

Verhalten von *cis*-2-Boryl-1-stannylalkenen gegenüber (Dimethylamino)trimethylstannan, Methoxytrimethylstannan und Methanol – Aufbau neuer Zinn – Element-Bindungen, Beispiele für Lösungsmittel-gesteuerte Reaktionen

Bernd Wrackmeyer* und Klaus Wagner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 101231, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 21. August 1990

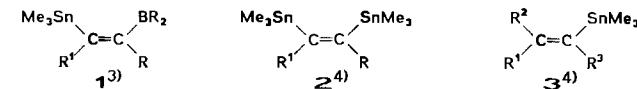
Key Words: *cis*-2-Boryl-1-stannylalkenes / Addition reactions / Exchange reactions / Solvent-controlled reactions / Tin – Element bonds

Behaviour of *cis*-2-Boryl-1-stannylalkenes Against (Dimethylamino)trimethylstannane, Methoxytrimethylstannane, and Methanol – Formation of New Tin – Element Bonds, Examples of Solvent-Controlled Reactions

When alkene derivatives **1** [$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{R}^1)\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{BR}_2$], with the trimethylstannyl- and the dialkylboryl group in *cis* position at the $\text{C}=\text{C}$ double bond, are treated with (dimethylamino)-trimethylstannane (**4**), methoxytrimethylstannane (**5**), or methanol, the product distribution depends remarkably on the solvent [hexane or tetrahydrofuran (THF)]. In hexane, **1a**, **b** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R} = \text{Et}$, Pr) react with **4** to give the *B*-dimethylamino compounds **6a**, **b** in high yields as a result of addition and rearrangement. Other derivatives **1** do not react with **4** in hexane. Under the same conditions in hexane some alkenes **1** react with **5** to yield the *B*-methoxy derivatives **8**, which are analogous to **6**. A complex mixture of various products is obtained

from the reaction of **1** with methanol in hexane. If the same reactions are carried out in THF, many compounds **1** react with **4** and **5** to eliminate tetramethyltin and give dihydro-1,2,5-azonia- (**7**) or dihydro-1,2,5-oxoniastannaboratoles (**9**), respectively. The reaction with methanol in THF also leads to the oxonia-stannaboratoles **9**, this time by elimination of methane. Pure samples of compound **9g** are obtained as the crystalline THF adduct **9g**-THF. A mechanism is proposed involving adduct formation at the boryl group, followed by intramolecular reactions depending on the donor quality of the respective solvent.

Die verbreitete Anwendung zahlreicher organometallisch substituierter Alkene in der organischen und metallorganischen Synthese beruht auf der Reaktivität der Metall – Kohlenstoff-Bindung. Für Stannyl- oder Borylgruppen an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung sind bereits zahlreiche Transformationen bekannt^{1,2)}. Mit dem leichten Zugang zu Verbindungen des Typs **1**³⁾ besteht die Möglichkeit, das Zusammenwirken von beiden organometallischen Substituenten kennenzulernen.



Kürzlich haben wir gezeigt, daß die komplexe Reaktion der Verbindungen **1** mit Lithium-dialkylamiden, LiNR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et), zu einer effizienten Synthese von **2** genutzt werden kann, wenn nur katalytische Mengen LiNR_2 gemeinsam mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$ in Hexan eingesetzt werden⁴⁾. Mechanistische Gründe legen nahe, daß **1** besonders reaktionsfreudig gegenüber Verbindungen sein sollte, die über stark nucleophile und stark elektrophile Zentren verfügen. Das trifft eigentlich auf $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$ zu, das jedoch ohne LiNR_2 nicht mit **1** reagiert, wofür sterische Gründe verantwortlich sein können⁴⁾. Verwendet man $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$ (**4**) ohne LiNR_2 in Hexan, so wird für mehrere Derivate **1** (z.B.

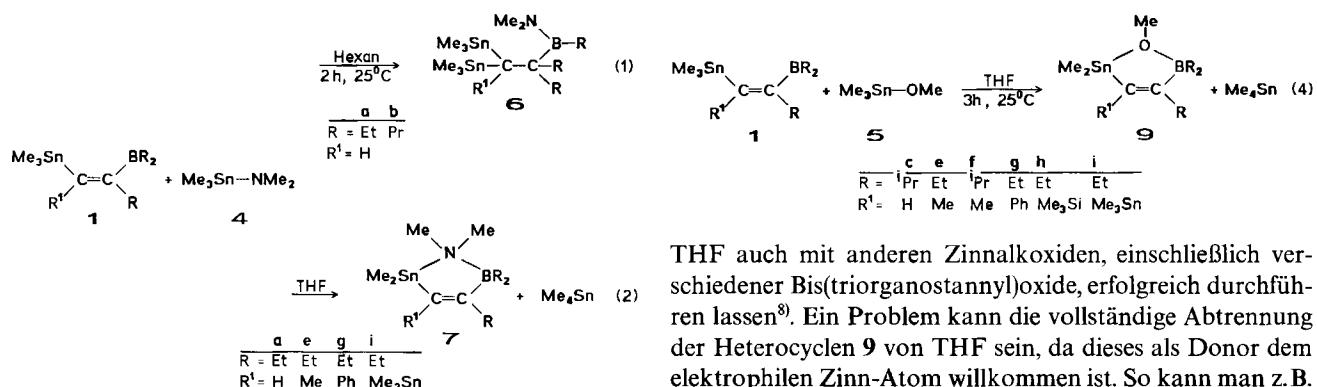
mit $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$) ebenfalls keine Reaktion beobachtet, obwohl andere Alkenylborane, in Abwesenheit des zweiten organometallischen Substituenten mit **4** glatt die entsprechenden Alkenylstannane **3** und Aminoborane ergeben⁴⁾. Diese scheinbar widersprüchlichen Befunde haben uns veranlaßt, die Reaktion von **1** mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$ (**4**) unter verschiedenen Bedingungen nochmals zu untersuchen. Parallel dazu haben wir auch Umsetzungen von **1** mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{OMe}$ (**5**) und Methanol durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen von **1** mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$ (**4**)

Alkenylborane vom Typ **1** reagieren in Hexan auch nach 24 h bei 60°C nicht mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NMe}_2$ (**4**), wenn $\text{R}^1 \neq \text{H}$, oder wenn sperrige Reste am Bor gebunden sind [z.B. $\text{R}^1 = \text{H}$ und $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ (**1c**)]. Dagegen reagieren **1a**, **1b** in Hexan mit **4**, allerdings nicht unter Austausch der Borylgruppe zu **2**, sondern in einer Folge von Addition und Umlagerung quantitativ zu den neuen Aminoboranen **6** (Gl. 1). Bei **6** handelt es sich um farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, ölige Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen.

