

Eine 1,3-Methyl-Verschiebung an der ungesättigten BCSi-Kette

Peter Paetzold*, Thomas Schmitz, Alexander Tapper und Ralf Ziembinski

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. September 1989

Key Words: Methylenboranes / (2 + 2)-Cycloadditions / Boraheterocycles / 1,3-Sigmatropic methyl shift

A 1,3-Methyl Shift along the Unsaturated BCSi Skeleton

The synthesis of the methoxy[tris(trimethylsilyl)methyl]boranes $X-(\text{MeO})\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (**1a-d**; $X = \text{Cl, Br, Ph, PhCH}_2$) is described. The methylenboranes $\text{Me}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Hal})$ (**3a, b**), the 2,3-dihydro-1H-1-sila-3-boraindene species **6**, and the 1,2,3,4-tetrahydro-1-sila-3-boranaphthalene species **7** are formed by the thermal elimination of MeOSiMe_3 from **1a/b** or **1c** or **1d**, respectively. The boranes **3a, b** undergo cyclo-dimerization at the $\text{B}=\text{C}$ bond at 25 and 69°C, respectively, the diboretanes **4a, b** being formed. The oxaboretanes **5a, b** are isolated from the reaction of **3a, b** with Ph_2CO . The thermal elimination of MeOSiMe_3 from $\text{Me}'-(\text{MeO})\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (**1g'**;

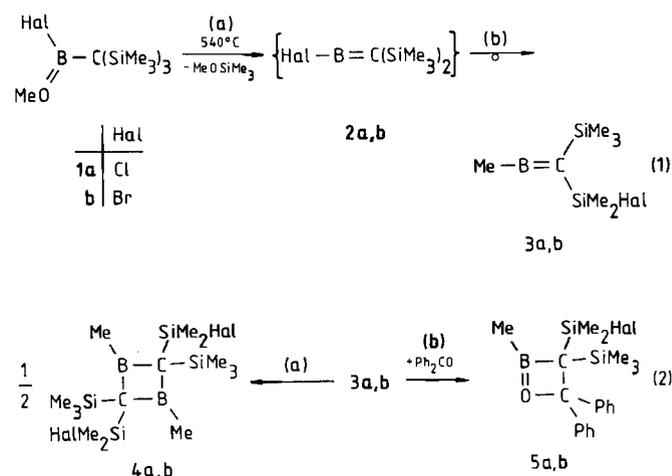
$\text{Me}' = \text{CD}_3$) and subsequent addition of Ph_2CO gives the oxaboretanes **5g'/5g''** in the ratio of 1:6, showing that an equilibrium $\text{Me}'-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Me}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Me}')$ with a statistical distribution of Me' among seven methyl places is established in the hot tube before Ph_2CO finally attacks the double bond. All these results are in accord with the primary formation of the methyleneboranes $X-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ from **1a-d**, followed by a 1,3-shift of Me along the unsaturated BCSi skeleton and the subsequent transformation into the isolated products.

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung von Bis-(trimethylsilyl)methylenboranen des Typs $\text{R}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me, tBu}$)¹¹ und des Typs $\text{R}'_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R}'_2\text{N} = \text{iPr}_2\text{N, \{CH(Me)[CH}_2\}_3\text{CH(Me)N}\}$)^{2,3} und zwar durch Abspaltung von Silanen XSiMe_3 ($\text{X} = \text{F, MeO}$) aus den entsprechenden Tris(trimethylsilyl)methylboranen oberhalb von 500°C. Auf demselben Wege wollten wir jetzt die Halogen(methylen)borane $\text{Hal}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) und die Organo(methylen)borane $\text{R}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph, PhCH}_2$) gewinnen, erhielten aber Umlagerungsprodukte.

