

Beiträge zur Chemie des Bors, 123¹⁾

(Trimethylsilyl)borate aus Alkoxyboranen und Trimethylsilyllithium

Werner Biffar und Heinrich Nöth*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 3. Juli 1981

Bei den Umsetzungen von Trimethylsilyllithium in Hexan bei -75°C mit Methoxyboranen $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ ($n = 1-3$) entstehen keine Silylborane $\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$, sondern die Silylborate $\text{Li}[\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_{n+1}]$. $\text{LiB}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ (**1**) fällt in zwei Isomeren an, von denen eines rein isoliert werden konnte. In Nebenreaktionen wirkt $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ methylierend, insbesondere in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels. Die Hydridbrücken in 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (**11**) spaltet $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ unsymmetrisch unter Bildung von **13** + **14**. Im Vergleich mit *tert*-Butylboranen sind die Si-homologen (Trimethylsilyl)borane stärkere Lewis-Säuren. Hierauf weisen sowohl die Boratbildung als auch das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer hin. Die NMR-Daten legen nahe, daß der s-Anteil in der B–Si-Bindung mit steigendem Silylierungsgrad des Borats wächst, d. h. im symmetrisch substituierten **1** am größten ist. Die Kopplungskonstante $^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B})$ besitzt auf Grund indirekter Hinweise ein negatives Vorzeichen.

Contributions to the Chemistry of Boron, 123¹⁾

(Trimethylsilyl)borates from Alkoxyboranes and Trimethylsilyllithium

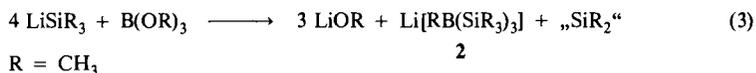
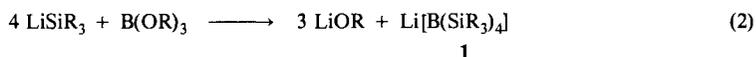
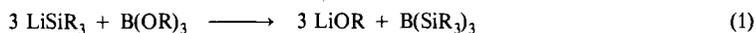
No silylboranes $\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$, but silylborates $\text{Li}[\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_{n+1}]$ result from the reaction of trimethylsilyllithium with methoxyboranes $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ ($n = 1-3$) in hexane at -75°C . Amongst these $\text{LiB}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ (**1**) was detected in the form of two isomers; one could be isolated. $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ also acts as a methylating agent in competing reactions especially in the presence of polar solvents. It cleaves the hydrogen bridges in 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (**11**) unsymmetrically with formation of **13** + **14**. (Trimethylsilyl)boranes are stronger Lewis acids than comparable *tert*-butylboranes indicated by borate formation and mass spectrometric fragmentation. NMR data suggest increasing s-contribution in the B–Si bond with increasing silylation of the borates, i. e. it is largest in **1**. The sign of the coupling constant $^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B})$ possesses most likely a negative sign.

Trimethylsilyllithium, LiSiR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3$), erwies sich als nützliches Reagens zur Darstellung der elektronenreichen Amino(trimethylsilyl)borane¹⁾ durch Metathese mit den entsprechenden Aminochlorboranen. Die Übertragung dieser Reaktion auf Borhalogenide oder Organylborhalogenide führte jedoch nicht zu Tris(trimethylsilyl)boran oder zu Organyl(trimethylsilyl)boranen^{2,3)}: hier wirkt LiSiR_3 vor allem methylierend und hydrierend^{2,3)}. Ein Weg zu Silylboranen $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{SiR}_3)_n$ schien daher über Alkoxyborane möglich⁴⁾, denn die Alkoxyborane stehen hinsichtlich Reaktivität und Acidität zwischen den Aminoborhalogeniden und den Organylborhalogeniden bzw. Bortrihalogeniden.

Darstellung der Lithium-(trimethylsilyl)borate

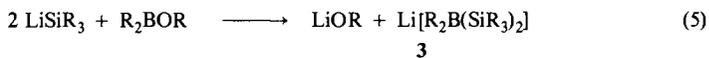
Frankland⁵⁾ entdeckte die Triorganylborane bei einer Transmetallierung, der Umsetzung von Zinkdialkyliden mit Borsäureestern. Unter Verwendung von Grignard-Verbindungen liefern die Borsäureester in Abhängigkeit von Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen Verbindungen der Reihe $R_{3-n}B(OR)_n$, $[R_{4-n}B(OR)_n]^-$ bzw. nach Hydrolyse $R_{3-n}B(OH)_n$. Mikhailov⁶⁾ et al. bedienten sich insbesondere der Lithiumorganyle, eine Methode, die in jüngster Zeit zur Gewinnung von Alkylboraten Bedeutung gewinnt⁷⁾.

Da *tert*-Butyllithium Borsäure-methylester glatt zu dem lange gesuchten Tri-*tert*-butylboran alkyliert⁸⁾, schien die Synthese des siliciumhomologen Tris(trimethylsilyl)borans gemäß Gleichung (1) vorgegeben. Dabei reagiert der Borsäure-methylester in Hexan bereits bei -75°C , jedoch nicht nach Gl. (1), sondern nach Gl. (2). Man beobachtet unter diesen schonenden Bedingungen allerdings bereits eine Methylierung am Bor in einer Nebenreaktion nach Gl. (3), die bis zu 20% betragen kann. Aus der formalen Stöchiometrie der Umsetzung nach (3) müßte ein als Dimethylsilylen, SiR_2 , zu bezeichnendes Reaktionsprodukt entstehen, dessen Auftreten und Schicksal (Selbstassoziation, Reaktion mit LiOR etc.) wir jedoch nicht verfolgten. Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat (1) fällt, wie weiter unten näher erläutert, nach (2) offenbar in Form von zwei Isomeren an.



Alle Versuche, durch Variation der Stöchiometrie und der Reaktionsbedingungen im Sinne von Gl. (1) $\text{B(SiR}_3)_3$ zu erzeugen, scheiterten. Die (Trimethylsilyl)borat-Bildung dominiert, da auch bei LiSiR_3 -Unterschuß sofort 1 entsteht.

Wie Borsäure-methylester reagieren bei -75°C auch Dimethoxymethylboran und Methoxydimethylboran mit LiSiR_3 gemäß den Gl. (4) und (5). Die entstandenen Silylborate 2 und 3 kann man in Ausbeuten von $\approx 60\%$ isolieren.



