

Hochsubstituierte 2,4-Di-*tert*-butyl-1-boracyclohexadiene

Günther Maier^{*a}, Hans-Josef Wolf^a und Roland Boese^b

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstr. 3–5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 2. August 1989

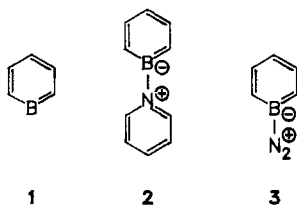
Key Words: Borabenzene / Sandwich complex / Steric crowding

Hetero π -Systems, 18¹⁾. – Highly Substituted 2,4-Di-*tert*-butyl-1-boracyclohexadienes

Boracyclohexadienes **14** and **16** with three bulky groups should be ideal starting materials for the preparation of kinetically stabilized borabenzene derivatives. They are formed by substitution reactions of anion **11**, which itself is derived from 2,4-di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-bora-2,5-cyclohexadiene (**10**) by lithiation. Reaction of lithium compound **11** with ferrous chloride provides the sandwich-type complex **12**. As

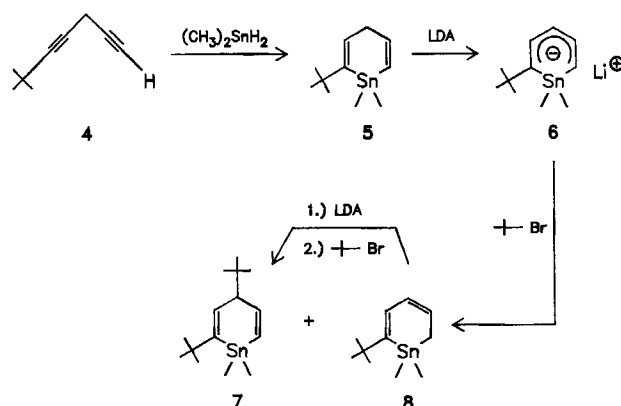
shown by X-ray structure analysis, **12** has C_2 symmetry with the boron atoms in a *syn* arrangement in staggered conformation, an unusual feature for borabenzene complexes. Exchange of the methoxy group in the trimethylsilylated substance **16** leads to compounds **18a**, **18b**, **18c**, and **18d**. Pyrolyses of the various precursors are described.

Unsubstituiertes Borinin (**1**) ist als Pyridin-Addukt **2** stabil²⁾ und kann unter Matrixbedingungen nach Einfang von Stickstoff als Betain **3** isoliert werden³⁾. In reiner Form ist **1** aber selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht in Substanz faßbar²⁾. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir uns die Aufgabe gestellt, die kinetische Stabilisierung des Borabenzols mittels sperriger Gruppen zu versuchen⁴⁾.

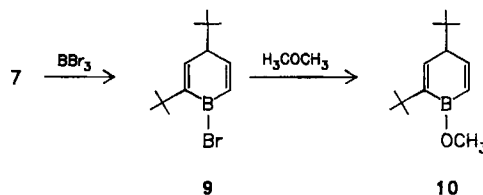


Als Vorstufen für die hier zu besprechenden Bor-Verbindungen bieten sich Zinn-Heterocyclen an. Ein Zinn-Bor-Austausch kann dann zu den Zielmolekülen führen. 6,6-Dimethyl-1,4-pentadiin⁵⁾ (**4**) läßt sich radikalisch mit Dimethylstannan cyclisieren. Der synthetisierte Zinn-Heterocyclus **5** ist mit Lithium-diisopropylamid (LDA) deprotonierbar. Die Umsetzung des Anions **6** mit *tert*-Butylbromid liefert aber zunächst nur zu 60% das zweifach *tert*-butylierte **7**, denn durch den unter den Reaktionsbedingungen [Tetrahydrofuran (THF), Siedehitze] aus dem Alkylhalogenid gebildeten Bromwasserstoff wird das Anion **6** teilweise zum konjugierten 1-Stannacyclohexadien **8** rückprotoniert. Nur durch erneute Deprotonierung/Alkylierung wird vollständige Umsetzung erreicht.

Das Stannacyclohexadien **7** läßt sich leicht mit BBr_3 in das Boracyclohexadien **9** umwandeln. Dimethylether wird



durch diese Lewis-saure Verbindung gespalten. Dabei entsteht das Methoxy-Derivat **10**, das mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) deprotoniert werden kann. Das so erhältliche Anion **11** ist das Startmolekül für alle nachfolgend beschriebenen hochsubstituierten Bor-Verbindungen.



Versetzt man die Lösung des Anions **11** mit festem Eisen(II)-chlorid, so entsteht der sandwichartige Eisen-Komplex **12**. Dieser besitzt nach der Röntgenstrukturanalyse C_2 -Symmetrie, mit der durch das Eisen-Atom und die