Halogen(methylen)borane und Folgeprodukte

Zur Herstellung der bisher nicht bekannten Halogen(methoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]borane **1a, b** haben wir eine der beiden Methoxy-Gruppen von $(\text{MeO})_2\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ^{1,4} durch einen Halogen-Rest ausgetauscht, indem wir BHal_3 haben einwirken lassen. Die Borane **1a, b** können bei 540°C nach Gl. (1) in die Methyl(methylen)borane **3a, b** übergeführt werden. Wir vermuten, daß zunächst das Silan MeOSiMe_3 nach Gl. (1a) abgespalten wird und daß dann die eigentlich erwarteten Halogen(methylen)borane **2a, b** noch im heißen Rohr nach Gl. (1b) eine doppelte 1,3-Verschiebung der Reste Me und Hal erfahren. Die farblosen, flüssigen Methylenborane **3a, b** lassen sich anhand ihrer ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten sowie der $\text{B}=\text{C}$ -Valenzschwingung konstitutionell sichern, zumal charakteristische Vergleichsdaten zur Verfügung stehen³. **3b** ist bei Raumtemperatur über Stunden, **3a** nur wenige Minuten lagerfähig. Ohne andere Reaktionspartner stabilisiert sich **3a** innerhalb 1 h bei Raumtemperatur, **3b** innerhalb 4 h bei 69°C durch Cyclodimerisierung an der $\text{B}=\text{C}$ -Bindung zu **4a, b** [Gl.

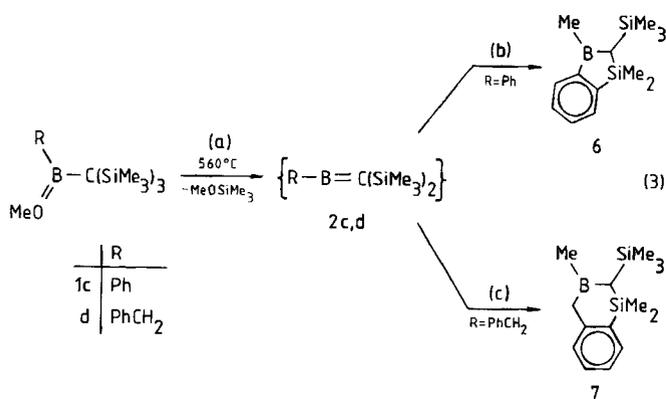
(2a)]. Die für Alkyldenborane typische Bereitschaft zur [2 + 2]-Cycloaddition mit Oxo-Verbindungen wurde für **3a, b** mit Benzophenon vorgenommen und führte nach Gl. (2b) zu den Oxaboretanen **5a, b**. Bei der üblichen NMR-spektroskopischen Festlegung der Konstitution aller vier Cycloaddukte **4a, b, 5a, b** war die Signalaufspaltung für die beiden Methyl-Gruppen des SiMe_2Hal -Rests hilfreich; beim Übergang von **3a, b** in die Cycloaddukte geht eine Spiegelebene und mit ihr die Äquivalenz jener Methyl-Gruppen verloren.



Organo(methylen)borane und Folgeprodukte

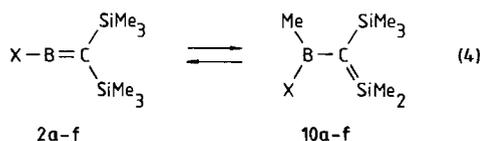
Die Ausgangsverbindung $\text{Ph}(\text{MeO})\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (**1c**) haben wir durch Phenylierung von $(\text{MeO})_2\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ mit LiPh , die Verbindung $\text{PhCH}_2-(\text{MeO})\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (**1d**)

durch Tris(trimethylsilyl)methylierung von $\text{PhCH}_2\text{B}(\text{OMe})_2$ mit $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ gewonnen. Die Thermolyse der Borane **1c**, **d** führt zwar bei 560°C zur erwarteten Abspaltung von MeOSiMe_3 [Gl. (3a)], jedoch reagieren die vermutlich als Zwischenstufen auftretenden Organo(methylen)borane **2c**, **d** im heißen Rohr zu den bicyclischen Boranen **6** [Gl. (3b)] bzw. **7** [Gl. (3c)] weiter. Die Konstitution der Produkte **6**, **7** folgt mit hinreichender Sicherheit aus den NMR-Spektren, wobei die Nichtäquivalenz der beiden in **6** und **7** an das Ring-Si-Atom gebundenen Methyl-Gruppen bemerkenswert ist, in **7** ebenso die Nichtäquivalenz der beiden an die Ring- CH_2 -Gruppe gebundenen H-Atome. Die Bildung von **6** und **7** kann man sich so erklären, daß sich eine *ortho*-C-H-Bindung des jeweiligen Phenyl-Rests im hypothetischen **2c**, **d** an eine Si-C-Bindung anlagert, nachdem vorher eine Methyl-Gruppe eine 1,3-Verschiebung vom Si- zum B-Atom erfahren hat.



