

# Organoborierung von Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannan – Röntgenstrukturanalyse eines 5-Stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen-Derivates<sup>[1]</sup>

Bernd Wrackmeyer<sup>\*a</sup>, Gerald Kehr<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>a</sup>,  
Postfach 101251, W-8580 Bayreuth

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 1–4, W-4300 Essen

Eingegangen am 30. Oktober 1991

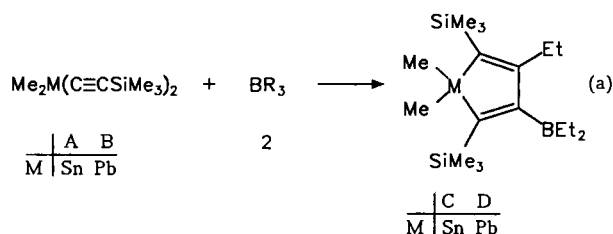
**Key Words:** Organoboration / Tin, alkynyl compounds / Spiro-tetraorganotin compounds

## Organoboration of Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannane – X-ray Structure of a 5-Stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraene Derivative

Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannane (**1**) reacts with non-cyclic trialkylboranes BR<sub>3</sub> [**2**, R = Me (**a**), Et (**b**), Pr (**c**), *i*Pr (**d**)] and 9-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes [**2e** (alkyl = Et), **2f** (alkyl = neopentyl)] to give the 3,8-dialkyl-2,7-bis(dialkylboryl)-1,4,6,9-tetrakis(trimethylsilyl)-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraenes **5a** to **f** in high yield. The reaction proceeds stepwise, and intermediates as well as final products were characterized by <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-, <sup>119</sup>Sn NMR spectroscopy. According to an

X-ray structure analysis of **5f** · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (space group *P2/c*) the endocyclic CSnC bond angles are small [84.9(2) and 84.2(2)°] and the two five-membered rings are not exactly planar. Steric crowding causes a strong twist of the skeleton of the other ring systems. The agreement between solid-state and liquid-phase NMR data shows that main structural features are retained in solution.

Metallole sind attraktive metallorganische Reagentien<sup>[2]</sup>. Wir haben früher gezeigt, daß die Organoborierung von Bis(alkinyl)metall-Derivaten einen brauchbaren Weg zur Metallol-Synthese öffnet<sup>[3,4]</sup>. So führt die Reaktion von Dimethylbis(trimethylsilylethynyl)stannan (**A**) und -plumban (**B**) mit Trialkylboranen einheitlich zu den Metallolen **C**<sup>[5]</sup> bzw. **D**<sup>[6]</sup> [Gl. (a)], wobei mindestens eine (M = Sn) oder mehrere (M = Pb) Zwischenstufen nachgewiesen wurden.



Setzt man Tetrakis(alkinyl)stannane [Sn(C≡C–R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>] mit Trialkylboranen (BR<sub>3</sub>, **2**) um, so erhält man letztlich Spiro-Verbindungen<sup>[7]</sup> mit unterschiedlichen Ringgrößen, abhängig von R<sup>1</sup> und R, ähnlich wie bei entsprechenden Bis(alkinyl)stannanen<sup>[8]</sup>. In Analogie zu Gl. (a) haben wir die Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannan (**1**) mit nichtcyclischen Trialkylboranen (**2a–d**) und zwei 9-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen (**2e,f**) untersucht. Wir berichten hier über den Verlauf der Organoborierung von **1**, über die NMR-spektroskopische (<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-, <sup>119</sup>Sn-NMR) Charakterisierung der Zwischenstufen und Endprodukte so-

wie über das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse für ein 5-Stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen-Derivat (**5f**).

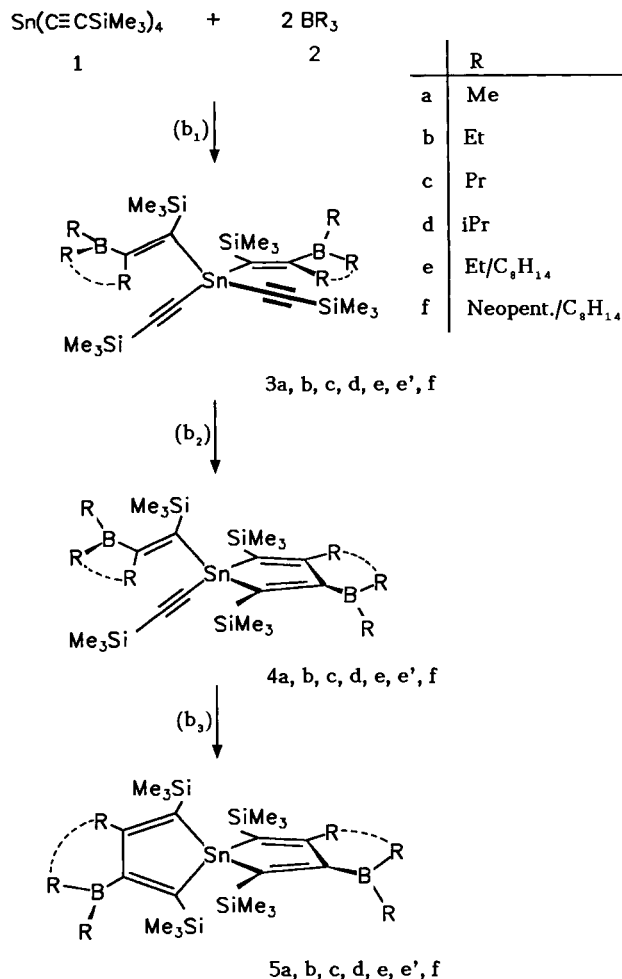
## Ergebnisse und Diskussion

Die Endprodukte der Reaktion zwischen Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannan **1** und Trialkylboranen **2** sind die organometallisch substituierten 5-Stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen-Derivate **5**. Nach Schema 1 verläuft die Reaktion in mehreren Stufen. Die Bis(alkenyl)bis(alkinyl)stannane **3** [Gl. (b<sub>1</sub>)] sind die ersten nachweisbaren Zwischenstufen. Aus **3** bilden sich die Stannole **4** [Gl. (b<sub>2</sub>)] als weitere Intermediate. Durch mehrstündiges Erhitzen in Toluol auf 80–90°C werden die Umsetzungen mit der Bildung der Produkte **5** [Gl. (b<sub>3</sub>)] zu Ende geführt.

Die Verbindungen **5** sind gelbliche, ölige Flüssigkeiten (**5a–d**) oder Feststoffe (**5e,f**), die sich durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>/Hexan) oder Umkristallisation aus Dichlormethan reinigen lassen. Sie sind mäßig Sauerstoffempfindlich, Hydrolyse-beständig und lösen sich gut in Dichlormethan, Chloroform, Toluol und Benzol. Wie am Beispiel von **5b** gezeigt, gelingt die Synthese von **6b** durch Protodeborylierung mit Hilfe von Natriumamid<sup>[9]</sup> [Gl. (c)]. Unter drastischeren Reaktionsbedingungen wird auch noch eine Trimethylsilyl-Gruppe abgelöst, und **7b** liegt im Gemisch mit **6b** vor.

Ebenso wie bei der Organoborierung von Me<sub>3</sub>Sn–C≡C–SiMe<sub>3</sub><sup>[10]</sup> und Me<sub>2</sub>Sn(C≡C–SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[5]</sup> führt auch die Reaktion von **1** mit BR<sub>3</sub> (**2**) primär überwiegend zur *cis*-

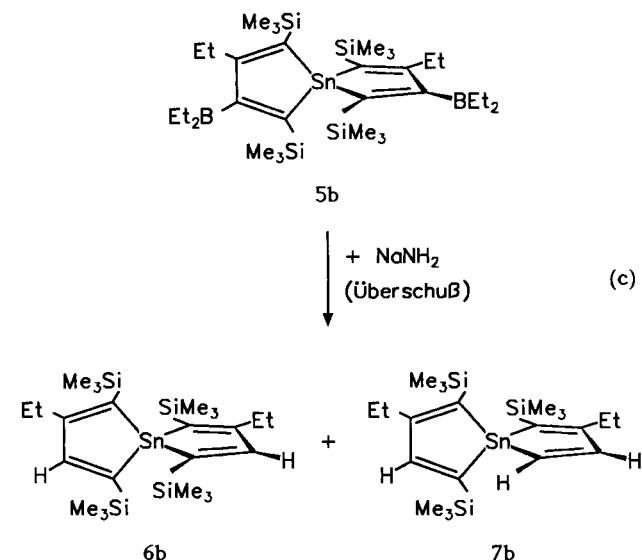
Schema 1. R---R kennzeichnet bicyclische Systeme, die entweder beide erhalten bleiben (3e, 4e, 5e), in denen eines von beiden um ein (3e') bzw. 2 Kohlenstoffatome (4e', 5e') oder beide um ein (3f) bzw. 2 Kohlenstoffatome erweitert werden (4f, 5f)



