

Synthese von 1,2,5-Azastannaborol-Derivaten aus Schwefeldiimid-Anionen und *cis*-Stannyl-boryl-alkenen – Röntgenstrukturanalyse von zwei 2,5-Dihydro-1-(imino- λ^4 -sulfanylidene)-1,2,5-azastannaboratolen

Bernd Wrackmeyer^{a,*}, Stefan M. Frank^a, Max Herberhold^a, Horst Borrmann^b und Arndt Simon^b

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth^a,
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

Eingegangen am 12. September 1990

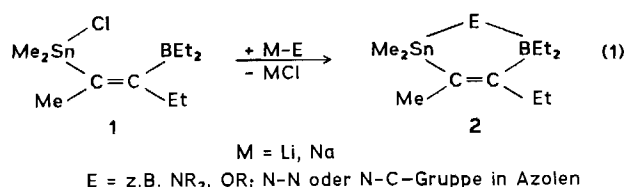
Key Words: *cis*-Stannyl-boryl-alkenes / Sulfur diimide anions / Multinuclear NMR / 1,2,5-Azastannaboratolen

Synthesis of 1,2,5-Azastannaborole Derivatives from Sulfur Diimide Anions and *cis*-Stannyl-boryl-alkenes – X-ray Crystallographic Study of Two 2,5-Dihydro-1-(imino- λ^4 -sulfanylidene)-1,2,5-azastannaboratolen

(*E*)-3-(Diethylboryl)-2-(chlorodimethylstannyl)-2-pentene (**1**) reacts with the sulfur diimide anions **3** [$R-N\equiv S=N^-K^+$, $R = tBu$ (**a**), Me_3Si (**b**), tBu_2P (**c**)] in a 1:1 ratio, and with **4** [$K^+-NSN^-K^+$] in a 2:1 ratio, to give various heterocycles. The first products of the reaction between **1** and **3** [2,5-dihydro-1-(imino- λ^4 -sulfanylidene)-1,2,5-azastannaboratolen **5a,b,c**] are isolated at $-30^\circ C$ and characterized by X-ray crystallography. The compounds **5a,b** rearrange into the borole derivatives **6a,b** (with an additional N–Sn coordination) by transfer of an ethyl group

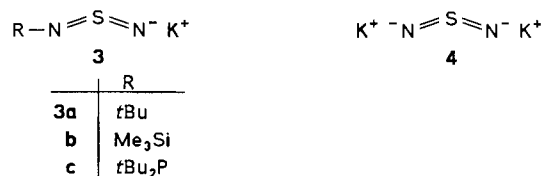
from the boron to the sulfur atom. Ethylene is eliminated from compound **6a** (not **6b**) to give the diaminosulfane derivative **7a**. The 2:1 reaction between **1** and **4** affords an unstable intermediate **8** with a fluxional structure, leading to **9** in which an EtS moiety bridges a borole ring (analogous to **6** but without the additional N–Sn coordination) and a boratole ring (analogous to **5**). All compounds are characterized by 1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N - (in part), ^{29}Si - and ^{119}Sn -NMR spectra.

Organometallische Substituenten an der C=C-Doppelbindung nehmen großen Einfluß auf die Reaktivität von Alkenen. Bei *cis*-Stellung der Substituenten sind neuartige Reaktionen entweder an den metallischen Zentren und/oder an der C=C-Doppelbindung möglich. So verleiht die Anwesenheit zweier elektrophiler Gruppen an der C=C-Doppelbindung in **1** diesem Alken-Derivat bemerkenswerte Eigenschaften in Reaktionen mit Nucleophilen¹⁾. Bisher haben wir zahlreiche Umsetzungen von **1** mit Agentien untersucht, die entweder über ein nucleophiles Zentrum (z.B. Metallamide^{2,3)}) oder über zwei benachbarte nucleophile Zentren (z.B. *N*- oder *C*-lithiierte Azole^{1b,4)}) verfügen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen⁵⁾ führt zu fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen des Typs **2**, in denen das Bor-Atom die Koordinationszahl 4 erreicht.



Das elektrophile Zentrum der Diethylborylgruppe erhält damit in **2** eine formal negative Ladung, die sich in dem verstärkt nucleophilen Charakter der Substituenten am Bor-Atom zeigen sollte. Es ist darum von Interesse, die Reaktion von **1** auch mit solchen Nucleophilen zu untersuchen, die

gleichzeitig ein elektrophiles Zentrum aufweisen⁶⁾. Die Schwefeldiimid-Anionen **3a,b,c**^{7b)} und **4**⁸⁾ repräsentieren diesen Typ, wobei der Schwefel den elektrophilen Part übernimmt. Die Umsetzungen von **1** mit **3** und **4** sind Gegenstand dieser Arbeit.



