

Synthese und NMR-Spektroskopie von 2,5-diborylierten 3-Plumbolenen und 3-Stannolenen

Synthesis and NMR Spectroscopy of 2,5-Diborylated 3-Plumbolenes and 3-Stannolenes

Bernd Wrackmeyer* und Klaus Horchler

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth

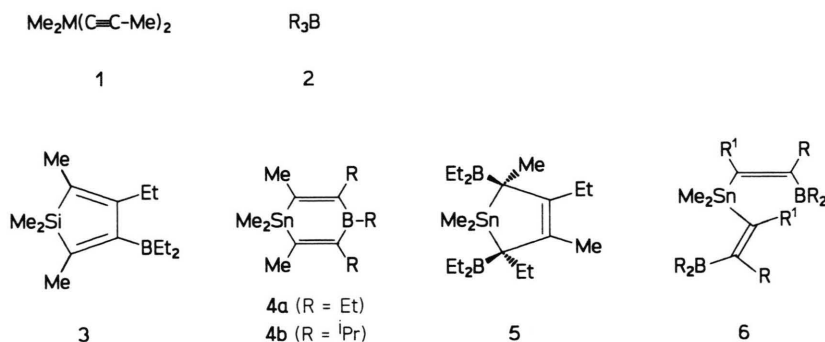
Z. Naturforsch. **45b**, 437–446 (1990); eingegangen am 8. November/4. Dezember 1989

Organoboration, 3-Plumbolene, Dynamic NMR Spectra, 2D NMR Spectra,
¹¹⁹Sn, ²⁰⁷Pb NMR Spectra

The organoboration of bis(alkynyl)plumbanes (**1**) leads to intermediates **7** in which a triorganolead cation is stabilized by intramolecular side-on coordination to the C≡C triple bond of an alkynylborate function. These compounds decompose rapidly at room temperature or rearrange to give 1,4-plumbabora-2,5-cyclohexadienes (**10**). If the compounds **7** are treated with an excess of trialkylborane (**2**) they are converted into bis(alkenyl)lead derivatives (**8**) as the final products (**8c**, **8ca**) or again as intermediates for the 2,5-bis(dialkylboryl)-3-plumbolenes **9**. A mechanism suggested for the formation of **9** is based on the product distribution (**9ab/9ba** = 2:1) obtained from the reaction of a distinct compound **7a** with different trialkylboranes (**2a**, **2b**). All compounds have been fully characterized by multinuclear magnetic resonance data (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁰⁷Pb), dynamic NMR and two-dimensional (2D) NMR techniques. In addition, these techniques have been applied to some of the analogous tin compounds (*e. g.* **4b**, **5**).

Die Carbometallierung [1] von Alkinen und Alkenen ist ein nützliches Verfahren für den selektiven Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. In diesem Arbeitsgebiet hat die Organoborierung von Metall-Alkinen [2] neue Möglichkeiten eröffnet. Die Produkte der Organoborierung von Alkynylstannanen [2] und Alkynylsilanen [3, 4] entsprechen einander weitgehend, obwohl für die Organoborierung der Alkynylsilane wesentlich

drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich sind. Eine Ausnahme hinsichtlich der Produktverteilung bildet das Dimethyl-di-1-propynylsilan (**1Si**), das mit Triethylboran (**2a**) das Silacyclopentadien **3** liefert [4], während aus Dimethyl-di-1-propynylstannan (**1Sn**) und **2a** in Abhängigkeit von der Stöchiometrie (1:1 oder 1:2) entweder das 1,4-Stannabora-2,5-cyclohexadien **4a** oder das 2,5-diborylierte 3-Stannolen **5** entstehen [5, 6].



Insbesondere die quantitative, stereoselektive Bildung von **5** verlangte nach mechanistischen Erklärungen. Im Verlauf der Untersuchungen wurden die Dialkenylstannane vom Typ **6** als Vorstufe zu **5** nachgewiesen [6].

Die im Vergleich zur (Sn–C≡)–Bindung nochmals erhöhte Reaktivität der (Pb–C≡)–Bindung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer.

vermindert die zum Start der Organoborierung erforderliche Aktivierungsenergie. Dies führte kürzlich zur Charakterisierung von Zwischenstufen **7** (vgl. Schema 1), die bei der Umsetzung von Dimethyl-di-1-propinylplumban (**1Pb**) mit verschiedenen Trialkylboranen auftreten [7]. In **7** liegen gleichzeitig ein Alkynylborat-Anion und ein Triorganylei-Kation vor, wobei sich das kationische Zentrum durch die side-on-Koordination an die C≡C-Dreifachbindung stabilisiert. Somit kann **7** als Modell für die bekannten [8, 9] Reaktionen von Alkynylboraten mit Elektrophilen betrachtet werden. Mit dem Abfangen der Zwischenstufen des Typs **7** sind darum gute Voraussetzungen gegeben, ihre gezielte Umsetzung mit weiterem Trialkylboran zu verfolgen und damit neue mechanistische Informationen über die Umlagerung in die zu **5** analogen 3-Plumbolene zu erhalten. Ferner berichten wir in dieser Arbeit über die Anwendung verschiedener zweidimensionaler (2D)-NMR-Experimente an Verbindungen des Typs **5** und über die Beweglichkeit der exocyclischen Dialkylboryl-Gruppen in **5**.

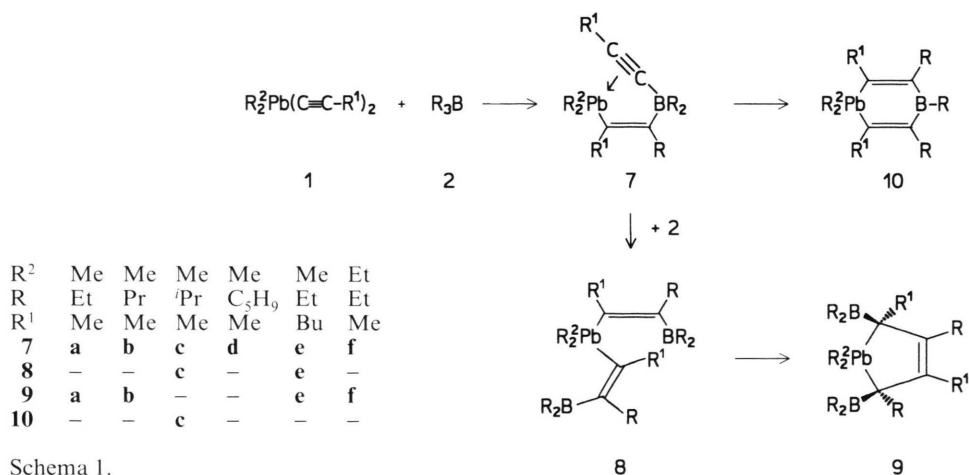
Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Bei der Umsetzung von **1Pb** mit Trialkylboranen (**2**) nach Schema 1 wird in allen Fällen zuerst **7** gebildet. Mit weiterem Trialkylboran (z. B. **2a**, **2b**) reagiert **7** dann oberhalb von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ rasch (in Minuten) zu dem Dialkenylplumban **8**. Von den Ver-