Verwendet man Tetrahydrofuran (THF) statt Hexan als Lösungsmittel, reagiert **4** auch mit solchen Derivaten von **1**, die sich in Hexan als inert erwiesen haben (z.B. **1d**, **1e**,

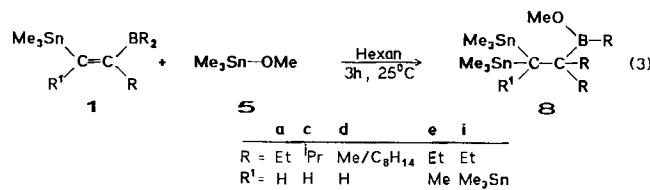


jedoch nicht nach Gl. (1). In allen untersuchten Fällen entstehen anstelle von **6** oder der Produkte **2** die Heterocyclen **7** und Me_4Sn (Gl. 2).

Die Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole **7** werden in hoher Ausbeute gewonnen und entsprechen in ihren Eigenschaften den zu **7e** analogen Verbindungen, die mit verschiedenen Resten am Stickstoff-Atom schon auf anderem Weg dargestellt wurden⁵. Auf dem neuen Weg sind jedoch nun auch Vertreter mit $\text{R}' = \text{H}$ (**7a**), Ph (**7g**) und SnMe_3 (**7i**) zugänglich.

Umsetzungen von 1 mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{OMe}$ (5)

Im Gegensatz zu **4** reagiert **5** in Hexan auch mit einer Anzahl von Derivaten **1** mit $\text{R}' \neq \text{H}$ (ausgenommen $\text{R}' = \text{Ph}$) zu den Verbindungen **8**. Diese entsprechen in ihrer Struktur den Verbindungen **6**, jedoch mit der Methoxygruppe am Bor-Atom (Gl. 3).



Bemerkenswert ist, daß sich selbst (*E*)-9-Methyl-10-[(trimethylstannyly)methylen]-9-borabicyclo[3.3.2]decan (**1d**) mit **5** selektiv zum Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivat **8d** umsetzt. Ebenso wie **6** sind die Verbindungen **8** ölige, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten. Sie entstehen nahezu quantitativ (>90%), wie die Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigen. Bei der destillativen Reinigung verliert man je nach Siedepunkt ca. 20–50% an Ausbeute, und **8i** läßt sich nicht unzersetzt destillieren.

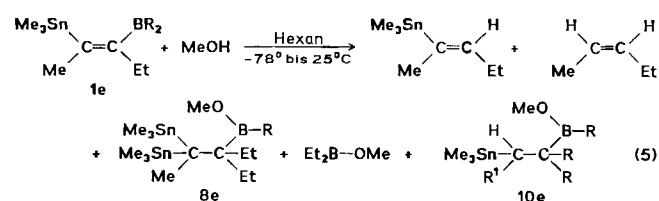
Auch bei der Umsetzung von **1** mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{OMe}$ (**5**) wird die Produktverteilung überraschend selektiv vom Lösungsmittel beeinflußt. In THF führt die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen nicht zu **8**, sondern mit nahezu quantitativem Umsatz zu den Dihydro-1,2,5-oxoniastannaboratolen **9** und Me_4Sn (Gl. 4). Lediglich **1a**, **d** bilden hier Ausnahmen, da sie mit **5** auch in THF **8** ergeben.

Verbindungen des Typs **9** sind bereits vereinzelt beschrieben^{6,7}. Der Weg nach Gl. (4) ermöglicht jedoch die bequeme Variation der Substituenten R' und R . Zudem haben erste Versuche ergeben, daß sich diese Umsetzungen in

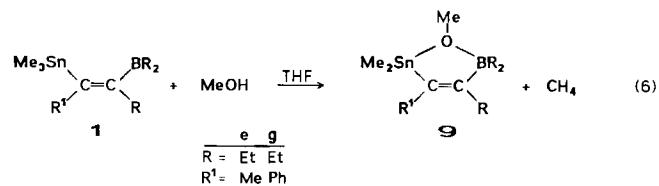
THF auch mit anderen Zinnalkoxiden, einschließlich verschiedener Bis(triorganostannyl)oxide, erfolgreich durchführen lassen⁸. Ein Problem kann die vollständige Abtrennung der Heterocyclen **9** von THF sein, da dieses als Donor dem elektrophilen Zinn-Atom willkommen ist. So kann man z.B. **9g** aus THF nur als Addukt **9g**-THF isolieren. Die Verbindungen **9c**, **e** können destillativ von THF befreit werden, während in **9h**, **i** die geminale Stellung einer Me_3Si bzw. Me_3Sn -Gruppe ungünstige sterische Verhältnisse für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen schafft. Darum lassen sich **9h**, **i** durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Umfällen aus Hexan leicht reinigen.

Umsetzungen von 1 mit Methanol

Während die Verbindungen **1** mit primären Aminen lediglich schwache Addukte bilden ($^{11}\text{B-NMR}$), findet man mit Methanol in Hexan, auch unter sehr schonenden Bedingungen, vielfach einen unübersichtlichen Reaktionsverlauf. In Gl. (5) sind verschiedene Produkte (NMR-spektroskopisch im Gemisch identifiziert) angegeben, die entweder als Resultat der direkten Reaktion von **1e** mit Methanol oder als Folgeprodukte (z.B. **8e** aus **5** und **1e**) dieser Reaktionen betrachtet werden müssen. Wir haben diese Untersuchungen in Hexan bisher nicht fortgesetzt. Bei der Umsetzung des Silicium-Derivates mit Methanol analog zu **1e** wurde die zu **10e** analoge Silicium-Verbindung isoliert⁹.