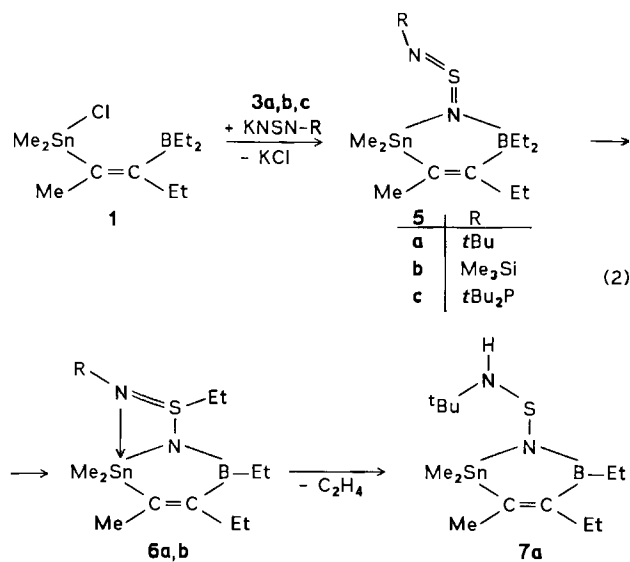
Ergebnisse und Diskussion

Präparative Befunde

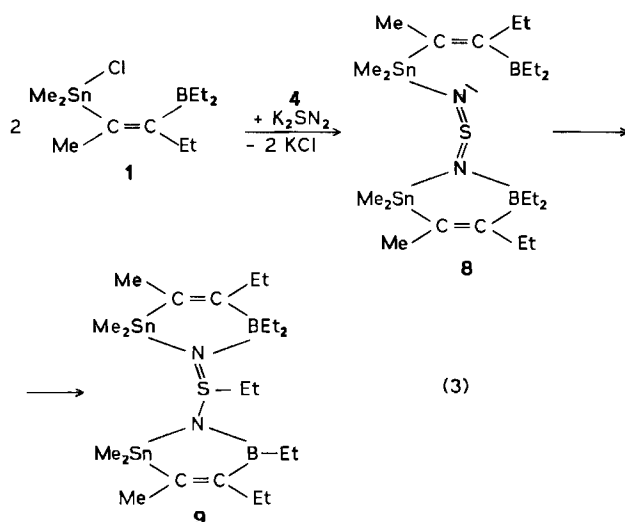
Führt man die Umsetzungen von **1** mit **3** bei $0^\circ C$ in Hexan durch, lassen sich die Produkte **5a,b** bei $-30^\circ C$ als kristalline orangefarbene Feststoffe isolieren; **5c** bildet tiefrote Kristalle. Die Struktur dieser Verbindungen folgt schlüssig aus den NMR-Daten in Lösung und wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Bei Raumtemperatur in Lösung lagern sich **5a,b** allmählich in **6a,b** um, wobei eine Ethylgruppe vom Bor- zum Schwefel-Atom übertragen wird (Gl. 2). Das Bor-Atom ist in **6** wieder trigonalplanar umgeben, während für das Zinn-Atom aufgrund der NMR-Daten die Koordinationszahl 5 anzunehmen ist.

Für $R = tBu$ folgt der Umlagerung zu **6a**, ebenfalls bereits bei Raumtemperatur, die Eliminierung von Ethen,

und es bildet sich quantitativ die Verbindung **7a**. Dagegen spaltet **6b** nur wenig Ethylen ab und zersetzt sich bei längerem Erhitzen in Toluol zu zahlreichen, nicht näher untersuchten Produkten. Die Phosphor-substituierte Verbindung **5c** zersetzt sich schon bei Raumtemperatur.

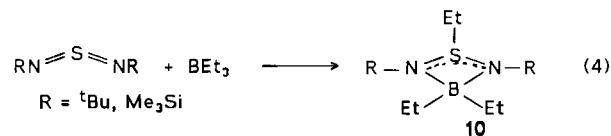


Setzt man zwei Äquivalente **1** mit dem Schwefeldiimid-Dianion **4** um (Gl. 3), so erhält man auch bei sehr schonender Aufarbeitung zunächst ein rotes Öl, das überwiegend **8** enthält, neben wenig Hexan und ca. 30% **9**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht quantitativ **9** als gelbliches Öl. Der Strukturvorschlag für **9** gründet sich auf den vollständigen ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Datensatz. Im Gegensatz zu **6** steht in **9** der Imid-Stickstoff nicht für die Koordination des Zinn-Atoms im Borolring zur Verfügung.



Die Bildung von **5** (Gl. 2) entspricht der Erwartung. Es ist anzumerken, daß in festem **5a,b** bereits eine günstige Konformation für die Übertragung der Ethylgruppe auf das Schwefel-Atom vorliegt. In Vorversuchen fanden wir, daß auch die intermolekulare Reaktion von Trialkylboranen

(z. B. BEt₃) mit Schwefeldiimiden unter S-Alkylierung abläuft (Gl. 4), die Primärprodukte **10** jedoch bei der Aufarbeitung Zersetzung erleiden.



Die Produkte **6** und **8** aus den Reaktionen nach Gl. (2) und (3) entsprechen der Umsetzung von Schwefeldiimiden mit Organolithium-Verbindungen^{9,10}. Auch die Erhöhung der Koordinationszahl des Zinns von vier auf fünf (in **6**) ist bei Derivaten der Methansulfinsäure bekannt¹¹. Der im Vergleich zum Bor-Atom scheinbar größere elektrophile Charakter des Zinns in **6** ist vermutlich auf günstigere sterische Bedingungen zurückzuführen, da nach Modellen nur die Erhöhung der Koordinationszahl des Zinns keine zusätzliche Ringspannung erzeugt. Die Abspaltung von Ethylen aus EtS-Gruppen ist bisher nicht beschrieben worden, jedoch wurde die Abspaltung von Isobuten aus *t*BuS-Verbindungen *t*BuS(NR¹)NR²EMe₃ (E = Si, Sn) mehrfach beobachtet^{9,10,12}. Mit dem unterschiedlichen Verhalten der Verbindungen **6a,b** bezüglich der Ethylen-Abspaltung decken sich die vergleichbaren Befunde für die Isobuten-Abspaltung aus N-*t*Bu- und N-SiMe₃-Derivaten, die analog zu **6** gebaut sind¹².

NMR-spektroskopische Untersuchungen

¹¹B-, ¹³C-, ¹⁵N-, ²⁹Si-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten finden sich in Tab. 1 (für ¹H-NMR-Daten vgl. den experimentellen Teil). Die Beobachtung der Reaktionen gelingt bereits für die Reaktionslösungen leicht mittels ¹¹B- (**5a,b,c**; **6a,b**; **9**, **10**), ²⁹Si- (**5b**, **6b**), ³¹P- (**5c**) und ¹¹⁹Sn-NMR (**5a,b,c**; **6a,b**; **7**, **9**).