Auch bei diesen Reaktionen bewirkt ein LiSiR_3 -Unterschuß keine Änderung in der Stöchiometrie: neben unverbrauchtem Methoxyboran sind nur die Silylborate 2 oder 3 nachweisbar. Nebenreaktionen gehen im wesentlichen auf eine basenkatalysierte Disproportionierung der Methoxymethylborane zurück (z. B. $2 \text{ R}_2\text{BOR} \rightarrow \text{BR}_3 + \text{RB(OR)}_2$). So beobachtet man z. B. bei der Umsetzung von R_2BOR mit LiSiR_3 im Molverhältnis 1:1, daß nur etwa die Hälfte des Borans zum Silylborat 3 reagiert. Daneben findet man etwa gleiche Mengen BR_3 und $\text{Li[RB(SiR}_3)_3]$. Ihr Anteil an der Gesamtbor-

menge beträgt 10–15%. Diese Disproportionierung und die damit sich anschließende Silylierung zu den Boraten gewinnt umso mehr an Gewicht, je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird. Abb. 1 zeigt, daß bei der Umsetzung von LiSiR_3 mit R_2BOR die gesamte Reihe der (Trimethylsilyl)borate $\text{R}_{4-n}\text{B}(\text{SiR}_3)_n$ entsteht. Folglich geht unter diesen Bedingungen die Disproportionierung von R_2BOR über die Stufe $\text{RB}(\text{OR})_2$ hinaus, d. h. entstehendes $\text{RB}(\text{OR})_2$ disproportioniert weiter in R_2BOR und $\text{B}(\text{OR})_3$ ⁹.

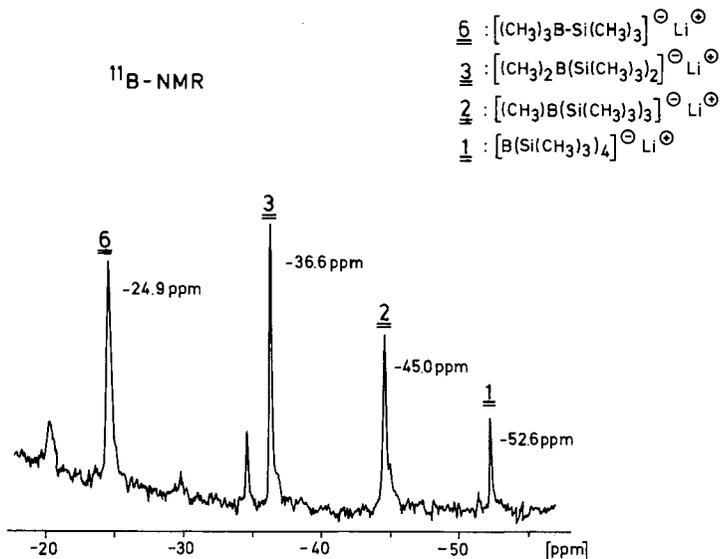
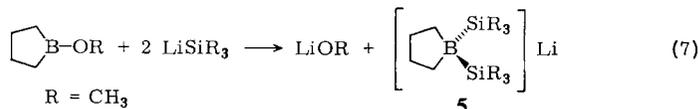
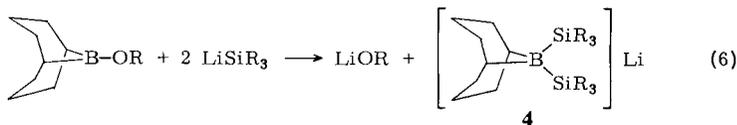


Abb. 1. ¹¹B-NMR-Spektrum der Umsetzung von Me_2BOMe mit 2 mol LiSiMe_3 in Pentan bei -20°C . Die Signale bei -34.5 und -52 ppm können wir nicht eindeutig zuordnen. Das -20 ppm-Signal dürfte von LiBMe_4 stammen ($\text{Me} = \text{CH}_3$)

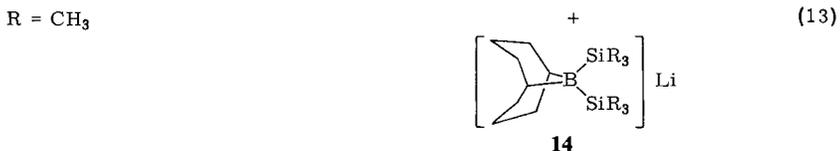
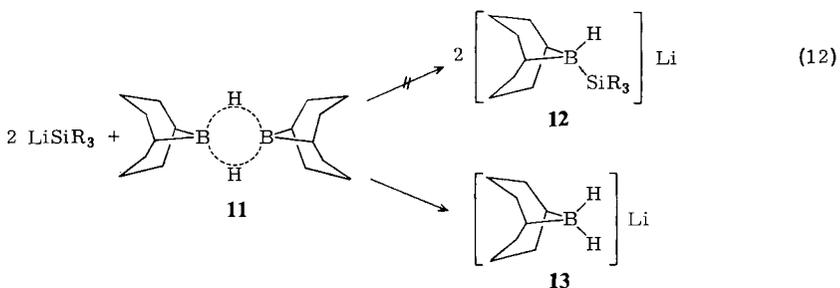
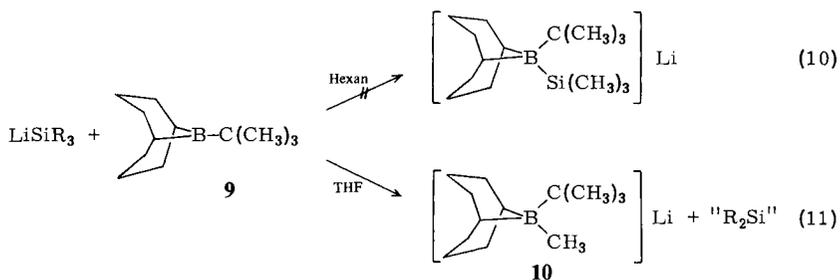
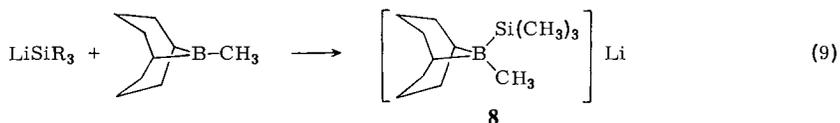
Im Gegensatz dazu werden 9-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan oder 1-Methoxyborolan ohne Disproportionierung von LiSiR_3 zu den Bis(trimethylsilyl)boraten **4** und **5** silyliert. Der Einbau des Bors in ein Ringsystem unterbindet somit die Disproportionierung.