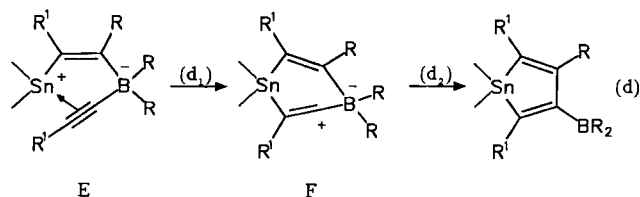
Stellung von Me<sub>3</sub>Si- und R<sub>2</sub>B-Gruppe an der C=C-Bindung. Der Einfluß der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe ist in dieser Hinsicht entgegengesetzt zu anderen Gruppen R<sup>1</sup> (z.B. R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl) in Alkynylstannanen Me<sub>3</sub>Sn-C≡C-R<sup>1</sup> [11], Me<sub>2</sub>Sn(C≡C-R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> [11] und Sn(C≡C-R<sup>1</sup>)<sub>4</sub> [7]. Die zunächst „falsche“ Stereochemie der Organoborierung von 1 verhindert einen schnellen intramolekularen Ringschluß, so daß 3 nachgewiesen werden kann. Aufgrund der Reversibilität [11,12,13] der Organoborierung entsteht die nächste Zwischenstufe 4, sobald einmal die „richtige“ Stereochemie (cis-Stellung von Stannyl- und R<sub>2</sub>B-Gruppe) für die intramolekulare Organoborierung vorliegt. Der gleiche Prozeß wiederholt sich für 4 und liefert schließlich irreversibel die Endprodukte 5.

Nach Gl. (b<sub>1</sub>) reagiert 1 mit 9-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (2e) sowohl unter Erhalt als auch unter Erweiterung des bicyclischen Systems. Es entstehen die Isomeren 5e und 5e'. In 5e' ist das 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-System in der einen Molekülhälfte unverändert geblieben (Übertragung der B-Ethyl-Gruppe), während für die andere Molekülhälfte das bicyclische System um zwei Kohlenstoff-

Atome erweitert wurde. Bei der Reaktion von 1 mit 2f gibt es für die Übertragung der Bor-ständigen Neopentyl-Gruppe keinen Hinweis. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Organoborierung von Me<sub>3</sub>M-C≡C-M'Me<sub>3</sub> (M = Pb, M' = Si, Sn, Pb) mit 2e,f [13]. In 5f sind beide ursprünglichen 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Systeme um zwei Kohlenstoff-Atome erweitert worden.



Langlebige Zwischenstufen vom Typ E [Gl. (d)], wie sie bei der Organoborierung von Sn(C≡C-R<sup>1</sup>)<sub>4</sub> (R<sup>1</sup> = Alkyl) mit BR<sub>3</sub> (2) auftreten [7], lassen sich bei der Umsetzung von 1 mit 2 nicht nachweisen. Dennoch ist zu vermuten, daß E auch für R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub> als kurzlebiges Intermediat existiert. Über E und das Vinylkation F [Gl. (d)] kann rasch die Umlagerung in 4 bzw. 5 erfolgen [Gl. (d<sub>2</sub>)].



### NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 sind die <sup>13</sup>C-NMR-Daten für 5 und ein Derivat C (R = Et), in den Tabellen 2 und 3 die <sup>13</sup>C-NMR-Daten für die Zwischenstufen 3 und 4 zu finden. Die <sup>29</sup>Si- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Daten der Verbindungen 3, 4, 5 und C sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren sind wenig charakteristisch, da sowohl die Zwischenstufen 3 und 4 als auch die Endprodukte 5 breite <sup>11</sup>B-Resonanzsignale (h<sub>1/2</sub> > 500 Hz) in einem engen Bereich von δ<sup>11</sup>B = +85 ± 2 aufweisen. Dagegen haben sich <sup>29</sup>Si- (refokussierte INEPT-Pulssequenz mit <sup>1</sup>H-Entkopplung [14]) und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren (inverse-gated, <sup>1</sup>H-Entkopplung zur Unterdrückung des negativen NOE [15]) der Reaktionslösungen (vgl. Abb. 1) für die Kontrolle des Reaktionsablaufs bewährt. Die Zuordnung der <sup>29</sup>Si- und

$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale für die Zwischenstufen **3** und **4** haben wir in einigen Fällen auch durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren abgesichert, wobei auch korrespondierende Änderungen der jeweiligen Signalintensitäten bei fortschreitender Reaktion als Kriterium dienen. Da für die Verbindungen **3**

und **5** je zwei und für **4** sogar vier  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale ungefähr gleicher Intensität (gleiche Effizienz des Polarisations-transfers vorausgesetzt) auftreten, ist die Umwandlung von **3** in **4** und **5** sehr gut zu verfolgen, und die Signalzuordnung ist einfach.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten<sup>[a,b]</sup> des Stannols **C**<sup>[c]</sup> und der Spiro-Verbindungen **5a–f**, **6b**<sup>[e]</sup> und **7b**<sup>[e]</sup>

Nr. (R) <sup>[d]</sup>	SnC(1)=	=CBR <sub>2</sub>	=CR	SnC(4)=	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	=CR
<b>C</b> <sup>[e]</sup> (Et)	145.0 [194.2] (65.0)	181.8 (br)	166.7 [194.8] (11.6)	139.1 [260.4] (63.6)	1.7 [11.7] (51.9)	1.9 [19.0] (51.9)	31.4, 16.0 [92.2][19.7]
<b>5a</b> (Me)	142.5 [129.7] (64.2)	184.3 (br)	160.6 [193.2] (11.6)	137.6 [197.8] (63.8)	2.0 [12.0] (52.2)	1.4 [19.8] (52.2)	24.9 [93.1]
<b>5b</b> <sup>[f]</sup> (Et)	144.1 [121.0] (64.4)	182.3 (br)	168.3 [185.9] (11.3)	138.1 [183.7] (63.3)	2.2 [11.3] (51.4)	2.2 [10.7] (52.0)	32.1, 15.7 [87.0]
<b>5c</b> <sup>[g]</sup> (Pr)	143.5 [121.0] (64.9)	182.7 (br)	166.9 [187.0] (11.3)	138.6 [183.7] (63.4)	2.4 [12.6] (51.4)	2.2 [10.2] (52.0)	42.2, 16.1 [84.2]
<b>5d</b> <sup>[h]</sup> (iPr)	144.5 [199.0] (64.9)	183.5 (br)	172.1 [181.7] (11.3)	138.3 [160.0] (63.8)	4.4 [13.1] (51.4)	2.8 [9.8] (51.4)	42.3, 16.1 [81.7]
<b>5e</b> <sup>[i]</sup> (Et)	151.0 [122.1] (64.3)	181.8 (br)	171.3 [187.2] (10.3)	137.7 [176.0] (63.8)	3.4 [16.4] (53.2)	1.9 [9.6] (51.2)	33.0, 16.0 [85.0][9.6]
<b>5e'</b> <sup>[m]</sup>	136.1 136.8 136.9 137.0	182.2 182.3 182.4 182.4	171.9 171.9 177.7 178.0	149.3 149.8 150.1 150.2	1.9 2.0 2.2 2.3	2.3 2.4 3.6 3.7	16.1
<b>5f</b> (neo-Pentyl)	149.7 [124.5] (65.3)	183.0 (br)	179.3 [179.3] (11.3)	136.5 [191.8] (64.1)	3.1 [11.5] (51.9)	1.9 [10.7] (51.9)	16.1
<b>6b</b> <sup>[p][q]</sup>	148.9 [180.4] (61.6)	155.6 [54.5] (11.6)	167.2 [153.4] (11.6)	135.7 [121.0] (64.2)	0.4 [5.6] (52.2)	1.6 [12.1] (52.2)	31.5, 14.7 [86.7][17.2]
<b>7b</b> <sup>[q][r]</sup>	148.7 [207.0] (132.3) [338.4]	155.5 [54.5] (11.6) [155.6] [150.2] [187.2]	167.0 [155.6] (11.6) [155.6] [166.9] [129.4]	135.4 [233.2] (132.3) [235.9]	0.4 [5.6] (52.2) ---	1.6 [12.1] (52.2) 0.1 [6.4]	31.8, 14.8 [84.3][18.0] 31.4, 14.5 [93.6][17.3]