Die δ¹¹B-Werte für **6a** (+44.8) und **7a** (+46.9) sind erwartungsgemäß¹³ sehr ähnlich, während mit den charakteristischen¹³ δ¹¹B-Werten für **5a,b,c** (+2.6, +4.1 bzw. +4.6) die Koordinationszahl 4 für die Bor-Atome angezeigt wird. Für **9** findet man zwei ¹¹B-NMR-Signale im Verhältnis 1:1, entsprechend der Präsenz des Borol- (δ¹¹B = 48.5) und des Boratolrings (δ¹¹B = +1.0). Die δ²⁹Si-Werte für **5b** (+6.5) und **6b** (-3.2) unterscheiden sich signifikant. Für **5a,b** und **9** (Boratolring) finden sich die δ¹¹⁹Sn-Werte in einem Bereich, der typisch für solche Strukturen ist^{2,14}. Für **8** konnte zwischen -70 und 0°C kein ¹¹⁹Sn-NMR-Signal erhalten werden, vermutlich als Folge schneller dynamischer Prozesse. Die zusätzliche N-Sn-Koordination in **6a,b** ist vereinbar mit den ¹¹⁹Sn-Resonanzsignalen bei relativ niedrigen Frequenzen [vgl. **7a**, **9** (Boratolring)], die in ihrer Lage mit Literaturwerten^{11a}) vergleichbar sind. Die δ¹¹⁹Sn-Werte für **7a** und **9** sprechen dagegen für eine Koordinationszahl 4 der Zinn-Atome.

Im Fall der Verbindungen **5a,b**, **6a,b** und **7a** gelang die Aufnahme von ¹⁵N-NMR-Spektren bei natürlicher ¹⁵N-Häufigkeit. Infolge der Verbreiterung durch partiell relaxierte ¹J(¹⁵N¹¹B)-Kopplungen^{13b,c,15} ließ sich das Bor-gebun-

Tab. 1. ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Daten^{a,b)} der Boratol- und Borol-Derivate 5–9

Nr.	$\delta^{13}\text{C}^1$	$\delta^{13}\text{C}^2$	$\delta^{13}\text{C}^3$	$\delta^{13}\text{C}^4$	$\delta^{13}\text{C}^5$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
5a^{c)}	--	--	129.3 [655.6]	176.1 [br]	--	+2.6	+10.3 ^{d)}	--	+122.2
	--	-3.0 [302.8]	18.9 [142.4]	24.2 [110.8]	20.5 [br]				
	61.6	--	--	14.2 [15.8]	11.1				
	31.5								
5b^{e)}	--	--	128.7 [656.1]	176.4 [br]	--	+4.1	-79.2 ^{f)}	+6.5	+125.8
	--	-2.9 [296.5]	18.9 [142.8]	24.2 [112.3]	20.7 [br]				
	0.4 ^{g)}			14.2 [15.3]	11.2				
5c^{h)}	--	--	128.7 [659.4]	176.0 [br]	--	+4.6	--	--	+122.2
	--	-2.5 [292.0]	18.7 [142.8]	24.1 [115.5]	20.8 [br]				
	35.1 ⁱ⁾	--	--	14.1 [15.3]	10.9				
	27.9 ^{j)}								
6a	--	--	163.3 [484.8]	155.6 [br]	--	-44.8	-250.7 ^{k)}	--	-29.7 ^{l)}
	52.9, 3.7	-0.2 [400.0]	18.3 [99.5]	23.1 [74.6]	11.1 [br]				
	52.9	-0.1 [397.3]		15.5 [12.4]	9.5				
	33.2								
6b	--	--	160.2 [499.2]	157.7 [br]	--	-44.8	-289.4 ^{m)}	3.2	+19.9 ⁿ⁾
	56.9, 5.9	-0.8 [376.0]	18.5 [100.3]	23.1 [74.1]	11.2 [br]				
	0.2	-0.7 [397.8]		15.3 [13.1]	9.4				
7a	--	--	152.8 [562.6]	161.4 [br]	--	-46.9	-297.0 ^{o)}	--	+72.5
	--	-4.7 [330.2]	18.9 [102.4]	23.6 [81.7]	10.0 [br]				
	55.3			15.0 [14.1]	10.1				
	30.2								
7p⁾	--	--	148.2 [619.3]	161.6 [br]	--	+44.5	--	--	+73.2
(NMe) 33.1^{q)}	--	-7.1 [319.2]	19.7 [110.0]	23.7 [87.7]	8.1 [br]				
				14.9 [15.3]	9.3				
8^{r)}	--	--	130.0 [--]	174.0 [br]	--	--	--	--	--
	--	0.6 [302.0]	18.5 [--]	25.4 [--]	18.5 [br]				
	--			14.0 [--]	10.7				
9^{s)}	--	--	127.2 [715.0]	180.5 [br]	--	+1.0	--	--	+83.7
	--	0.0 [257.2]	18.5 [146.0]	24.3 [109.0]	20.0 [br]				
	--	0.4 [294.3]		14.4 [15.2]	11.9, 12.2				
	--	--	156.4 [571.0]	159.9 [br]	--	+48.5	--	--	+74.3
	53.8 ^{t)}	-1.8 [311.8]	18.4 [105.6]	22.9 [76.3]	10.8 [br]				
	10.1	-0.2 [246.6]		14.9 [14.5]	9.3				