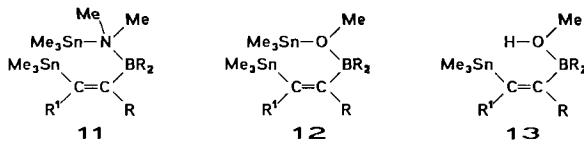
In THF verläuft die Reaktion von **1** mit Methanol dagegen völlig anders. In glatter Reaktion entstehen die Dihydro-1,2,5-oxoniastannaboratole **9** und Methan (Gl. 5). Diese Reaktion stellt damit den einfachsten Zugang zu solchen Heterocyclen sicher.



Mechanismen

Das Entstehen der Verbindungen **6**–**10** läßt sich nur erklären, wenn eine primäre koordinative Wechselwirkung

zwischen der Dimethylaminogruppe in **4**, der Methoxygruppe in **5** oder Methanol und der Dialkylborylgruppe in **1** angenommen wird. Dadurch wird aus der intermolekularen eine intramolekulare Reaktion, die ihre eigene Gesetzmäßigkeiten besitzt. In den primären Addukten **11**, **12**, **13** ist die Polarität der SnN- bzw. SnO- oder HO-Bindung im Vergleich mit **4** bzw. **5** oder Methanol noch erhöht, d.h. der elektrophile Charakter der Me_3Sn -Gruppe bzw. des Wasserstoff-Atoms hat zugenommen. Die Nucleophilie der Kohlenstoff-Atome der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ist aufgrund der Präsenz von zwei elektropositiven Liganden erhöht gegenüber „normalen“ Alkenen. Wenn die sterischen Verhältnisse dies erlauben (wie z.B. für $R^1 = \text{H}$ in **1a**, **b**), kann die elektrophile Me_3Sn -Gruppe oder der Wasserstoff rasch an dem $\text{Me}_3\text{Sn}(R^1)\text{C}=\text{C}$ -Kohlenstoff-Atom angreifen. Dabei wird vermutlich synchron ein Alkylrest vom Bor- auf das benachbarte olefinische Kohlenstoff-Atom übertragen, und **6**, **8**, **10** bilden sich. Ist $R^1 = \text{Ph}$, ändern sich die elektronischen Verhältnisse an diesem Kohlenstoffatom offenbar erneut, da **8g** in keinem Fall in nennenswerten Mengen beobachtet wird.



Aus den primären Addukten **11–13** läßt sich auch die Abspaltung von Me_4Sn oder Methan verstehen. Die Rolle des Lösungsmittels hierbei besteht vermutlich in einer weiteren koordinativen Wechselwirkung, nämlich im Aufbau einer SnO-Bindung oder einer HO-Wasserstoffbrückenbindung. Damit ändern sich die Eigenschaften des gesamten Systems. Alternativ zum Angriff auf einen olefinischen Kohlenstoff (dies scheint in Hexan generell, in THF lediglich für **1a** und **5** eine kinetisch kontrollierte Reaktion zu sein), bieten sich die SnMe-Bindungen als reaktive Zentren an. Letztlich kommt es zu Abspaltung von Me_4Sn bzw. Methan und zur Bildung von **7** bzw. **9**. Bei analogen Reaktionen von **1** mit $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{OMe}$ bildet sich $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{Me}$, wodurch belegt ist, daß die Methylgruppe aus **1** stammt. Verwendet man Diethylether (als Lösungsmittel mit schwächeren Donor-Eigenschaften) anstelle von THF, verlaufen die Reaktionen von **1** mit **5** weniger selektiv, und man erhält Gemische aus **8** und **9**.

Somit ist die *cis*-Stellung der Stannyl- und der Borylgruppe für die Bildung der Heterocyclen **7**, **9** von entscheidender Bedeutung. Im Fall von **1h** liegt ein Gemisch von (*Z/E*)-Isomeren (ca. 95% *Z*- und 5% *E*-**1h**) vor¹⁰⁾. Über eine Folge von Deorganoborierung und Organoborierung können sich die Isomeren langsam ineinander umwandeln, so daß das (*E*)-Isomere, welches sich nach Gl. (4) mit **5** zu **9** umsetzt, immer wieder nachgebildet wird. Alkenylstannane, die keine Dialkylborylgruppe besitzen (z.B. **3**), reagieren in THF mit **4** oder **5** nicht unter Abspaltung von Me_4Sn . Dies belegt, daß die R_2B -Gruppe als elektrophiles Zentrum die Voraussetzungen für eine intramolekulare Reaktion schafft.

Die Labilität der SnMe-Bindung ist ebenfalls wichtig, da z.B. das Silicium-Derivat analog zu **1e** weder in Hexan noch in THF mit **4** (ohne LiNR_2)⁴⁾ oder **5** reagiert und das Resultat der Reaktion mit Methanol vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig ist.

Die *cis*-Stellung von Stannyl- und Boryl-Gruppe ist nicht erforderlich für die Bildung von **6** oder **8**. So reagieren Gemische der (*Z/E*)-Isomeren von **1a** oder **1e**¹⁰⁾ mit **5** einheitlich zu **8a** bzw. **8e**.

NMR-Spektren

Die Strukturen der Verbindungen **5**, **6** folgen zwingend aus den ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1, 2 und Exp. Teil). Die Umsetzungen nach Gl. (1–6) lassen sich mittels ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Spektren gut verfolgen. Die ^{11}B -Werte für **6** und **8** finden sich im Erwartungsbereich für trigonal-planar umgebene Bor-Atome mit der Umgebung N–BCC bzw. O–BCC¹¹⁾. Für die Heterocyclen **7** und **9** treten die charakteristischen ^{11}B -NMR-Signale im Bereich für Boratome mit der Koordinationszahl 4 auf¹¹⁾. Die ^{119}Sn -Resonanzen für **6** und **8** sind typisch für Alkytrimethylstannane¹²⁾, während in **7** und noch mehr in **9** die ^{119}Sn -Kerne stark entschirmt sind, als Folge der Nachbarschaft zu einem Ammonium-Stickstoff⁵⁾ bzw. einem Oxonium-Sauerstoff-Atom^{6,13)}.

Für die Strukturen sind besonders die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit den Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ beweiskräftig (vgl. Abb. 1). So finden sich z.B.