[a] Ca. 50% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , bei  $27 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Kopplungskonstanten in Hz:  $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  in [ ],  $^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$  in ( ); (br) kennzeichnet breite Resonanzsignale aufgrund partiell relaxierter  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  Kopplung; n.b.: nicht beobachtet. — [b]  $\delta^{13}\text{C}(\text{BR}_2)$ : **C**: 22.3 (br), 9.3 ( $\text{CH}_3$ ); **5a**: 16.4 (br); **5b**: 23.0 (br), 9.7 ( $\text{CH}_3$ ); **5c**: 34.1 (br), 19.5, 19.4 ( $\text{CH}_2$ )<sup>[i]</sup>, 17.7 ( $\text{CH}_3$ ); **5d**: 27.2 (br), 26.5 (br)<sup>[i]</sup>, 20.8, 20.8, 20.3 ( $\text{CH}_3$ ); **5e**: 31.7 (br) (BCH), 34.6, 34.5, 23.3 ( $\text{CH}_3$ ); **5e'**<sup>[m]</sup>: Et: 33.1, 16.1; Bt: 26.0 (br), 16.7; 9-BBN: keine Zuordnung aufgrund starker Resonanzüberlagerungen; Cyclooctylring: 43.4 [87.7] (CH), 37.5 (br) (BCH), 39.9, 34.4, 31.7, 31.1, 24.6, 20.7 ( $\text{CH}_2$ ); **5f**: Neopentyl: 51.9 (br) ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_3$ ), 33.2 (C); Cyclooctylring: 43.4 [86.5] (CH), 37.0 (br) (BCH), 38.4, 34.8, 31.7, 31.1, 24.6, 19.9 ( $\text{CH}_2$ ). — [c] Nummerierung (nicht nach IUPAC Empfehlungen) analog zu den Spiro-Verbindungen **5a–f**, um besser vergleichen zu können. — [d] R entspricht den Resten des verwendeten Trialkylborans, bei **5e** und **5f** dem 9-BBN-Derivat (R-9-Borabicyclo[3.3.1]nonan). — [e]  $\delta^{13}\text{C}(\text{SnMe}_3)$ : — 5.6 [259.1].  $^1J(^{13}\text{C}(1)^{13}\text{C}(2)) = 48.9$ ,  $^1J(^{13}\text{C}(3)^{13}\text{C}(4)) = 58.6$  Hz. — [f]  $^1J(^{13}\text{C}(1)^{13}\text{C}(2)) = 48.4$ ,  $^1J(^{13}\text{C}(3)^{13}\text{C}(4)) = 58.2$  Hz. — [g]  $^1J(^{13}\text{C}(1)^{13}\text{C}(2)) = 49.0$ ,  $^1J(^{13}\text{C}(3)^{13}\text{C}(4)) = 57.8$  Hz. — [h]  $\delta^{13}\text{C}(\text{Pr})$ : 25.0 ( $\text{CH}_2$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ ). — [i]  $^1J(^{13}\text{C}(1)^{13}\text{C}(2)) = 49.5$  Hz (vgl. Abb. 2),  $^1J(^{13}\text{C}(3)^{13}\text{C}(4)) = 58.7$  Hz. — [k]  $\delta^{13}\text{C}(\text{iPr})$ : 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 23.8 ( $\text{CH}_3$ ). — [l]  $\text{BR}_2 = 9\text{-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl}$ . **5e** liegt im Gemisch mit **5e'** (3:1) vor. — [m] Die Spiroverbindung **5e'** besitzt zwei verschiedene Stannolfragmente (vgl. Text):  $\text{BR}_2 = 9\text{-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl}$  und  $\text{BR}_2 = \text{Cyclooctylethylborylrest}$ . **5e'** liegt im Gemisch mit **5e** (4:5) vor. Eine gegenseitige Zuordnung der Resonanzsignale wurde nicht getroffen. — [n] Vgl. [b]: **5e'**. — [o] Vgl. [b]: **5f** Cyclooctylring. — [p]  $^1J(^{13}\text{C}(1)^{13}\text{C}(2)) = 54.7$ ,  $^1J(^{13}\text{C}(3)^{13}\text{C}(4)) = 55.4$  Hz. — [q] Liegt im Gemisch mit **6b** (**6b**: **7b** = 3:2) vor. — [r] Gehinderte Beweglichkeit der Gruppe.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten<sup>[a,b]</sup> der Bis[(Z)-2-alkyl-2-(dialkylboryl)-1-(trimethylsilyl)-1-ethenyl]bis(trimethylsilylethynyl)stannane **3b,d**

Nr. (R)	SnC=	BC=	SnC=	SiC=	Me <sub>3</sub> SiC=	Me <sub>3</sub> SiC=	R
<b>3b</b> <sup>[c]</sup> (Et)	138.45 [372.0] (60.0)	182.3 [148.0] (br)	115.0 [372.2]	118.0 [52.3] (75.2)	0.7 [12.5] (50.1)	0.9 [n.b.] (55.6)	36.4, 12.9 [172.8][n.b.]
<b>3d</b> <sup>[d]</sup> (Pr)	142.4 [358.0] (57.8)	182.7 [49.6] (br)	118.2 [377.1] (11.4)	118.2 [53.4] (78.5)	2.1 [14.2] (52.3)	0.0 [n.b.] (56.1)	47.9, 23.2 [176.6][10.9]

[a] Vgl. Fußnote [a] zu Tab. 1. — [b]  $\delta^{13}\text{C}(\text{BR}_2)$ : **3b**: 21.2 (br), 8.8 ( $\text{CH}_3$ ); **3d**: 27.2 (br) (BCH), 20.0, 19.7 ( $\text{CH}_3$ ). — [c] Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 243 K) nach 6 h bei Raumtemp.: Gemisch von **3b**:**4b** = 1:2. — [d] Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 293 K) nach 18 h bei  $60^\circ\text{C}$ : Gemisch von **3d**:**4d** = 5:3.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[a,b,c]</sup> der 3-Alkyl-4-(dialkylboryl)-1-[2-(dialkylboryl)-1-(trimethylsilyl)-1-butenyl]-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylsilylethynyl)stannole **4b, 4d**

					Stannolfragment			
Nr.(R)	SnC=	BC=	SnC=	SiC=	SnC(1)=	BC(2)=	C(3)=	SnC(4)=
<b>4b</b> <sup>[c]</sup> (Et)	137.3 [287.2] (62.1)	184.4 [36.5] (br)	116.4 [210.4]	120.6 [22.3] (76.7)	146.0 [178.2] (62.7)	179.0 (br)	165.0 [111.2]	140.0 [263.2] (62.7)
<b>4d</b> <sup>[d]</sup> (Pr)	141.7 [256.0] (57.8)	185.8 [34.8] (br)	118.6 [197.3] (7.6)	120.5 [23.5] (78.5)	145.7 [170.2] (65.4)	180.8 [14.2] (br)	169.5 [112.2]	141.9 [249.6] (63.2)

[a] Vgl. Fußnote [a], [c] zu Tab. 1. — [b]  $\delta^{13}\text{C}(\text{BR}_2)$ : **4b**: 22.9 (br), 9.1 ( $\text{CH}_3$ ); 22.0 (br), 9.1 ( $\text{CH}_3$ ); **4d**: (Ring): 26.6, 25.8 (br) (BCH)<sup>[e]</sup>, 21.0, 20.9, 20.7, 20.4 ( $\text{CH}_3$ ); (Alken): 27.2 (br) (BCH), 20.2, 19.7 ( $\text{CH}_3$ ). — [c]  $\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)$ : **4b**: 1.0 (51.2), 1.0 (51.8), 1.6; **4d**: 0.2 (55.0), 2.2 [13.6] (51.2), 3.0 (51.8), 5.2 (52.9). —  $\delta^{13}\text{C}(\text{R})$ : **4b**: (Ring): 30.8 [100.8], 15.7 [13.1]; (Alken): 36.0 [166.2], 12.9; **4d**: (Ring): 42.0 [100.8] (CH), 24.7, 24.8 ( $\text{CH}_3$ )<sup>[e]</sup>; (Alken): 47.4 [166.2] (CH), 23.5, 23.1 ( $\text{CH}_3$ ). — [d] Vgl. Fußnote [c], Tab. 2. — [e] Vgl. Fußnote [d], Tab. 2. — [f] Gehinderte Beweglichkeit der Gruppe.