^{a)} In C_6D_6 (ca. 5–10%) bei 26–27 °C, wenn nicht anders vermerkt. — ^{b)} In eckigen Klammern finden sich die Kopplungskonstanten (in Hz) $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$; [br] kennzeichnet die Bor-gebundenen Kohlenstoff-Atome. — ^{c)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -30 °C. — ^{d)} *t*BuN-Gruppe; aufgenommen mittels refokussierter INEPT-Pulsfolge, basierend auf $^3J(^{15}\text{N}^1\text{H}) \approx 2.5$ Hz; Wartezeit zwischen den Pulsfolgen 4 s. — ^{e)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -35 °C. — ^{f)} Me₃SiN-Gruppe; aufgenommen mittels refokussierter INEPT-Pulsfolge, basierend auf $^3J(^{15}\text{N}^1\text{H}) \approx 1.5$ Hz; Wartezeit zwischen den Pulsfolgen 4 s. — ^{g)} $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) = 58.8$ Hz. — ^{h)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 25 °C; $\delta^{31}\text{P} = 95.8$. — ⁱ⁾ $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 26.2$ Hz. — ^{j)} $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 15.8$ Hz. — ^{k)} *t*BuN-Gruppe, vgl. Fußnote d), aufgenommen bei -30 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. — ^{l)} $\delta^{119}\text{Sn}$ bei -30 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: -37.2. — ^{m)} Me₃SiN-Gruppe, vgl. Fußnote f), aufgenommen bei -35 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. — ⁿ⁾ $\delta^{119}\text{Sn}$ bei -20 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: +20.9. — ^{o)} *t*BuNH-Gruppe, vgl. Fußnote d), aufgenommen bei -30 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. — ^{p)} Lit.^{2b)}; $\delta^{14}\text{N} = -240 \pm 5$. — ^{q)} $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 16.5$ Hz. — ^{r)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; von 0 bis -70 °C; alle ^{13}C -NMR-Signale sind infolge dynamischer Prozesse merklich verbreitert, so daß sich mit einer Ausnahme keine Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ bestimmen ließen. — ^{s)} Die Daten für die Boratol-Einheit sind jeweils zuerst genannt. — ^{t)} EtS-Gruppe, $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 17.4$ Hz.

dene Stickstoff-Atom nicht vermessen, so daß stets nur ein scharfes ^{15}N -NMR-Signal zu beobachten war. In **5a** ($\delta^{15}\text{N} = +10.3$) und **5b** ($\delta^{15}\text{N} = -79.2$) findet man eine geringe Abschirmung der ^{15}N -Kerne der $\text{S}=\text{NtBu}$ - bzw. $\text{S}=\text{NSiMe}_3$ -Gruppen, die typisch sind für Schwefeldiimid-Systeme^{16,17)}. Dagegen treten die ^{15}N -Resonanzen für **6a** ($\delta^{15}\text{N} = -250.7$) und **6b** (-289.4) bei erheblich niedrigeren Frequenzen auf, gleichbedeutend mit der Aufhebung des ge-

winkelten kumulierten NSN-Systems. Der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert für **7a** liegt im Erwartungsbereich für Diaminosulfane^{17,18,19)}.

Wichtige Strukturbelege liefert die Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Hier helfen die Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, ebenso die breiten ^{13}C -NMR-Signale der Bor-gebundenen Kohlenstoff-Atome^{13b,c)} und das umfangreiche, bereits verfügbare Datenmaterial^{1–5,20)}. Die Schwefel-Atome in **6** sind chirale Zentren und bedingen

deshalb eine weitere Aufspaltung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale für Gruppen an prochiralen Zentren. Bei komplexen ^1H -NMR Spektren wurde die Zuordnung auch über zweidimensionale (2D) $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -heteronukleare Verschiebungskorrelationen, mit und ohne homonukleare ^1H -Entkopplung, abgesichert. Die großen Unterschiede der Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in **6a**, **b**, **7a** und besonders in **5a**, **b**, **9** (Boratolring) lassen sich nicht allein mit der sp^3 - und sp^2 -Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoff-Atome erklären. Vielmehr wird hierdurch die stark verzerrt-tetraedrische Umgebung der Zinn-Atome angezeigt (siehe unten für **5a**, **b**). Die Erhöhung der Koordinationszahl der Zinn-Atome in **6a**, **b** bringt eine Zunahme in der Größe relevanter Kopplungskonstanten $|^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})|$ und $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ mit sich. Zum Vergleich bieten sich dabei **7a** oder *N*-Aryl-²⁰⁾ und *N*-Methyl-Derivate^{2b)} an (vgl. Tab. 1). Die Zwischenstufe **8** zeigt nur breite ^1H - und merklich verbreiterte ^{13}C -NMR-Signale im Temperaturbereich von 0 bis -70°C . Dies und die Beobachtung, daß die ^{13}C -3- ($\delta^{13}\text{C} = 130.0$) und ^{13}C -4-Resonanzen ($\delta^{13}\text{C} = 174.0$) zwischen denen für **9** ($\delta^{13}\text{C}$ -3 = 127.2, 156.4; $\delta^{13}\text{C}$ -4 = 159.9, 180.5) liegen, lassen darauf schließen, daß aus sterischen Gründen im zeitlichen Mittel immer nur eine Boratol-Struktur gebildet werden kann, der Wechsel von einer N–B-Koordination zur anderen jedoch rasch bezüglich der NMR-Zeitskala erfolgt.

Röntgenstrukturanalysen von **5a** und **5b**

Die Strukturuntersuchung an Einkristallen von **5a**²¹⁾ und **5b**²¹⁾ bestätigt die aus den NMR-Daten abgeleitete Fünfringstruktur. Bei beiden Verbindungen sind in der Elementarzelle jeweils vier Formeleinheiten enthalten (Abb. 1 und 2).

