sich mit zunehmender Größe der Substituenten R an Bor und Stickstoff $\delta^{13}\text{C}$ des jeweils *cis*-ständigen Kohlenstoffs zu tieferem Feld. Relativ zu $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist der Wert von $\delta^{13}\text{C}(\text{NC})$ von **3** um 10.9 ppm größer. Eine Betrachtung der Diboran(4)-Derivate **G** lehrt, daß mit zunehmendem Atomradius von E in $\{(\text{CH}_3)_3\text{E}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}-\frac{1}{2}(\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn})$, der Unterschied in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der beiden nichtäquivalenten C-Atome geringer wird ($\Delta^{13}\text{C}$: 6.87, 1.94 und 0.70 ppm). Dabei unterliegt das *cis* zu E stehende C-Atom einer wesentlich geringeren Veränderung seines $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes (46.77, 47.68, 48.3 ppm) als das besser abgeschirmte *trans*- ^{13}C -Atom (39.90, 45.74, 47.6 ppm). Die starke Beeinflussung der zu E *trans*-ständigen CH_3 -Gruppe dürfte darauf zurückzuführen sein, daß diese Gruppe mit zunehmender Größe von E immer mehr beeinflusst wird durch die $(\text{CH}_3)_3\text{E}$ -Gruppe, die vier Bindungen entfernt ist. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale ist, wie bereits gezeigt, auf Grund der Kopplungskonstanten in **5** eindeutig.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für das zur Verfügung gestellte Kernresonanzgerät, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Unterstützung unserer Arbeiten. Die Verbindungen **7** und **8** wurden von Herrn Dr. R. Goetze bzw. Herrn Dr. D. Nölle zur Verfügung gestellt, und Herrn R. Rurländer danken wir für Mithilfe bei präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker WP 200 Gerät aufgenommen. C_6D_6 , $CDCl_3$ oder C_7D_8 dienten als Locksubstanzen und Lösungsmittel. Als Referenzverbindungen wurden $Si(CH_3)_4$ (1H , ^{13}C ; intern), $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, NO_3^- und $Sn(CH_3)_4$ (^{11}B , ^{14}N , ^{119}Sn , extern) verwendet. Positive Vorzeichen bei δ -Werten kennzeichnen Resonanzsignale bei höherer Frequenz (tieferem Feld) als der Standardfrequenz. Für $^1H\{X\}$ - und $^{13}C\{^1H$, $^{11}B\}$ -Doppel- und Tripletresonanzexperimente standen geeignete modifizierte Probenköpfe zur Verfügung. Die Frequenzen für X (^{119}Sn , ^{11}B) wurden mit dem geräteeigenen Frequenzgenerator erzeugt.

Die Trimethylstannylborane **2**–**8** wurden nach Literaturvorschriften erhalten^{13–17,40}. **3** ließ sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Dieses Präparat setzten wir ohne weitere Reinigung für die NMR-Messungen ein, zumal es nur geringe Verunreinigungen durch THF-Spaltprodukte neben Spuren von Hexamethyldistannan enthielt.

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(trimethylstannyl)diboran(4) (**5**): Zu 16.8 ml einer 0.89 M $(CH_3)_3SnLi$ -Lösung in THF (15 mmol) tropfte man unter Rühren bei $-78^\circ C$ 1.78 g (7.5 mmol) $B_2Cl_2[N(CH_3)_2]_2$ ⁴¹ in 10 ml Pentan. Nach dem Auftauen und 30 min Kochen unter Rückfluß wurde das Unlösliche abgetrennt. Danach entfernte man die Lösungsmittel bei 12 Torr. Die fraktionierende Destillation des flüssigen Rückstandes lieferte 2.3 g (70%) **5**, eine wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. $78^\circ C/10^{-3}$ Torr.

$C_{10}H_{30}B_2N_2Sn_2$ (437.4) Ber. C 27.58 H 6.91 N 6.41 Gef. C 27.46 H 6.87 N 6.77

Lithium-trihydrido(trimethylstannyl)borat (**1**): 50 ml einer 1.5 M $LiSn(CH_3)_3$ -Lösung in Tetrahydrofuran wurden auf $-20^\circ C$ gekühlt. Unter Rühren fügte man sie zu 37.5 ml einer 2 M BH_3 -Lösung in THF bei $-50^\circ C$. Dann ließ man auf Raumtemp. kommen. Die NMR-Kontrolle der leicht trüben, olivgrünen Lösung zeigte quantitative Borat-Bildung an. Die Reaktionslösung wurde auf 1/4 ihres Volumens eingeeengt, dann mit 30 ml Ether versetzt und nochmals weitgehend eingeeengt, bis eine Paste zurückblieb. Nach Zugabe von 40 ml Hexan fiel hauptsächlich $LiCl$, herührend von der $LiSn(CH_3)_3$ -Darstellung, als farbloses Unlösliches an. Nach Abfritzen vom Unlöslichen schieden sich beim Abkühlen der klaren Lösung auf $-70^\circ C$ hellgelbe Nadeln von **1** ab. Sie wurden mehrmals mit Pentan bei $-30^\circ C$ gewaschen. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Nach Entfernen alles Flüchtigen i. Hochvak. (12 h) lag ein Monotetrahydrofuran-Addukt vor. Die Verbindung zerfließt bei Raumtemp. unter Stickstoff langsam unter zunehmender Rotfärbung. Sie ist auch i. Vak. nicht stabil und muß daher in der Kälte (unterhalb $-30^\circ C$) aufbewahrt werden.