Die Analyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren basiert auf typischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten<sup>[16]</sup> und der Beobachtung von  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten-Signalen entsprechend zu  $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ , bzw.  $^nJ(^{119/117}\text{Sn}^{13}\text{C})$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Ebenso sind die relativ breiten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für Bor-gebundene Kohlenstoff-Atome charakteristisch. In einigen Verbindungen **5** wurden auch Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$  mittels der INADEQUATE-Pulssequenz<sup>[17]</sup> oder durch refokussierte INEPT-Experimente unter Ausnutzung von Long-range-Kopplungen  $^3J(^{13}\text{C}\text{SiC}^1\text{H})$ <sup>[18]</sup> bestimmt (Abb. 2). Entsprechend der Substitution mit organometallischen Substituenten sind die  $^1J(^{13}\text{C}=\text{C}^{13}\text{C})$ -Werte kleiner<sup>[19]</sup> als für gewöhnliche Olefine oder Diene<sup>[16]</sup>. Der Einfluß der Borylgruppe wird deutlich, wenn man die  $^1J(^{13}\text{C}=\text{C}^{13}\text{C})$ -Werte für **6b** und **5b** vergleicht.

In Übereinstimmung mit Befunden für organometallisch substituierte Alkenylstannane<sup>[5,10,13,20]</sup> findet man in **5** un-

Tab. 4.  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>[a]</sup> der Verbindungen **3**, **4**, **5**, **C**, **6b** und **7b**

	<b>3b</b> <sup>[b][e]</sup>	<b>3d</b> <sup>[b][e]</sup>	<b>4a</b> <sup>[c][e]</sup>	<b>4b</b> <sup>[b][e]</sup>	<b>4c</b> <sup>[c][e]</sup>	<b>4d</b> <sup>[b][e]</sup>	<b>C</b>	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>	<b>5e</b> <sup>[g]</sup>	<b>5e'</b> <sup>[g]</sup>	<b>5f</b>	<b>6b</b>	<b>7b</b> <sup>[d]</sup>
$\delta^{119}\text{Sn}$	-339.2	-337.2	-77.5	-76.2	-73.2	-55.7	133.5	211.1	222.1	224.7	265.5	236.2	215.8 212.9	190.5	142.6	110.5
$\delta^{29}\text{Si}$	-3.9 [99.7]	-7.3 [90.0]	-3.6 [77.6]	-4.2 [79.6]	-4.5 [n.b.]	-6.4 [74.8]										
			-6.9 [95.2]	-6.6 [95.2]	-6.9 [104.7]	-8.5 [104.6]	-8.2 [98.2]	-8.4 [97.0]	-8.9 [96.1]	-9.0 [97.6]	-9.8 [83.5]	-8.3 [89.4]	<sup>[f]</sup>	-8.6 [96.9]	-4.9 [86.0]	-4.8 [86.0]
			-8.9 [93.7]	-7.4 [97.0]	-8.1 [100.3]	-8.9 [91.2]	-9.7 [97.4]	-6.9 [98.4]	-7.3 [98.1]	-7.5 [100.1]	-9.3 [89.3]	-7.4 [98.1]		-7.5 [102.4]	-7.2 [92.7]	-7.3 [92.5]
	-19.7 [6.9]	-20.3 [9.6]	-20.0 [8.2]	-19.7 [6.9]	-20.3 [7.3]	-20.3 [9.6]										-7.4 [93.5]

<sup>[a]</sup> Vgl. Fußnote [a], Tab. 1. — <sup>[b]</sup> Vgl. Fußnoten [c, d], Tab. 2. — <sup>[c]</sup> Gemisch aus **4a** und **5a** (2:1). Gemisch aus **4c** und **5c** (3:1). — <sup>[d]</sup> Vgl. Fußnote [q], Tab. 1. — <sup>[e]</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (aus Reaktionslösungen): **3b**<sup>[b]</sup>:  $\delta$  = 0.15, 0.20 (s, 18 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.80–1.08 ( $\text{CH}_3$ ), 2.34 (q, 4 H; Et). **3d**<sup>[b]</sup>:  $\delta$  = 0.01, 0.32 (s, 18 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.90–1.35 ( $\text{CH}_3$ ), 1.28 [(br), 4 H; BCH], 2.64 (sep, 2 H; *i*Pr). **4a**<sup>[c]</sup>:  $\delta$  = 0.15, 0.28, 0.37, 0.42 (s, je 9 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.83, 0.93 (s, je 6 H;  $\text{BMe}_2$ ), 1.61  $^4J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$  = 16.9 Hz (s, 3 H; Me), 1.94  $^4J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$  = 7.8 Hz (s, je 3 H; Me). **4b**<sup>[b]</sup>:  $\delta$  = 0.13  $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$  = 6.4 Hz; 0.14  $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$  = 6.8 Hz; 0.24  $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$  = 6.8 Hz; 0.25  $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$  = 6.8 Hz (s, 9 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.80–1.08 ( $\text{CH}_3$ ), 2.34 (q; Et). **4c**<sup>[c]</sup>:  $\delta$  = 0.09, 0.16, 0.25, 0.33 (s, je 9 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.72–1.2 ( $\text{CH}_3$ ), 1.30–1.59 ( $\text{CH}_2$ ), 2.29 (q, 4 H; Pr). **4d**<sup>[b]</sup>:  $\delta$  = 0.07, 0.22, 0.34, 0.38 (s, 9 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.90–1.35 ( $\text{CH}_3$ ), 1.28 [(br); BCH], 1.62 (*i*Pr). — <sup>[f]</sup> -7.2, -7.4, -7.4, -7.5, -7.6, -7.6, -7.8, -8.5 (keine gegenseitige Zuordnung der Resonanzen). — <sup>[g]</sup> Vgl. Fußnoten [l], [m], Tab. 1.

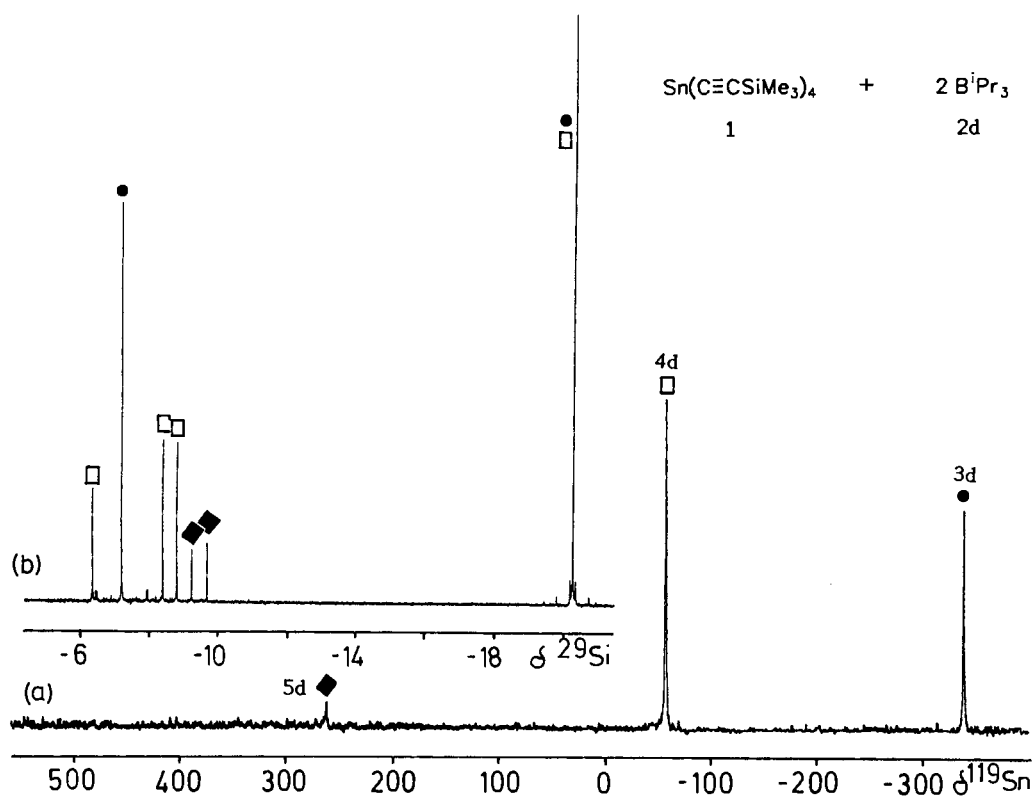
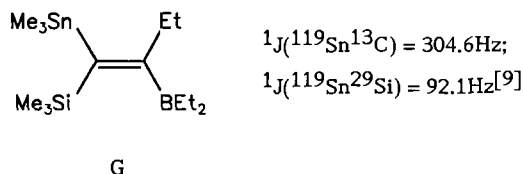