bindungen **8** kann **8c** isoliert werden, **8e** läßt sich nur in der Reaktionslösung anhand des ^{207}Pb -NMR-Spektrums nachweisen (vgl. Abb. 1), und **8a**, **b** lagern sich so rasch in **9** um, daß auf ihre intermediäre Existenz nur aufgrund der Endprodukte **9a**, **9b** (analog zu **9e** oder **5**) geschlossen wird. Ist kein überschüssiges **2a**, **2b** zugegen, so zersetzen sich **7a**, **b**, **e**, **f** rasch oberhalb von $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ u. a. in Blei, Tetramethylblei, verschiedene Organoborane (z. B. R_3B , R_2BMe , RBMMe_2) und in ein Alkin $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$. Die Verbindungen **7c**, **d** sind bei Raumtemperatur stabil. So zersetzt sich **7c** nur teilweise bei ca. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und lagert sich bei dieser Temperatur in das 1-Plumba-4-bora-2,5-cyclohexadien (**10**) um, welches genau der bekannten Zinn-Verbindung **4b** entspricht. Ebenso wie die anderen Verbindungen **7** setzt sich **7c** mit überschüssigem Triisopropylboran (**2c**) zu **8c** um. Die Umlagerung von **8c** in **9c** wird jedoch nicht beobachtet. Bei längerem Belassen auf Raumtemperatur oder geringer Erwärmung (ca. $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$) zersetzt sich **8c**.

Da die Verbindungen **7** in reiner Form zugänglich sind, kann die Reaktion von **7** mit verschiedenen Trialkylboranen durchgeführt werden (Schema 2). So sollte sich z. B. **7a** mit **2b** (zu **8ab**) oder **7c** mit **2a** (zu **8ca**) umsetzen. Über die Tendenz der möglichen Bildung von **9ab** oder **9ba** bzw. **9ac** oder **9ca** aus diesen Vorstufen (nachgewiesen über NMR-spektroskopische Strukturermittlung) wird eine Stützung der mechanistischen Vorstellungen erwartet.

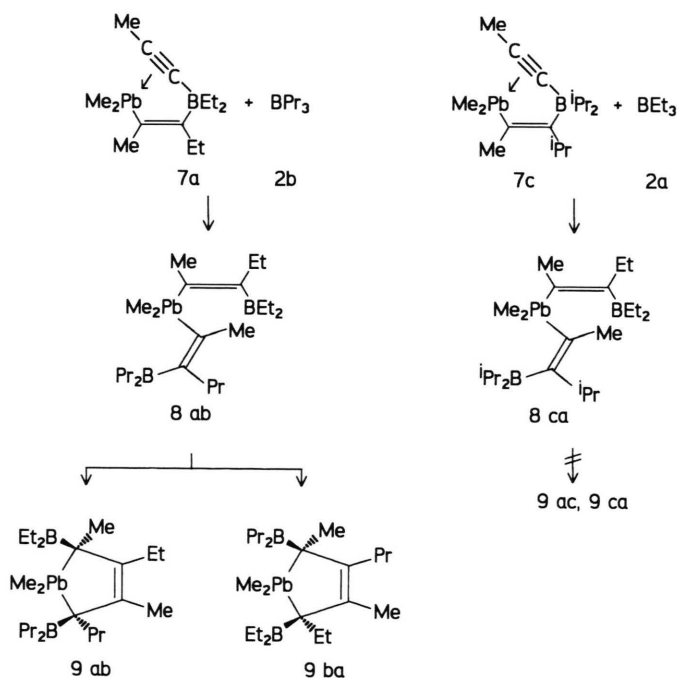


Schema 1.

Mechanismus der Bildung der 2,5-diborylierten 3-Plumbolene

Stehen eine Triorganoplumbyl- und eine Dialkylborylgruppe in *cis*-Stellung an einer C=C-Doppelbindung, so können ein oder sogar zwei Organo-Reste R^2 (R^2 = Alkyl, Phenyl) vom Blei gegen die Alkylgruppen (R = Et, Pr) am Bor ausgetauscht werden [10]. Diese Austauschreaktion wird für R = 'Pr sehr verlangsamt oder vollständig unterdrückt. Entsprechend der Stabilisierung der Zwischenstufe mit einer Struktur analog zu **7** findet man, daß bei Ethyl-Gruppen am Bor eine Pb-Phenyl-Gruppe schneller ausgetauscht wird als eine Pb-Me-Gruppe. Somit darf auch für die Verbindungen **8** angenommen werden, daß die Austauschrendenz für die Pb-Alkenyl-Gruppe größer ist als für die PbMe-Gruppe. Nach Schema 3 ist bei der Übertragung eines Pb-Alkenyl-Restes zum trigonal planar umgebenen Boratom in **8** an eine Zwischenstufe **11** zu denken (vgl. die Struktur von **7**), die sich letztlich durch Angriff des elektrophilen Blei-Fragments an dem zweiten Alken-Kohlenstoff stabilisiert, wobei über **12** die Bindung der

beiden Boryl-Gruppen auf der gleichen Seite des Fünfrings (**13**) festgelegt wird. Dieser Schritt und die abschließende 1,3-Verschiebung einer der Borylgruppen in **13** führt zu den Produkten **9**. Bei dem permethylierten Zinn-Derivat analog zu **5** belegen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale für die unterschiedlichen SnMe-Gruppen, daß sich die Borylgruppen in *cis*-Stellung befinden [5]. Der hier entwickelte Mechanismus entspricht damit sehr genau dem Vorschlag für die Entstehung der entsprechenden Zinn-Verbindungen **5** [6], jedoch ist im Fall der Alkenylplumbane der angesprochene Austausch der Liganden zwischen Bor- und Bleiatom experimentell eindeutig nachgewiesen (im Gegensatz zu den Alkenylstannanen, wo derartige Austauschreaktionen meist andere Bedingungen erfordern). Zudem dient die Struktur von **7c** [7] (für analoge Zinnverbindungen gibt es bisher nur NMR-spektroskopische Hinweise) als nützliches Modell für die Zwischenstufe bei solchen Austauschreaktionen. Da sich weder **8c** noch **8ca** in **9c** bzw. **9ca** umlagern, wird die Abhängigkeit von sterischen Verhältnissen offenkundig. In **8ca** könnte die Et_2B -Gruppe als Akzeptor für den an-