Wegen der sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen gelingt die Silylierung von Di-*tert*-butylmethoxyboran mit LiSiR_3 zu Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)boran nicht. Bei -70°C erfolgt zwar eine langsame Umsetzung, sie führt gemäß ¹¹B-NMR-Spektrum aber zu einer Vielzahl von Produkten¹⁰.



	R	R'
6	CH ₃	CH ₃
7	CH ₃	C ₂ H ₅



Die bei der Umsetzung von R_2BOR mit LiSiR_3 als Nebenprodukte anfallenden Silylborate $\text{Li}[\text{R}'_3\text{BSiR}_3]$ erhält man aus den Komponenten LiSiR_3 und BR'_3 nach (8) in praktisch quantitativer Ausbeute.

LiSiR_3 addiert sich, im Gegensatz zu LiCR_3 ⁷⁾, glatt an 9-Methyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan unter Bildung von **8**. Dies ist ein Hinweis auf den im Vergleich zur *tert*-Butylgruppe geringeren sterischen Effekt der Trimethylsilylgruppe. Jedoch unterbleibt die Silyladdition an 9-*tert*-Butyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**9**) gemäß (10), da nun der nucleophile Angriff am Bor-Atom aus sterischen Gründen verwehrt ist. Zugabe von

Tetrahydrofuran zum Reaktionsgemisch führt nach (11) zur Methylierung, nicht jedoch zur Hydrierung wie im Falle von LiCR_3 ⁷⁾.

Wir versuchten daher, das Silylhydridoborat **12** durch Umsetzung von LiSiR_3 mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (**11**) nach (12) zu verwirklichen. LiSiR_3 in Hexan spaltet die Hydridbrücke in **11** jedoch nicht symmetrisch, sondern gemäß (13) unsymmetrisch. Dabei entsteht das Bis(silyl)borat **14**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum – vgl. Abb. 2 – belegt diese spezifische Reaktion durch ein 1 : 2 : 1-Triplett für **13** und ein Singulett für **14**. Diese Umsetzung entspricht dem Verhalten von **11** mit den Lithiumorganyle LiCH_3 und LiC_4H_9 ¹¹⁾.

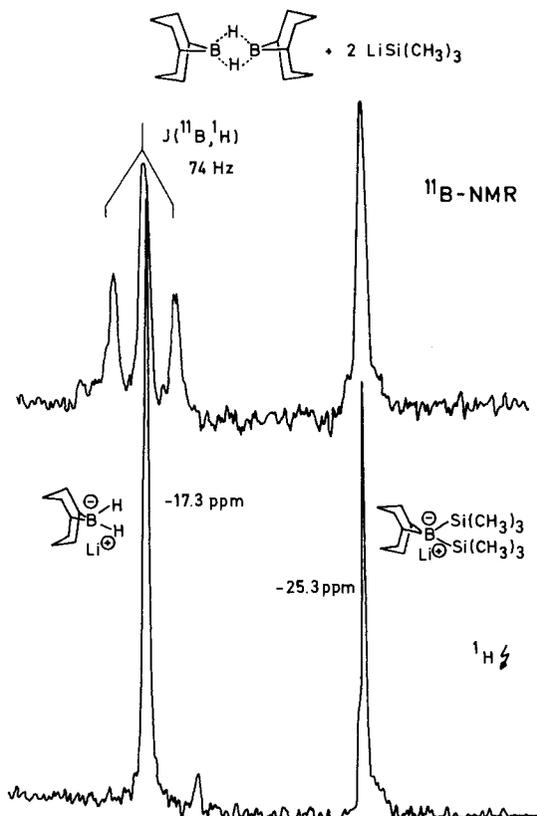


Abb. 2. ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit LiSiMe_3 in Hexan nach Zugabe von THF

Eigenschaften

Von den dargestellten (Trimethylsilyl)boraten entzündeten sich die Verbindungen **6** und **7** an der Luft. Alle lösen sich in luftfreiem Wasser; die Hydrolyse erfolgt relativ langsam. Dies gilt insbesondere für **1**.

Die festen, meist mikrokristallinen Produkte sind im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Sie zersetzen sich jedoch bei einer Temperatur über 130°C .

In Diethylether lösen sich alle untersuchten Lithium-(trimethylsilyl)borate, desgleichen auch in Aromaten. Die Löslichkeit in Alkanen steigt mit der Zahl der Trimethylsilylgruppen. Bis(trimethylsilyl)borate sind daher aus Pentan oder Hexan umzulösen.

Mit elektrophilen Reagentien wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, CH_3I oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ reagiert **1** sehr langsam, rascher jedoch mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ oder AlCl_3 . Dabei entsteht gemäß NMR-Spektren stets eine Vielzahl von Produkten; einen eindeutigen Reaktionsverlauf beobachteten wir bei keinem der Versuche. Insbesondere ließ sich dabei aus **1** kein Tris(trimethylsilyl)boran gewinnen.

Kernresonanzspektren

In Tab. 1 finden sich die Daten der ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren. Sie seien hier nur im Hinblick auf die Konstitution der (Trimethylsilyl)borate diskutiert. Zusammenhänge mit den NMR-Daten der (Trimethylsilyl)methane¹²⁾ und der Trialkylborate $\text{R}_{4-n}\text{BH}_n^-$ sowie H_3BER_3^- werden an anderer Stelle aufgezeigt.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten von (Trimethylsilyl)boraten in C_6D_6 . Standards: TMS (^1H , ^{13}C), BF_3 -Ether (^{11}B). Positive Vorzeichen: Signalfrequenz höher als Standardfrequenz

	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]		
			a	b	SiCH_3 BCH_3		
$\text{Li} \left\{ \text{B}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3 \right\}$	1	-53.4	-48	4.93	-	0.09	
$\text{Li} \left\{ \text{H}_3\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{B}(\text{Si}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3)_3 \right\}$	2	-45.4	-53	2.2	4.97	-	0.08 -0.37
$\text{Li} \left\{ (\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{B}(\text{Si}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2 \right\}$	3	-36.9	-67	-0.5	3.4	31	0.09 -0.42
$\text{Li} \left\{ \text{Cyclopentyl-B}(\text{Si}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2 \right\}$	5	-31.2	-	-	-	-	0.0 -
$\text{Li} \left[\begin{array}{c} \text{3} \\ \text{2} \\ \text{1} \\ \text{4} \\ \text{5} \\ \text{6} \\ \text{7} \end{array} \right] \text{B}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	4	-25.3	-	3.03	a)	-	0.07 -
$\text{Li} \left[\begin{array}{c} \text{C}^{\text{b}}\text{H}_3 \\ \text{Si}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3 \end{array} \right] \text{B}$	8	-23.0	-	0.53 a 4.88 a'	b)	-	0.55 0.25
$\text{Li} \left[(\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{BSi}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3 \right]$	6	-28.5	-74	7.74	18.72	32	0.19 0.48
$\text{Li} \left[(\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{H}_2)_3\text{BSi}(\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_3)_3 \right]$	7	-23.7	-	1.5	14.87 b 11.71 c	-	0.15 0.20 0.85 CCH ₃

a) $\delta^{13}\text{C}$ C-2, 4 36.5; C-6, 8 34.5; C-3, 7 25.4. - b) $\delta^{13}\text{C}$ C-1, 5 27.02; C-2, 4 30.11; C-6, 8 34.42; C-3 25.43; C-7 25.72.