Mitte der Verbindungslinie beider Bor-Atome führenden, kristallographischen zweizähligen Drehachse (Abb. 1, Tab. 1–3). Die für Borabenzol-Sandwichkomplexe ungewöhnliche gestaffelte Konformation [Torsionswinkel B–Ringmitte (B,C1–5)–Ringmitte(B',C1'–5')–B' 39.3°] und die *syn*-Stellung der Bor-Atome sind auf intramolekulare, nichtbindende H···H-Abstoßungen zurückzuführen [C–H-Bindungslängen auf 1.088 Å expandiert: H(C14)···H(C14') 2.16 Å, H(C12)···H(C12') 1.94 Å, H(C12)···H(C13') 2.34 Å]. Dies bewirkt gleichzeitig, daß die *tert*-Butyl-Gruppen aus der Ringebene (C1–5) vom Metall weggebogen sind (C6 0.10 Å, C10 0.29 Å). Die Bor-Atome sind vom Metallzentrum weiter entfernt [2.370(1) Å] als die Kohlenstoff-Atome mit leicht unterschiedlichen Abständen (Fe–C 2.161 ± 0.074 Å). Demzufolge ist hier die bei den C-Atomen von unsubstituierten Borabenzol-Komplexen beobachtete C_s -Symmetrie des Ringes gebrochen, die B–C-Abstände sind signifikant unterschiedlich [B–C1 1.542(3) Å, B–C5 1.515(3) Å]; die längste ringständige C–C-Bindung ist diejenige, welche sich in *trans*-Stellung zu dem Bor-Atom des gegenüberliegenden Rings befindet [C2–C3 1.432(2) Å], zurückzuführen auf den Abzug der Elektronendichte über die d-Orbitale des Metallatoms. Die B–O-Bindungslänge [1.382(2) Å] deutet auf Doppelbindungsanteile hin und ist vergleichbar mit der im Bis(1-methoxyborinato)cobalt-Komplex⁷⁾ mit 1.395(7) Å sowie im Triethylboroxin⁸⁾ mit 1.387(1) Å. Der Ausgleich des Elektronenmangels am Bor-Atom durch Rückbindung über das Sauerstoff-Atom wird möglich durch die geringe Torsion der Methoxy-Gruppe (C14–O–B–C1 175.9°, C14–O–B–C5 –9.6°), obwohl die intramolekularen, nichtbindenden Wasserstoff-Atomabstände die Summe der van-der-Waals-Radien bereits beachtlich unterschreiten (s.o.). Sowohl die Rückbindung als auch sterische Effekte bewirken die vergleichsweise starke Auslenkung der Bor-Atome von 12.0° aus der Ebene [vgl. 1.4° in (C₅H₅BPh)Co(CO)₂⁹⁾ und 6.5° in C₅H₅BMeV(CO)₄⁹⁾]. Der „slip“ (Verschiebung der Projektion des Metallatoms auf die Ringebene von dessen Mittelpunkt) beträgt nur 0.134 Å und ist kleiner als in den bisher strukturell untersuchten Borabenzol-Metallkomplexen (0.26–0.39 Å), wobei

er in dem Sandwichkomplex mit dem exocyclischen Methoxy-Substituenten Co(C₅H₅BOMe)₂⁷⁾ am größten ist. Der „slip“-Effekt ist durch die *trans*-ständigen Bor-Atome verstärkt, während er bei der vorliegenden *syn*-Stellung durch Abzug von Elektronendichte aus der *trans*-ständigen Doppelbindung ausgeglichen wird. Dies bewirkt gleichzeitig die größte C–C-Bindungslänge in den bisher untersuchten Borabenzol-Komplexen.

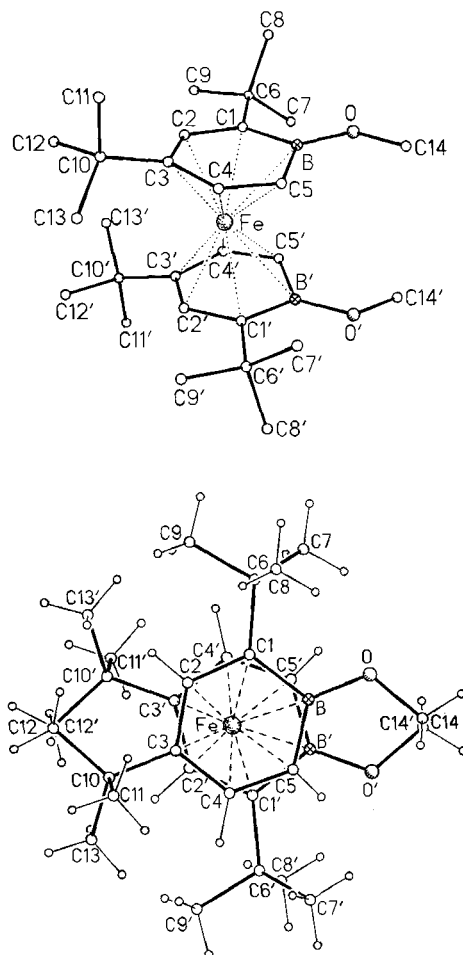
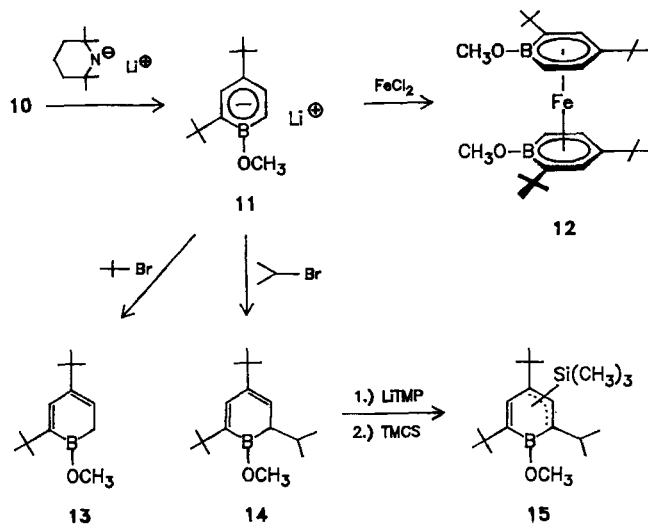


Abb. 1. Molekülstruktur von Komplex 12



Der Versuch, 11 mit *tert*-Butylbromid in der 6-Position zu alkylieren, gelang nicht: Statt einer *tert*-Butylierung tritt fast ausschließlich die Rückprotonierung zu 13 mit konjugierten Doppelbindungen ein. Ursache hierfür ist wiederum die HBr-Eliminierung aus dem Alkylhalogenid. Anders verhält sich Anion 11 gegenüber Isopropylbromid. Man findet vollständige Alkylierung in der 6-Position zur Verbindung 14. Diese ist aber noch kein unmittelbarer Vorläufer für ein Borinin. Als günstige Abgangsgruppe bietet sich Methoxytrimethylsilan an, weshalb die Isopropyl-Verbindung 14 noch einmal deprotoniert und dann trimethylsilyliert werden muß. Diese Derivatisierung mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid als Base verläuft jedoch sehr unübersichtlich, und eine Stofftrennung nach der Umsetzung scheitert gänzlich, so daß letzten Endes keine Reinsubstanz 15 isoliert werden kann. Erwartungsgemäß erfolgt die Umsetzung des