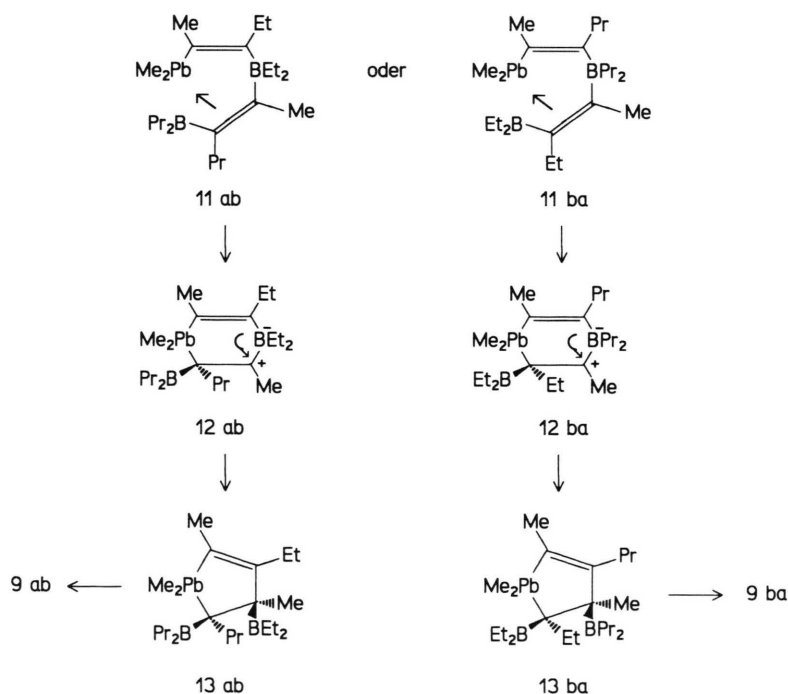
Schema 2. Reaktionen der Zwischenstufen **7** mit weiterem Trialkylboran.

deren Alkenylrest fungieren, um zu **11** zu gelangen. Der elektrophile Angriff an dem olefinischen Kohlenstoffatom in **11**, das bereits eine i Pr- und die i Pr₂B-Gruppe trägt, wird jedoch sterisch sehr behindert sein. Sogar der geringe Unterschied zwischen Ethyl- und Propylgruppen wird deutlich (vgl. Schema 3), da sich aus **8ab** der Heterocyclus **9ab** (und damit zunächst **11ab**) bevorzugt gegenüber **9ba** (bzw. **11ba**) bildet (Verhältnis *ca.* 2:1). Die Diethylborylgruppe in **8ab** ist demnach für die Übertragung des Alkenylrestes ein etwas besserer Akzeptor als die Dipropylborylgruppe.

NMR-Spektroskopie

In Tab. I sind die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-Daten für **7** angegeben, in Tab. II die Daten für **8** und **10**, und Tab. III enthält die Daten für **9**. Die breiten ^{11}B -Resonanzen ($h_{1/2} \geq 500$ Hz) für **8** [$\delta(^{11}\text{B})$ *ca.* 80–86], **9** [$\delta(^{11}\text{B})$ *ca.* 70] und **10** [$\delta(^{11}\text{B})$ 76,5] sind zwar hinreichend verschieden, können jedoch für Gemische, insbesondere in Gegenwart von BR_3 [relativ scharfes und folglich dominierendes ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta(^{11}\text{B})$ *ca.* 86], analytisch nicht vorteilhaft genutzt werden. Lediglich die Borat-

struktur in **7** wird durch das ^{11}B -NMR-Signal [$\delta(^{11}\text{B})$ *ca.* –2 bis –10] bei niedrigen Frequenzen im typischen Bereich [11] eindeutig angezeigt. Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte für **4b** (+72) und **10** (+76) weisen darauf hin, daß $\text{BC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen in diesen Heterocyclen erheblich reduziert sind, vergleicht man z. B. mit den $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten [$\delta(^{11}\text{B})$ *ca.* +60] für andere 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene [12]. Als Erklärung hierfür schlagen wir vor, daß in **4b** und **10** eine Halbsessel-Konformation vorliegt, in der die B'Pr-Gruppe über der $\text{C}=\text{C}-\text{M}-\text{C}=\text{C}$ -Ebene steht. Im Fall der 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten in 3,5-Stellung war die Inversionsbarriere zu klein (auch wenn eine t Bu-Gruppe am Bor-Atom gebunden war) für die NMR-spektroskopische Bestimmung [12]. Versuche, die Inversionsbarriere in peralkylierten 1,4-Distanna-2,5-cyclohexadienen zu bestimmen, waren ebenfalls erfolglos [13]. Zusammen mit dem Gang der $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte stützt dies den Vorschlag, daß die Präsenz der sterisch anspruchsvollen i Pr-Gruppen und des trigonalen Bor-Atoms als Ringglied für die relative hohe Aktivierungsenergie der



Schema 3. Vorschlag für den Mechanismus der bevorzugten Bildung von **9ab** gegenüber **9ba** (*ca.* 2:1).

Tab. I. ^{11}B -, ^{13}C -, ^{207}Pb -NMR-Daten^{a,b} für die Zwischenstufen **7**.

	7a^{c,d} $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me},$ $\text{R} = \text{Et}$	7b^c $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me},$ $\text{R} = \text{Pr}$	7c^d $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me},$ $\text{R} = ^i\text{Pr}$	7d^f $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me},$ $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$	7e $\text{R}^1 = \text{Bu}, \text{R}^2 = \text{Me},$ $\text{R} = \text{Et}$	7f $\text{R}^1 = \text{Me},$ $\text{R}^2 = \text{R} = \text{Et}$
Pb–C=	146,1 [640,9]	145,6 [644,1]	147,1 [672,7]	144,6 [680,7]	154,0 [631,6]	146,3 [476,3]
B–C=	181,4 [br, ~260]	180,9 [br, ~240]	184,0 [br]	184,0 [br, ~238]	180,3 [br]	184,6 [br]
B–C≡	108,7 [br]	109,4 [br]	107,0 [br]	106,1 [br, ~136]	109,3 [br]	109,4 [br]
B–C≡C–	106,6 [28,0]	106,5 [30,5]	108,5 [30,0]	109,7 [29,4]	112,7 [37,6]	105,4 [38,2]
Pb–R ²	19,6 [–60,5]	19,9 [–64,3]	18,1 [–105,7]	18,6 [–106,8]	20,5 [–81,1]	34,3, 12,6 [33,8] [17,4]
=C–R ¹	22,5 [307,4]	22,9 [311,1]	26,2 [316,6]	25,5 [316,1]	35,8, 35,2 ^g [276,6] [78,5]	23,2 [281,3]
≡C–R ¹	4,2 [10,9]	5,4 [11,0]	4,1 [10,0]	3,9 [11,5]	20,1, 31,7 ^h [9,8] [7,3]	4,6 [10,9]
=C–R	28,4, 14,5 [262,7] [28,9]	38,3, 23,3, 16,0 [261,5] [27,2] [12,0]	36,2, 22,1 [304,1] [20,7]	47,9, 33,7, 27,5 [301,9] [19,1] [9,8]	29,2, 15,0 [276,8] [28,3]	29,2, 14,6 [224,5] [24,5]
B–R	18,3, 13,0 [br]	30,8, 22,2, 19,3 [br]	20,5, 21,2, 22,4 [br]	36,4 ⁱ [br]	18,7, 12,9 [br]	18,9, 13,0 [br]
$\delta(^{11}\text{B})$	– 8,6	– 9,5	– 2,6	– 4,7	– 8,2	– 8,0
$\delta(^{207}\text{Pb})$	+722,7	+728,0	+667,2	+697,5	+751,0 ^j	+688,5