Abb. 1. Untersuchung der Reaktionslösung von  $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_4$  (**1**) mit Triisopropylboran (**2d**) in Toluol nach 16 h bei 80 °C.  
a) 33.5-MHz- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ -inverse-gated entkoppelt): Verbindung **1** ist bereits vollständig zu den Zwischenstufen **3d**, **4d** und zu wenig **5d** umgesetzt.  
b) 59.6-MHz- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (INEPT, refokussiert,  $^1\text{H}$ -entkoppelt): Während die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ -Gruppen zusammenfallen, sind alle übrigen  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzsignale gut getrennt und aufgrund ihrer gemeinsamen Intensitätsänderung als Funktion der Reaktionszeit gut zuzuordnen.

gewöhnlich kleine Werte für  $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ . Der Vergleich mit nicht-cyclischen Verbindungen (z.B. **G**) ist instruktiv, da dann die Auswirkung des einfachen  $[^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})]$  in **C**, **R** =

Et: 194.2 Hz] und doppelten Ringschlusses [z.B.  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  in **5b**: 121.0 Hz] am Zinn auf die NMR-Parameter deutlich wird, siehe **G**.



Dagegen ändern sich die Kopplungskonstanten  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$  nur geringfügig (vgl. Tab. 1–4), wenn man annimmt, daß das Vorzeichen von  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$  in **G**, **C**, **3**, **4**, **5** und **6** gleich ist. Im Fall von **6b** haben wir über eine zweidimensionale ( $2D$ )  $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation das absolute Vorzeichen von  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$  ( $>0$ ) bestimmt. Mit Polarisationstransfer vom olefinischen Proton über  $^3J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$  und Beobachtung der  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale in beiden Dimensionen ( $F_1 = ^1\text{H}$  und  $F_2 = ^{29}\text{Si}$ ) wird der Vergleich der Vorzeichen der reduzierten Kopplungskonstanten  $^3K(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$  ( $>0$ )<sup>[21]</sup> mit  $^2K(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$  ermöglicht<sup>[22,23]</sup>. Über die lineare Korrelation einer Serie analoger  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ -Werte<sup>[24]</sup> (z. T. mit bekanntem Vorzeichen<sup>[25]</sup>) läßt sich für die  $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ -Werte in **G** und ähnlichen Verbindungen ebenfalls ein positives Vorzeichen festlegen<sup>[23]</sup>. Da auch die  $\delta^{13}\text{C}(\text{Sn}-\text{C}=\text{C})$ - und  $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte im Erwartungsbereich liegen, muß die Ursache für die ungewöhnlichen  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werte in **5** oder **6b** beim Zinn gesucht werden.

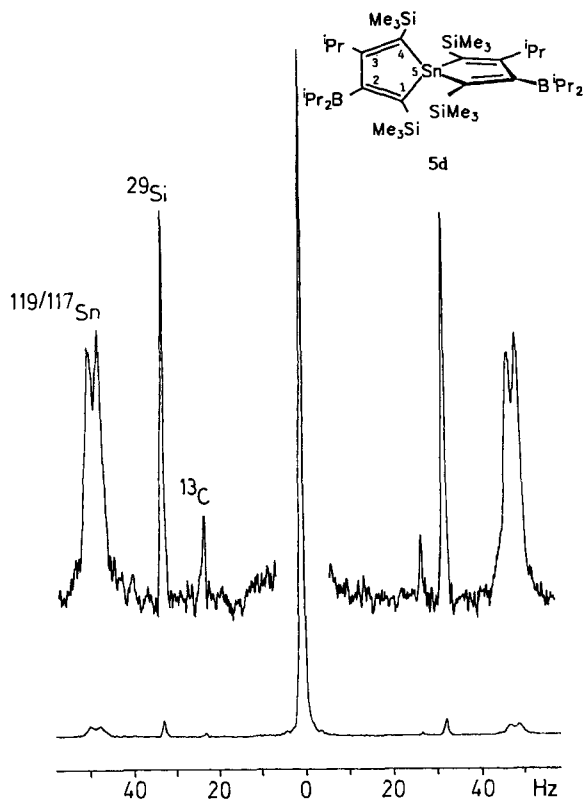


Abb. 2. 75.5-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **C(1)** in **5d** (ca. 20% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; INEPT, refokussiert,  $^1\text{H}$ -entkoppelt; Ausnutzung der Kopplung  $^3J(^{13}\text{C}(1)\text{Si}^1\text{H}) \approx 3.3\text{ Hz}$ ;  $^{117/119}\text{Sn}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale entsprechend  $^1J(\text{Sn}^{13}\text{C})$ ,  $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$  und  $^1J(^{13}\text{C}(1)^{13}\text{C}(2))$  sind gut zu beobachten. Die größere Linienbreite der  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale ist in Einklang mit effizienter transversaler Relaxation der  $^{117/119}\text{Sn}$ -Kerne gemäß dem CSA-Mechanismus (vgl. Text)

Bereits für die Stannole **C** wurde gefunden, daß die magnetische Abschirmung der  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne im Vergleich mit Stannolen ohne Trimethylsilyl-Substituenten drastisch geringer ist. Dieser Trend verstärkt sich noch für die hier untersuchten Spiro-Verbindungen **5** und **6b**. Mit dem jetzt verfügbaren Datenmaterial für **C** und **5** findet man lineare Korrelationen der  $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte mit den Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ , wobei sich die Geraden für beide Arten von olefinischen Kohlenstoffen hauptsächlich durch ihren Achsenabschnitt unterscheiden:

$$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1)) = -0.749 \cdot \delta^{119}\text{Sn} + 293.436; \quad r = 0.995$$

$$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4)) = -0.742 \cdot \delta^{119}\text{Sn} + 352.997; \quad r = 0.996$$

Sind Alkylreste in **5** anstelle der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen am Ring gebunden, beobachtet man zwar auch relativ kleine Kopplungskonstanten  $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ , die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen liegen jedoch eher im Bereich der Stannole oder sogar bei niedrigeren Frequenzen. Eine drastische Änderung der Bindungswinkel am Zinn-Atom für verschiedene Substituenten in 1,4,6,9-Stellung ist nicht zu erwarten. Mit den Bindungswinkeln allein kann deshalb die geringe magnetische Abschirmung der  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne in **5** nicht begründet werden. Die extrem verzerrt tetraedrische Umgebung der Zinn-Atome in **5** bleibt jedoch eine entscheidende Voraussetzung, daß eine Entschirmung der  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne eintreten kann. Mit zunehmender Anzahl von  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen kommt es vermutlich zu einer Verringerung der Energiedifferenzen relevanter Grund- und angeregter Zustände sowohl in den Stannolen **C** als auch in den Spiro-Verbindungen **5**. Auch die Borylgruppe trägt zur Entschirmung der  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne bei, wie die  $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte für **5b** und **6b** zeigen (vgl. Tab. 4).