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Parameter der Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **12**; äquivalente isotrope U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
Fe	0	3324(1)	7500	15(1)*
O	-951(1)	5180(1)	8550(1)	26(1)*
B	-555(2)	4354(1)	8563(1)	20(1)*
C(1)	-1299(1)	3570(1)	8412(1)	19(1)*
C(2)	-849(1)	2748(1)	8536(1)	19(1)*
C(3)	265(1)	2571(1)	8760(1)	18(1)*
C(4)	981(2)	3271(1)	8774(1)	18(1)*
C(5)	619(2)	4122(1)	8638(1)	20(1)*
C(6)	-2530(2)	3652(1)	8276(1)	24(1)*
C(7)	-2927(2)	4319(1)	7535(2)	27(1)*
C(8)	-2821(2)	3945(1)	9246(1)	30(1)*
C(9)	-3124(2)	2808(1)	8021(2)	32(1)*
C(10)	651(2)	1684(1)	9094(2)	21(1)*
C(11)	820(2)	1740(1)	10181(2)	28(1)*
C(12)	-156(2)	964(1)	8833(1)	24(1)*
C(13)	1725(2)	1440(1)	8750(2)	29(1)*
C(14)	-232(2)	5879(1)	8755(1)	30(1)*

Tab. 2. Bindungsabstände [\AA] in **12**

Fe-B	2.370 (2)	Fe-C(1)	2.236 (2)
Fe-C(2)	2.121 (2)	Fe-C(3)	2.147 (2)
Fe-C(4)	2.087 (2)	Fe-C(5)	2.128 (2)
O-B	1.382 (2)	O-C(14)	1.427 (2)
B-C(1)	1.542 (3)	B-C(5)	1.515 (3)
C(1)-C(2)	1.406 (3)	C(1)-C(6)	1.546 (3)
C(2)-C(3)	1.432 (2)	C(3)-C(4)	1.416 (3)
C(3)-C(10)	1.527 (2)	C(4)-C(5)	1.412 (2)
C(6)-C(7)	1.530 (3)	C(6)-C(8)	1.543 (3)
C(6)-C(9)	1.539 (3)	C(10)-C(11)	1.548 (3)
C(10)-C(12)	1.533 (3)	C(10)-C(13)	1.537 (3)
Fe-(Ringmitte B,C(1)-C(5))	1.632		

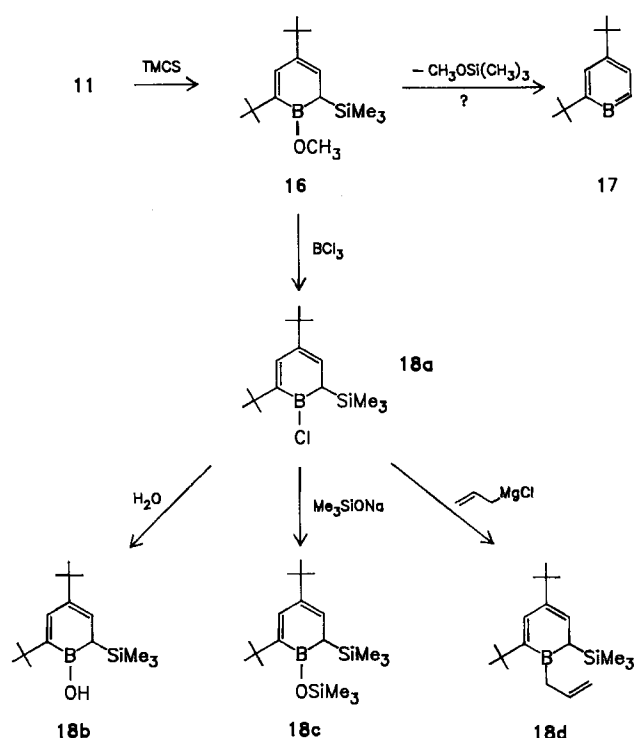
Tab. 3. Bindungswinkel [$^\circ$] in **12**

B-O-C(14)	119.3(1)	Fe-B-O	139.1(1)
Fe-B-C(1)	65.8(1)	O-B-C(1)	121.7(2)
Fe-B-C(5)	61.9(1)	O-B-C(5)	124.9(2)
C(1)-B-C(5)	113.2(2)	Fe-C(1)-B	75.2(1)
Fe-C(1)-C(2)	66.8(1)	B-C(1)-C(2)	118.4(2)
Fe-C(1)-C(6)	136.8(1)	B-C(1)-C(6)	122.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.4(2)	C(1)-C(2)-C(3)	125.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.5(2)	Fe-C(3)-C(10)	140.7(1)
C(2)-C(3)-C(10)	121.1(2)	C(4)-C(3)-C(10)	120.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.9(2)	B-C(5)-C(4)	122.2(2)
(Ringmitte B,C(1)-C(5))-Fe-(Ringmitte B',C(1')-C(5'))	167.3		

Anions **11** mit Trimethylchlorsilan (TMCS) ohne Nebenreaktionen. Nach Umkondensieren kann die trimethylsilylierte Verbindung **16** isoliert werden.

In **16** ist die gewünschte Abgangsgruppe Methoxytrimethylsilylan vorgebildet, wenngleich bei dessen Abspaltung nur

ein zweifach *tert*-butyliertes Borinin **17** entstehen kann. Aber weder bei der Umsetzung mit Pyridin oder anderen Aminen in Lösung (Bildung eines Betains²), noch bei der Pyrolyse mit Stickstoff als Trägergas und Isolierung der Produkte auf einem 10 K kalten Fenster (etwaige Entstehung eines Diazonium-Betains³) kann ein Addukt nachgewiesen werden. Während alle Amin-Reaktionen unter Desilylierung von Edukt **16** zur Verbindung **13** als Hauptprodukt führen, zeigen sich bei den Matrixuntersuchungen mit Stickstoff als Inertgas im Bereich der Valenzschwingung einer Diazonium-Gruppe deutlich gleich mehrere kleine Banden (Hinweise auf Betaine vom Typ **2**). Neben Methoxytrimethylsilylan ist in den Matrix-IR-Spektren auch Isobuten zu erkennen, das aus der bei der Pyrolysetemperatur von etwa 550°C beginnenden Abspaltung der *tert*-Butyl-Gruppen aus dem Edukt **16** stammt.