^a Wenn nicht anders vermerkt, *ca.* 10–15% in C_6D_6 bei 25 °C; ^b δ -Werte gegen $\delta(^{13}\text{C})$ (C_6D_6) = 128,0, $\delta(^{13}\text{C})$, (CD_2Cl_2) = 53,8, $\delta(^{13}\text{C})$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) = 20,4 relativ zu Me_4Si (^{13}C), $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ (extern) (^{11}B) und Me_4Pb (extern) (^{207}Pb), in [] sind die Kopplungskonstanten $^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ angegeben und [br] kennzeichnet die breiten ^{13}C -NMR-Signale Borgebundener Kohlenstoffatome; ^c in C_7D_8 bei –30 °C; ^d Ref. [7]; ^e in CD_2Cl_2 bei –30 °C; ^f in CD_2Cl_2 bei –50 °C; ^g weitere ^{13}C -Resonanzen der =C-Butylgruppe: $\delta(^{13}\text{C})$ = 22,4, 14,2; ^h weitere ^{13}C -Resonanzen der ≡C-Butylgruppe: $\delta(^{13}\text{C})$ = 21,9, 13,5; ⁱ weitere ^{13}C -Resonanzen für die diastereotopen Kohlenstoffatome der B-Cyclopentylgruppen: $\delta(^{13}\text{C})$ = 33,9, 32,4, 28,3, 27,3; ^j in CD_2Cl_2 bei –20 °C, $\delta(^{207}\text{Pb})$ = +761,0.

Tab. II. ^{11}B -, ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-Daten^{a,b} der Bis(alkenyl)plumbane **8**, **10**.

	8c^c $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ $\text{R} = ^i\text{Pr}$	8ca $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ $\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Et}$	10^c $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ $\text{R} = ^i\text{Pr}$	4b (Sn statt Pb)^g $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ $\text{R} = ^i\text{Pr}$
		$\text{R} = \text{Et}$	$\text{R} = ^i\text{Pr}$	
Pb–C=	141,7 [462,1]	143,7 [450,1]	141,2 [470,8]	144,0 [379,3]
B–C=	163,8 [br]	161,4 [br]	163,9 [br]	164,9 [br]
Pb–R ²	2,9 [119,4]	2,4 [128,6]	2,4 [128,6]	– 1,4 [^d]
=C–R ¹	24,3 [126,5]	22,7 [124,3]	24,2 [126,5]	23,5 [93,7]
=C–R	32,0, 22,6 [136,2] [9,8]	24,1, 14,0 [129,1] [14,7]	31,9, 22,5 [138,4] [9,8]	31,1, 23,0 [113,4] [10,4]
B–R	26,6, 19,8 [br]	22,1, 9,2 [br]	26,5, 19,6 [br]	26,2, 20,8 [br]
$\delta(^{11}\text{B})$	+ 85,2	+ 85,0		+ 76,5
$\delta(^{207}\text{Pb})$	–118,0	–121,8		–195,0
				137,3 [465,6]
				169,0 [br]
				– 9,9 ^e [314,3]
				20,6 [53,5]
				30,8, 22,7 [70,8] [7,1]
				25,2, 20,7 [br]
				+ 72,0
				–116,5 ^f

^{a, b} Vgl. Fußnoten a, b zu Tab. I; ^c vgl. Ref. [7]; ^d breite ^{13}C -Resonanzen infolge gehinderter Ring-Inversion; in CD_2Cl_2 bei –20 °C werden zwei ^{13}C -Resonanzen gefunden: $\delta(^{13}\text{C})$ = –0,3 [210,4], –2,1 [161,3], entsprechend der Aktivierungsenergie ΔG^* (15 °C) = 56,3 ± 1 kJ/M für die Ringinversion; ^e unterhalb von –30 °C wird die Aufspaltung in zwei Signale beobachtet, woraus sich die Aktivierungsenergie für die Ringinversion zu ΔG^* (–30 °C) = 53,0 ± 1 kJ/M abschätzen läßt; ^f $\delta(^{119}\text{Sn})$; ^g Daten teilweise aus Lit. [5].

Tab. III. ^{11}B -, ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-Daten^{a, b} der Plumbolene **9** und des Stannolens **5**.