Diskussion der Ergebnisse

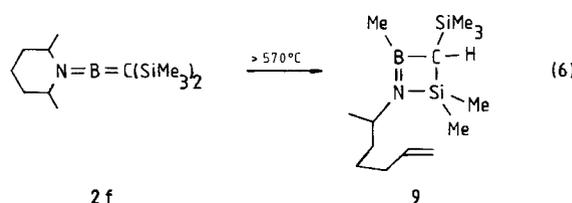
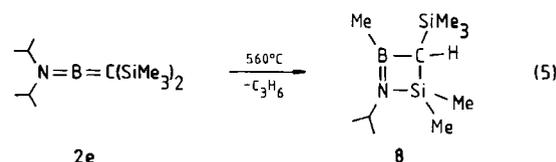
Wir nehmen an, daß aus den Boranen **1a–d** im heißen Rohr zunächst die Methylenborane **2a–d** nach Gl. (1a) bzw. (3a) entstehen. Die Bildung der isolierten Produkte **3a**, **b**, **6**, **7** aus **2a–d** kann man sich übereinstimmend erklären, wenn man als ersten Schritt eine 1,3-Verschiebung einer Methyl-Gruppe von einem der Si-Atome zum B-Atom nach Gl. (4) vorstellt. Beim Methylenboran $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ereignet sich eine der Reaktion (4) entsprechende Methyl-Verschiebung schon bei viel tieferer Temperatur in Form einer entarteten Umlagerung⁵⁾.



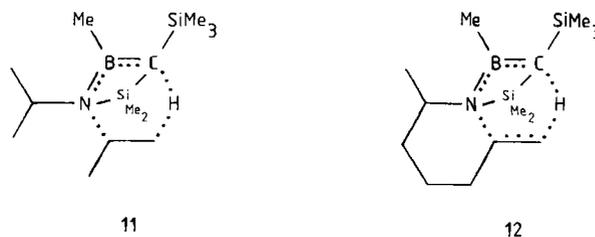
Die von **10a**, **b** zu **3a**, **b** führende Folgereaktion ist dann eine 1,3-Verschiebung eines Halogen-Rests vom B- zum Si-Atom. Daß beide 1,3-Verschiebungen, die von Me und die von Hal, synchron verlaufen, ist wenig wahrscheinlich; dem B-Atom würde nämlich im Übergangszustand einer solchen konzertierten Reaktion eine Koordination aufgezwungen, in der es an der Spitze einer Pyramide keine elektronische Ab-sättigung nach außen besäße, eine energetisch und entropisch ungünstige Situation. Die Zwischenstufen **10c**, **d** ge-

hen in die isolierten Produkte **6**, **7** durch die erwähnte Addition einer *ortho*-CH-Gruppe an die Si=C-Bindung über.

Wir haben schon berichtet, daß bei der Darstellung der Amino(methylen)borane **2e**, **f** als Nebenprodukte die Vier-ringverbindungen **8**, **9** entstehen und daß sich die isolierten Borane **2e**, **f** nach Gl. (5), (6) gezielt in die Produkte **8**, **9** überführen lassen, wenn man **2e**, **f** auf höhere Temperaturen bringt als die zu ihrer Herstellung mit optimaler Ausbeute benötigten³⁾. Sofern die Produkte **8**, **9** dabei als Nebenprodukte anfallen, sind sie offenbar aus **2e**, **f** entstanden.