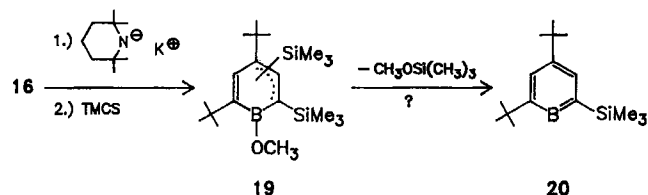


Durch Austausch der Methoxy-Gruppe in Verbindung **16** gegen andere Substituenten sind die Derivate **18a–d** zugänglich. Das hydrolyseempfindliche Chlorid **18a** erhält man durch Umsetzung von Verbindung **16** mit BCl_3 . Dieses ist seinerseits die bequemste Vorstufe für das Hydroxy-Derivat **18b** (Hydrolyse), die Siloxy-Verbindung **18c** (Umsetzung mit Natrium-trimethylsilanolat) und die Allyl-Verbindung **18d** (Umsetzung mit Allylmagnesiumchlorid).

Das Chlorid **18a** spaltet schon bei Raumtemperatur spontan Trimethylchlorsilan ab, so daß die Substanz nicht in die Heizzone einer Durchfluß-Pyrolyseapparatur verdampft werden kann. Aufgrund dieser Tatsache kann die offenbar sehr leichte thermische Fragmentierung nicht für die Isolierung von Borinin **17** genutzt werden. Auch durch Abfangversuche mit Pyridin oder Kohlenmonoxid in Lösung ist **17** als vermeintliches Produkt der Trimethylchlorsilan-Abspaltung aus Chlorid **18a** nicht nachweisbar. Borinsäure **18b**

und Siloxy-Verbindung **18c** zeigen bei Pyrolysen im N_2 -Strom das gleiche Verhalten wie **16**: Im Bereich der N_2^{\oplus} -Valenzschwingung treten wieder mehrere schwache Banden auf. Parallel dazu sind die Spaltprodukte Trimethylsilanol und Hexamethyldisiloxan, sowie erneut Isobuten IR-spektroskopisch in der Inertgas-Matrix zu beobachten. Dagegen findet bei der Pyrolyse der Allyl-Verbindung **18d** im N_2 -Strom keine Propen-Abspaltung im Sinne einer Retro-En-Reaktion statt. Vielmehr tritt völlig unerwartet (neben Isobuten) Trimethylsilan als Spaltprodukt auf.

Die zweifach trimethylsilylierte Verbindung **19**, potentieller Vorläufer für das dreifach substituierte Borinin **20**, sollte durch Deprotonierung der Verbindung **16** und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zugänglich sein. Auch durch die Verwendung der starken Amid-Base Kalium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (KTMP) wird dieses Ziel nur teilweise erreicht. So findet man im günstigsten Falle im Rohprodukt etwa 30% einer Substanz mit der für **19** richtigen Zusammensetzung. Pyrolyse von **19** und Trennung der Produkte lassen keinen Schluß auf eine Bildung von Borinin **20** zu. Die mäßigen Ausbeuten bei der Darstellung von **19** können im Sinne des von Seebach¹⁰ kürzlich diskutierten „ R_2NH -Effektes“ gedeutet werden. Das Deprotonierungs-Gleichgewicht liegt bei der Bor-Verbindung **16** wahrscheinlich stärker auf der Seite des Anions als es das Produktverhältnis **19**:**16** vermuten läßt. Weil jedoch das bei der Deprotonierung entstandene Amin zu der Lithium-Bor-Verbindung koordiniert bleibt, erfolgt die Rückprotonierung zu **16** schneller als die Reaktion mit dem Elektrophil.



Das Ziel, geeignete Vorläufer für hochsubstituierte Borinine in die Hand zu bekommen, ist mit der Synthese der Boracyclohexadiene **16** und **18a–d** erreicht worden.

Bei der Gasphasenpyrolyse von **16** und **18a–c** mit Stickstoff als Trägergas lassen sich nach der Matrixisolierung immerhin Diazonium-Banden, die für Betaine vom Typ **3** sprechen, registrieren. Für eine genaue Strukturzuordnung reichen die beobachteten spektroskopischen Daten aber nicht aus.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse von Komplex 12: $C_{28}H_{48}B_2FeO_2$; Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer; Mo- K_{α} -Strahlung; Graphit-Monochromator; Kristalldimensionen $0.49 \times 0.45 \times 0.41$ mm; Meßtemperatur 125 K; $a = 12.596(2)$, $b = 15.607(3)$, $c = 14.302(2)$ Å, $\beta = 96.31(1)^{\circ}$, $V = 2794.5(6)$ Å³; $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.174$ g cm⁻³; $\mu = 0.56$ mm⁻¹; monoklin; Raumgruppe $C2/c$; ω -Scan-Datensammlung von 2158 unabhängigen Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$), davon 2021 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]; Strukturlösung nach Direkten Methoden

und Verfeinerung mit SHELXTL-Plus (1988); 186 Parameter; alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome als starre Gruppen (C–H 0.96 Å, H–C–H 109.5^o) mit jeweils gleichen isotropen Temperaturfaktoren für die Methyl-Wasserstoff-Atome. $R = 0.033$, $R_w = 0.042$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00377 \cdot F^2$; maximale Restelektronendichte 0.23 e/Å³ 11).

Allgemeines: Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. — ¹H-NMR: Varian EM 360/T60, Bruker AM 400. — ¹³C-NMR: Varian XL 100, CFT 20, Bruker AM 400. — MS: Varian MAT 311-A, MAT 111. — IR: Beckman IR 4250, Bruker IFS 85 (Matrix-IR). — UV: Beckman ACTA III, Beckman ACTA MVII, Hewlett-Packard 8452 A (Dioden-Array). — GC, analytisch: Carlo Erba FRACTOVAP 2900, stat. Phase OV101, Temp.-Programm 100–250°C (3 min), Inj. 150°C, Det. 250°C. — GC, präparativ: Carlo Erba FRACTOVAP 2450, stat. Phase OV17. — HPLC: Säulenlänge 250 mm, Innendurchmesser 8 mm, Silicon-Phase SI-100, Korngröße 7 µm, Fließmittel Methylenchlorid/Hexan (85:15), Fluß 5 ml/min.