Tetrakis(trimethyl)borat (**1**) fällt, wie bereits erwähnt, offenbar in Form von zwei Isomeren an. Bei zahlreichen Synthesen wurden bei gleicher analytischer Zusammensetzung des isolierten Produkts im ^{11}B -NMR-Spektrum stets zwei Signale bei -51.1

und -52.2 ppm (Hexan-Lösung) unterschiedlicher Intensität beobachtet. Das -52.2 -ppm-Signal³⁾ dominierte und ist dem schwerer in Pentan löslichen Isomeren zuzuordnen. Dieses konnte rein isoliert werden. Beide ^{11}B -NMR-Signale zeigten eine Signalaufspaltung durch $^{29}\text{Si}^{11}\text{B}$ -Kopplung mit $^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = -48 \pm 2$ Hz (in C_6D_6). Auch das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **1** wies zwei ^{29}Si -NMR-Signale auf (vgl. Abb. 3). Die durch Kopplung mit den Borkernen ^{10}B und ^{11}B verursachte Linienverbreiterung ließ jedoch weder im ^{13}C - noch im ^1H -NMR-Spektrum das Vorliegen der beiden **1**-Formen erkennen. Man kann aus diesem Grunde auch $^2J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ nicht mehr bestimmen, jedoch lehrt das Quartett im ^1H -NMR-Spektrum, daß eine Fernkopplung $^3J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = \approx 1$ Hz vorliegt.

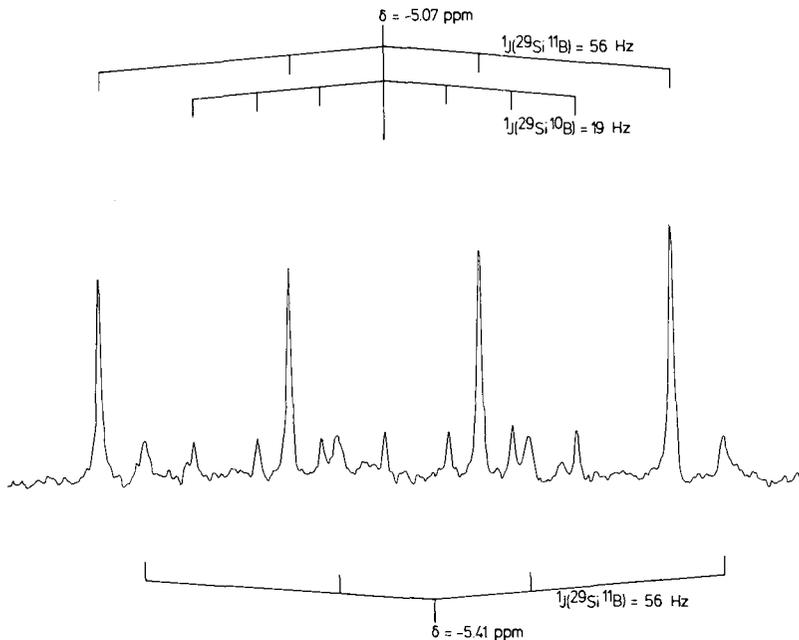


Abb. 3. ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{LiB}(\text{SiMe}_2)_4$ (**1**) in THF/Tetramethylethyldiamin. Die beiden ^{29}Si -NMR-Signale liegen bei -5.07 und -5.41 ppm. Ersteres ist durch $^{29}\text{Si}^{11}\text{B}$ -Kopplung in ein Quartett bzw. durch $^{29}\text{Si}^{10}\text{B}$ -Kopplung in ein Septett aufgespalten. Wegen der geringeren Intensität des ^{29}Si -Signals bei -5.41 ppm beobachtet man nur die Quartettaufspaltung durch die $^{29}\text{Si}^{11}\text{B}$ -Kopplung

Längeres Erhitzen von **1** in Benzol ändert das Intensitätsverhältnis der ^{11}B -NMR-Signale nicht, ebensowenig wie beim Erhitzen einer Lösung des in feiner Form isolierten **1** kein zweites ^{11}B -NMR-Signal auftritt. Danach wandeln sich die beiden Substanzen bis 80°C nicht ineinander um.

Die Möglichkeit, daß zwei verschiedene Oligomere von **1** in Benzollösung vorliegen, halten wir für nicht wahrscheinlich: kryoskopische Molmassebestimmungen entsprechen monomeren Kontaktionenpaaren.

Im Gegensatz zu den beiden ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Signalen beobachtet man aber nur jeweils ein einziges ^7Li - oder ^6Li -NMR-Signal, und zwar unabhängig davon, ob ein

polares oder unpolares Lösungsmittel vorliegt. Die niederfrequente Verschiebung des ^7Li -NMR-Signals in polaren Medien (THF, Tetramethylethylendiamin) zeigt eine Solvation des Kations an. ^1H -Entkopplungsexperimente schließen eine Wechselwirkung des Lithium-Atoms mit den Methylprotonen aus. Hieraus folgt, daß das Lithium nicht „stationär“ an Stellen unterschiedlicher Geometrie oder Struktur an der „Protonenoberfläche“ des Tetrakis(trimethylsilyl)borats lokalisiert sein kann, d. h. die Isomeren von **1** gehen nicht auf unterschiedliche Koordination des Li zurück.

