

## Notizen

Beiträge zur Chemie des Bors, 181<sup>1)</sup>

### Methylenborane als Zwischenstufe einer Olefin-Synthese

Bernhard Glaser und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

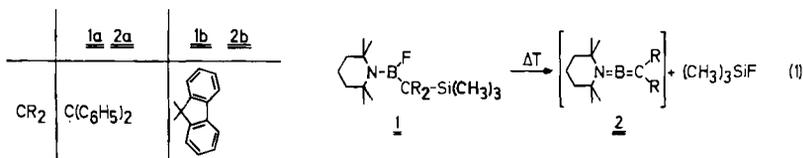
Eingegangen am 7. August 1986

#### Contributions to the Chemistry of Boron, 181<sup>1)</sup>

#### Methyleneboranes as Intermediate of an Olefin Synthesis

Gas phase pyrolysis of fluoro(tetramethylpiperidino)[(trimethylsilyl)organyl]boranes **1** at  $\geq 460^\circ\text{C}$  yields  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ , but no methyleneborane **2** could be detected. In solution,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  is produced at  $285^\circ\text{C}$ , and in the presence of benzophenone olefins are obtained. The olefin formation is explained by a Wittig-type reaction of an intermediate methyleneborane **2** with the ketone.

Zum Aufbau der BN-Dreifachbindung von Iminoboranen bewährt sich die thermisch induzierte Eliminierung eines Trimethylsilylhalogenids aus einer  $\text{R}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{B}(\text{R})\text{Hal}$ -Vorstufe (Hal = F, Cl)<sup>2)</sup>. Ferner gelingt auch die intermediäre Erzeugung von Borabenzol durch  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ -Abspaltung aus einem entsprechenden Boracyclohexadien-Derivat<sup>3)</sup>. Somit bietet sich eine Reaktion nach Gl. (1) als Weg zu Methylenboranen an, den auch die massenspektrometrische Fragmentierung der Aminoborane **1** einschlägt.



In der Gasphase zersetzt sich **1a** erst oberhalb von  $460^\circ\text{C}$ , **1b** oberhalb von  $480^\circ\text{C}$ . Leichtflüchtiges Produkt ist  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ . Im Fall von **1a** entsteht ferner Diphenylmethan, während bei **1b** 9H-Fluoren nachweisbar wird. Die Pyrolyse von **1b** bei  $560^\circ\text{C}$  führt in der heißen Zone zu einem schwarzbraunen, borhaltigen Produkt (Borcarbid?).

Die  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Eliminierung aus **1** unter Lösen einer SiC-Bindung erfordert demnach härtere Bedingungen als die  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Abspaltung aus einem (Silylamino)borfluorid unter Lösen einer SiN-Bindung<sup>2)</sup>. Dementsprechend liefert der thermische Zerfall von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{C}-\text{BF}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$  das Iminoboran  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und nicht das Methylenboran  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{B}=\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>4)</sup>.

Chem. Ber. **119**, 3856–3858 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986

0009–2940/86/1212–3856 \$ 02.50/0



9-(Diphenylmethyl)-9H-fluoren: Eine Lösung von 2.13 g **1b** (5.26 mmol) und 0.93 g Benzophenon (5.1 mmol) in 20 ml Hexadecan wurde 7 h unter Rückfluß gehalten. Freiwerdendes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  kondensierte man bei 77 K aus. Die Lösung färbte sich im Laufe des Erhitzens gelb. Beim Abkühlen schied sich ein feinkristalliner Niederschlag ab, der abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen wurde. Ausb. 1.52 g 9-(Diphenylmethyl)-9H-fluoren (90%); Schmp. 229–231 °C (Lit. 229–230 °C<sup>12</sup>).

Von den vereinigten Lösungen wurden Hexan und Hexadecan i. Vak. abdestilliert. Aus dem gelben Rückstand sublimierte 2,4,6-Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boroxin (**5**), Schmp. 110–114 °C<sup>13</sup>, das NMR- und massenspektrometrisch identifiziert wurde.  $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3$  (501.2) Gef.  $\text{M}^+$ : 501 (<sup>11</sup>B),  $(\text{M} - 15)^+$ : 486 (<sup>11</sup>B); beide Peak-Gruppen mit korrektem Isotopenmuster für 3 Bor-Atome.  $\delta^1\text{H}$ : 1.38 (12H), 1.65 (br, 6H). –  $\delta^{11}\text{B}$ : 21.9. –  $\delta^{13}\text{C}$ : 15.3, 31.9, 36.6, 51.8.

Die in der 77-K-Falle angesammelte Substanz wurde in einer Vakuumapparatur umkondensiert und als  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  identifiziert. Ausb. 0.44 g (91%),  $\delta^1\text{H}$ : 0.2, d.

Tetraphenylethylen: Wie vorstehend hielt man 1.74 g **1a** (4.2 mmol) und 0.77 g Benzophenon (4.2 mmol) in 10 ml Hexadecan 4 h unter Rückfluß. Beim Erkalten kristallisierte Tetraphenylethylen, Schmp. 215–220 °C (Lit. 225 °C<sup>14</sup>) aus, dessen Ausbeute nicht ermittelt wurde.

<sup>1)</sup> 180. Mitteilung: P. Kölle und H. Nöth, Chem. Ber. **119**, 3849 (1986) vorstehend.

<sup>2)</sup> P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982); P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, *ibid.* **117**, 1089 (1984).

<sup>3)</sup> R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer und G. Schmid, Chem. Ber. **118**, 1644 (1985).

<sup>4)</sup> M. Haase und U. Klingebiel, Angew. Chem., **97**, 335 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 324 (1985).

<sup>5)</sup> Die in Lösung befindlichen Zersetzungsprodukte von **1b** ließen sich bisher nicht trennen und charakterisieren.

<sup>6)</sup> M. W. Rathke und R. Kow, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6854 (1972); A. Pelter, B. Singram und J. W. Wilson, Tetrahedron Lett. **24**, 635 (1983).

<sup>7)</sup> P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).

<sup>8)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).

<sup>9)</sup> B. Glaser und H. Nöth, Chem. Ber. **119**, 3253 (1986).

<sup>10)</sup> S. Weber, Dissertation, Univ. München, 1984. Die Pyrolyse wurde gemeinsam mit der Arbeitsgruppe P. Paetzold durchgeführt.

<sup>11)</sup> B. K. Hunter und L. W. Reeves, Can. J. Chem. **46**, 1399 (1968).

<sup>12)</sup> J. L. Kicz, J. Am. Chem. Soc. **80**, 348 (1958).

<sup>13)</sup> E. Hanecker, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber. **119**, 1904 (1986).

<sup>14)</sup> Ch. R. Hauser, W. R. Brasen, P. S. Skell, S. W. Kantor und A. E. Brodhag, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1653 (1956).