2-tert-Butyl-1,1-dimethyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien (5): 39.1 g (0.26 mol) Dimethylstannan, 22.3 g (0.19 mol) Diin **4** und 280 mg AIBN wurden mit 200 ml *n*-Hexan 4 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterworfen; Ausb. 29 g (57%) farbloses Öl, Sdp. 64°C/1.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1595$ cm⁻¹ (w), 1475/1460 (w), 1405 (m), 1360 (m), 1235 (w), 940 (m), 750 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.28$ (s, 6H, SnMe₂), 1.08 (s, 9H, CMe₃), 3.08 (m, 2H, CH₂), 6.26 (m, 3H, olefin. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = -7.1$ (SnMe₂), 31.3 (CMe₃), 36.3 (CH₂), 38.2 (CMe₃), 127.1/131.9/144.6/151.8 (4 olefin. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 257 (87) [$M^+ - Me$], 145 (100), 57 (31) [*tert*-Butyl⁺].

$C_{11}H_{20}Sn$ (271.0) Ber. C 48.76 H 7.44 Gef. C 48.42 H 7.36

2,4-Di-tert-butyl-1,1-dimethyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien (7): Zu einer Lösung von 137.3 mmol Lithium-diisopropylamid (LDA) in 350 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden bei $-78^{\circ}C$ 37.3 g (137.3 mmol) Zinn-Verbindung **5** gespritzt. Die Lösung färbte sich bei der Zugabe zunächst leuchtend gelb, beim nachfolgenden 2stdg. Rühren (zwischen -78 und $-40^{\circ}C$) dunkelrotbraun. Zu dieser Lösung wurden bei $-40^{\circ}C$ 26.4 ml *tert*-Butylbromid (233.4 mmol, 1.7facher Überschuß) gespritzt, und die Reaktionsmischung wurde 6 h zum Rückfluß (ca. $80^{\circ}C$) erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe von Dunkelrotbraun nach Hellrot. Die Mischung wurde in 1 l Wasser gegossen und mit jeweils 200 ml Pentan dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat. Die Produkte **7** und **8** wurden mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt und anhand ihrer spektroskopischen Daten identifiziert. Das Rohprodukt wurde nochmals mit den gleichen Mengen LDA in THF und danach mit einem Überschuß *tert*-Butylbromid unter analogen Bedingungen umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung lag nur noch Verbindung **7** vor; Ausb. 24.2 g (54%) blaßgelbes Öl, Sdp. 68–70°C/0.001 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1475/1460$ cm⁻¹ (m), 1360 (s), 1210 (m), 780 (m), 750 (m). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.14$ (s, 3H, SnMe), 0.19 (s, 3H, SnMe), 0.92 (s, 9H, CMe₃), 1.09 (s, 9H, CMe₃), 2.87 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, 4-H), 6.13 (d, $J = 14$ Hz, 1H, 6-H), 6.18 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, 3-H), 6.58 (q, $J = 5.5$ Hz/14 Hz, 1H, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 28.0$ (SnMe₂), 31.2/31.9 (CMe₃), 36.1/38.3 (CMe₃), 54.3 (C-4), 128.7/135.1/147.3/152.4 (4 olefin. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (7) [M^+], 313 (22) [$M^+ - Me$], 272 (48) [$M^+ - tert$ -Butyl], 257 (36) [$M^+ - tert$ -Butyl - Me], 135 (78) [SnMe⁺], 121 (98), 57 (100) [*tert*-Butyl⁺].

$C_{13}H_{28}Sn$ (327.1) Ber. C 55.08 H 8.63 Gef. C 55.19 H 8.55

2-*tert*-Butyl-1,1-dimethyl-1-stanna-2,4-cyclohexadien (**8**) wurde mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt. Farbloses Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1475/1460 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1360 (s), 1240 (m), 900 (m), 820 (m), 750 (s), 700 (s), 520 (s). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 270 nm (3.431), (sh, 3.398). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s, 6H, SnMe_2), 0.95 (s, 9H, CMe_3), 1.54 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 5.60 (m, 2H, olefin. H), 6.10 (m, 1H, olefin. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7.6$ (SnMe_2), 10.2 (CH_2), 31.0 (CMe_3), 38.1 (CMe_3), 126.7/127.9/130.3/155.9 (4 olefin. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 272 (30) [M^+], 257 (27) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 135 (100) [SnMe^+], 107 (60), 91 (30).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Sn}$ Ber. 272.0587 Gef. 272.0590 (MS)

1-Brom-2,4-di-*tert*-butyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (**9**): 10.4 ml einer 1 M Lösung von Bortribromid in Methylenchlorid (10.4 mmol) wurden vorgelegt, auf -78°C gekühlt und 3.4 g (10.4 mmol) Zinn-Verbindungen **7** zugespritzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelbraun und Dimethylzinn dibromid fiel aus. Beim Erwärmen auf Raumtemp. löste sich der Feststoff. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde zunächst das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, anschließend bei $40^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$ das Me_2SnBr_2 absublimiert und danach das Bromid **9** i. Vak. umkondensiert; Ausb. 1.98 g (71%) farbloses Öl, Sdp. $70^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1360 \text{ cm}^{-1}$ (s), 900 (s, B–Br). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.01$ (s, 9H, CMe_3), 1.31 (s, 9H, CMe_3), 2.74 (m, 1H, 4-H), 6.6 (m, 1H, olefin. H), 7.2 (m, 2H, olefin. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.6/30.2$ (2 CMe_3), 36.4 (2 CMe_3), 56.0 (C-4), 151.1/156.0 (2 olefin. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 268 (5) [M^+], 253 (5) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 57 (100) [*tert*-Butyl $^+$].