Zweifelsfrei läßt sich das Isomerieproblem von **1** nur über eine Röntgenstrukturanalyse klären. Hierfür geeignete Einkristalle fielen nicht an. Wir nehmen an, daß die Isomerie in einer unterschiedlichen Anionengeometrie zu suchen ist. Das $\text{B}(\text{SiR}_3)_4^-$ -Anion ist isoelektronisch mit $\text{C}(\text{SiR}_3)_4^{13}$. Weitere Moleküle und Ionen dieser Art sind $\text{Si}(\text{SiR}_3)_4$ und $\text{P}(\text{CR}_3)_4^+$. Das Tetra-*tert*-butylphosphonium-Kation weist T-Symmetrie auf¹⁴). Diese wurde aus Elektronenbeugungsaufnahmen auch für $\text{Si}(\text{SiR}_3)_4$ bestimmt¹⁵). *Iroff* und *Mislow*¹⁶) schließen daraus, daß für Teilchen des Typs $\text{E}(\text{SiR}_3)_4$ dann T-Symmetrie als energetisch günstige Konformation zu erwarten ist, wenn der Atomradius von E kleiner als der des Silicium-Atoms ist. Somit ließe sich das Isomerenproblem bei **1** mit einer S_4 - (weniger stabil) bzw. T-Symmetrie (stabiler) des Anions in Verbindung bringen. Die hohe Barriere für die Umwandlung der einen in die andere, energetisch begünstigte Form ist jedoch überraschend.

Steigende Trimethylsilylierung am Bor in der Reihe **6**, **3**, **2**, **1** bewirkt zunehmende Abschirmung des Bors. Rein formal legt diese nahe, daß der Bor-Kern durch den Ersatz des elektronegativeren Kohlenstoffs durch das elektropositivere Silicium einen Abschirmungsgewinn erfährt, da dies zu einer höheren Elektronendichte am Bor-Atom führen sollte. Zugleich nimmt die Kopplungskonstante $^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B})$ mit steigender Silylierung zu (Abnahme der Kopplungskonstante mit negativem Vorzeichen). Dies entspricht einem zunehmenden s-Anteil in der BSi-Bindung.

Die sich von **11** ableitenden (Trimethylsilyl)borate zeigen eine geringere Abschirmung der Bor-Kerne als etwa **5** oder **3**, d. h. das den fünfgliedrigen Heterocyclus enthaltende Anion weist ein besser abgeschirmtes B-Atom auf. Bei dreifach koordinierten Boranen sind hingegen die B-Atome in fünfgliedrigen Ringsystemen weniger abgeschirmt als in sechsgliedrigen. Durch den Übergang zu vierbindigem Bor verengt sich der Bindungswinkel am Bor; dies sollte zu einer stärkeren Entlastung der Ringspannung in den fünfgliedrigen Borolanen führen als in den bicyclischen sechsgliedrigen **11**-Derivaten und damit zu einer relativ besseren Abschirmung.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die erstaunliche Flüchtigkeit des Silylborats **1** veranlaßte zur massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindungsreihe **1**, **2**, **3** und **6**. Erwartungsgemäß traten schwerere Fragmente vor allem bei 15 eV Ionisierungsenergie auf. Die Diskussion bezieht sich auf die unter diesen Bedingungen registrierten Massenspektren.

Die Stabilität der Molekülpeaks nimmt mit fallendem Silylierungsgrad ab, erkenntlich an der relativen Intensität von M^+ : **1** (100%), **2** (62.3), **3** (36), **6** (3). Danach ist der Molekülpeak von **1** zugleich der Basispeak. Der Fragmentierung von **1** – **3** sowie von **6** sind zwei Wege gemeinsam: 1) Abspaltung eines Methyl-Radikals, 2) Abspaltung eines

Trimethylsilyl-Radikals. Der 2. Prozeß dominiert beim Zerfall von **1** und **2** [$M^+ - SiR_3$ führt zum Basispeak $LiRB(SiR_3)_2^+$ bzw. $LiR_2BSiR_3^+$]. Die interessanteste Fragmentierung erleidet **1**⁺ aber durch Abspaltung von $LiBR_4$, belegt durch einen metastabilen Peak. Dies schließt eine rasch aufeinanderfolgende LiR - und BR_3 -Abspaltung nicht aus. Durch diesen Zerfall wird das Ion $Si_4R_8^+$ erzeugt, das unter Methylverlust in $Si_4R_7^+$ übergeht. Eine $LiBMe_4$ -Abspaltung erfolgt auch aus dem Molekül-Ion von **2**, allerdings in stark untergeordnetem Maße. Dieser Zerfall wird bei **3** und **6** nicht mehr entdeckt. **3**⁺ zerfällt zusätzlich unter $LiSiR_3$ -Abspaltung, bei **6** löst sich BMe_3 von **6**⁺ ab. Das Lithium verbleibt somit bevorzugt im Kation, ein Verhalten, das auch $LiBR_4$ bei der massenspektrometrischen Fragmentierung zeigt¹⁷⁾. Lithiumfreie Methylsilylboran-Bruchstücke sind intensitätsschwach. Völlig unterbleibt die Bildung eines Tris(trimethylsilyl)boran-Radikal-Ions. Hingegen treten Dimethylbor-Kationen beim Zerfall von **3** und **6** auf.

Das Fragmentierungsverhalten der Silylborate spiegelt die Stabilität der Anionen und damit die Acidität des zugrunde liegenden Borans wider. In der Reihe $(R_3Si)_3-nBR_n$ ($n = 0-3$) sinkt die Acidität gegenüber der Bezugsbase R_3Si^- . Dementsprechend spaltet **6**⁺ leicht BR_3 ab, während die Abspaltung von $B(SiR_3)_3$ aus **1**⁺ unterbleibt¹⁸⁾.

Mechanistisch von großem Interesse ist vor allem die Eliminierung von $LiBR_4$ (bzw. $LiR + BR_3$) aus **1**⁺. Denn diese bedeutet, daß das Bor-Atom aus dem Inneren des Anions herauswandern muß und unter Lösen von SiC -Bindungen und BSi -Bindungen $SiSi$ -Bindungen aufgebaut werden. Denkbar ist, daß dieser Prozeß über ein Teilchen abläuft, in dem das Bor-Atom im Zentrum einer quadratischen Pyramide steht, mit vier Si -Atomen in der Basis und einem Li -Atom an der Spitze. Daß bei diesem Abbau tatsächlich Tetrasilanfragmente entstehen, wird aus den Folgeprodukten von $Si_4R_8^+$ ersichtlich.