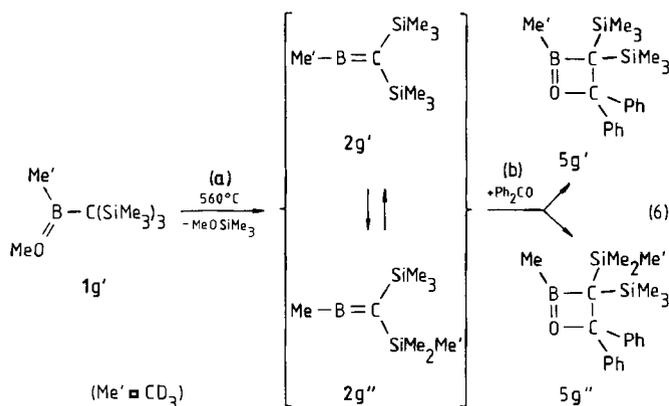


Nun lassen sich auch die Reaktionen (5) und (6) verstehen, wenn man als ersten Teilschritt die Methyl-Verschiebung nach Gl. (4) annimmt. Das Produkt **8** entsteht dann aus dem dienoiden Zwischenprodukt $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}(\text{Me})-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{SiMe}_2$ (**10e**) durch einfachen Ringschluß, gefolgt von einer vermutlich über den sechsgliedrig cyclischen Übergangszustand **11** verlaufenden Propen-Abspaltung und hierzu synchroner H-Atom-Übertragung. Ebenso bildet sich das Produkt **9** aus **10f** über einen Übergangszustand **12**.



Die Frage erhebt sich, ob eine doppelte Verschiebung vom Typ (1b) auch möglich ist, wenn anstelle von Halogen ein Methyl-Rest an das Bor-Atom eines Methylenborans gebunden ist. Vom bekannten Boran $\text{Me}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1g**) ausgehend¹⁾, würde dies einen Methyl-Gruppen-Austausch, also eine entartete doppelte Umlagerung bedeuten. Zur Prüfung dieser Frage haben wir analog zu **1g** das entsprechende [D_3]Methyl-Derivat **1g'** mit strikt lokalisierter CD_3 -Stellung hergestellt und in der bekannten Weise MeOSiMe_3 abgespalten. Das Methylenboran **2g'** haben wir nicht isoliert, sondern in der für **1g** ebenfalls bekannten Weise nach Gl. (6b) mit Benzophenon zum Cycloaddukt vom Typ **5** abgefangen. Insbesondere durch Integration der ^2H -NMR-Signale ergibt sich, daß die beiden Isomeren **5g'** und **5g''**

mit der CD₃-Gruppe am Bor- bzw. am Silicium-Atom im Verhältnis 1:6 vorliegen, also in einer statistischen Gleichverteilung auf die sieben möglichen Methyl-Plätze, von denen die sechs am Silicium-Atom äquivalent sind. Da eine doppelte Methyl-Gruppen-Verschiebung am gesättigten BCSi-Gerüst von **5g** bei Raumtemperatur auszuschließen ist, muß sich die statistische Verteilung der CD₃-Gruppe im heißen Rohr am ungesättigten BCSi-Gerüst von **2g** ereignet haben, muß sich also ein Gleichgewicht zwischen **2g'** und **2g''** eingestellt haben. Im Gegensatz zu diesem Gleichgewicht sind die Isomeren der Mischungen **2a/3a** und **2b/3b** energetisch nicht gleichwertig, sondern im heißen Rohr sind – wie uns die Erfahrung lehrt [Gl. (1b)] – die Isomeren **3a, b** wesentlich günstiger als **2a, b**.

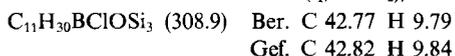


Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

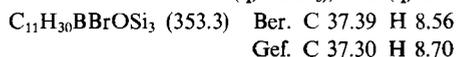
Experimenteller Teil

NMR: Bruker WP 80 SY (¹H, ²H), Bruker WH 270 (¹³C), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B), in [D₈]Toluol (**3, 4**) oder CDCl₃ (**1, 5–7**). – Alle Substanzen müssen in Wasser- und Sauerstoff-freien Medien gehandhabt werden.