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{BBr}$ Ber. 268.0997 Gef. 268.0996 (MS)

2,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-bora-2,5-cyclohexadien (**10**): In einem Schlenk-Rohr mit Quecksilber-Druckausgleich wurden 7.05 g (26.2 mmol) Bromid **9** in 7 ml Chloroform gelöst. Dimethylether (7 ml, 0.32 mol) wurde einkondensiert, das Reaktionsgemisch von -40°C innerhalb von 5 h auf Raumtemp. gebracht und noch 2 d bei Raumtemp. gerührt. Danach entfernte man die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung bei 0.001 Torr und kondensierte Methoxy-Verbindung **10** um; Ausb. 3.92 g (68%) farbloses Öl, Sdp. $40^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1410 (s), 1380/1360 (m), 1300 (s), 1160 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.98$ (s, 9H, CMe_3), 1.16 (s, 9H, CMe_3), 2.74 (m, 1H, 4-H), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.22 (q, 1H, olefin. H), 6.85 (m, 1H, olefin. H), 7.1 (m, 1H, olefin. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.4$ (CMe_3 , verdeckt das Signal von C-4), 30.1 (CMe_3), 35.8/35.3 (CMe_3), 53.2 (OCH_3), 143.8/156.1 (olefin. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (4) [M^+], 205 (2) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 164 (60) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$], 108 (7) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Isobuten}$], 57 (100) [*tert*-Butyl $^+$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BO}$ Ber. 220.1998 Gef. 220.2005 (MS)

Deprotonierung des Borinesters **10** zum Anion **11**: 1.63 g (11.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) wurden zusammen mit 15 ml frisch destilliertem THF in einem 50-ml-Kolben vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Dazu spritzte man 5 ml *n*-Butyllithium (1.3 M, 6.5 mmol), brachte die Mischung auf Raumtemp., kühlte auf -40°C ab und spritzte 1.29 g (5.85 mmol) Methoxy-Verbindung **10** zu. Nach 2stdg. Rühren lag eine gelbe Lösung von Anion **11** vor. (Die Deprotonierung mußte vollständig sein, denn nach den anschließenden Umsetzungen ließ sich kein **10** mehr nachweisen.)

Bis(1-methoxy-2,4-di-*tert*-butylborabenzol)eisen (**12**): 194 mg (0.88 mmol) Bor-Verbindung **10** wurden mit 0.88 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) deprotoniert (2 h), und zu der Lösung wurden 56 mg (0.44 mmol) festes FeCl_2 (Fa. Ventron) im Argon-Gegenstrom bei Raumtemp. gegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb weniger Sekunden dunkelrot. Es wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt, danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und

der Rückstand viermal mit jeweils 4 ml Pentan extrahiert. Die Reinigung von **12** gelang mittels HPLC (Bedingungen vgl. Allgemeines). Komplex **12** war in allen gängigen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich; Ausb. 69.6 mg (32%) rote Kristalle (aus Pentan), Schmp. $143-144^\circ\text{C}$; Sublimation: $90^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1415 (m), 1255 (s). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 232, 302, 394 \text{ nm}$ (Intensitäts-Verhältnis 15:5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 9H, CMe_3), 1.41 (s, 9H, CMe_3), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 4.75 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 4.94 (dd, $J = 1.6/9 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 5.3 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.0/32.0$ (CMe_3), 34.2/36.6 (CMe_3), 53.4 (OCH_3), 82.9/84.7/99.0 (3 olefin. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 494 (100) [M^+], 57 (22) [*tert*-Butyl $^+$]. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{FeO}_2$ Ber. 494.3200 Gef. 494.3194 (MS)

2,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-bora-2,4-cyclohexadien (**13**): Zu der nach obiger Vorschrift erhaltenen THF-Lösung des Anions **11** wurde ein Überschuß *tert*-Butylbromid gespritzt und 1 d bei Raumtemp. gerührt, bzw. ein andermal 3 h zum Sieden erhitzt. Danach wurden die leicht flüchtigen Stoffe mit der Ölpumpe entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und unlösliche Stoffe unter Argon mittels einer Fritte abgetrennt. Es resultierte Verbindung **13**, die umkondensiert werden konnte ($40^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$) und bei Raumtemp. kristallisierte; Ausb. 1.17 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 43°C . – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1480/70 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1420 (m), 1385/1360 (m), 1335 (m), 1310 (m), 1265 (w), 1240 (w), 1040 (w), 1015 (w), 780 (w). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 292 nm (3.826). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, 9H, CMe_3), 1.18 (s, 9H, CMe_3), 1.81 (d, $J = 5 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 5.96 (m, 1H, olefin. H), 7.11 (m, 1H, olefin. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.6/30.1$ (CMe_3), 35.0/35.6 (CMe_3), 52.8 (OCH_3), 122.4/141.4/144.4 (3 olefin. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (22) [M^+], 215 (17) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 164 (37) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$], 163 (54) [$\text{M}^+ - \text{tert-Butyl}$], 149 (22), 86 (63), 84 (100), 57 (72) [*tert*-Butyl $^+$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BO}$ Ber. 220.2005 Gef. 220.1998 (MS)

Versuche, die *tert*-Butylierung von Anion **11** mittels Titan-Katalyse¹²⁾ zu erreichen, blieben erfolglos.

2,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-6-isopropyl-1-bora-2,4-cyclohexadien (**14**): 0.77 mmol Methoxy-Verbindung **10** wurden deprotoniert. Zu dieser Lösung spritzte man bei -45°C einen großen Überschuß an Isopropylbromid. Die Lösung wurde innerhalb 1.5 h auf -10°C , dann auf Raumtemp. erwärmt und noch 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lag laut Spektrum fast reines **14** vor. Umkondensieren ($40^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$) des Produktes **14** führte zu Zersetzung; blaßgelbes Öl. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 298 nm (4.431). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1485/1470 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1385/1370/1365/1355 (s), 1330 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.71$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 3H, CHMe_2), 1.08 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 3H, CHMe_2), 1.16 (s, 18H, CMe_3), 1.83 (m, $J = 5/10 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 2.2 (m, $J = 7/10 \text{ Hz}$, 1H, CHMe_2), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 5.84 (m, 1H, 5-H), 6.87 (m, 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.5/23.3$ (CHMe_2), 29.6 (CHMe_2), 29.7/30.2 (CMe_3), 35.2/35.5 (CMe_3), 52.5 (OCH_3), 123.5/139.6/145.7 (3 olefin. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 262 (5) [M^+], 219 (4) [$\text{M}^+ - \text{Isopropyl}$], 206 (34) [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$], 150 (23), 57 (100) [*tert*-Butyl $^+$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BO}$ Ber. 262.2468 Gef. 262.2463 (MS)

Deprotonierung der Isopropyl-Verbindung **14** und Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (TMCS): Man spritzte 183 mg (0.7 mmol) Isopropyl-Verbindung **14** bei -40°C zu einem 10proz. Überschuß von LiTMP in THF und rührte 2 h bei Raumtemp. Dazu wurde bei -40°C ein Überschuß TMCS gespritzt, das Reaktionsgemisch innerhalb 3 h auf Raumtemp. erwärmt, eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ver-

blieb ein hellgelbes Öl, das den für 15 erwarteten Molekülpeak im Massenspektrum zeigte.