Diskussion

Im Gegensatz zur Alkylierung von Borsäure-methylester mit Lithiumorganen, die zu Triorganylboranen gelenkt werden kann, entstehen bei der Silylierung mit $LiSiR_3$ keine Silylborane, sondern Silylborate. Da sie auch bei einem $LiSiR_3$ -Unterschuß anfallen, muß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Silylierungsgrad zunehmen. ¹¹B-NMR-spektroskopisch entzogen sich sowohl die Silylborane $(R_3Si)_3-nB(OR)_n$ als auch die Silylborate $(R_3Si)_4-nB(OR)_n^-$ ($n = 1, 2, 3$) der Beobachtung, obwohl sie Zwischenprodukte der Umsetzung sein sollten.

Wir halten es für wenig wahrscheinlich, daß das R_3Si -Anion an einem Silylborat-Komplex direkt angreift, es sei denn, das Lithium leistet über Koordination am Sauerstoff der Methoxygruppe elektrophile Hilfestellung zur Ablösung des Methoxid-Ions aus dem Borat-Komplex.

(Trimethylsilyl)borane sind stärkere Lewis-Säuren als die analogen *tert*-Butylborane¹⁹⁾, da erstere im Gegensatz zu letzteren⁸⁾ nur als Borate abzufangen waren. Vom elektropositiveren Charakter der Trimethylsilylgruppe her gesehen ist dies ein zunächst unerwartetes Ergebnis. Es belegt, daß beim Vergleich der beiden Reihen weniger elektronische als vielmehr sterische Faktoren dominieren: trotz der größeren Raumerfüllung der R_3Si - im Vergleich zur R_3C -Gruppe bewirkt der relativ große BSi -Abstand, daß die Tetrakoordination am Bor ohne Schwierigkeiten erreicht wird.

$LiSiR_3$ wirkt aber nicht nur silylierend, sondern auch methylierend. Seine Methylierungswirkung wird durch die Gegenwart polarer Lösungsmittel gefördert. Dies erinnert

an die hydrierende Wirkung von Lithiumorganylen, insbesondere von LiCR_3^7). Durch die Abspaltung von Isobuten aus LiSiR_3 wird ein thermodynamisch stabiles Teilchen erzeugt. Die analoge Reaktion ist dem LiSiR_3 verwehrt, da hierbei das thermodynamisch weniger begünstigte Silaisobuten ($\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}_2^{20}$ entstehen müßte. Wirkt es hingegen methylierend, so kann SiR_2 freigesetzt werden, das sich durch Oligomerisierung stabilisieren kann. Es ist daher naheliegend, LiSiR_3 als möglichen Dimethylsilen-Generator²¹ zu untersuchen.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft*. Dank gilt auch Frau D. Ewald, Frau G. Hanatschek, Fräulein I. Huber, Frau L. Moser sowie Herrn K. Schönauer für Mithilfe bei analytischen, präparativen und spektroskopischen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden entweder i. Vak. oder unter wasser- und sauerstofffreiem Argon durchgeführt. Die Darstellung der Alkoxyborane und der 9-Borabicyclo[3.3.1]borane erfolgte nach konventionellen Verfahren. Ihre Reinheit wurde mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft. Trimethylsilyllithium erhielten wir nach Lit.¹⁾. – NMR-Spektren: Bruker WP 200 Multi-kern-PFT-Gerät, Standards: iTMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (^{11}B), ext. gesättigte LiCl -Lösung (^6Li , ^7Li). – Massenspektren: Varian CH-7-Gerät.

Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat (1): 40 mmol LiSiMe_3 in 64 ml *n*-Hexan wurden auf -75°C gekühlt und eine Lösung von 1.04 g (10 mmol) $\text{B}(\text{OME})_3$ in 10 ml *n*-Hexan unter kräftigem Rühren in 30 min zugetropft. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. wurde das Unlösliche abgetrennt. Die klare Lösung des Filtrats zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei -51.1 und -52.2 ppm sowie ein wenig intensives Signal ($\approx 10\%$ des Gesamtboranteils) bei -44 ppm, das die Gegenwart von $\text{Li}[\text{MeB}(\text{SiMe}_3)_3]$ anzeigt. Nach Abziehen des Hexans i. Vak. wurde der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert: 340 mg (11%) farbloses mikrokristallines **1**, das fast frei vom zweiten Isomeren ($\approx 4\%$ nach ^{11}B -NMR-Analyse) war. – Will man **1** nur frei von begleitendem $\text{Li}[\text{MeB}(\text{SiMe}_3)_3]$ gewinnen, so genügt einmaliges Umlösen. Die Ausbeute liegt dann bei 50%. Schmp. 95°C . Die Verbindung ist bei 10^{-3} Torr und $90-95^\circ\text{C}$ Badtemp. sublimierbar. – IR (Nujol/Hostafion, cm^{-1}): 2940 st, 2890 st, 2810 Sch, 1433 m, 1400 m, 1250 st, 1060 m, 833 sst, 670 Sch, 660 m, 647 m, 615 s, 587 m, 347 m. – Massenspektrum (15 eV, 25°C ; metastabile Peaks aus dem 70-eV-Spektrum); isotopenbereinigte Massenzahl (relative Intensität), Zuordnungsvorschlag, $\text{R} = \text{CH}_3$: 310 (100) M^+ , 295 (66) $\text{LiBSi}_4\text{R}_{11}^+$, 237 (75) $\text{LiBSi}_3\text{R}_9^+$, 232 (81) Si_4R_8^+ , 217 (2) Si_4R_7^+ , 173, 174 (29) Si_3R_6^+ und $\text{Si}_3\text{R}_5\text{CH}_2^+$, 157 (24) BSi_2R_6^+ , 138 (8) $\text{LiSi}_2\text{R}_5^+$, 131 (47) Si_2R_5^+ , 116 (8) Si_2R_4^+ , 73 (36) SiR_3^+ , 59, 58 (20) SiR_2^+ und R_2SiH^+ ; 45 (1.5) RSiH_2^+ . Metastabile Peaks: 281 (310 \rightarrow 295), 173 (310 \rightarrow 232), 145.5 (174 \rightarrow 159), 129.5 (232 \rightarrow 173), 121.3 (295 \rightarrow 189). – NMR-Daten des Isomerengemisches: Hexan-Lösung: $\delta^{11}\text{B} = -51.1$ und -52.2 ; Benzol-Lösung: $\delta^{11}\text{B} = -52.4$, -53.4 [$^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = -48$ Hz]; $\delta^7\text{Li} = 0.22$, $\delta^6\text{Li} = 0.22$ ($h_{1/2}$ 1.4 Hz); THF-Tetramethylethylendiamin-Lösung: $\delta^{11}\text{B} = -51.5$ und -52.3 [$^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = -56$ Hz]; $\delta^7\text{Li} = -0.05$, $\delta^6\text{Li} = -0.05$; $\delta^{29}\text{Si} = -5.07$ [$^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = -56$, $^1J(^{29}\text{Si}^{10}\text{B}) = -10$ Hz]; -5.41 [$^1J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = -56$ Hz].