$C_7H_{20}BLiOSn$ (256.7) Ber. C 32.76 H 7.85 Gef. C 33.11 H 7.61

¹⁾ XVII. Mitteil.: W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **113**, 333 (1980).

²⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy on Boron Compounds, in NMR: Basic Principles and Progress, Bd. 14, Editors: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1978.

³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968); R. H. Kovar und G. G. Waldvogel, Inorg. Chem. **9**, 2239 (1975); H. Friebohn, H. Morgenthaler, K. Autenrieth und M. C. Ziegler, Org. Magn. Reson. **10**, 157 (1975); H. Beall und C. H. Bushweller, Chem. Rev. **73**, 465 (1973).

- 4) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).
- 5) W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).
- 6) B. Wrackmeyer, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **12**, 227 (1979).
- 7) J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. **173**, 15 (1979).
- 8) K. Barlos, H. Nöth, B. Wrackmeyer und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 801.
- 9) K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **110**, 2774 (1977).
- 10) J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 386.
- 11) J. D. Kennedy, W. McFarlane und B. Wrackmeyer, Inorg. Chem. **15**, 1299 (1976).
- 12) H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer und W. McFarlane, Chem. Ber. **110**, 3172 (1977).
- 13) W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- 14) R. Schwerthöffer, Dissertation, Univ. München 1973.
- 15) H. Nöth und K. Hermannsdörfer, Angew. Chem. **76**, 377 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 377 (1964).
- 16) K. Niedenzu und E. F. Rothgery, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **2**, 1 (1972).
- 17) R. Goetze, Dissertation, Univ. München 1976.
- 18) H. Nöth und H. Fußstetter, Chem. Ber. **112**, 3672 (1979).
- 19) Für die Anregung, diese Verbindung in die Untersuchungen einzubeziehen, danken wir Herrn Dr. W. McFarlane.
- 20) D. J. Harl und W. T. Ford, J. Org. Chem. **39**, 3831 (1975).
- 21) W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **108**, 3831 (1975).
- 22) Die reduzierten Kopplungskonstanten sind definiert als $K_{(AB)} = (4\pi^2/h)J_{(AB)}(1/\gamma_A\gamma_B)$. γ_A und γ_B bedeuten die magnetogyrischen Verhältnisse der Kerne A und B.
- 23) H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma und R. J. Mynott, Organomet. Chem. **111**, 179 (1976).
- 24) E. Wiberg, Naturwissenschaften **35**, 182, 212 (1948).
- 25) Bereits aus den Protonenresonanzmessungen von Bis(dimethylamino)boranen geht hervor, daß in diesen Verbindungen die Rotationsbarriere um die BN-Bindungen niedriger ist als in Monoaminoboranen, Folge der geringeren Bindungsordnung. Während aber in vielen Verbindungen vom Typ $RB[N(CH_3)_2]_2$ die Rotation bei -70°C eingefroren werden kann, scheint dies bei **2** nicht der Fall zu sein. Das NMR-Ergebnis bei tiefer Temperatur ist aber auch interpretierbar, wenn man eine bei -70°C starre Struktur mit einer Verdrillung der C_2N -Ebenen gegen die CBN_2 -Ebene um 45° annimmt. Sowohl für die ^{13}C -Resonanzen wie für $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ würde hierfür Äquivalenz resultieren.
- 26) T. N. Mitchell und C. Kummert, J. Organomet. Chem. **157**, 275 (1978).
- 27) M. Barfield, S. A. Conn, J. L. Marshall und D. E. Miller, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6253 (1974).
- 28) H. A. Bent, Chem. Rev. **61**, 275 (1961).
- 29) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974).
- 30) B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 31) B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. **116**, 353 (1979); **179**, 397 (1979).
- 32) J. Mason, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **75**, 605 (1979), und die dort zitierte Literatur.
- 33) W. Haubold, persönliche Mitteilung.
- 34) $\text{SnC}(\text{dp})\pi$ -Wechselwirkungen sind weniger stark ausgeprägt, da der β -Effekt der $R_3\text{Sn}$ -Gruppe größer ist als der der $R_3\text{Si}$ -Gruppe. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem starken $+I$ -Effekt der Trimethylstannylgruppe.
- 35) H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 518 (1974).
- 36) G. Menz und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1400 (1977).
- 37) Mittelt man die $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte der *N*- und *B*-(Trimethylstannyl)aminoborane, so entspricht der so erhaltene Wert von -45 ppm etwa dem $\delta^{119}\text{Sn}$ von Alkenyltrimethylstannanen. Ebenso findet man, daß der Mittelwert aus $\delta^{13}\text{C}(\text{BCH}_3)$ und $\delta^{13}\text{C}(\text{NCH}_3)$ in $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für die Methylgruppe von 21 ppm des Dimethyl-2-butens entspricht.
- 38) T. Gasparis-Ebeling, H. Nöth, W. Storch und B. Wrackmeyer, in Vorbereitung.
- 39) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., im Druck.
- 40) D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).
- 41) H. Nöth, W. Meister und H. Schick, J. Organomet. Chem. **1**, 401 (1964).

[118/80]