$C_{20}H_{39}BOSi$ Ber. 334.2863 Gef. 334.2844 (MS)

2,4-Di-tert-butyl-1-methoxy-6-trimethylsilyl-1-bora-2,4-cyclohexadien (**16**): 1.70 g (7.9 mmol) Methoxy-Verbindung **10** wurden mit einem 10proz. Überschub von LiTMP 2 h bei Raumtemp. deprotoniert. Die Lösung wurde auf $-40^{\circ}C$ gekühlt, ein Überschub von 1.27 g (11.7 mmol) TMCS zugegeben und noch 2 h gerührt. Dann entfernte man die flüchtigen Anteile i. Ölpumpenvak. und kondensierte um (Kühlfalle bei $-196^{\circ}C$); Ausb. 1.26 g (73%) farbloses Öl, Sdp. $100^{\circ}C/0.001$ Torr. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (Ige) = 297 nm (3.505). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 1480/1460 cm^{-1} (m), 1320 (s, B—O), 1250 (s), 1225 (m), 1010 (m), 955 (m), 840 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.0 (s, 9H, SiMe₃), 1.14 (s, 9H, CMe₃), 1.18 (s, 9H, CMe₃), 2.66 (d, J = 6 Hz, 1H, 6-H), 3.7 (s, 3H, OCH₃), 6.04 (q, J = 6/2.5 Hz, 1H, 5-H), 7.04 (d, J = 2.5 Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.4 (SiMe₃), 30.1/30.3 (CMe₃), 34.9/35.8 (CMe₃), 53.1 (OCH₃), 124.8/139.7/141.6 (3 olefin. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 292 (28) [M⁺], 277 (14) [M⁺ — Me], 73 (100) [TMS⁺], 56 (17) [Isobuten⁺].

$C_{17}H_{33}BOSi$ Ber. 292.2393 Gef. 292.2402 (MS)

2,4-Di-tert-butyl-1-chlor-6-trimethylsilyl-1-bora-2,4-cyclohexadien (**18a**): Zu 1.86 mmol BCl₃ in Methylenchlorid (1.86 ml einer 1 M Lösung) wurden bei $-78^{\circ}C$ 0.62 mmol (0.18 g) Silyl-Verbindung **16**, gelöst in 4 ml Pentan, gespritzt. Innerhalb von 2.5 h ließ man die Mischung im Kältebad auf $-10^{\circ}C$ kommen. Die Kühlung wurde entfernt, und die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Ölpumpenvak. entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 2 ml Pentan unter Argon mittels einer Fritte extrahiert und das Lösungsmittel abkondensiert; farbloses Öl (beim Umkondensieren tritt Zersetzung der Substanz ein). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 1485/1470 cm^{-1} (m), 1400 (m), 1380/1370 (s), 1300 (m), 1270 (m), 1265 (s), 1060 (m), 970 (s), 935 (s), 885 (m), 845 (s), 700 (m). — UV (CCl₄): λ_{max} = 320 nm. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.0 (s, 9H, SiMe₃), 1.2 (s, 9H, CMe₃), 1.3 (s, 9H, CMe₃), 3.47 (d, J = 6 Hz, 1H, 6-H), 6.4 (dd, J = 6/2 Hz, 1H, 5-H), 7.43 (s, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.0 (SiMe₃), 30.7/30.6 (CMe₃), 36.8/35.4 (CMe₃), 133.3/143.6/145.7 (3 olefin. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (31) [M⁺], 188 (98) [M⁺ — TMCS], 173 (89) [M⁺ — TMCS — Me], 73 (100) [Me₃Si⁺], 57 (48) [tert-Butyl⁺].

$C_{16}H_{30}BCSi$ Ber. 296.1898 Gef. 296.1938 (MS)

2,4-Di-tert-butyl-1-hydroxy-6-trimethylsilyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (**18b**): 88 mg (0.3 mmol) Chlorid **18a** wurden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemp. mit je 3 Tropfen TMP und Wasser versetzt. Dann wurde 1 h gerührt, überschüssiges Wasser mit Molekularsieb 4 Å gebunden, das Rohprodukt mit dreimal 2 ml Pentan extrahiert und der unlösliche Anteil mittels einer Fritte abgetrennt; farbloses Öl (Umkondensieren führte zu Zersetzung der Substanz). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1480/1465 cm^{-1} (m), 1380/1365 (m), 1320 (m), 1260/1250 (s), 950 (w), 840 (s). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (Ige) = 300 nm (4.526). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.0 (s, 9H, SiMe₃), 1.15 (s, 9H, CMe₃), 1.25 (s, 9H, CMe₃), 2.23 (d, 1H, 6-H), 4.58 (s, 1H, OH), 6.06 (d, 1H, 5-H), 7.2 (s, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.2 (SiMe₃), 30.0/30.2 (CMe₃), 34.9/35.5 (CMe₃), 125.8/141.7/146.8 (3 olefin. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 278 (48) [M⁺], 263 (46) [M⁺ — Me], 247 (8) [M⁺ — 2 Me], 73 (100) [TMS⁺].