	9a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{Et}$	5 (Sn statt Pb) ^h $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{Et}$	9b $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{Pr}$	9e $\text{R}^1 = \text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{Et}$	9f $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R} = \text{R}^2 = \text{Et}$
Pb–C–R	87,7 [br, 86,6 ^c]	72,0 [br, 62,1]	87,9 [br, ~90]	88,3 [br]	90,3 [br]
Pb–C–R ¹	80,0 [br, 90,0 ^c]	64,7 [br, 57,2]	81,1 [br, ~84]	87,2 [br]	82,5 [br]
=C–R	145,0 [31,6]	144,4 [10,4]	143,9 [31,6]	141,9 [34,9]	145,0 [26,7]
=C–R ¹	134,8 [38,7]	134,0 [12,0]	136,0 [38,7]	143,8 [35,4]	134,8 [32,2]
=C–R	31,3, 14,7 [101,9] [< 3]	29,4, 14,3 [64,3] [< 3]	41,7, 24,1, 15,5 [98,1] [< 3] [< 3]	30,7, 14,6 [105,7] [< 3]	31,6, 14,7 [82,8] [< 3]
=C–R ¹	21,9 [106,8]	18,8 [64,3]	22,3 [107,9]	37,6, 32,3 ^d [101,4] [10,9]	22,1 [88,3]
Pb–C–R	26,5 15,5 [38,1] [52,3]	23,1, 14,9 [30,0] [22,9]	37,5, 25,2, 15,8 [37,1] [51,2] [< 3]	28,2, 16,6 [35,4] [71,4]	26,7, 15,9 [32,2] [44,7]
Pb–C–R ¹	21,3 [37,6]	18,8 [31,6]	21,9 [37,5]	36,6, 34,9 ^e [35,4] [76,8]	21,5 [31,1]
Pb–R ²	5,3, 2,5 [27,8] [39,3]	–9,2, –9,7 [270,7] [243,6]	6,2, 3,9 [25,1] [32,2]	7,8, 5,0 [19,1] [26,2]	21,4, 18,3 ^f [61,0] [69,8]
B–R	14,7, 14,4, 13,3, 13,3 [br] 9,3 [11,0] ^g , 9,9, 9,2 [12,0]	15,4, 15,1, 13,7, 13,6 [br] 8,9, 8,8 ^g , 8,0 [7,1], 7,7 [6,1]	25,7, 27,0, 27,0, 27,9 [br] 20,1, 20,1, 19,1, 19,0 ^g	14,7, 14,7, 14,7, 14,7 [br] 10,1 [9,8] ^g , 10,0 [10,9]	14,5, 14,5, 14,5, 14,5 [br] 9,9, 9,5 ^g , 9,5, 8,8
$\delta(^{11}\text{B})$	+ 69,0	+ 70,7	+ 69,0	+ 69,0	+ 69,0

^{a, b} Vgl. Fußnoten a, b zu Tab. I; ^c in Toluol- d_8 bei -40°C ; ^d weitere ^{13}C -Resonanzen der =C-Butylgruppe: $\delta(^{13}\text{C}) = 24,4, 14,4$; ^e weitere ^{13}C -Resonanzen der Pb–C-Butylgruppe: $\delta(^{13}\text{C}) = 24,1, 14,3$ (die Zuordnung kann mit Fußnote d vertauscht sein); ^f weitere ^{13}C -Resonanzen der Pb-Ethylgruppen: $\delta(^{13}\text{C}) = 14,0$ [31,1], 13,7 [28,4]; ^g die ^{13}C -NMR-Signale sind z. T. signifikant verbreitert infolge gehinderter Rotation um die $\text{R}_2\text{B}-\text{C}$ -Bindungen (vgl. Abb. 2 und Abb. 4); ^h in CD_2Cl_2 bei -50°C ; ⁱ $\delta(^{119}\text{Sn})$.

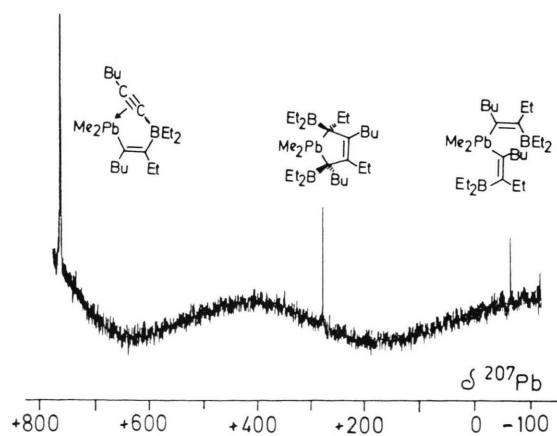


Abb. 1. 62,8 MHz $^{207}\text{Pb}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von **7d** mit **2a** in CH_2Cl_2 , aufgenommen bei -30°C nach Erwärmen (für ca. 2 min) auf 25°C . Bei R.T. läßt sich das ^{207}Pb -Resonanzsignal für **8d** nicht beobachten, da die Umwand-

lung in **9d** zu schnell ist. Bei den analogen Reaktionen **7a** + **2a**, **7b** + **2b** konnten die vermutlichen Zwischenprodukte **8a**, **8b** bisher nicht nachgewiesen werden.

Ringinversion ($\Delta G^* = 53,0 \pm 1 \text{ kJ/M}$ für **4b** und $56,3 \text{ kJ/M}$ für **10**) verantwortlich sind. Aufgrund des großen Bereichs der $\delta(^{207}\text{Pb})$ -Werte (ca. 850 ppm für die Verbindungen in dieser Arbeit) und der relativ großen Empfindlichkeit des ^{207}Pb -Kerns für das NMR-Experiment [14] leisten ^{207}Pb -NMR-Spektren von Reaktionslösungen (vgl. Abb. 1) zur Verfolgung der Reaktionen und zum Erkennen des Endpunkts sehr gute Dienste. Mit der Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unter Zuhilfenahme der Kopplungskonstanten $^nJ(^{207}\text{Pb}^1\text{H})$ und $^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ und zweidimensionalen (2D) $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationen [15] (vgl. Abb. 2) wurden die Strukturvorschläge für die Verbindungen **7** bis **10** abgesichert. Die

lung in **9d** zu schnell ist. Bei den analogen Reaktionen **7a** + **2a**, **7b** + **2b** konnten die vermutlichen Zwischenprodukte **8a**, **8b** bisher nicht nachgewiesen werden.

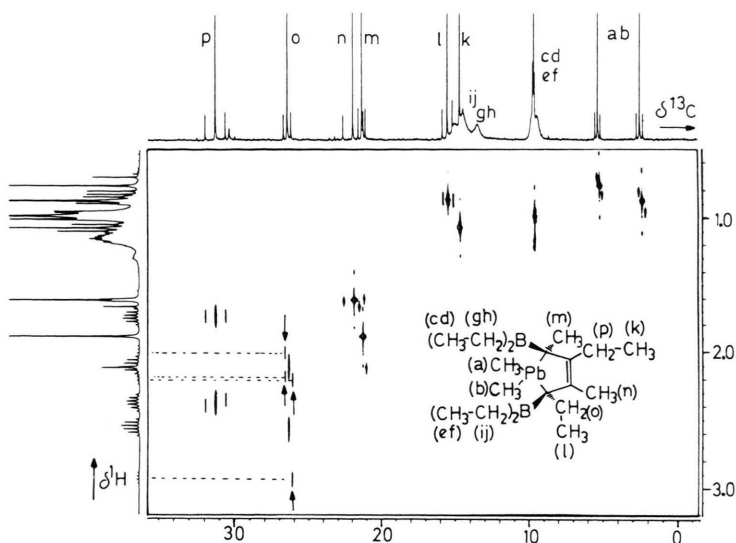
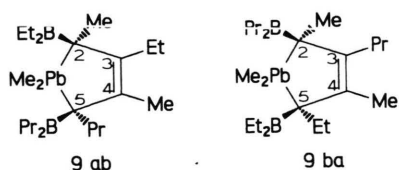