Tab. 1. ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten^{a,b)} der Verbindungen **6** und **8**



Nr	Me ₃ Sn	C ¹	C ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
6a	-4.7 [295.9] [10.4]	25.9 [293.7]	40.1 br.	---	37.4, 12.1 [51.7] I-I [26.7]	11.7, 9.8 br.	41.1 41.9	45.9 45.9	3.5 [100.1]
6b	-4.4 [297.0] [10.4]	27.1 [296.5]	39.4 br.	---	49.3, 20.9, 15.7 [54.5] [24.0]	24.0, 19.6, 18.2 br.	42.3 41.3	45.9 45.9	2.4 [95.7]
8a	-4.8 [302.1] [11.4]	20.8 [316.9]	39.9 br.	---	33.3, 10.7 [42.3] [48.3]	8.3, 7.6 br.	52.9 I-I	54.1 54.1	1.7
8c	-3.3 [301.9] [9.4]	16.0 [325.3]	48.9 br.	---	34.9, 19.3 br. br.	23.1, 17.8 br.	53.6 I-I	53.6 53.6	0.9
8d	-4.4 [304.0] [9.0]	20.9 [307.4]	38.6 br.	---	35.9, 33.5, 25.4 [70.7] I-[7.9] I-I [20.9] I-I	2.15 br.	53.2 I-I	56.6 56.6	-1.6 [131.8]
8e	-4.6 [287.5] [7.1]	37.5 [364.0]	44.4 br.	22.0 [21.8]	32.4, 13.3 [44.7] I-[4.4] [33.8] I-I	10.4, 7.39 br.	52.8 I-I	55.1 55.1	3.5
8f	-1.4 [297.5] [10.9]	29.6 [230.9]	44.1 br.	-1.4 [297.5] [10.9]	39.0, 13.79 [97.0] I-[4.4] [49.6] I-I	10.2, 7.4 br.	52.5 I-I	53.6 53.6	5.1

^{a)} In C_6D_6 (ca. 15–30 proz. Lösungen), 27–28 °C. — ^{b)} $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ in eckigen Klammern.

Tab. 2. ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten^{a,b)} der Verbindungen 7 und 9



Nr	Me ₂ Sn	C ⁰	C ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
7a	-2.9 [308.0] [661.8]	114.9 [661.8]	193.4 br.	---	32.5, 13.0 [131.7][5.1]	14.1, 11.8 br.	42.5 [-]	0.0	174.1
7e	-3.4 [271.8] [653.3]	127.8 [653.3]	181.6 [146.0]	18.7	25.9, 14.6 [115.3][17.0]	14.1, 11.8 br.	42.5 [-]	0.0	155.7
7g	-3.1 [285.4] [633.0]	136.2 [633.0]	183.8 [104.0]	145.9, 128.6 [83.6][183.6]	27.2, 15.4 [106.8][15.8]	14.3, 11.8 br.	42.4 [-]	1.0	141.1
7i	-2.1 [247.0] [5.0]	130.6 [5.0]	209.4 [c.c.]	-7.0 [316.7] [44.1]	38.2, 16.7 [191.8][18.1] [83.6][9.0]	14.1, 11.7 br.	42.5 [-]	0.0	189.0 [c.c.] -50.5(d)
9c	-1.4 [315.4]	116.7 [698.5]	194.9 br.	---	33.1, 25.5 [124.3][13.6]	16.9, 20.7 br. br.	51.4 [-]	10.2	215.0
9e	-1.6 [288.3]	128.7 [697.5]	176.3 [146.0]	18.7	24.5, 13.8 [116.6][16.9]	13.4, 10.5 br.	49.0 [4.4]	10.7	174.6
9f	-1.9 [280.3]	129.2 [697.4]	179.8 [144.0]	22.3	32.6, 21.7 [130.0][13.6]	17.1, 21.0 br. 20.8	51.3 [4.5]	8.6	198.3
9g	-0.9 [326.7]	137.2 [723.4]	179.5 [br.]	146.0, 129.0 [113.0][30.5]	25.7, 14.4 [114.1][15.8]	13.6, 9.3 br.	48.8 [5.1]	9.6	189.8
9g	-1.3 -THF [387.3]	137.2 [777.7]	179.5 br.	147.2, 129.2 [110.3][28.2]	26.1, 14.5 [120.3][16.4]	13.7, 9.3 br.	48.1 [-]	7.6	38.3
9h	-0.6 [245.3]	135.0 [365.0]	204.0 [65.7]	2.6 [27.0] [51.6]	32.3, 16.0 [181.3][16.4] (7.0) (-)	13.6, 10.3 br.	49.3 [5.9] (-)	10.2	240.1(e)
9i	-0.6 [244.11] [5.0]	132.5 [395.6] [366.8]	203.8 [22.6]	-6.8 [322.1] [83.6] [7.9]	35.6, 16.0 [192.1][17.0]	13.5, 10.3 br.	46.6 [6.8] [8.1]	9.7	243.1 [2050] -51.7(d)

^{a)} In C₆D₆ (ca. 15–30 proz. Lösungen), 27–28 C. — ^{b)} $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ in eckigen Klammern. — ^{c)} $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ nicht beobachtet. — ^{d)} $\delta^{119}\text{Sn}(R^1)$. — ^{e)} $\delta^{29}\text{Si} = -12.0$; $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}) = 181.6$ Hz.

für **6** und **8** $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale in den ^{13}C -NMR-Spektren, die in ihrer Intensität der Gegenwart von zwei oder (für **8i**) drei Zinn-Atomen im Molekül entsprechen.

Die Umgebung der Zinn-Atome in den Ringen **7**, **9** muß stark verzerrt tetraedrisch sein, wie die großen Unterschiede für die $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_\text{Me})|$ - und $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)|$ -Werte erkennen lassen. Bemerkenswert ist die Zunahme von $^2J(^{119}\text{Sn}X)$ (X = ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) z. B. in **9** (wo eine vollständige Serie für diese Kerne X vorliegt) im Vergleich zu den Verbindungen **1**. Diese Veränderung folgt im Trend der Zunahme von $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)|$ -Werten in **7**, **9** (relativ zu $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_\text{C=C})|$ in **1**). Mit 2050 Hz wird für **9i** (vgl. 943 Hz für **1i**) die bisher größte bekannte Kopplungskonstante $|^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})|$ gemessen.

