

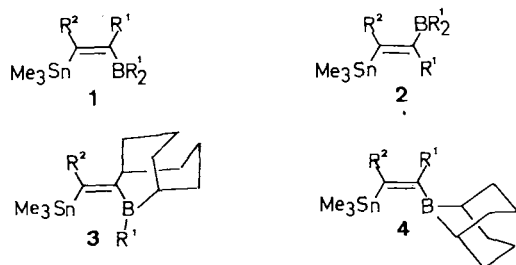
(E)/(Z)-Isomerisierung von 1-Boryl-2-stannyl-1-alkenenBernd Wrackmeyer^{*a} und Sultan T. Abu-Orabi^bLaboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^a,
Postfach 101251, D-8580 BayreuthDepartment of Chemistry, Yarmouk University^b,
Irbid, Jordanien

Eingegangen am 23. April 1987

(E)/(Z)-Isomerization of 1-Boryl-2-stannyl-1-alkenes

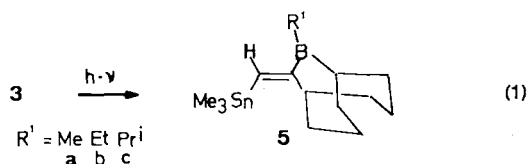
The organoboration of ethynyltrimethylstannane with *B*-methyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane leads selectively to the (*E*) isomer **3a**. The smooth rearrangement of **3a** into its (*Z*) isomer **5a** on UV irradiation affords a pure alkene derivative with the stannyl- and the boryl group in *trans* position at the C=C double bond for the first time.

Organometallisch substituierte Alkene isomerisieren unter vergleichsweise milden Bedingungen¹⁾, wie auch wir bei verschiedenen Alken-Derivaten mit Stannyl- und Borylgruppen an der C=C-Doppelbindung feststellen konnten^{2,3)}. Bisher gelang es zwar, mit Hilfe der Organoborierung von Alkynylstannanen^{4,5)} zahlreiche Derivate vom Typ **1** herzustellen, Vertreter vom Typ **2** konnten wir bisher jedoch nur in Mischung mit **1** oder anderen Isomeren erhalten^{2,3)}. Für die Anwendung dieser reaktiven Alkene in der organometallischen Synthese ist der Zugang zu reinen Produkten mit definierter Stereochemie sehr wichtig.



Verwendet man *B*-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane (*R*¹-9-BBN) für die Organoborierung dann erhält man die Verbindungen **3** als kinetisch kontrollierte bzw. **4** als thermodynamisch kontrollierte Produkte⁶⁾.

Das Verhältnis **3/4** ist von *R*¹ abhängig. Kürzlich haben wir gefunden⁷⁾, daß sich **3a** (*R*¹ = Me, *R*² = H) selektiv bildet und sich auch bei der Destillation (79–83°C/10^{–2} Torr) nicht in **4a** umlagert (im Gegensatz zu **3** mit *R*¹ = Me, Et, Prⁱ und *R*² = Me⁶⁾). Somit bestehen günstige Voraussetzungen, um Verbindungen **3** mit *R*² = H bei UV-Strahlung in die Isomeren **5** umzuwandeln [Gl. (1)].



In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen fanden wir, daß **3b** stets in Mischung mit **4b** entsteht⁶⁾. Damit fällt es als Quelle für

reines **5b** aus. Bei der Herstellung von **3c** entstehen bereits während der Aufarbeitung merkliche Mengen des Isomeren **5c**; dagegen tritt **4c** nur in geringen Mengen auf (< 5%). Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe über 1–3 h bewirkt die vollständige Umwandlung von **3a** oder **3c** in **5a** bzw. **5c**; allerdings wird hierbei auch Zersetzung eingeleitet (> 20%). Sauberes **5a** (> 95%) erhält man am besten durch Einwirkung von Tageslicht (30 d). Ebenso kann **5c** gewonnen werden, jedoch mit mehr Verunreinigung (ca. 10%), und der Versuch der destillativen Reinigung von **5c** führt zu weitgehender Zersetzung. Die Verbindungen **5** sind farblose, ölige, extrem luftempfindliche Flüssigkeiten und gleichen damit ihren Vorläufern **3**. Das Produkt **5a** ist die erste reine Verbindung, die eine Stannyl- und eine Borylgruppe in *trans*-Stellung an der C=C-Doppelbindung gebunden enthält.