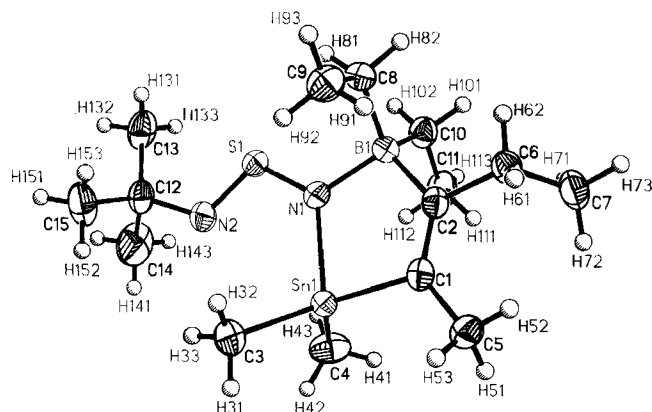


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a**. Die Atome (mit Ausnahme von H) sind mit 50% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet

Die charakteristischen Bindungslängen d_{SN} der Schwefel-Stickstoff-Bindungen (Tab. 2) entsprechen Doppelbindungen und sind mit den Werten für andere Schwefeldiimide $\text{S}(\text{NR})_2$ gut vergleichbar^{22–24)}. Dagegen sind die Winkel N1–S–N2 bei **5a** und **5b** kleiner als bei anderen Schwefeldiimiden^{22–24)} [z. B. für $\text{S}(\text{N-}p\text{-Tolyl})_2$ 117.2° ²²⁾]. Dies kann eine Folge der koordinativen N1–B -Bindung sein. Die Atome N1 , B1 , Sn1 , C1 , C2 , S1 und N2 liegen nahezu exakt

in einer Ebene, und die Substituenten am Stickstoff-Atom N2 stehen in *E*-Konfiguration bezüglich der Doppelbindung $\text{N2}=\text{S1}$. Während die Bor-Atome annähernd ideal tetraedrisch koordiniert sind, ist an den Zinn-Atomen eine starke Verzerrung der Tetraedersymmetrie zu erkennen, die nach den NMR-Daten auch in Lösung erhalten bleibt.

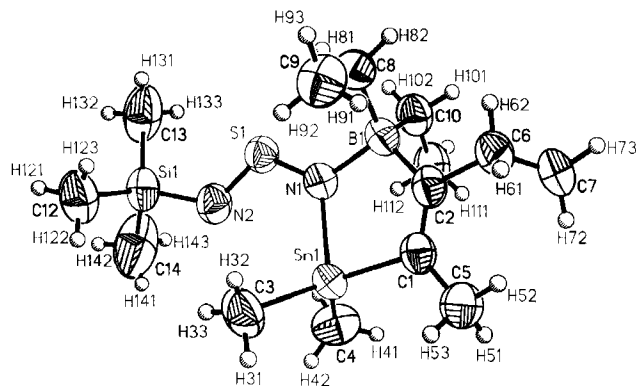


Abb. 2. Molekülstruktur von **5b**. Die Atome (mit Ausnahme von H) sind mit 50% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$ von **5a** und **5b**

Atome	5a	5b	Atome	5a	5b
S1–N1	153.9(1)	153.8(2)	N1–B1	163.6(2)	162.8(4)
S1–N2	153.2(2)	150.8(3)	N1–Sn1	212.4(1)	213.4(2)
Si1–N2	–	175.9(3)	N2–C12	149.6(2)	–
B1–C2	162.8(3)	162.8(5)	Sn1–C1	212.3(2)	212.1(1)
C1–C2	134.4(2)	134.6(4)			
N1–S1–N2	109.9(1)	112.1(1)	S1–N1–B1	122.5(1)	124.0(2)
C3–Sn1–C4	112.9(1)	113.9(2)	S1–N1–Sn1	124.5(1)	122.8(1)
Sn1–C1–C2	111.7(1)	111.5(2)	Sn1–N1–B1	113.0(1)	113.1(2)
N1–Sn1–C1	84.6(1)	84.6(1)	N1–B1–C2	104.1(1)	104.2(2)
B1–C1–C10	111.1(1)	109.9(3)	S1–N2–C12	119.6(1)	–
S1–N2–Si1	–	124.9(2)			
N1–S1–N2–Si2	–	173.7	N1–S1–N2–C12	175.1	–

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Köster danken wir für die großzügige Überlassung von Triethylboran.

Experimenteller Teil

Bei Herstellung und Handhabung aller Verbindungen unter Argon wurde auf strikten Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff geachtet. — Elementaranalysen: Fa. Pascher, Remagen. — Schmelzpunkte: abgeschmolzene Röhrchen; nicht korrigiert. — MS: EI-MS (70 eV, Finnigan MAT 8500); zur Bestimmung der Molmassen. — ^1H -NMR: Bruker AC 300, Bruker AM 500, $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}) = 2.03$ relativ zu Me_4Si . — ^{11}B -NMR: Jeol FX90Q (28.9 MHz), $\text{Et}_2\text{O–BF}_3$ als externe Referenz mit $\Xi^{11}\text{B} = 32083971$ Hz. — ^{13}C -NMR: Bruker AC 300 (75.5 MHz), Bruker AM 500 (125.7 MHz), $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 20.4$ relativ zu Me_4Si . — ^{15}N -NMR (refokussierte INEPT-Pulssequenz²⁴⁾): Bruker AC 300 (30.4 MHz), MeNO_2 (rein) als externe Referenz mit $\Xi^{15}\text{N} = 10136767$ Hz. — ^{29}Si -NMR (refokussierte INEPT-Pulssequenz²⁵⁾): Jeol FX90Q, Bruker AC 300, Me_4Si als externe Referenz mit $\Xi^{29}\text{Si} = 19867184$ Hz. — ^{119}Sn -NMR (refokussierte INEPT-Pulssequenz²⁵⁾ oder in-

verse gated ^1H -Entkopplung zur NOE-Unterdrückung¹⁴⁾: Jeol FX90Q, Bruker AC 300, Me_4Sn als externe Referenz mit $\Xi^{119}\text{Sn} = 37290665$ Hz.