Abb. 2. 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Heteronukleare Verschiebungskorrelation für **9a**. Wesentliche Teile des komplexen ^1H -NMR-Spektrums lassen sich zuordnen. Über die jeweiligen ^{207}Pb -Satelliten für $^nJ(^{207}\text{Pb}^1\text{H})$ und $^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ (für $^{13}\text{C}(\text{o})$ gestrichelt und mit Pfeilen markiert) wird die Zuordnung abgesichert. Zusätzlich erlaubt die Neigung der ^{207}Pb -Satelliten-Signale den Vergleich der Vorzeichen der Kopplungskonstanten $J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})$ und $J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ (z. B. sind die Vorzeichen von $^3J(^{207}\text{Pb}^1\text{H}(\text{o}))$ und $^2J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}(\text{o}))$ verschieden).

vollständige Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen für **9a** und **9b** ermöglicht die Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums des 2:1-Gemischs von **9ab** und **9ba**. Einige relevante NMR-Daten für **9ab** und **9ba** sind nachfolgend angegeben.



Nr.	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	$\delta(^{13}\text{C})$ [$^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$]	$\delta(^{207}\text{Pb})$
9ab	80,6	144,5	135,2	87,4	+ 283,1 [32,2] [37,6]	
9ba	79,8	143,7	135,1	87,6	+ 277,2 [30,5] [39,8]	

Wir haben auch die Verbindung **5** (analog zu **9a**) nochmals untersucht und dabei dynamische ^{13}C -NMR- (vgl. Abb. 4) und 2D-NMR-Spektroskopie (vgl. Abb. 3) eingesetzt, was in der früheren Arbeit [5] aus apparativen Gründen nicht möglich war. Die breiten ^{13}C -Resonanzen für alle Kohlenstoff-Atome der Et_2B -Gruppen für **9a** (Abb. 2) zeigen an, daß dynamische Prozesse im Bereich der NMR-Zeitskala ablaufen. Für die zu **9a** analoge Verbindung **5** haben wir die Veränderungen der ^{13}C -Resonanzen der Et_2B -Gruppen in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt (Abb. 4). Bei niedriger Temperatur werden insgesamt acht ^{13}C -

Resonanzen für die Et_2B -Gruppen gefunden, so daß alle Kohlenstoff-Atome eine unterschiedliche chemische Umgebung besitzen. Da die Konfiguration der Chiralitätszentren in **5** festgelegt ist, liegt nur ein Diastereomeres vor, wie alle NMR-Daten übereinstimmend zeigen: Ein Gemisch von Diastereomeren wäre NMR-spektroskopisch leicht anhand zusätzlicher ^{119}Sn - (für **5**), ^{207}Pb - (für **9**) und der ^1H - bzw. ^{13}C -Resonanzen für alle Gruppen zu erkennen. Aufgrund der verschiedenen Substitution an C(2) und C(5) sind die Et_2B -Gruppen voneinander verschieden. Die zusätzliche Aufspaltung der ^{13}C -Resonanzen für jede der Et_2B -Gruppen muß daher auf die behinderte Rotation um die BC(2)- bzw. BC(5)-Bindung zurückgeführt werden. Nach unserem Wissen ist dies das erste Beispiel für den Nachweis einer Hinderung der freien Rotation um eine BC(sp³)-Bindung.

Alle chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$, $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^{207}\text{Pb})$ für die Blei-Derivate entsprechen den Befunden für analoge Zinn-Verbindungen [5, 6] (vgl. auch **10** und **4b** in Tab. II sowie **9a** und **5** in Tab. III). In den Zwischenstufen **7** wurde gefunden, daß die Kopplungskonstanten $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ ein negatives Vorzeichen besitzen. Dagegen ist die Kopplungskonstante $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{C}=\text{C}})$ relativ groß (> 600 Hz für **7a** bis **7e**) und vermutlich positiv. Auch damit wird die ungewöhnliche Art der PbC-Bindungen in **7** dokumentiert. Für **7d** sind beide $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{C}=\text{C}})$ -Werte gemessen worden. Die Grö-

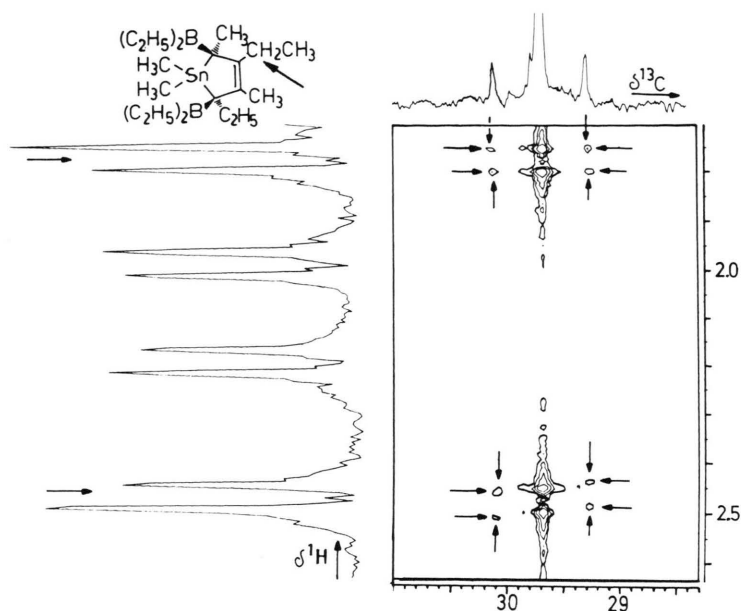
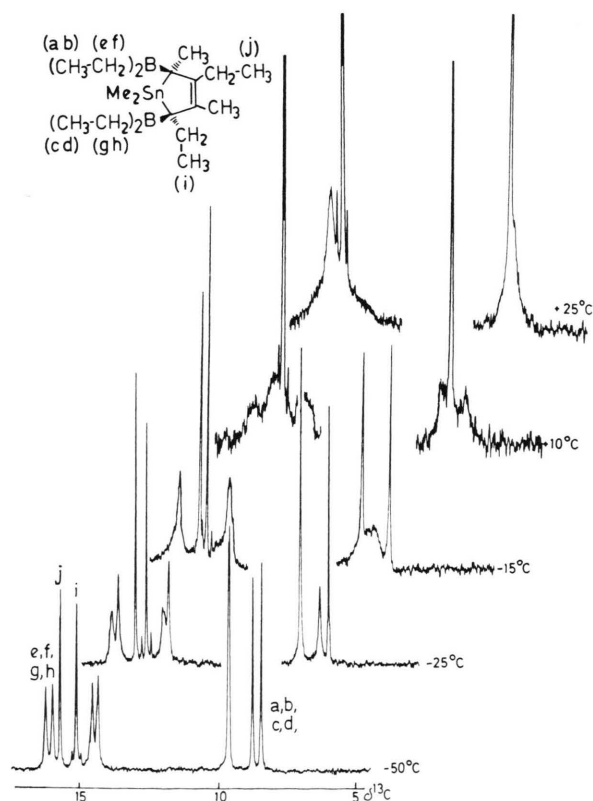