NMR-Spektren

In Tab. 1 sind die ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten der Isomeren **3** und **5** gegenübergestellt. Im Fall von **3a** und **5a** sind auch die typischen⁸⁾ δ¹¹B-Werte hinreichend verschieden (δ¹¹B (**3a**) = 79.2, δ¹¹B (**5a**) = 75.2), um die glatte Umwandlung nach Gl. (1) anzuzeigen. Die (*E*)/(*Z*)-Isomeren können im ¹³C-NMR-Spektrum besonders gut aufgrund der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten [³J(¹¹⁹Sn¹³C)_{trans}] > [³J(¹¹⁹Sn¹³C)_{cis}] (Differenz ca. 30 Hz) über die C=C-Doppelbindung unterschieden werden^{9,10)}. In den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren finden sich die ¹¹⁹Sn-Resonanzen mit signifikant unterschiedlichen Linienbreiten für die (*E*)- und (*Z*)-Isomeren, wobei infolge von [³J(¹¹⁹Sn¹¹B)_{trans}] > [³J(¹¹⁹Sn¹¹B)_{cis}] die ¹¹⁹Sn-Resonanzen der (*Z*)-Isomeren **5**, mit Stannyl- und Borylgruppe in *trans*-Stellung breiter sind^{3,9,10)}. Aufgrund des starren bicyclischen Systems in **3** und **5** nehmen die unterschiedlichen Reste *R*¹ kaum Einfluß auf δ¹¹⁹Sn.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Prof. Dr. R. Köster danken wir für die Überlassung von *B*-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen Me₃Sn–C≡C–H in THF¹¹⁾, *R*¹-9-BBN¹²⁾ und **3a**⁷⁾ wurden nach Literaturangaben erhalten. NMR: Jeol FX90Q und Bruker AC300 (vgl. Tab. 1).

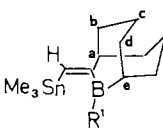
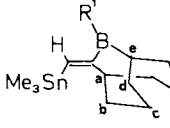
(*E*)-9-Isopropyl-10-[(trimethylstannyl)methylen]-9-borabicyclo[3.3.2]decan (**3c**): Eine Lösung von 1.81 g (11.0 mmol) Prⁱ-9-BBN in 30 ml Hexan wird in 10 min zu einer –78°C kalten Lösung von Ethynyltrimethylstannan (11.0 mmol) in 10 ml THF getropft. Die Mischung wird in 2 h auf Raumtemp. gebracht, noch 15 min gerührt und dann von den Lösungsmitteln i. Vak. befreit. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, welches laut NMR (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) aus **3c** (ca. 70%), **4c** (< 5%) und **5c** (ca. 25%) besteht. Beim Versuch der

Destillation kommt es zur Zersetzung bei Temperaturen $> 70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (**3c**) $\delta\text{H}(J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})) = 0.17$ (53.5), s, 9H, SnMe; 1.09 d, 6H, BCHMe_2 ; 1.3–2.2, m, 2 BCH, 6 CH_2 ; 2.77, quint, 1H, = C–CH; 6.89 (75.0), s, 1H, =CH.

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BSn}$ (352.9) Ber. C 54.45 H 8.85

Gef. C 53.87 H 8.61

Tab. 1. ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten^{a)} der (E)/(Z)-Isomeren aus der Organoborierung von Ethynyltrimethylstannan mit B-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen, vor (**3a**, **b**, **c**) und nach UV-Bestrahlung (**5a**, **b**, **c**)

											
	$\delta^{119}\text{Sn}$	SnC ^e	BC ^a	SnMe	BR	$\delta^{13}\text{C}$	C(a)	C(b) ^{b)}	C(c)	C(d) ^{b)}	C(e)
5a R ¹ = Me	-66.0	148.8 [439.3]	173.0 [br]	-8.2 [336.0]	11.9 [br]	47.7 [56.0]	28.5	23.8	33.8	32.5 [br]	
3a R ¹ = Me	-61.0	146.6 [479.9]	173.0 [br]	-6.8 [345.5]	14.2 [br]	51.2 [85.0]	28.8	23.3	33.6	31.5 [br]	
5b ^{c)} R ¹ = Et	-65.7	147.4 [438.9]	172.2 [br]	-8.3 [336.3]	18.1, 8.9 [br]	47.3 [57.1]	28.0	23.3	33.3	33.6 [br]	
3b R ¹ = Et	-60.4	142.9 [482.0]	174.0 [br]	-6.9 [344.2]	21.1, 9.5 [br]	50.6 [86.7]	28.5	23.3	33.3	29.8 [br]	
5c R ¹ = Pr ⁱ	-65.4	148.4 [438.0]	172.0 [br]	-8.3 [336.5]	23.0, 18.8 [br]	48.3 [57.5]	29.1	23.6	33.7	n.b.	
3c R ¹ = Pr ⁱ	-60.7	144.9 [479.5]	172.5 [br]	-6.9 [345.0]	24.5, 19.9 [br]	51.1 [86.6]	28.8	22.6	33.6	31.5 [br]	