Edukte: Die Herstellung von **1**^{1a,2)}, **3a**, **b**^{7a)}, **3c**^{7b)} und **4**⁸⁾ erfolgte nach publizierten Methoden.

1-[(tert-Butylimino)- λ^4 -sulfanylidene]-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azastannaboratol (5a): Eine Suspension von 780 mg (4.5 mmol) **3a** in 50 ml Hexan wird bei -78°C mit 1.45 g (4.5 mmol) **1** versetzt und danach auf 0°C erwärmt. Nach 1 h filtriert man das entstandene Kaliumchlorid ab, kühlt die eingeeengte orange Lösung auf -30°C und erhält nach 12 h orangegelbe Kristalle (0.75 g, 41.5%); Schmp. $60-63^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: δ [$^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.46 s [54.0] SnMe_2 ; 0.95 s $t\text{Bu}$; 2.01 s [78.1] = CMe ; 2.46 q [7.2] = $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; 1.24 t [3.4] = $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; 0.78 m, 1.10 m BCH_2CH_3 ; 1.02 m BCH_2CH_3 .

Die Bestimmung einer Elementaranalyse von **5a** war nicht sinnvoll, da bei Raumtemp. teilweise Umlagerung in **6a** und **7a** stattfindet.

Auf gleichem Weg gewinnt man die Derivate **5b** und **5c**.

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-[(trimethylsilylimino)- λ^4 -sulfanylidene]-1H-1,2,5-azastannaboratol (5b): Ausb. 0.95 g (50%); Schmp. $69-71^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: δ [$^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.47 s [53.8] SnMe_2 ; -0.05 s SiMe_3 ; 1.99 s [79.4] = CMe ; 2.47 q [7.4] = $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; 1.26 t [3.4] = $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; 0.88 m, 1.54 m BCH_2CH_3 ; 1.08 m BCH_2CH_3 .

1-[(Di-tert-butylphosphinoimino)- λ^4 -sulfanylidene]-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azastannaboratol (5c): Ausb. 1.39 g (63%); Schmp. $68-70^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: δ [$^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] ($^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$) = 0.40 [53.4] SnMe_2 ; 0.93 (12.2) PtBu_2 ; 2.04 [79.8] = CMe ; 2.31 q [7.7] = $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; 1.11 t = $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; 0.68 m, 1.10 m BCH_2CH_3 ; 0.88 BCH_2CH_3 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{PSSn}$ (491.1) Ber. C 46.47 H 8.62 N 5.70
Gef. C 46.32 H 8.49 N 5.43

Zur Untersuchung der Umlagerungsreaktionen wurden von Lösungen von **5a**, **b** (ca. 30% in C_6D_6) sofort nach dem Abfüllen und nach 17 h bei Raumtemp. NMR-Spektren aufgenommen. Das Intensitätsverhältnis der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Me_2Sn -Einheit zeigt

Tab. 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **5a** und **5b**

	5a	5b
Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{SSn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{SSiSn}$
Molmasse	403.0	419.1
Kristallgröße	0.14 · 0.21 · 0.60 mm	0.15 · 0.22 · 1.45 mm
Farbe	orange-gelb	orange-gelb
Gitterkonst. [pm]	a = 925.1(1) b = 1970.2(3) c = 1091.2(2) B = 93.73(1) ⁰	a = 959.0(2) b = 2017.1(5) c = 1097.8(2) B = 94.18(2) ⁰
Volumen, $d_{\text{Rö}}$	1984.8 (5) · 10 ⁶ pm ³ , 1.349 gcm ⁻³	2117.8 (8) · 10 ⁶ pm ³ , 1.314 gcm ⁻³
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (Nr. 14); Z = 4	P 2 ₁ /n (Nr. 14); Z = 4
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$, λ	13.87 cm ⁻¹ , 71.069 pm	13.55 cm ⁻¹ , 71.069 pm
Meßgerät	Syntex P2 ₁ Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler	
Meßbereich	4.0 ⁰ < 2 Θ < 55 ⁰ , ω -Abtastung	4.0 ⁰ < 2 Θ < 55 ⁰ , ω -Abtastung
Meßgeschw.	variabel in Abhängigkeit von I zwischen 1.25 und 19.53 ⁰ /min	variabel in Abhängigkeit von I zwischen 1.0 und 19.53 ⁰ /min
Temperatur	123 ± 2 K	193 ± 2 K
Anzahl Reflexe	9031 gemessen; $R_{\text{merk}} = 0.018$	6812 gemessen; $R_{\text{merk}} = 0.041$
Symmetrie-unabhängig	4536 gemessen, davon 4304 mit $F > 3 \cdot \sigma(F)$	4824 gemessen, davon 4365 mit $F > 3 \cdot \sigma(F)$
Absorptions-korrektur	ψ -scan, 14 Reflexe, $\Delta\psi = 10^0$	ψ -scan, 13 Reflexe, $\Delta\psi = 10^0$
Strukturlösung	Alle Nicht-Wasserstoffatome mit "Direkten Methoden", H-Atome aus Differenz-Fouriersynthesen	
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix, 314 Variable	
Gewichtschema	$1/(\sigma^2(F) + G \cdot F \cdot F^*)$; $G = 0.00008$	$1/(\sigma^2(F) + G \cdot F \cdot F^*) \cdot [1 - \exp(-B(\sin\Theta/\lambda)^2)]$ $G = 0.00004$; $B = 2.0$
Extinktions-korrektur	$F^* = F \cdot [1 + 0.002 \cdot \chi \cdot F^2/\sin(2\Theta)]^{-1/4}$ mit $\chi = 0.0072$ (4)	mit $\chi = 0.0043$ (11)
R(aniso)	0.0203; 0.0221 für alle 4536 Reflexe	0.0335; 0.0379 für alle 4824 Reflexe
wR	0.0238; 0.024	0.0352; 0.0354
Güte der Anpassung	1.70	1.32

für die Reaktion von **5a** zu **6a** etwa 50% Umsatz und für **5b** zu **6b** ca. 70%. Danach wurden die Proben 2 h auf 60°C erwärmt und erneut NMR-Spektren aufgenommen, die eine vollständige Umlagerung von **5a** in **7a** zeigten. Die Umlagerung des Trimethylsilylimino-Derivats **5b** ergibt quantitativ **6b**, das isoliert und charakterisiert wurde.