Die verzerrt tetraedrische Umgebung des Zinn-Atoms in **7**, **9** begünstigt auch die Wechselwirkung des Zinns mit Lewis-Basen, wenn der sterische Anspruch von R¹ dies zuläßt. Aus THF-Lösungen wird nur **9g**-THF erhalten. Da sich **1g** (im Unterschied zu den anderen Verbindungen **1**) auch in anderen Lösungsmitteln als THF mit **5** bevorzugt zu **9g** umsetzt, gelingt es, ein THF-freies **9g** herzustellen, das jedoch noch geringe Mengen Me₃Sn—OMe (**5**) als Donor gebunden enthält. Die Kopplungskonstanten $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ dieses Produkts sind alle kleiner als in **1g**-THF. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, daß die Methylgruppen und das olefinische Kohlenstoff-Atom die äquatorialen Positionen des trigonal-bipyramidal umgebenden Zinn-Atoms einnehmen^{14,15}.

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

Experimenteller Teil

Die Herstellung und Handhabung aller Verbindungen erfolgte unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter N₂-Schutz. — Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — MS: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen (bezogen auf ^1H , ^{11}B , ^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si , ^{120}Sn). — ^1H -NMR: Bruker AC 300, $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.15$ relativ zu Me₄Si als Referenz. — ^{11}B -NMR: Jeol FX 90 Q (28.9 MHz), Et₂O—BF₃ externe Referenz mit $\Xi(^{11}\text{B}) = 32083971$ Hz. — ^{13}C -NMR: Bruker AC 300 (75.5 MHz), $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$ relativ zu Me₄Si als Referenz. — ^{29}Si -NMR: refokussierte INEPT-Pulssequenz¹⁶ mit ^1H -Entkopplung, Jeol FX 90 Q (17.9 MHz), Bruker AC 300 (59.6 MHz), Me₄Si als externe Referenz mit $\Xi(^{29}\text{Si}) = 19867184$ Hz. — ^{119}Sn -NMR: refokussierte INEPT-Pulssequenz¹⁶ mit ^1H -Entkopplung oder „inverse gated“ ^1H -Entkopplung zur NOE-Unterdrückung¹², Jeol FX 90 Q (33.55 MHz) und Bruker AC 300 (111.9 MHz), Me₄Sn als externe Referenz mit $\Xi(^{119}\text{Sn}) = 37290665$ Hz.

(Dimethylamino)- (**4**)¹⁷ und Methoxytrimethylstannan (**5**)¹⁸ sowie **1** wurden nach Literaturangaben erhalten: **1a**, **c**, **e**, **g**, **h**, **i**^{1a}, **1d**^{19,20}. Analog wurden **1b** (R¹ = H, R = Pr) und **1f** (R¹ = Me, R = iPr) hergestellt.

1b: Sdp. 57.5°C/10⁻³ Torr. — NMR in C₆D₆: ^1H : $\delta[^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})] = 0.08$ [53.8] s, 9 H, Me₃Sn; 0.87 bis 2.20 m, Pr, BPr; 6.09 [92.2] s, HC=—. — ^{13}C : $\delta[^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})] = -8.2$ [339.0] Me₃Sn; 33.0 br., 18.7, 17.9, BPr₂; 43.1 [90.5], 22.7 [6.5], 14.5, Pr; 127.2 [500.3] SnC=; 172.3 br., =CB. — ^{11}B : $\delta = 84.1$. — ^{119}Sn : $\delta = -57.1$.

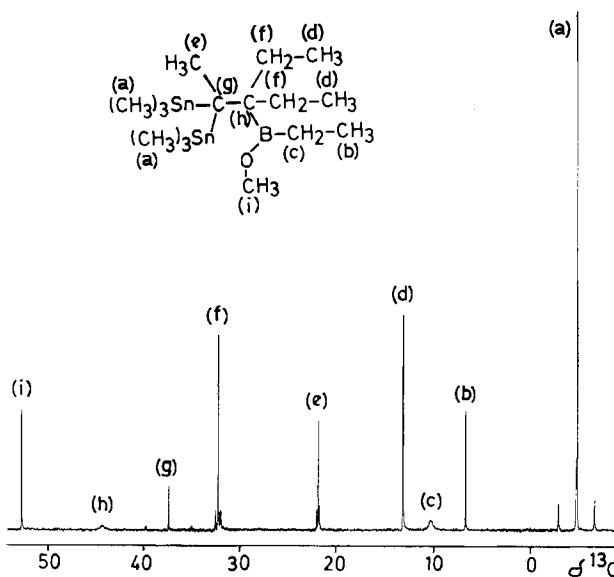


Abb. 1. 75.5-MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8e**. Charakteristisch sind die breiten Resonanzsignale (c, h) für die Bor gebundenen Kohlenstoffatome sowie die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale mit $^nJ(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (a, c, f, g).

Aufbau neuer Zinn–Element-Bindungen

1f: Sdp. $66^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – NMR in C_6D_6 : ^1H : δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.07 [51.2] s, 9 H, Me_3Sn ; 1.97 [54.2] s, 3 H, Me; 1.38 sept, 2 H, 1.04 d, 12 H, $\text{B}^- \text{Pr}_2$; 2.67 sept, 1 H, 1.02 d, 6 H, ^1Pr . – ^{13}C : 8 [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = -8.6 [317.1] Me_3Sn ; 20.9 [65.0] Me; 26.2 br., 19.7, $\text{B}^- \text{Pr}_2$; 30.9 [87.2], 22.5 [7.2], ^1Pr ; 131.2 [535.9] $\text{SnC}=\text{}$; 165.0 br. = CB . – ^{11}B : δ = 63.6. – ^{119}Sn : δ = -54.2.

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Alkenylboranen **1** mit (Dimethylamino)trimethylstannan (**4**) bzw. Methoxytrimethylstannan (**5**) in Hexan: 3-[Bis(trimethylstannyl)methyl]-3-[(dimethylamino)ethylboryl]pentan (**6a**): Eine Lösung von 1.04 g **4** (5.0 mmol) in 50 ml Hexan wird auf -78°C abgekühlt. Das Boran **1a** (1.43 g, 5.0 mmol) wird in einer Portion unter Röhren zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt. Es wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes liefert 1.98 g (80%) reines **6a** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $75^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 497 (0.1) [M^+], 482 (1) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 332 (12) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Sn}$], 165 (100) [Me_3Sn^+], 84 (25) [EtBNMe_2^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.21 [48.7] s, 18 H, SnMe_3 ; 0.88 t, 3 H, 149 q, 2 H, BEt_3 ; 0.93 t, 6 H, 1.64 q, 4 H, Et; 1.43 [79.8] s, 1 H, $\text{HC}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$; 2.5 s, 3 H, 2.64 s, 3 H, MeN .