Abb. 3. Ausschnitt aus der 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -heteronuklearen Verschiebungskorrelation für **5** mit gleichzeitiger homonuklearer ^1H - ^1H -Entkopplung von allen nicht-geminalen Protonen. Diese Technik [23] erschließt eine detaillierte Information komplexer ^1H -NMR-Spektren und läßt zudem (bei hinreichender digitaler Auflösung in F1) über die Beobachtung von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignalen die Bestimmung kleiner Kopplungskonstanten (z. B. $^4J(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 7,5 \text{ Hz}$ bei $\delta(^1\text{H}) = 2,50$ und $1,9 \text{ Hz}$ bei $\delta(^1\text{H}) = 1,75$) zu, die ohne ^1H - ^1H -Entkopplung nicht zuverlässig meßbar wären. Weiterhin wird über die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensignale der Vergleich der Vorzeichen von Kopplungskonstanten ermöglicht (z. B. besitzen $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^4J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ gleiches Vorzeichen).



Be (136 bzw. 30 Hz) zeigt an, daß eine direkte Bindung der Alkynylgruppe zum Bleiatom besteht, wie es die Molekülstruktur von **7c** [7] nahelegt. Die Kopplungskonstanten $^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ in **8** und **9** ähneln im Trend den vergleichbaren $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werten. In den Verbindungen **9a, b, f** sind die $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ -Werte sehr klein, besitzen jedoch noch positives Vorzeichen (vgl. Abb. 2). An anderer Stelle haben wir gezeigt, daß das Vorzeichen von $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ leicht wechseln kann [16], im Gegensatz zu $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$. Die Fülle an Daten $^nJ(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$ ($n = 2, 3, 4$) in den Verbindungen **9** läßt sich erst mit einem größeren Datensatz für cyclische Organoblei-Verbindungen nutzen.

Bemerkenswert sind die Kopplungskonstanten $^3J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})$, die für die diastereotopen Methylen-

Abb. 4. Ausschnitte der 75,5 MHz $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5** in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund der Substituentenverteilung am Ring werden für die Et_2B -Gruppen je zwei unterschiedliche ^{13}C -NMR-Signale erwartet, die bei tiefer Temperatur, infolge gehinderter Rotation um die $\text{BC}(2,5)$ -Bindungen für jede Et_2B -Gruppe in vier ^{13}C -Resonanzsignale übergehen. Aus den Spektren lassen sich die beiden ΔG^* -Werte (bei Koaleszenz) abschätzen [24]: $52,2 \text{ kJ/M}$ (-15°C ; $\Delta\nu = 63,5 \text{ Hz}$); $56,7 \text{ kJ/M}$ ($+10^\circ\text{C}$; $\Delta\nu = 89,7 \text{ Hz}$) $\pm 1 \text{ kJ/M}$.

Protonen der Pb–C–CH₂-Einheit sehr verschieden sind (*ca.* 220 Hz und 60 Hz). Im Mittel (*ca.* 140 Hz) stimmen die Werte gut mit $^3J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})$ für die Pb–C–Me-Gruppe überein (*ca.* 136 Hz). Wenn die bekannte Abhängigkeit der Größe von 3J vom Diederwinkel auch hier zutrifft, folgt daraus eine bevorzugte Konformation für die Pb–C–CH₂-Einheit mit einem Diederwinkel Pb–C–C–H vermutlich nahe an 180° und dem anderen um 90°.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, N₂-gesättigten Lösungsmitteln unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Alkynylplumbane [17] und Trialkylborane [18, 19] erhielten wir in Anlehnung an Literaturvorschriften. Die NMR-Spektren (vgl. Tab. I–III, Abb. 1–4) wurden mit einem Bruker AC 300 NMR-Spektrometer aufgenommen. Für ¹³C-NMR-Spektren dienten Routineeinstellungen [20]. Die longitudinale Relaxationszeit $T_1(^{207}\text{Pb})$ wird in den untersuchten Verbindungen bei der Feldstärke $B_0 = 7,05$ T durch den Mechanismus der Anisotropie ($\Delta\sigma$ *ca.* 1000–2000 ppm [21]) der chemischen Verschiebung (T_1^{CSA}) verkürzt [14, 22]. Darum lassen sich die ²⁰⁷Pb-NMR-Spektren mit kurzer Acquisitionszeit (*ca.* 0,2–0,4 s) und einem Pulswinkel von *ca.* 60° (*ca.* 8 μ s) sehr rasch aufnehmen, um den Fortgang der Reaktionen auch in verdünnten Lösungen (vgl. Abb. 1) zu überprüfen.

Die Verbindungen **4b**, **5** [5], **7a**, **c**, **8c**, **10** [7] wurden bereits beschrieben und ein Teil der NMR-Daten wurde berichtet. Alle übrigen Produkte **7**, **8**, **9** wurden mittels ¹¹B-, ¹³C-, ²⁰⁷Pb- (vgl. Tab. I–III) und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Andere analytische Methoden haben sich infolge der kontinuierlichen Abscheidung von Blei (auch aus den relativ stabilen Derivaten **9**) als wenig verlässlich erwiesen. Für die Mehrzahl der NMR-spektroskopischen Untersuchungen war es notwendig, die Produkte unmittelbar nach ihrer möglichst schonend durchgeführten Synthese bei tiefer Temperatur zu vermessen.

Die Verbindungen **7b**, **d**, **e**, **f** werden analog zu **7a**, **c** [7] über die Reaktion von **1 Pb** ($R^2 = \text{Me}, \text{Et}$) mit den entsprechenden Trialkylboranen **2** im 1:1-Verhältnis in Hexan, Toluol oder Methylenchlorid bei –78 bis –30 °C erhalten. Analog zu **8c** [7] wird **8ca** quantitativ gewonnen, wenn man zunächst **7c** isoliert und dieses dann mit einem Äquivalent Triethylboran (**2a**) 24 h bei 0 °C in Hexan reagie-

ren läßt. – ¹H-NMR (300 MHz) von **8ca** in C₆D₆: $\delta(^1\text{H})[J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})] = 0,71$ [47,0] s, 6 H, PbMe; 2,18 [96,2] s, 3 H, 2,24 [102,9] s, 3 H, =C–Me; 2,13 q, 2 H, 0,92 t, 3 H, =C–Et; 2,64 sept, 1 H, 1,08 d, 6 H, =C–ⁱPr; 1,4–1,5 m, 4 H, 1,06 t, 6 H, B–Et; 1,3 m, 2 H, 1,12 d, 12 H, B–ⁱPr.