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{BLiSi}_4$ (310.5) Ber. C 46.42 H 11.87

Gef. C 44.30 H 11.69 Molmasse 315 (kryoskop. in Benzol)

Lithium-methyltris(trimethylsilyl)borat (2): Zu 68.8 mmol LiSiMe_3 in 83 ml *n*-Hexan tropfte man unter Rühren bei -75°C langsam 1.99 g (22.7 mmol) $\text{MeB}(\text{OME})_2$ in 20 ml *n*-Hexan. Nach dem Auftauen wurde das Unlösliche abgetrennt und dreimal mit kaltem Hexan ausgewaschen.

Beim Einengen der Filtrate fiel **2** aus; es wurde aus wenig *n*-Hexan umgelöst. Ausb. 3.42 g (60%), Subl. $95^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – IR (Nujol/Hostafon, cm^{-1}): 2940 sst, 2860 sst, 2735 m, 1455 st, 1245 st, 1197 m, 820 sst, 675 Sch, 645 m, 590 s, 505 s, 335 Sch, 305 m. – Massenspektrum (Angabe wie bei **1**, $\text{R} = \text{CH}_3$): 252 (62) M^+ , 237 (4) $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$, 179 (100) LiBSi_2R_7 , 174 (12) Si_3R_6^+ , 172 (3) $\text{RB}(\text{SiR}_3)_2^+$, 157 (3) $\text{RBSi}_2\text{R}_5^+$, 138 (23) LiSi_2R_5 , 131 (32) Si_2R_5^+ , 116 (76) Si_2R_4^+ , 99 (3) RBSiR_3^+ , 84 (3) RBSiR_2^+ , 73 (30) SiR_3^+ ; 59, 58, 45, in Intensitäten $<3\%$. Metastabile Peaks: 145.5 (174 \rightarrow 159), 127 (252 \rightarrow 179), 106 (179 \rightarrow 138), 75.5 (252 \rightarrow 138).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{BLiSi}_3$ (252.4) Ber. C 47.60 H 11.98 Gef. C 45.37 H 11.14

Lithium-dimethylbis(trimethylsilyl)borat (**3**): Wie voranstehend wurden bei -75°C 1.08 g (15 mmol) Me_2BOMe in 25 ml *n*-Hexan mit 30 mmol LiSiMe_3 in 47 ml *n*-Hexan in 2 h umgesetzt. In 2 h wurde auf Raumtemp. erwärmt, danach das Unlösliche in einer Umlauffritte mit Hexan 36 h bei $30^{\circ}\text{C}/175$ Torr extrahiert. Das bei Raumtemp. in Hexan mäßig lösliche **3** kristallisiert aus heißem Hexan. Ausb. 1.57 g (58%). – Massenspektrum (Angabe wie bei **1**, $\text{R} = \text{CH}_3$): 194 (36) M^+ , 179 (11) $\text{LiBSi}_2\text{R}_7^+$, 131 (4) Si_2R_5^+ , 121 (100) LiBSiR_5^+ , 114 (20) $\text{R}_2\text{BSiR}_3^+$, 99 (12) BSiR_4^+ , 80 (43) LiSiR_3^+ , 73 (63) SiR_3^+ , 65 (2) LiSiR_2^+ , 59 (7), 58 (15), 43 (3), 41 (11) BR_2^+ , 7 (40) Li^+ .

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BLiSi}_2$ (194.2) Ber. C 49.48 H 12.46 Gef. C 48.14 H 12.04

Lithium-9,9-bis(trimethylsilyl)-9-boratabicyclo[3.3.1]nonan (**4**): 2.13 g 9-Methoxy-9-boratabicyclo[3.3.1]nonan wurden in 25 ml Hexan gelöst. Bei -70°C wurden in 1 h 28.0 mmol LiSiMe_3 in 44 ml Hexan unter Rühren zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend. **4** wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (70%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BLiSi}_2$ (274.4) Ber. C 61.30 H 11.76 Gef. C 59.23 H 11.14

Lithium-1,1-bis(trimethylsilyl)-1-boratacyclopentan (**5**): 2.17 g (22.2 mmol) 1-Methoxyborolan in 25 ml *n*-Hexan wurden bei -75°C mit 40 mmol LiSiMe_3 in 65 ml Hexan tropfenweise zur Reaktion gebracht. Die Extraktion des Unlöslichen mit Hexan bei Raumtemp. war wenig erfolgreich: Aus den Filtraten wurden nur 0.30 g **5** isoliert. Die Verbindung charakterisierten wir nur NMR-spektroskopisch. $\delta^1\text{H}$ (Benzol) = 0.0; 0.15; 1.2 ppm; $\delta^{11}\text{B} = -31.0$ ppm, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = -56$ Hz.

Versuch zur Darstellung von Lithium-di-tert-butylbis(trimethylsilyl)borat: Di-tert-butylmethoxyboran (1.83 g, 11.7 mmol in 10 ml Pentan) wurde bei -70°C mit 11.7 mmol LiSiMe_3 in 14.3 ml Hexan umgesetzt. Die ^{11}B -NMR-Analyse der Reaktionsmischung zeigte Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 89.6$ (breit, intensitätsschwach, entspricht BMe_3), 55.5 (Me_2BOMe , $\approx 70\%$ der Gesamtintensität), -2 bis -3.2 ppm (MeOBMe_2^-), -16.3 , -20.4 und -19.6 ppm. Die Extraktion von Produkten aus dem Unlöslichen gelang nur partiell. Aus den Extrakten und Filtraten fielen beim Einengen nur Öle an. Die Isolierung von $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{B}(\text{SiMe}_3)_2]$ gelang nicht.