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{BNSn}_2$ (494.7) Ber. C 38.84 H 8.15 B 2.18 Sn 47.99
Gef. C 38.79 H 7.70 B 2.38 Sn 47.52

6b: Ansatz 1.64 g (5.0 mmol) **1b**, Ausb. 2.21 g (81%) **6b** als farblose luftempfindliche Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.11 [49.1] s, 18 H, Me_3Sn ; 0.80 bis 1.70 m, 21 H, Pr, BPr_2 ; 1.38 s, 1 H, $\text{HC}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$; 2.58 s, 3 H, 2.68 s, 3 H, MeN .

3-[Bis(trimethylstannyl)methyl]-3-(ethylmethoxyboryl)pentan (**8a**): Ansatz 0.97 g (5.0 mmol) Methoxytrimethylstannan (**5**) in 50 ml Hexan, 1.43 g (5.0 mmol) **1a**; Reaktionsdauer 3 h bei 25°C ; Ausb. 1.93 g (80%) **8a** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $80.5^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 482 (nicht beobachtet) [M^+], 467 (8) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 165 (100) [Me_3Sn^+], 71 (22) [MeOBEt^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.15 [49.1] s, 18 H, Me_3Sn ; 0.70 t, 3 H, 0.90 q, 2 H, BEt ; 0.79 t, 6 H, 1.48 q, 4 H, Et; 1.23 [76.4] s, 1 H, $\text{HC}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$; 3.38 s, 3 H, MeO .

$\text{C}_{15}\text{H}_{57}\text{BOSn}_2$ (481.7) Ber. C 37.41 H 7.44 B 2.24 Sn 49.28
Gef. C 36.77 H 7.48 B 2.06 Sn 47.53

8c: Ansatz 1.64 g (5.0 mmol) **1c** in 50 ml Hexan; Ausb. 1.26 g (48%) **8c** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $107^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 526 (nicht beobachtet) [M^+], 511 (10) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 361 (2) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Sn}$], 165 (100) [Me_3Sn^+], 85 (28) [$^1\text{PrBOMe}^+$]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.20 [47.8] s, 18 H, Me_3Sn ; 0.8 d, 3 H, 1.0 sept, 3 H, $\text{B}'\text{Pr}$; 0.90 d, 6 H, 2.02 sept, 4 H, ^1Pr ; 1.34 [97.3] s, 1 H, $\text{HC}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$; 3.50 s, 3 H, MeO .

$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{BOSn}_2$ (523.7) Ber. C 41.28 H 8.28 B 2.06 Sn 45.33
Gef. C 41.30 H 8.24 B 2.04 Sn 50.68

9-[Bis(trimethylstannyl)methyl]-9-(methoxymethylboryl)bicyclo[3.3.1]nonan (**8d**): Ansatz 1.62 g (5.0 mmol) **1d** in 50 ml Hexan; Ausb. 1.30 g (50%) **8d** als farblose Flüssigkeit; Sdp. $121^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 520 (nicht beobachtet) [M^+], 505 (14) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 357 (18) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Sn}$], 313 (22) [$\text{M}^+ - \text{MeOBMe}$], 165 (100) [Me_3Sn^+], 57 (38) [MeOBMe^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.12 [49.1] s, 18 H, Me_3Sn ; 0.35 (breit) s, 3 H, BMe ; 0.80 bis 2.15 m, Cyclononyl, 1.68 s, 1 H, $\text{HC}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$; 3.35 s, 3 H, MeO .

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{BOSn}_2$ (519.7) Ber. C 41.60 H 7.56 B 2.08 Sn 45.68
Gef. C 41.21 H 7.66 B 1.62 Sn 43.93

8e: Ansatz 1.50 g (5.0 mmol) **1e** in 50 ml Hexan; Ausb. 1.83 g (74%) **8e** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $93^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 498 (nicht beobachtet) [M^+], 483 (3) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 333 (12) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Sn}$], 165 (100) [Me_3Sn^+], 71 (18) [MeOBEt^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.16 [47.0] s, 18 H, Me_3Sn ; 0.81 t, 3 H, 0.90 q, 2 H, BEt , 0.92 t, 6 H, 1.6 m, 4 H, Et; 1.51 [86.2] s, 3 H, $\text{Me-C}(\text{Me}_3\text{Sn})_2$; 3.36 s, 3 H, MeO .

$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{BOSn}_2$ (495.7) Ber. C 38.77 H 7.93 B 2.18 Sn 47.89
Gef. C 38.82 H 7.65 B 2.11 Sn 48.01

8i: Ansatz 2.25 g (5.0 mmol) **1i** in 50 ml Hexan; Ausb. 1.73 g (55%) **8i** als farblose, feine Nadeln aus Hexan, (Schmp. 172–175 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.24 [47.8] s, 27 H, Me_3Sn ; 0.83 t, 3 H, 0.90 q, 2 H, BEt ; 0.84 t, 6 H, 0.91 m, 4 H, Et; 3.32 s, 3 H, MeO .

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,1,2,2-tetramethyl-1H-1,2,5-azonia-stannaboratol (**7a**): Die Reaktionsdurchführung in THF entspricht der für Hexan als Lösungsmittel; Ansatz 1.43 g (5.0 mmol) **1a** in 50 ml THF. Ausb. 1.25 g (79%) **7a** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. $68^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = M^+ nicht beobachtet; 286 (84) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 260 (27) [$\text{M}^+ - \text{HC=CEt}_2$], 165 (13) [Me_3Sn^+], 150 (53) [Me_2Sn^+], 135 (60) [Me-Sn^+], 84 (43) [Me_2NBEt^+], 56 (100) [C_4H_8^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.24 [51.2] s, 6 H, Me_2Sn ; 0.56 t, 6 H, 0.88 q, 4 H, BEt_2 ; 0.99 t, 3 H, 2.17 q, 2 H, Et; 2.22 s, 6 H, Me_2N ; 6.02 [266.6] s, 1 H, HC= .