3,5-Diethyl-1,1,2,4-tetramethyl-2,5-bis-(diethylboryl)-3-plumbolen (**9a**)

Eine Lösung von 1,29 g (4,1 mmol) **1 Pb** ($R^2 = \text{Me}$) in 15 ml Hexan wird auf –78 °C gekühlt, wobei eine Suspension entsteht. Nach Zugabe von 0,81 g (8,3 mmol) Triethylboran (**2a**) läßt man unter Rühren auf R.T. erwärmen. Dabei nimmt die Reaktionslösung eine dunkle, grünliche Farbe an. Hexan und überschüssiges **2a** werden im Vakuum entfernt. Der grünliche ölige Rückstand besteht zu > 98 % aus **9a** (¹H-, ¹³C-, ²⁰⁷Pb-NMR). Bei Lagerung (auch bei –20 °C) scheidet sich allmählich Blei ab. – ¹H-NMR (300 MHz) von **9a** in C₆D₆ (25 °C) = 0,77 [37,3] s, 3 H, 0,88 [44,0] s, 3 H, PbMe₂; 1,0–1,2, 0,95 m, 20 H, BEt₂; 1,90 [135,7] s, 3 H, Pb–C–Me; 2,38 [12,0] d, q, 1,74 [< 1] d, q, 2 H, 1,07 [4,1] t, 3 H, =C–Et; 1,62 [5,1] s, 3 H, =C–Me; 2,55 [221,1] d, q, 2,10 [60,8] d, q, 2 H, 0,87 [3,6] t, 3 H, Pb–C–Et.

Analog gewinnt man **9b**, **e**, **f**. – ¹H-NMR (300 MHz): **9b** (in CD₂Cl₂ bei –40 °C; sicher zugeordnete Signale): $\delta(^1\text{H})[J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})] = 0,92$ [37,1] s, 3 H, 0,98 [44,0] s, 3 H, PbMe₂; 1,98 [136,8] s, 3 H, Pb–C–Me; 1,70 [5,1] s, 3 H, =C–Me. – **9e** (in C₆D₆; aus 2D ¹³C/¹H-Verschiebungskorrelation mit homonuklearer ¹H-Entkopplung [23]): $\delta(^1\text{H})[J(^{207}\text{Pb}^1\text{H})] = 0,83$ [35,6] s, 3 H, 0,94 [41,8] s, 3 H, PbMe₂; 1,22 m, 1,03 m, 20 H, BEt₂; 2,57 [188,0] m, 2,15 [52,0] m, 1,00 [3,0] t, 5 H, Pb–C–Et; 2,44 m, 2,09 m, 1,42 [10,0] m, 1,30 m, 0,92 t, 9 H, Pb–C–Bu; 2,18 m, 1,11, 5 H, =C–Et; 2,12 [3,0] m, 1,48 m, 1,30 m, 0,92 t, 9 H, =C–Bu. – **9f** (in C₆D₆; sicher zugeordnete Signale): 1,97 [117,8] s, 3 H, Pb–C–Me; 1,62 [< 5] s, 3 H, =C–Me; 2,60 [194,4] m, 1 H, 2,19 [52,0] m, 1 H, Pb–C–CH₂; 2,39 m, 1 H, 1,76 m, 1 H, =C–CH₂. Die 2:1-Mischung von **9ab/9ba** wird bei gleicher Aufarbeitung aus der Reaktion von isoliertem **7b** mit Triethylboran (**2a**) erhalten.

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

- [1] a) J. F. Normant und A. Alexakis, *Synthesis* **1981**, 841;
b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **20**, 65 (1987).
- [2] a) B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compds.* **6**, 75 (1982);
b) B. Wrackmeyer, in S. Hermanek (Herausg.): *Boron Chemistry*, S. 387–415, World Scientific, Singapur (1987).
- [3] B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1624.
- [4] R. Köster, G. Seidel und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122**, 1825 (1989).
- [5] L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **153**, 153 (1978).
- [6] S. Kersch und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1037 (1984).
- [7] B. Wrackmeyer, K. Horchler und R. Boese, *Angew. Chem.* **101**, 1563 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1500 (1989).
- [8] R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **49**, 765 (1977).
- [9] a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **15**, 178 (1982);
b) A. Pelter, *Chem. Soc. Rev.* **11**, 191 (1982);
c) A. Pelter, K. Smith und H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London (1988).
- [10] B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Organometallics* **9** (1990), im Druck.
- [11] a) H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.): *NMR-Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin (1978);
b) B. Wrackmeyer und R. Köster, *Analytik der Organobor-Verbindungen in R. Köster (Herausg.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3c, S. 377–611, Thieme Verlag, Stuttgart (1984);
c) B. Wrackmeyer, *Annual Rep. NMR Spectrosc.* **20**, 61 (1988).
- [12] H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **112**, 2866 (1978).
- [13] S. Kersch und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1170.
- [14] B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Annual Rep. NMR Spectrosc.* **22**, 249 (1990).
- [15] a) W. S. Brey (Herausg.), *Pulse Methods in 1D and 2D Liquid Phase NMR*, Academic Press, New York (1988);
b) W. R. Croasman und R. M. K. Carlson, *Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH Publishers, Weinheim (1987).
- [16] B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Magn. Reson. Chem.* **28**, 56 (1990).
- [17] W. E. Davidsohn und M. C. Henry, *Chem. Rev.* **67**, 73 (1967).
- [18] R. Köster, P. Binger und W. V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **3**, 359 (1973).
- [19] E. Krause und P. Nobbe, *Chem. Ber.* **64**, 2112 (1931).
- [20] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart (1984).
- [21] B. Wrackmeyer, K. Horchler, A. Sebal und L. H. Merwin, *Magn. Reson. Chem.* **28** (1990), im Druck.
- [22] G. R. Hays, D. G. Gillies, L. P. Blaauw und A. D. H. Clague, *J. Magn. Reson.* **45**, 102 (1981).
- [23] a) A. Bax, *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press, D. Reidel Publishing Company, S. 50–97, Delft (1982);
b) T. C. Wong, *J. Magn. Reson.* **63**, 179 (1985).
- [24] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, S. 96, Academic Press, New York (1982).