Die Linienbreite der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen der Verbindungen **5** ist abhängig von der Feldstärke  $B_0$  [z. B. **5d**:  $h_{1/2}(B_0 = 2.1\text{ T}) = 16 \pm 3\text{ Hz}$  und  $h_{1/2}(B_0 = 11.7\text{ T}) = 70 \pm 3\text{ Hz}$ ]. Deshalb muß die Anisotropie der chemischen Verschiebung  $[\Delta\sigma(^{119}\text{Sn})]$  als ein wichtiger Relationsmechanismus (Zeitkonstanten  $T_1^{\text{CSA}}$ ,  $T_2^{\text{CSA}}$ ) angesehen werden. Im Festkörper- $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum<sup>[28]</sup> wird  $\delta^{119}\text{Sn}$  identisch mit dem Wert in Lösung gefunden, so daß die Struktur von **5f** in Lösung erhalten bleibt. Aus den Rotationsseitenbanden des  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-Spektrums läßt sich  $\Delta\sigma(^{119}\text{Sn}) = 725\text{ ppm}$  abschätzen. Dieser Wert ist für Tetraorganylstannane ungewöhnlich groß und steht im Einklang mit der für Tetraorganylstannane extremen Abweichung von der Tetraedersymmetrie. Damit liegen die ersten Beispiele für den Nachweis effizienter Beiträge von  $T_1^{\text{CSA}}(^{119}\text{Sn})$  bzw.  $T_2^{\text{CSA}}(^{119}\text{Sn})$  zu  $T_1(^{119}\text{Sn})$  bzw.  $T_2(^{119}\text{Sn})$  in Zinn(IV)-Verbindungen<sup>[26,27]</sup> vor. Bisher war lediglich für  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  ein geringer Beitrag von  $T_{1,2}^{\text{CSA}}$  bei  $B_0 = 5.87\text{ T}$  im Vergleich zu  $B_0 = 2.11\text{ T}$  gefunden worden<sup>[27]</sup>. Die Verkürzung von  $T_1(^{119}\text{Sn})$  in **5** bei höheren Feldstärken  $B_0$  führt zu relativ breiten  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (vgl. Abb. 2).

#### Röntgenstrukturanalyse von **5f** · 0.5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse finden sich in Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände

sind aus Abb. 3 ersichtlich, und Tab. 6 enthält die Koordinaten und Temperaturfaktoren<sup>[29]</sup>.

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5f**. Ein halbes Dichlormethan pro Molekül **5f** wurde fehlgeordnet verfeinert

Summenformel:  $C_{46}H_{86}B_2Si_4Sn$  (+ 1/2  $CCl_2H_2$ ); Molmasse: 891.8 (+ 42.5); Kristallgröße: 0.40 x 0.34 x 0.28 mm; Raumgruppe:  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 1763.6(2)$ ,  $b = 1491.4(3)$ ,  $c = 2044.0(2)$  pm;  $\beta = 96.99(1)^\circ$ ;  $V = 5336(1) \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $\rho(\text{ber.}) = 1.096$  gcm<sup>-3</sup>;  $\mu = 64$  cm<sup>-1</sup>; Strahlung: Mo-K $\alpha$ ;  $\lambda = 71.069$  pm; Temperatur: 115 K;  $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$ ; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 7724; beobachtete Reflexe: 6826 [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ];  $R = 0.0415$ ;  $R_w = 0.0509$  [ $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + 0.00141 F_o^2)$ ]; Restelektronendichte: -2.06 (min), 2.07 (max) eÅ<sup>-3</sup>.

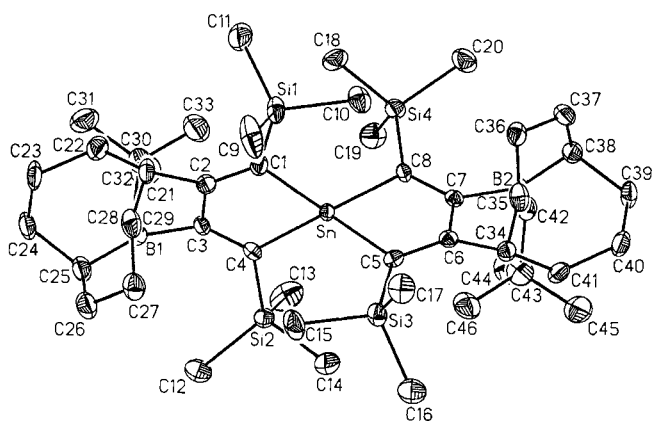


Abb. 3. Molekülstruktur des 5-Stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen-Derivates **5f** im Kristall mit Atombezeichnungen (aus Gründen der Übersicht werden die H-Atome nicht gezeigt); Bindungslängen [Å]: Sn–C(1) 2.150(4), Sn–C(4) 2.165(4), C(1)–C(2) 1.334(6), C(2)–C(3) 1.530(6), C(3)–C(4) 1.351(6), B(1)–C(3) 1.597(7), B(1)–C(25) 1.604(7), B(1)–C(29) 1.583(7). – Bindungswinkel [°]: C(1)–Sn–C(4) 84.2(2), C(1)–Sn–C(5) 117.4(2), C(1)–Sn–C(8) 126.3(2), Sn–C(1)–C(2) 106.9(3), Si(1)–C(1)–C(2) 130.0(3), C(1)–C(2)–C(3) 121.9(4), C(2)–C(3)–C(4) 118.7(4), Si(2)–C(4)–C(3) 131.5(3), Sn–C(4)–C(3) 107.5(3). – Torsionswinkel [°]: C(1)–C(2)–C(3)–C(4) 10.9, C(5)–C(6)–C(7)–C(8) 11.9, Si(2)–C(4)–C(3)–B(1) 19.2, Si(4)–C(8)–C(7)–B(2) 16.6

Beide Fünfringe in **5f** sind nicht exakt planar (vgl. die Torsionswinkel in Abb. 3). Die sterische Belastung führt auch zu einer Verdrillung der C=C-Bindungen, und auch die Boryl-Gruppe ist stark gegen die C=C–B-Ebene verdrillt. Die Abstände  $d_{C=C}$  sind denen von Silolen<sup>[30]</sup> und Germolen<sup>[31]</sup> sehr ähnlich. Dagegen sind die Abstände  $d_{C-B}$  (1.590–1.604 Å) etwas länger als in den meisten Triorganoboranen. Bemerkenswert sind die großen Bindungswinkel SiC=C (ca. 130°) als Folge sterischer Wechselwirkungen. Dies erzwingt relativ kleine endocyclische Bindungswinkel SnC=C. Aufgrund der Bindungslängen  $d_{SnC}$  resultieren dann kleine Bindungswinkel CSnC, welche die stark verzerrt tetraedrische Umgebung des Zinnatoms bedingen. In einem 9-Stannafluoren-Derivat ist der endocyclische Bindungswinkel CSnC ebenfalls klein (83°)<sup>[32]</sup>. Dort wird dies durch entsprechende Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel kompensiert.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) von **5f**.  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U_{eq}$
Sn	2306(1)	2838(1)	938(1)	15(1)*
Si(1)	516(1)	1809(1)	506(1)	30(1)*
Si(2)	4228(1)	2205(1)	1067(1)	23(1)*
Si(3)	2108(1)	2725(1)	2643(1)	23(1)*
Si(4)	2183(1)	4512(1)	-287(1)	21(1)*
B(1)	3386(3)	451(4)	141(3)	24(2)*
B(2)	2213(3)	5795(3)	1107(2)	19(2)*
C(1)	1574(2)	1754(3)	567(2)	20(1)*
C(2)	2027(2)	1084(3)	423(2)	21(1)*
C(3)	2894(2)	1197(3)	458(2)	19(1)*
C(4)	3219(2)	1943(3)	743(2)	18(1)*
C(5)	2134(2)	3390(3)	1879(2)	18(1)*
C(6)	2032(2)	4284(3)	1785(2)	17(1)*
C(7)	2154(2)	4730(3)	1139(2)	17(1)*
C(8)	2233(2)	4213(3)	602(2)	16(1)*
C(9)	106(3)	1029(3)	1089(4)	51(2)*
C(10)	244(3)	2972(3)	733(3)	32(2)*
C(11)	87(3)	1582(4)	-359(3)	57(2)*
C(12)	4827(3)	1185(4)	1251(3)	44(2)*
C(13)	4705(3)	2956(4)	513(3)	43(2)*
C(14)	4192(3)	2799(3)	1867(3)	35(2)*
C(15)	2322(3)	1539(3)	2451(3)	38(2)*
C(16)	2859(3)	3120(4)	3300(2)	34(2)*
C(17)	1148(3)	2742(3)	2949(3)	34(2)*
C(18)	1582(3)	3647(3)	-753(2)	31(2)*
C(19)	3149(3)	4528(4)	-576(2)	32(2)*
C(20)	1676(3)	5612(3)	-492(2)	34(2)*
C(21)	1733(3)	138(3)	283(3)	28(2)*
C(22)	2020(3)	-271(3)	-345(3)	32(2)*
C(23)	2344(3)	-1219(3)	-318(3)	34(2)*
C(24)	3221(3)	-1212(3)	-166(3)	33(2)*
C(25)	3521(3)	-560(3)	396(2)	28(2)*
C(26)	3289(3)	-872(3)	1067(3)	34(2)*
C(27)	2627(3)	-403(3)	1340(3)	30(2)*
C(28)	1848(3)	-418(3)	927(3)	32(2)*
C(29)	3899(3)	749(3)	-406(2)	26(2)*
C(30)	3622(3)	1157(3)	-1086(3)	32(2)*
C(31)	3285(3)	433(4)	-1575(3)	41(2)*
C(32)	4312(3)	1556(4)	-1373(3)	45(2)*
C(33)	3024(3)	1895(4)	-1032(3)	44(2)*
C(34)	1725(3)	4889(3)	2297(2)	22(1)*
C(35)	852(3)	4989(3)	2112(2)	27(2)*
C(36)	548(3)	5235(3)	1405(2)	25(1)*
C(37)	701(3)	6167(3)	1150(2)	27(2)*
C(38)	1543(3)	6480(3)	1160(2)	24(1)*
C(39)	1770(3)	7139(3)	1745(2)	28(2)*
C(40)	1797(3)	6680(3)	2414(2)	30(2)*
C(41)	2199(3)	5774(3)	2425(2)	24(1)*
C(42)	2989(3)	6203(3)	915(2)	26(2)*
C(43)	3797(3)	6092(3)	1307(3)	33(2)*
C(44)	4386(3)	6325(5)	844(3)	54(2)*
C(45)	3903(3)	6743(4)	1900(3)	41(2)*
C(46)	3949(3)	5137(3)	1554(3)	39(2)*
Cl(1)	10000	2069(6)	7500	479(12)*
Cl(2)	9033(1)	571(5)	7270(3)	175(4)*
Cl(X)	10000	882(6)	7500	287(17)