Chlor(methoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (1a): Zu 10.0 g (32.9 mmol) Dimethoxy[tris(trimethylsilyl)methyl]boran¹⁴⁾ in 20 ml Hexan gibt man bei –78°C 6.50 g (55.5 mmol) Bortrichlorid. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. werden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Durch Sublimation bei 50–65°C/0.005 Torr erhält man 7.90 g (78%) farbloses **1a**, Schmp. 226°C. – Anstatt Bortrichlorid kann man Titanatetrachlorid in demselben Überschuß anwenden, muß dann aber die Hexan-Lösung 80 h zum Rückfluß erhitzen. – ¹H-NMR: δ = 0.19 (s, 27H, SiMe₃), 3.72 (s, 3H, OMe). – ¹¹B-NMR: δ = 40.5. – ¹³C-NMR: δ = 4.4 (q, SiMe₃), 53.9 (q, OMe).

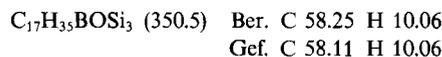


Brom(methoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (1b): Bei der Umsetzung von 5.40 g (17.7 mmol) (MeO)₂BC(SiMe₃)₃ und 5.00 g (20.0 mmol) Bortribromid verfährt man wie bei **1a** und sublimiert bei 70–80°C 5.45 g (87%) farbloses **1b**, Zers. ab 238°C. – ¹H-NMR: δ = 0.22 (s, 27H, SiMe₃), 3.78 (s, 3H, OMe). – ¹¹B-NMR: δ = 40.4. – ¹³C-NMR: δ = 4.6 (q, SiMe₃), 56.2 (q, OMe).

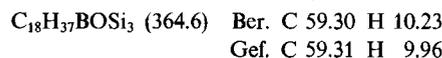


Methoxy(phenyl)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (1c): Zu 14.1 g (46.3 mmol) (MeO)₂BC(SiMe₃)₃ in 20 ml Diethylether gibt

man bei –78°C 37.8 ml einer 1.25 M Lösung von Phenyllithium in Benzol/Diethylether (1:1). Nach 4stdg. Erhitzen zum Rückfluß engt man zur Trockne ein, extrahiert mit 50 ml Hexan, entfernt das Lösungsmittel und sublimiert bei 110°C/0.005 Torr 11.5 g (71%) farbloses **1c**, Schmp. 158°C. – ¹H-NMR: δ = 0.13 (s, 27H, SiMe₃), 3.55 (s, 3H, OMe), 7.07–7.36 (5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 50.7. – ¹³C-NMR (–30°C): δ = 4.6 (q, SiMe₃), 17.2 (s, BCSi₃), 53.9 (q, OMe), 127.1, 127.7, 127.8 (3 d, Ph), 142.9 (s, Ph).



Benzyl(methoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (1d): Eine aus 13.6 g (58.5 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan⁹⁾ in 50 ml THF und 36.6 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether durch 15stdg. Erhitzen auf 60°C bereitete Lösung gibt man zu 9.4 g (57.3 mmol) Benzyl(dimethoxy)boran in 30 ml THF; dabei kann man letzteres aus Trimethoxyboran und Benzylmagnesiumchlorid in der üblichen Weise als farblose Flüssigkeit, Sdp. 47°C/0.07 Torr, erhalten. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. engt man i. Vak. zur Trockne ein, nimmt in Hexan auf und filtriert. Die destillative Aufarbeitung erbringt bei einem Sdp. von 130°C/0.005 Torr 9.6 g (46%) **1d**. – ¹H-NMR: δ = 0.24 (s, 27H, SiMe₃), 2.62 (s, 2H, CH₂), 3.50 (s, 3H, OMe), 7.14–7.25 (5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 52.8. – ¹³C-NMR (–60°C): δ = 4.3 (q, SiMe₃), 17.0 (s, BCSi₃), 27.6 (t, CH₂), 52.9 (q, OMe), 124.9, 128.5, 129.6 (3 d, Ph), 139.1 (s, Ph).