^{a)} In C_6D_6 (ca. 10%) bei $27-28^\circ\text{C}$; δ -Werte relativ zu externem Me_4Si , wobei $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$, und zu externem Me_4Sn ($\delta^{119}\text{Sn}$); Werte $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in Hz in [] mit ± 1.0 Hz; [br] kennzeichnet die breiten Resonanzsignale borgebundener ^{13}C -Kerne; n.b. = nicht beobachtet. — ^{b)} Zuordnung kann umgekehrt sein. — ^{c)} Lit.⁶⁾

(Z)-9-Methyl-10-[(trimethylstannyl)methylen]-9-borabicyclo[3.3.2]decan (**5a**): Eine Lösung von 1.62 g (5.0 mmol) **3a** in 25 ml Benzol wird 2 h mit UV-Licht bestrahlt (Quecksilber-Hochdrucklampe, TQ 150, Heraeus, Hanau). NMR-Spektren zeigen, daß **5a**

zu ca. 80% entstanden ist, neben anderen, nicht identifizierten Produkten. Die fraktionierende Destillation liefert 1.14 g (70%) reines (NMR, $> 95\%$) **5a** als farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp. $80-85^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. — In einem Parallelversuch wird eine Lösung von 1.62 g (5.0 mmol) **3a** in 25 ml Benzol über 30 d dem Tageslicht ausgesetzt. Laut NMR (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) findet in diesem Zeitraum eine quantitative Umwandlung zu reinem ($> 95\%$) **5a** statt, ohne merkliche Nebenreaktionen. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{H}(J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})) = 0.16$ (54.0), s, 9H, SnMe; 0.8 s, 3H, BMe; 1.2–2.2, m, 13H, BCH, 6 CH_2 ; 2.75, quint, $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 1H, = C–CH; 6.95 (105.0), s, 1H, =CH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BSn}$ (324.8) Ber. C 51.78 H 8.38

Gef. C 51.63 H 8.25

Analog entsteht aus einer Mischung **3c/5c** in Benzol nach UV-Bestrahlung weitgehend **5c** neben viel Zersetzungsprodukten (ca. 30%), während am Tageslicht nach 30 d **5c** mit ca. 90% Reinheit (NMR) gebildet wird.

CAS-Registry-Nummern

3a: 109013-49-2 / **3c**: 109013-48-1 / **4c**: 109013-52-7 / **5a**: 109013-51-6 / **5c**: 109013-50-5 / Pr^i -9-BBN: 51475-51-5 / $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$: 1112-00-1

- ^{1a)} P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 151. — ^{1b)} E. Negishi, T. Takahashi, *J. Chem. Soc.* **108** (1986) 3402. — ^{1c)} G. Zweifel, R. E. Murray, H. P. On, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1292. — ^{1d)} T. N. Mitchell, W. Reimann, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 141.
- ²⁾ B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 1.
- ³⁾ B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **5** (1986) 1709.
- ⁴⁾ B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **6** (1982) 75.
- ⁵⁾ B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, M. Schilling, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3182.
- ⁶⁾ C. Bihlmayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1265.
- ⁷⁾ C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **321** (1987) 25.
- ⁸⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR-Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld Ed.), Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- ⁹⁾ T. N. Mitchell, C. Kummetat, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 275.
- ¹⁰⁾ B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
- ¹¹⁾ B. Wrackmeyer, *Organometallic Syntheses* (R. B. King, J. J. Eisch, Ed.), Vol. 3, S. 572–575, Elsevier, New York 1986.
- ¹²⁾ G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 1.

[134/87]