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

Herrn Prof. Dr. R. Köster (Mülheim a.d. Ruhr) danken wir für die großzügige Überlassung von Triethylboran.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter N<sub>2</sub> als Schutzgas durchgeführt. Die C-, H-, B-, Si- und Sn-Werte wurden bei den Firmen Dornis und Kolbe, Mülheim, und Pascher, Remagen, bestimmt.

Geräte: IR: Perkin-Elmer 983. — Raman (RA): Spectra Physics Mod. 165/SPEX Mod. 1877A<sup>[33]</sup>. — MS: EI-MS (70 eV) mit Varian MAT CH 7, Direkteinlaß-System. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 300, Bruker AM 500 (300.13 bzw. 75.5 und 500.13 bzw. 125.8 MHz). — <sup>11</sup>B-NMR: Bruker AC 300 (96.3 MHz) und Jeol FX90Q (28.7 MHz), Et<sub>2</sub>O — BF<sub>3</sub> extern. — <sup>29</sup>Si-NMR (refokussierte INEPT-Pulssequenz): Bruker AC 300 (59.7 MHz) und Jeol FX90Q (17.8 MHz), SiMe<sub>4</sub> extern. — <sup>119</sup>Sn-NMR: Bruker AC 300 (111.8 MHz), Bruker AM 500 (186.3 MHz) und Jeol FX90Q (33.3 MHz), Bruker MSL 300 (Festkörper-CP/MAS-NMR), SnMe<sub>4</sub> extern. — Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Tab. 5.

Ausgangsverbindungen: Die Triorganoborane **2** wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (**2a**<sup>[34]</sup>, **2b**<sup>[35]</sup>, **2c**<sup>[36]</sup>, **2d**<sup>[37]</sup>, **2e**<sup>[38]</sup>, **2f**<sup>[39]</sup>). Butyllithium (Aldrich), Trimethylsilylacetylen (Fluka) und Zinntetrachlorid (Aldrich) wurden gekauft. — Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Toluol, THF, Hexan, [D<sub>6</sub>]Benzol, [D<sub>2</sub>]Dichlormethan) wurden vor Gebrauch getrocknet, mit N<sub>2</sub> gesättigt und unter N<sub>2</sub> als Schutzgas aufbewahrt.

*Tetrakis(trimethylsilylethynyl)stannan* (**1**): Nach Lithiierung von 12 ml (85 mmol) Trimethylsilylacetylen in 100 ml Toluol mit 50 ml (80 mmol) Butyllithium (1.6 M) werden bei –78 °C 2.2 ml (19 mmol) Zinntetrachlorid in Toluol zugetropft. 12stdg. Erhitzen auf 60 °C liefert nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (10<sup>–3</sup> Torr) 8.3 g (86%) reines, leicht gelbliches **1**. Zers.-P. 140 °C. — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  = 2105.3, 2102.1 cm<sup>–1</sup> (C≡C). — RA:  $\tilde{\nu}$  = 2106.2, 2102.3 cm<sup>–1</sup> (C≡C). — MS: *m/z* (%) = 508 (10) [M<sup>+</sup>], 435 (16), 405 (22), 314 (76), 97 (36), 73 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K):  $\delta$  = –0.05. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = –0.7 [<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>13</sup>C) = 56.1 Hz (SiMe<sub>3</sub>); 102.7 [<sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>13</sup>C) = 1030.0, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>13</sup>C) = 9.8 (Sn–C≡); 120.6 [<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>13</sup>C) = 171.7 Hz (≡C–Si)]. — <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = –17.4, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>29</sup>Si) = 18.1 Hz. — <sup>119</sup>Sn-NMR:  $\delta$  = –382.9.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>4</sub>Sn (508) Ber. C 47.33 H 7.15 Gef. C 47.19 H 7.09

*2,7-Bis(dialkylboryl)-3,8-dialkyl-1,4,6,9-tetrakis(trimethylsilyl)-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraene* (**5b, c, d, f**): Eine Lösung von 4.0 g (7.9 mmol) **1** in 40 ml Toluol wird bei –78 °C mit 23.7 mmol Trialkylboran versetzt und anschließend auf 60 °C (BEt<sub>3</sub>: 12 h, BPr<sub>3</sub>: 48 h, BiPr<sub>3</sub>: 8 d/80 °C, Neopentyl-9BBN: 4 d/80 °C) erhitzt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Hexan) liefert 85–95% reines **5**.

**5b**: Sdp. > 180 °C (10<sup>–3</sup> Torr). — MS: *m/z* (%) = 704 (12) [M<sup>+</sup>], 538 (6), 412 (15), 286 (100), 73 (20). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.11 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.22 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 2.26, 2.31 [<sup>2</sup>J(HH) = 12.7, <sup>3</sup>J(HH) = 7.7 Hz], 1.04 [<sup>3</sup>J(HH) = 7.7 Hz, 10H; Et]; 1.43, 1.04 (20H; BEt<sub>2</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn (704)

Ber. C 54.63 H 9.46 B 3.07 Si 15.97 Sn 16.87

Gef. C 54.34 H 9.82 B 3.00 Si 15.71 Sn 17.18

**5c**: Sdp. > 180 °C (10<sup>–3</sup> Torr). — MS: *m/z* (%) = 788 (1) [M<sup>+</sup>], 648 (1), 594 (6), 454 (20), 314 (100), 73 (9). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.13 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.23 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 2.34 (q), 0.92 (t), 0.89 (t) (14H; Pr); 1.51 (m), 1.48 (m) 1.00 (m) (28H; BPr<sub>2</sub>).

**5d**: Sdp. > 180 °C (10<sup>–3</sup> Torr). — MS: *m/z* (%) = 788 (1), 773 (1), 745 (1), 594 (3), 454 (12), 314 (92), 312 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (50proz.

in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.09 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.27 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 1.22 (d), 1.25 (d), 1.91 (sep) (14H; iPr); 1.17 (m), 1.52 (m) (28H; BiPr).

**5f**: Gelbe Kristalle (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 130–133 °C (teilweise Zersetzung). — MS: *m/z* (%) = 892 (2), 506 (32), 433 (25), 73 (100), 57 (92). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.16 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.19 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); Neopentylgruppe: 1.08 (s, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 4H; CH<sub>2</sub>); Cyclooctylring: 1.81 (m, 2H; BCH), 3.40 (m, 2H; CH), –0.14/2.48, 1.43/2.11, 1.46/1.94, 1.77/2.46, 1.65, 1.88 (m, 24H; CH<sub>2</sub>).