Lithium-trimethyl(trimethylsilyl)borat (**6**): Auf eine Lösung von 10.35 mmol LiSiMe_3 in 13.9 ml *n*-Hexan wurden bei -196°C i. Hochvak. 10.4 mmol BMe_3 kondensiert. Während des Auftauens fiel ein farbloser Niederschlag aus. Von diesem wurde das Lösungsmittel dekantiert. Das feste Produkt wurde mit Pentan gewaschen, dann in Benzol gelöst und mit Pentan gefällt. Ausb. 1.21 g **6** (86%). Die Verbindung entzündet sich an der Luft. Schmp. $125 - 128^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – Massenspektrum (Angabe wie bei **1**, $\text{R} = \text{CH}_3$): 136 (3) M^+ , 121 (21.5) LiBSiR_5^+ , 99 (1) BSiR_4^+ , 73 (28) SiR_3^+ , 65 (1) LiSiR_2^+ , 63 (3) LiBR_3^+ , 59 (9.6) R_2SiH^+ , 58 (8.1) SiR_2^+ , 45 (4) RSiH_2^+ , 41 (30.4) BR_2^+ . Metastabile Peaks: 95.5 (179 \rightarrow 131), 75.5 (194 \rightarrow 121), 54 (99 \rightarrow 73).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BLiSi}$ (136.1) Ber. C 52.97 H 13.35 Gef. C 52.32 H 13.34

Lithium-triethyl(trimethylsilyl)borat (**7**): Wie vorstehend wurden 4.22 ml $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (30 mmol) in 20 ml *n*-Hexan bei -78°C mit 30 mmol LiSiMe_3 in 40 ml Hexan umgesetzt. Aus Benzol/Pentan 4.57 g (86%), Schmp. $85 - 87^{\circ}\text{C}$. Die Verbindung entzündet sich an Luft.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BLiSi}$ (178.1) Ber. C 60.69 H 13.84 Gef. C 62.68 H 13.58

Lithium-9-methyl-9-(trimethylsilyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (8): 5.6 g 9-Methyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan in 40 ml *n*-Hexan wurden unter Rühren mit 36.6 mmol LiSiMe₃ in 46 ml Hexan tropfenweise versetzt, der ausfallende Niederschlag mit Pentan gewaschen und isoliert. Ausb. 7.44 g (94%).

C₁₂H₂₈BLiSi (216.2) Ber. C 66.67 H 12.12 Gef. C 64.81 H 11.58

Umsetzung von Trimethylsilyllithium mit 9-tert-Butyl-9-bora[3.3.1]bicyclononan (9): 1.85 g 9 (10.4 mmol) in 10 ml *n*-Hexan wurden bei -20 °C unter Rühren mit 10.4 mmol LiSiMe₃ in 11 ml Hexan umgesetzt. Gemäß ¹¹B-NMR erfolgte dabei keine Reaktion. Erst nach 14 Tagen war eine Umsetzung zu erkennen. Nach Zugabe einiger Tropfen Tetrahydrofuran erwärmte sich die Lösung. Dies führte im ¹¹B-NMR-Spektrum sofort zu einem einzigen Signal bei -13.8 ppm (entspricht **10**, überprüft durch Umsetzung von LiMe mit **9** in Ether/THF; diese Umsetzung führt zu einem ¹¹B-NMR-Signal bei -14 ppm).

Umsetzung von Trimethylsilyllithium mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (11): 1.44 g (12 mmol) **11** wurden unter Rühren in 10 ml Hexan suspendiert. Nach Zugabe von 12 mmol LiSiMe₃ in 14.2 ml *n*-Hexan löste sich **11**; nach 25 h lag jedoch wieder ein unlösliches Produkt vor. Die Lösung enthielt nach ¹¹B-NMR-Analyse **13** und **14** ($\delta^{11}\text{B} = 18.8$ (breit) und -25.0). Nach Abziehen des Hexans und Lösen in THF ergab sich $\delta^{11}\text{B}$ zu -17.3 [Triplet $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 74$ Hz], -25.5 , im Intensitätsverhältnis 1:1.

Zugabe von Methanol zerstört nur das Dihydridoborat. **14** kristallisierte aus Benzol/Hexan. Es wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

- 1) 122. Mittel.: *W. Biffar, H. Nöth* und *R. Schwerthöffer*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 2067.
- 2) *R. Schwerthöffer*, Dissertation, Univ. München 1974.
- 3) *W. Biffar*, Dissertation, Univ. München 1981.
- 4) *W. Biffar* und *H. Nöth*, Angew. Chem. **92**, 65 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 58 (1980).
- 5) *E. Frankland* und *B. F. Duppa*, Proc. Roy. Soc. (London) **1859**, 568.
- 6) *B. M. Mikhailov* und *A. F. Galkin*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1962**, 619 [Chem. Abstr. **57**, 16642 (1962)].
- 7) *H. C. Brown* und *G. W. Kramer*, J. Organomet. Chem. **73**, 1 (1974).
- 8) *H. Nöth* und *T. Taeger*, J. Organomet. Chem. **142**, 281 (1977).
- 9) Die Methoxymethylborane R₂BOR und RB(OR)₂ sind bei Raumtemperatur stabil und zeigen keine Disproportionierungstendenz. Diese wird jedoch durch Basen wie LiR und LiOR induziert.
- 10) Ein bei 89.6 ppm liegendes breites ¹¹B-NMR-Signal schien zunächst ein Hinweis auf eine Spezies vom R'₂BSiR₃-Typ zu geben, da der δ -Wert um 2–4 ppm bei tieferem Feld als für Triorganylborane üblich liegt. Jedoch fanden wir, daß die ¹¹B-NMR-Signale dieser Verbindungen bei noch tieferem Feld liegen³⁾.
- 11) *J. L. Hubbard* und *G. W. Kramer*, J. Organomet. Chem. **156**, 81 (1978).
- 12) *B. Wrackmeyer* und *W. Biffar*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1270 (1979).
- 13) *R. L. Merker* und *M. J. Scott*, J. Organomet. Chem. **4**, 98 (1965).
- 14) *H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser* und *U. Schubert*, Chem. Ber. **113**, 1612 (1980).
- 15) *L. S. Bartell* und *F. B. Clippard*, Inorg. Chem. **9**, 2436 (1970).
- 16) *L. D. Iroff* und *K. Mislow*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2121 (1978).
- 17) *W. E. Rhine, G. Stucky* und *S. W. Peterson*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6401 (1975).
- 18) Weitere Einzelheiten werden in der Dissertation von *Biffar*³⁾ diskutiert.
- 19) *H. Bauer*, Diplomarbeit, Univ. München 1980.
- 20) *N. Wiberg*, Angew. Chem. **89**, 343 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 328 (1977); *A. G. Brok, J. W. Harris, J. Lennon* und *M. El Sheikh*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 83 (1979).
- 21) *T. J. Drahnak, J. Michl* und *R. West*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5427 (1979).

[248/81]