Röntgenstrukturanalysen von **5a, b**: Daten und Verfahren enthält Tab. 3, Atomkoordinaten Tab. 4.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktorkoeffizienten [pm^2] von **5a, b**

5a	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1674(1)	2150(1)	772(1)	178(1)
S(1)	-1209(1)	1909(1)	2271(1)	197(1)
N(1)	-60(1)	2412(1)	1866(1)	193(4)
N(2)	-923(2)	1202(1)	1755(1)	238(4)
B(1)	-33(2)	3210(1)	2281(2)	195(5)
C(1)	2463(2)	3135(1)	1233(2)	202(5)
C(2)	1529(2)	3485(1)	1886(1)	197(4)
C(3)	2801(2)	1304(1)	1585(2)	291(5)
C(4)	650(2)	1925(1)	-986(2)	329(6)
C(5)	3939(2)	3366(1)	892(2)	242(5)
C(6)	1907(2)	4206(1)	2309(2)	239(5)
C(7)	1720(2)	4727(1)	1277(2)	310(6)
C(8)	-171(2)	3244(1)	3768(2)	221(5)
C(9)	1120(2)	2971(1)	4549(2)	273(5)
C(10)	-1389(2)	3593(1)	1550(2)	244(5)
C(11)	-1438(2)	3556(1)	147(2)	304(5)
C(12)	-1834(2)	616(1)	2112(2)	260(5)
C(13)	-3173(2)	813(1)	2765(2)	337(6)
C(14)	-2261(3)	244(1)	918(2)	485(8)
C(15)	-842(2)	174(1)	2956(2)	372(7)

5b	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1574(1)	2203(1)	811(1)	361(1)
S(1)	-1209(1)	1988(1)	2265(1)	401(2)
Si(1)	-1941(1)	595(1)	2131(1)	470(2)
N(1)	-98(3)	2482(1)	1886(2)	370(6)
N(2)	-982(3)	1303(1)	1769(2)	459(7)
B(1)	-15(4)	3253(1)	2323(3)	392(8)
C(1)	2368(3)	3162(1)	1246(2)	390(8)
C(2)	1485(3)	3510(1)	1899(2)	395(8)
C(3)	2640(4)	1382(2)	1670(4)	588(11)
C(4)	627(4)	1988(2)	-963(3)	579(11)
C(5)	3788(3)	3370(2)	891(3)	493(9)
C(6)	1875(4)	4215(1)	2311(3)	472(9)
C(7)	1713(4)	4721(1)	1284(3)	551(11)
C(8)	-99(3)	3269(1)	3815(3)	449(9)
C(9)	1134(4)	2964(2)	4560(3)	581(11)
C(10)	-1357(4)	3641(2)	1660(3)	481(9)
C(11)	-1517(4)	3602(2)	268(3)	556(10)
C(12)	-781(5)	107(2)	3210(4)	660(13)
C(13)	-3559(4)	843(2)	2854(5)	786(16)
C(14)	-2330(10)	145(3)	694(5)	1064(26)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

1-[*tert*-Butylimino]ethyl- λ^4 -sulfanyl]-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azastannaborol (**6a**): $^1\text{H-NMR}$: δ [$^J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.44 s [58.0], 0.57 s [59.4] SnMe₂; 1.25 s *t*Bu; 1.99 s [56.4] =CMe; 2.38 q [7.6] =C-CH₂CH₃; 1.05 s [<2] =C-CH₂CH₃; 1.05 t BCH₂CH₃; 1.95 q, 2.20 q, SCH₂CH₃; 0.84 t SCH₂CH₃.

Die Bestimmung einer Elementaranalyse von **6a** war nicht sinnvoll, da bei Raumtemp. Umlagerung in **7a** stattfindet.

4,5-Diethyl-1-[ethyl(trimethylsilylimino)- λ^4 -sulfanyl]-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azastannaborol (**6b**): Gelbes Pulver (aus Hexan); Schmp. 75–77°C. — $^1\text{H-NMR}$: δ [$^J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.47 s [60.1], 0.55 s [59.6] SnMe₂; 0.23 SiMe₃; 1.95 s [58.0] =CMe;

2.36 m =C-CH₂CH₃; 1.03 t [<2] =C-CH₂CH₃; 1.14 t BCH₂CH₃; 2.02 q, 2.15 q SCH₂CH₃; 0.84 t SCH₂CH₃.

C₁₄H₃₃BN₂SSiSn (419.1) Ber. C 40.12 H 7.94 N 6.68
Gef. C 39.40 H 7.82 N 6.81

1-[*tert*-Butylamino]sulfanyl]-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azastannaborol (**7a**): Gelbes Öl, Sdp. 46°C/5 · 10⁻⁴ mbar. — $^1\text{H-NMR}$: δ [$^J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.38 s [56.3] SnMe₂; 1.06 s *t*Bu; 1.96 s [64.4] =CMe; 2.37 q =C-CH₂CH₃; 1.00 t =C-CH₂CH₃; 1.49 q BCH₂CH₃; 1.20 t BCH₂CH₃; 3.38 s NH.