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BNSn}$ (315.9) Ber. C 45.63 H 8.93 B 3.42 N 4.43 Sn 37.58
Gef. C 45.46 H 8.95 B 3.29 N 4.41 Sn 37.68

7e: Ansatz 1.50 g (5.0 mmol) **1e** in 50 ml THF; **7e** wird als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. – EI-MS (70 eV): m/z (%) 331 (21) [M^+], 247 (30) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{SnNMe}_2$], 165 (60) [Me_3Sn^+], 69 (70) [BEt_2^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.22 [48.0] s, 6 H, Me_2Sn ; 0.70 bis 2.40 m, Et, BEt_2 ; 186 [81.1] s, 3 H, MeC= ; 2.22 s, 6 H, Me_2N .

7i: Ansatz 2.25 g (5.0 mmol) **1i** in 50 ml THF. Der Umsatz der Reaktion beträgt nur ca. 30%, **7i** kann jedoch im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei langerer Reaktionsdauer (12 h, Raumtemp. treten Folgeprodukte von **1i** auf (vgl. Lit.²⁰⁾). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.18 s, 9 H, Me_3Sn ; 0.28 s, 6 H, Me_2Sn ; 0.70 bis 2.40 m, Et, BEt_2 ; 2.19 s, 6 H, Me_2N .

7g: Ansatz 1.81 g (5.0 mmol) **1g** in 50 ml THF; Reaktionsdauer 2 h bei Raumtemp.; Ausb. 1.59 g (81%) **7g** durch Ausfrieren in Hexan bei -78°C als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.09 [49.9] s, 6 H, Me_2Sn ; 0.57 m, 4 H, 1.19 t, 6 H, BEt_2 ; 2.18 [27.5] s, 6 H, Me_2N ; 2.45 [7.4] q, 2 H, 0.99 [3.8] t, 3 H, Et; 7.20 m, 5 H, Ph.

2,5-Dihydro-4,5,5-triisopropyl-1,1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-oxonia-stannaboratol (**9c**): Ansatz 0.97 g (5.0 mmol) Methoxytrimethylstannan (**5**) in 50 ml THF und 1.64 g (5.0 mmol) **1c**. Reaktionsdauer 4 h bei Raumtemp. **9c** wird als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 346 (nicht beobachtet) [M^+], 345 (0.7) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 303 (38) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 261 (22) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_7$], 165 (28) [Me_3Sn^+], 151 (26) [Me_3SnH^+], 135 (32) [MeSn^+], 57 (100) [C_4H_8^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.14 [52.9] s, 6 H, Me_2Sn ; 0.90 bis 1.15 m, $\text{B}'\text{Pr}_2$; 1.12 d, 6 H, 2.71 sept, 1 H, ^1Pr ; 3.08 [11.3] s, 3 H, MeO ; 6.13 [279.6] s, 1 H, HC= .

9e: Ansatz 1.50 g (5.0 mmol) **1e** in 50 ml THF; Reaktionsdauer 3 h bei Raumtemp. Aus. 1.17 g (74%) **9e** als farblose, luftempfind-

liche Flüssigkeit, Sdp. $64.5^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 318 (10) [M^+], 289 (96) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 233 (19) [$\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{BO}$], 218 (17) [$\text{M} - \text{Et}_2\text{BOMe}$], 165 (94) [Me_3Sn^+], 150 (42) [Me_3Sn^+], 135 (98) [MeSn^+], 71 (78) [MeOB^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.26 [50.8] s, 6H, Me_3Sn ; 0.48 t, 6H, 0.74 q, 4H, BEt ; 1.05 [3.8] t, 3H, 2.22 [7.2] q, 2H, Et; 2.01 [93.0] s, 3H, $\text{MeC} =$; 3.03 [10.5] s, 3H, MeO .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BOSn}$ (316.8) Ber. C 45.49 H 8.59 B 3.41 Sn 37.46
Gef. C 43.91 H 8.26 B 3.57 Sn 39.11

9f: Ansatz 1.71 g (5.0 mmol) **1f** in 50 ml THF; Reaktionsdauer 24 h bei Raumtemp. **9f** wird als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.20 [49.7] s, 6H, Me_2Sn ; 1.02 d, 12H, 1.38 sept, 2H, B^+Pr_2 ; 1.25 d, 6H, 2.75 sept, 1H, I^+Pr ; 2.00 [94.8] s, 3H, $\text{MeC} =$; 3.09 [11.2] s, 3H, MeO .

9g-THF: Ansatz 1.81 g (5.0 mmol) **1g** in 50 ml THF; Reaktionsdauer 2 h bei Raumtemp.; Ausb. 1.8 g (80%) **9g-THF** als farblose Prismen aus Hexan/Toluol (10:1), Schmp. 75°C . — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 452 (nicht beobachtet) [M^+], 351 (50) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Et}$], 150 (8) [Me_2Sn^+], 71 (100) [McBEt^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.38 [57.6] s, 6H, Me_2Sn ; 0.60 bis 1.10 Et, BEt_2 ; 2.30 [7.4] q, 2H, Et; 3.13 [7.7] s, 3H, MeO ; 7.05 m, Ph; 2.91 m, 4H, 1.0 m, 4H, THF.

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{BO}_2\text{Sn}$ (451.0) Ber. C 55.92 H 8.27 B 2.40 Sn 26.32
Gef. C 54.25 H 8.00 B 2.35 Sn 25.28

9g: Ansatz 1.81 g (5.0 mmol) **1g** in 50 ml Toluol und 0.48 g (2.5 mmol) **5**; Reaktionsdauer 24 h bei Raumtemp. Dabei entsteht ein Gemisch aus **1g** und **9g**, an das noch Me_3SnOMe koordiniert ist. Um überschüssige Me_3SnOMe weitgehend zu entfernen, wurden 0.25 g (2.5 mmol) BEt_3 zugegeben, und es wurde weitere 12 h bei Raumtemp. belassen (Bildung von Me_3SnEt und Et_2BOEt , nach ^{11}B - und $^{119}\text{Sn-NMR}$). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.30 [53.6] s, 6H, Me_2Sn ; 0.50 bis 1.25 m, 10H, BEt_2 ; 2.20 [7.2] q, 2H, Et; 3.09 [9.6] s, 3H, MeO ; 7.05 m, Ph.