C<sub>46</sub>H<sub>86</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sn + 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (892 + 42)

Ber. C 59.79 H 9.38

Gef. C 58.25 H 9.28

**5a**: Nach Kondensieren der entsprechenden Menge Trimethylboran zu einer auf –196 °C gekühlten Lösung aus **1** und Toluol erwärmt man das evakuierte Gefäß zunächst auf Raumtemp., gleicht den Unterdruck mit N<sub>2</sub> aus und rührt 1 h. Dann erhitzt man 1 h auf 60 °C und reinigt die rote Reaktionslösung analog zu **5b, c, d, f**. Sdp. > 180 °C/10<sup>–3</sup> Torr. — MS: *m/z* (%) = 620 (1), 605 (2), 370 (21), 256 (58), 73 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.12 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.22 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 1.01 (s, 12H; BM<sub>2</sub>); 2.01, <sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>1</sup>H) = 7.8 Hz (s, 6H; Me).

**5e, 5e'**: Nach Zugabe von Et-9BBN (2:1) zur Lösung aus **1** und Toluol (–78 °C) wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Fraktionierte Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> liefert gelbe Feststoffe der Zusammensetzung **5e:5e'** = 3:1 und **5e:5e'** = 5:4.

**5e**: MS: *m/z* (%) = 808 (2), 659 (43), 464 (18), 344 (98), 73 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.28 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.33 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 2.60 (q), 1.11 (t) (10H; Et); 9-Borabicyclo[3.3.1]nonylringe: 1.79 (m, 4H; BCH), 1.55, 2.11 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 2.01, 2.06 (m, 16H; CH<sub>2</sub>).

**5e'**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Et:  $\delta$  = 2.43 (q), Cyclooctylring: 3.36 (m; CH), 1.4 (m; CH<sub>2</sub>); keine weiteren Zuordnungen aufgrund starker Resonanzüberlagerungen.

*2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetrakis(trimethylsilyl)-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen* (**6b**): 3.2 g (4.5 mmol) **5b** in 50 ml Hexan werden bei –78 °C mit 2.5 g (64 mmol) Natriumamid versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. erhält man nach Filtrieren der roten Suspension und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (10<sup>–3</sup> Torr) 18 g (69%) gelbliches **6b**, Schmp. 69–72 °C. — MS: *m/z* (%) = 568 (32), 495 (100), 422 (11), 344 (14), 73 (12). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K):  $\delta$  = 0.12 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 0.16 (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>); 2.43 (q), 1.06 (t) (10H; Et); 7.59 [<sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>1</sup>H) = 217.3, <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz (s, 2H; =CH)].

C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>Si<sub>4</sub>Sn (568) Ber. C 50.78 H 8.52 Gef. C 50.95 H 8.57

*2,7-Diethyl-1,4,6-tetrakis(trimethylsilyl)-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen* (**7b**) im Gemisch mit **6b**: 2.7 g (3.9 mmol) **5b** in 30 ml THF werden bei –78 °C mit 2 g (51 mmol) Natriumamid versetzt und 24 h bei Raumtemp. sowie 12 h bei 60 °C gerührt (NMR-Kontrolle). Nach Zugabe von 50 ml Hexan, Filtrieren und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. (10<sup>–3</sup> Torr) erhält man durch Destillation (4 × 10<sup>–5</sup> Torr) 1.1 g einer roten Flüssigkeit (**6b:7b** = 3:2), Sdp. 98 °C/4 × 10<sup>–5</sup> Torr. — **7b**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 0.02 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>); 0.05 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>); 0.06 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>); 2.40 (q), 2.41 (q), 1.03 (t), 1.02 (t) (10H; Et); 6.46 [<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>1</sup>H) = 156.6, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 9.4 Hz [d, 1H; HC(Sn)=]; 7.26 [<sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>1</sup>H) = 181.4 Hz (d, 1H; =CH)]; 7.47 [<sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>1</sup>H) = 225.4, <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz (s, 1H; =CH)].

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 13888-93-2 / **3b**: 138355-39-2 / **3d**: 138355-40-5 / **4a**: 138355-41-6 / **4b**: 138384-20-0 / **4c**: 138384-21-1 / **4d**: 138384-22-2 / **5a**: 138355-42-7 / **5b**: 138355-43-8 / **5c**: 138355-44-9 / **5d**: 138355-45-0 / **5e**: 138355-46-1 / **5e'**: 138355-47-2 / **5f**: 138355-48-3 / **5f** · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 138355-51-8 / **6b**: 138355-49-4 / **7b**: 138355-50-7

- [1] Herrn Professor Dr. Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [2] [2a] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 139. — [2b] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215.
- [3] [3a] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 213. — [3b] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 137. — [3c] C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 25.
- [4] [4a] A. Sebal, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1293. — [4b] A. Sebal, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 157. — [4c] B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 397. — [4d] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 151. — [4e] A. Sebal, P. Seiberlich, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 73.
- [5] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 341.
- [6] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 1.
- [7] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370.
- [8] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 153.
- [9] R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 972.
- [10] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1709.
- [11] [11a] B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **1982**, *6*, 75. — [11b] B. Wrackmeyer in *Boron Chemistry – Proceedings of the 6<sup>th</sup> international Conference on Boron Chemistry (IMEBORON VI)* (Hrsg.: S. Hermanek), World Scientific, Singapur, **1987**, S. 387–415.
- [12] [12a] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 385. — [12b] C. Bihlmayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 1265. — [12c] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, M. Schilling, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3182.
- [13] [13a] B. Wrackmeyer, *Organometallics* **1984**, *3*, 1. — [13b] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Organometallics* **1990**, *9*, 1881. — [13c] B. Wrackmeyer, K. Horchler von Locquenghien, *Main Group Met. Chem.* **1990**, *13*, 387. — [13d] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 437.
- [14] [14a] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760. — [14b] G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 428. — [14c] D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1980**, *39*, 163. — [14d] G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **1980**, *41*, 185.
- [15] B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, *16*, 73.
- [16] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [17] O. W. Sorensen, R. Freeman, T. A. Frenkiel, T. A. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 180.
- [18] [18a] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *J. Magn. Reson.* **1990**, *90*, 569. — [18b] B. Wrackmeyer, H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1991**, *47*, 849.
- [19] B. Wrackmeyer, K. Wagner, A. Sebal, L. H. Merwin, R. Boese, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S 3.
- [20] T. N. Mitchell, A. Amamria, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 47.
- [21] V. S. Petrosyan, *Progr. NMR Spectrosc.* **1977**, *11*, 115.
- [22] [22a] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1981**, *45*, 177. — [22b] T. C. Wong, V. Rutar, J. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7046.
- [23] [23a] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 56. — [23b] B. Wrackmeyer, K. Horchler, H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1990**, *46*, 809.
- [24] B. Wrackmeyer, H. Zhou, *Main Group Met. Chem.* **1990**, *13*, 99.
- [25] B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **1984**, *59*, 141.
- [26] S. J. Blunden, A. Frangou, D. G. Gillies, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *20*, 170.
- [27] S. Chapelle, P. Granger, *J. Magn. Reson.* **1988**, *76*, 1.
- [28] Wir danken Frau Dr. A. Sebal für die Aufnahme des <sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR-Spektrums von **5f**.
- [29] Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **5f** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320382, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [30] [30a] K. W. Muir, R. Walker, E. W. Abel, J. Blackmore, R. J. Whitley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 698. — [30b] L. Parkanyi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 9.
- [31] S. V. Lindeman, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, N. A. Vasneva, A. M. Sladkov, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *10*, 827.
- [32] V. K. Bel'skii, *Z. Strukt. Khim.* **1984**, *25*, 136.
- [33] M. Meier, K. T. Carron, W. Fluhr, A. Wokaun, *Appl. Spectry* **1988**, *42*, 1066.
- [34] H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 374.
- [35] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1973**, *3*, 359.
- [36] M. M. Midland in *Organic Synthesis via Boranes* (Ed.: H. C. Brown), Wiley & Sons, New York, **1975**, S. 18ff.
- [37] E. Krause, P. Nobbe, *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 2112.
- [38] R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. **1982**, Bd. 13/3a, S. 69.
- [39] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 1.

[421/91]