Darstellung der Zwischenstufe **8**: Eine Suspension von 745 mg (5.4 mmol) K₂SN₂ (**4**) in 40 ml Hexan wird bei -78°C mit 3.46 g (10.8 mmol) **1** versetzt; nach Erwärmen auf -40°C werden 5 ml Acetonitril zugesetzt, wobei ein Farbwechsel von gelb nach orange auftritt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (10 min) wird das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert und das dunkelrote Filtrat bei -20°C im Hochvak. eingeeengt.

Darstellung von **9**: Eine Lösung von **8** in Hexan wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt. **9** bleibt als hochviskoses, gelbliches Öl zurück. — $^1\text{H-NMR}$: Borol-Ring: δ [$^J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.31 s [54.0], 0.62 s [58.2] SnMe₂; 1.01 t BCH₂CH₃; 1.80 s [67.4] =CMe; 2.29 q =C-CH₂CH₃; 0.90 t =C-CH₂CH₃; Boratol-Ring: δ [$^J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$] = 0.33 s [49.5], 0.41 s [50.5] SnMe₂; 0.84 t, 0.95 t B/CH₂CH₃; 2.02 s [79.4] =CMe; 2.38 q =C-CH₂CH₃; 1.17 t =C-CH₂CH₃; 2.25 q, 2.74 q SCH₂CH₃.

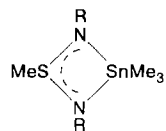
C₂₂H₄₈B₂N₂SSn₂ (631.7) Ber. C 41.83 H 7.66 N 4.43
Gef. C 41.55 H 7.53 N 4.25

CAS-Registry-Nummern

1: 101830-33-5 / **3a**: 78928-36-6 / **3b**: 101972-98-9 / **3c**: 99798-31-9 / **4**: 82495-69-0 / **5a** (Chelat): 130761-43-2 / **5a** [B(III)]: 130761-36-3 / **5b** (Chelat): 130761-44-3 / **5b** [B(III)]: 130761-37-4 / **5c** (Chelat): 130761-45-4 / **5c** [B(III)]: 130761-38-5 / **6a** (Chelat): 130761-46-5 / **6a** [Sn(IV)]: 130761-39-6 / **6b** (Chelat): 130761-47-6 / **6b** [Sn(IV)]: 130761-40-9 / **7a**: 130761-35-2 / **8** (Chelat): 130796-99-5 / **8** [B(III)]: 130761-41-0 / **9** (Chelat): 130761-48-7 / **9** [B(III)]: 130761-42-1 / ^{119}Sn : 14314-35-3 / ^{29}Si : 14304-87-1 / ^{15}N : 14390-96-6 / ^{11}B : 14798-13-1

- ^{1a} B. Wrackmeyer in *Organometallic Syntheses* (R. B. King, J. J. Eisch, Eds.), Bd. 4, S. 457, Elsevier, New York 1988. — ^{1b} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 890. — ^{1c} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **338** (1988) 195.
- ^{2a} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 845. — ^{2b} S. Kersch, Dissertation, Universität München, 1986.
- B. Wrackmeyer in *Boron Chemistry* — Proceedings of the 6th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON VI) (S. Hermanek, Ed.), S. 387–415, World Scientific, Singapur 1987.
- S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 25.
- Für Ausnahmen vgl.: ^{3a} S. Kersch, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 49. — ^{3b} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1170. — ^{3c} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1199. — ^{3d} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1451.
- ^{6a} Vgl. auch die Reaktionen von (*E*)-(Trimethylstannyl)-borylalkenen mit Me₃SnNR₂^{6b,c} und Me₃SnOMe^{6c}. — ^{6b} B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 857. — ^{6c} B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **124** (1991) 503.
- ^{7a} D. Hänssgen, B. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 80. — ^{7b} M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier, K. Guldner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1424.
- M. Herberhold, W. Ehrenreich, *Angew. Chem.* **94** (1982) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1346.
- D. Hänssgen, R. Plum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1063.

- ¹⁰⁾ D. Hänssgen, R. Steffens, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 919.
¹¹⁾ ^{11a)} D. Hänssgen, R. Steffens, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) 53.



R = <i>t</i> Bu	$\delta^{119}\text{Sn} = -46.4$
<i>t</i> Bu/SiMe ₃	-22.9
SiMe ₃	-5.9

- ^{11b)} H. W. Roesky, A. Grünhagen, F. T. Edelmann, M. Noltmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1365. — ^{11c)} H. W. Roesky, B. Mainz, M. Noltmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 53.
¹²⁾ D. Hänssgen, C. Paternmann, R. Plum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **571** (1989) 29.
¹³⁾ ^{13a)} 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. — ^{13b)} B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Organobor-Verbindungen*, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 377–611, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{13c)} B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61.
¹⁴⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
¹⁵⁾ ^{15a)} B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **54** (1983) 174. — ^{15b)} B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 59.
¹⁶⁾ ^{16a)} M. Herberhold, S. M. Frank, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 985. — ^{16b)} B. Wrackmeyer, S. M. Frank, M. Herberhold, A. Sebal, L. H. Merwin, Manuskript in Vorbereitung.
¹⁷⁾ M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **18** (1986) 1.
¹⁸⁾ J. Dorie, J. P. Gouesnard, *J. Chim. Phys.* **81** (1984) 15.
¹⁹⁾ B. Wrackmeyer, S. M. Frank, M. Herberhold, H. Borrmann, A. Simon, Manuskript in Vorbereitung.
²⁰⁾ R. Köster, G. Seidel, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 191.
²¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54924, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
²²⁾ G. Leandri, V. Busetti, G. Valle, M. Mammi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 413.
²³⁾ R. Bussas, G. Kresze, H. Münsterer, A. Schwöbel, *Sulfur Reports* **2** (1983) 215.
²⁴⁾ R. Jones, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *Polyhedron* **8** (1989) 91.
²⁵⁾ ^{25a)} G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760. — ^{25b)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{25c)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.

[307/90]