9h: Ansatz 1.79 g (5.0 mmol) **1h** in 50 ml THF; Reaktionsdauer 2 h bei Raumtemp. **9h** kristallisiert in farblosen, extrem luftempfindlichen Prismen aus Hexan/Toluol (10:1), Schmp. 122°C . — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 376 (nicht beobachtet) [M^+], 347 (100) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 276 (12) [$\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{BOMe}$], 73 (56) [Me_3Si^+], 71 (42) [EtBO^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] ($J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$) = 0.32 [67.9] s, 6H, MeSn ; 0.11 (52.8) s, 9H, Me_3Si ; 0.70 t, 6H, 0.84 q, 4H, BEt_2 ; 1.11 t, 3H, 2.31 q, 2H, Et; 3.02, [9.5] s, 3H, MeO .

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BOSiSn}$ (375.0)

Ber. C 44.84 H 8.87 B 2.88 Si 7.49 Sn 31.65
Gef. C 41.70 H 7.93 B 3.04 Si 8.07 Sn 34.54

9i: Ansatz 2.25 g (5.0 mmol) **1i** in 50 ml THF; Reaktionsdauer 2 h bei Raumtemp. **9i** kristallisiert in farblosen, extrem luftempfindlichen Prismen aus Hexan/Toluol (10:1), Schmp. 137°C . — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 468 (8) [M^+], 439 (90) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 368 (29) [$\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{BOMe}$], 165 (100) [Me_3Sn^+], 71 (24) [EtBOMe^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.34 [47.8] s, 6H, Me_2Sn ; 0.13 [51.2] s, 9H, Me_3Sn ; 0.42 t, 6H, 0.65 q, 4H, BEt_2 ; 1.05 t, 2.17 [9.0] q, 2H, Et; 3.06 [11.1] s, 3H, MeO .

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BOSn}_2$ (465.6) Ber. C 36.12 H 7.14 B 2.32 Sn 50.98
Gef. C 35.88 H 6.77 B 2.55 Sn 54.66

Umsetzung von 1e mit Methanol in Hexan: Eine Lösung von 0.5 mmol **1e** in 50 ml Hexan wird auf -78°C gekühlt, dann werden 0.5 mmol Methanol zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Einengen des Lösungsmittels i. Vak. können verschiedene Produkte NMR-spektroskopisch im Gemisch identifiziert werden [vgl. Gl. (5) und Tab. 1].

Umsetzung von 1e und 1g mit Methanol in THF: Analog werden 0.5 mmol **1e** bzw. **1g** in 50 ml THF mit wasserfreiem Methanol zur Reaktion gebracht. Nach 2 h bei Raumtemp. für **1e** bzw. 4 h bei Raumtemp. für **1g** wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Verbindungen **9e** bzw. **9g-THF** werden mit nahezu quantitativem Umsatz erhalten.

CAS-Registry-Nummern

1a: 66088-87-7 / **1b:** 130197-44-3 / **1c:** 66088-88-8 / **1d:** 130197-45-4 / **1e:** 66088-90-2 / **1f:** 66138-40-7 / **1g:** 66088-94-6 / **1h:** 66088-96-8 / **1i:** 66088-98-0 / 4: 993-50-0 / **5:** 1066-58-6 / **6a:** 130197-46-5 / **6b:** 130197-47-6 / **8a:** 130197-48-7 / **8c:** 130197-49-8 / **8d:** 130197-50-1 / **7a:** [B(III)]: 130197-53-4 / **7e:** (Chelat): 130219-26-0 / **7e:** [B(III)]: 130197-54-5 / **7g:** (Chelat): 130219-27-1 / **7g:** [B(III)]: 130197-55-6 / **7i:** (Chelat): 130246-74-1 / **7i:** [B(III)]: 130197-56-7 / **9c:** (Chelat): 130219-28-2 / **9c:** [B(III)]: 130197-57-8 / **9e:** (Chelat): 130219-29-3 / **9e:** [B(III)]: 130197-58-9 / **9f:** (Chelat): 130219-30-6 / **9f:** [B(III)]: 130197-59-0 / **9g:** (Chelat): 130246-75-2 / **9g:** [B(III)]: 130197-60-3 / **9g-THF:** 130219-31-7 / **9h:** (Chelat): 130219-32-8 / **9h:** [B(III)]: 130197-61-4 / **9i:** (Chelat): 130219-33-9 / **9i:** [B(III)]: 130197-62-5

- ¹⁾ M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1987.
- ²⁾ R. Köster, Umwandlungen von Organobor-Verbindungen in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 215 – 376, Thieme, Stuttgart 1984.
- ³⁾ ^{a)} G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. Teil B*, **32** (1977) 1400. — ^{b)} B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.*, **6** (1982) 75. — ^{c)} B. Wrackmeyer, Organaboration of Metal Alkynes, in *Boron Chemistry*, Proceedings of IMEBORON VI (S. Hermanek, Ed.), S. 387 – 415, World Scientific, Singapore 1987.
- ⁴⁾ B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 857.
- ⁵⁾ S. Kerschl, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 845.
- ⁶⁾ S. Kerschl, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Naturforsch. Teil B*, **42** (1987) 387.
- ⁷⁾ S. Kerschl, *Dissertation*, Universität München, 1986.
- ⁸⁾ B. Wrackmeyer, K. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309.
- ¹⁰⁾ B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **5** (1986) 1709.
- ¹¹⁾ ^{a)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR – Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978. — ^{b)} B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Auf., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 377 – 611, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{c)} B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61 – 203.
- ¹²⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73 – 186.
- ¹³⁾ ^{a)} Vgl. die analogen Effekte für $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte in den Siliciumhomologen ¹³b, ⁵. — ^{b)} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 918. — ^{c)} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1253.
- ¹⁴⁾ ^{a)} R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 257. — ^{b)} R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 433. — ^{c)} R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, K. Jurkschat, A. Tzsachach, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) 335. — ^{d)} D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1378.
- ¹⁵⁾ B. Wrackmeyer, K. Wagner, A. Sebald, L. Merwin, R. Boese, Manuskript in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ ^{a)} G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760. — ^{b)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{c)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.
- ¹⁷⁾ ^{a)} K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944. — ^{b)} J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) 235.
- ¹⁸⁾ E. Amberger, M.-R. Kula, J. Lorberth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 138.
- ¹⁹⁾ ^{a)} C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 25. — ^{b)} B. Wrackmeyer, S. T. Abu-Orabi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1603.
- ²⁰⁾ B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. Teil B*, **33** (1978) 385.

[282/90]