$C_{16}H_{31}BOSi$ Ber. 278.2237 Gef. 278.2249 (MS)

2,4-Di-tert-butyl-1-trimethylsilyloxy-6-trimethylsilyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (**18c**): 0.4 mmol (118 mg) Chlorid **18a** wurden in 3 ml Pentan aufgenommen und zu einer Suspension von 50 mg (0.45 mmol, 10proz. Überschub) Natrium-trimethylsilanolat in 8 ml THF

bei $-80^{\circ}C$ gespritzt. Innerhalb von 5 h ließ man die Lösung auf $10^{\circ}C$ kommen und rührte bei Raumtemp. noch 45 min. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand dreimal mit 2 ml Pentan extrahiert und das Lösungsmittel abkondensiert; blaßgelbes Öl (beim Umkondensieren trat Zersetzung ein). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1495/1465 cm^{-1} (w), 1385/1365 (m), 1335 (s), 1260 (s), 960 (m), 920 (m), 845 (s), 755 (w). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (Ige) = 300 nm (4.033). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.0 (s, 9H, SiMe₃), 0.36 (s, 9H, OSiMe₃), 1.18 (s, 18H, 2 CMe₃), 2.47 (d, J = 5.7 Hz, 1H, 6-H), 6.11 (dd, J = 2.3/5.7 Hz, 1H, 5-H), 7.2 (m, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.4 (SiMe₃), 2.3 (OSiMe₃), 30.0 (2 CMe₃), 34.9/35.5 (CMe₃), 126.5/141.5/145.0 (3 olefin. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 350 (15) [M⁺], 335 (3) [M⁺ — Me], 262 (22) [M⁺ — Me — TMS], 73 (100) [TMS⁺].

$C_{19}H_{39}BOSi_2$ Ber. 350.2637 Gef. 350.2631 (MS)

1-Allyl-2,4-di-tert-butyl-6-trimethylsilyl-1-bora-2,4-cyclohexadien (**18d**): 0.49 mmol Allylmagnesiumchlorid (0.24 ml einer 2 M Lösung in THF) wurden in 4 ml THF vorgelegt, und die äquimolare Menge der Chlor-Verbindung **18a** wurde in wenig Pentan bei $-80^{\circ}C$ gespritzt. Man ließ langsam auf Raumtemp. kommen und entfernte flüchtige Bestandteile i. Vak. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Öl von **18d** zurück; (beim Umkondensieren trat Zersetzung ein). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1480/1460 cm^{-1} (w), 1375/1360 (m), 1320 (m), 1250 (s), 950 (w), 840 (s). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (Ige) = 295 nm (4.543). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.0 (s, 9H, SiMe₃), 1.21 (s, 9H, CMe₃), 1.3 (s, 9H, CMe₃), 2.32 (m, 1H, diastereotopes H, ges. CH₂), 2.71 (m, 1H, diastereotopes H, ges. CH₂), 3.76 (d, J = 5.8, 1H, 6-H des Ringes), 4.95 (m, 2H, olefin. CH₂), 6.03 (m, 1H, olefin. CH), 6.55 (d, J = 5.8 Hz, 1H, 5-H des Ringes), 7.4 (m, 1H, 3-H des Ringes). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.4 (SiMe₃), 30.3/31.4 (CMe₃), 34.8/36.7 (CMe₃), 113.6 (CH₂—CH=CH₂), 132.0 (CH₂—CH=CH₂), 139.0/141.2/142.8 (3 olefin. Ring-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 302 (17) [M⁺], 287 (5) [M⁺ — Me], 261 (3) [M⁺ — Allyl], 245 (5) [M⁺ — tert-Butyl], 229 (10) [M⁺ — TMS], 73 (100) [TMS⁺], 57 (100) [tert-Butyl⁺].

$C_{19}H_{35}BSi$ Ber. 302.2601 Gef. 302.2620 (MS)

Versuch zur Darstellung des Trimethylsilyl-Derivates 19: 0.58 ml *n*-Butyllithium in Hexan (1.28 N, 0.74 mmol, 10proz. Überschub bezogen auf **16**) wurden zu 0.16 ml (0.49 mmol, 1.4facher Überschub bezogen auf **16**) TMP in 8 ml THF bei $-50^{\circ}C$ gespritzt. Dann wurde auf Raumtemp. erwärmt, 15 min gerührt und anschließend auf $-80^{\circ}C$ (oder tiefer) abgekühlt. Es wurden 97 mg (87 mmol, 20proz. Überschub bezogen auf **16**) *t*BuOK in 5–10 ml THF zugegeben. Sofort danach erfolgte die Zugabe des mit wenig Pentan oder THF versetzten Cyclus **16** (251 mg, 0.86 mmol). Es wurde 2 h im Temp.-Bereich zwischen $-60^{\circ}C$ bis $-55^{\circ}C$ deprotoniert, mit einem Überschub TMCS gequencht und die Reaktionsmischung innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Flüchtige Anteile wurden mit der Ölpumpe entfernt und der Rückstand, bestehend aus einem trüben gelben Öl, mit Pentan extrahiert. Das nach Abkondensieren des Pentans zurückgebliebene Rohprodukt enthielt laut analytischem Gaschromatogramm eine Verbindung der gewünschten Zusammensetzung (**19** oder nicht konjugiertes Isomeres).

$C_{20}H_{41}BOSi_2$ Ber. 364.2789 Gef. 364.2775 (MS)

CAS-Registry-Nummern

4: 18864-42-1 / 5: 124070-65-1 / 7: 124070-66-2 / 8: 124070-67-3 / 9: 124070-68-4 / 10: 124070-69-5 / 11: 124070-77-5 / 12: 124098-45-9 / 13: 124070-70-8 / 14: 124070-71-9 / 15: 124098-47-1 / 16: 124070-72-0 / 18a: 124070-74-2 / 18b: 124070-73-1 / 18c: 124070-

75-3 / **18d**: 124070-76-4 / **19**: 124098-49-3 / $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$: 2067-76-7 / $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$: 507-19-7 / BBr_3 : 10294-33-4 / H_3COCH_3 : 115-10-6 / FeCl_2 : 7758-94-3 / BCl_3 : 10294-34-5 / Me_3SiONa : 18027-10-6 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$: 100-59-4

¹⁾ 17. Mitteilung: G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2403.

²⁾ R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1644.

³⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem.* **100** (1988) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 295.

⁴⁾ H.-J. Wolf, *Dissertation*, Univ. Gießen, 1989.

⁵⁾ H. D. Verkrujisse, M. Hasselaar, *Synthesis* **1979**, 292.

⁶⁾ G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **25** (1986) 199.

⁷⁾ G. Huttner, B. Krieg, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3424.

⁸⁾ R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **99** (1987) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 245.

⁹⁾ G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, W. Koch, E. Raabe, D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.* **265** (1984) 225.

¹⁰⁾ D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.

¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53928, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹²⁾ M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg 1986.

[245/89]