Methoxy([D₃]methyl)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (1g'): Das Produkt **1g'** wurde wie die nichtdeuterierte Verbindung (MeO)–MeBC(SiMe₃)₃ (**1g**) hergestellt¹⁾, nur wurde anstelle von Iodmethan von [D₃]Iodmethan ausgegangen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **1g'** fehlt das Signal bei δ = 0.45 (s, BCH₃) von **1g**, dafür erhält man im ²H-NMR-Spektrum (CDCl₃ als Standard) ein Signal bei δ = –6.81 (s, BCD₃).

[(Chlordimethylsilyl)(trimethylsilyl)methylen]methylboran (3a): 7.84 g (25.4 mmol) **1a** werden bei einem Arbeitsdruck von 0.005 Torr durch ein auf 540°C geheiztes, mit Quarz-Scherben beschicktes Rohr⁷⁾ geleitet. Das bei –78°C am Rohrende auskondensierte Produkt wird rasch destilliert, wobei man (wegen der Cyclodimerisierung von **3a** zu **4a** unter gewissen Einbußen) bei einem Sdp. von 40°C/0.005 Torr 3.21 g (62%) **3a** erhält. – IR ([D₈]Toluol): ν̄ = 1677 cm⁻¹ (¹⁰B=C), 1632 (¹¹B=C). – ¹H-NMR (–60°C): δ = 0.14 (s, 9H, SiMe₃), 0.28 (s, 3H, BMe), 0.41 (s, 6H, SiMe₂Cl). – ¹¹B-NMR (–60°C): δ = 70.8. – ¹³C-NMR (–60°C): δ = –2.2 (q, BMe), 3.2 (q, SiMe₃), 7.1 (q, SiMe₂Cl), 54.6 (s, BCSi₂).

[(Bromdimethylsilyl)(trimethylsilyl)methylen]methylboran (3b): Von 8.67 g (24.5 mmol) **1b** ausgehend, verfährt man wie bei **3a** und erhält bei einem Sdp. von 50°C/0.005 Torr 4.82 g (79%) **3b**. – IR ([D₈]Toluol): ν̄ = 1675 cm⁻¹ (¹⁰B=C), 1630 (¹¹B=C). – ¹H-NMR (–60°C): δ = 0.17 (s, 9H, SiMe₃), 0.21 (s, 3H, BMe), 0.58 (s, 6H, SiMe₂Br). – ¹¹B-NMR (–60°C): δ = 65.5. – ¹³C-NMR (–60°C): δ = –2.0 (q, BMe), 3.1 (q, SiMe₃), 8.1 (q, SiMe₂Br), 55.2 (s, BCSi₂).

2,4-Bis(chlordimethylsilyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (4a): Eine Lösung von 0.55 g (2.69 mmol) **3a** in 5 ml Pentan wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Kristallisation aus 1 ml Pentan bei –78°C ergibt 0.48 g (87%) farbloses **4a**, Schmp. 171°C. Es handelt sich laut NMR-Spektren um ein Gemisch isomerer Produkte I und II im Verhältnis 61:39, die sich durch die Stellung der beiden SiMe₃-Gruppen und der beiden SiMe₂Cl-Gruppen relativ zum vermutlich planaren Ringgerüst unterscheiden. – ¹H-NMR: δ = 0.09, 0.13 (2s, 18H, SiMe₃; I, II), 0.43, 0.46 (2s, 12H, SiMe₂Cl; II, I), 1.07, 1.09 (2s, 6H, BMe; I, II). – ¹¹B-NMR: δ = 88.2. – ¹³C-

NMR (-30°C): $\delta = 3.6$ (q, SiMe₃; I, II), 6.8, 7.1 (2q, SiMe₂Cl; II, I), 16.0 (q, BMe; I, II), 49.0 (s, Ring-C; I, II).

C₁₄H₃₆B₂Cl₂Si₄ (409.3) Ber. C 41.08 H 8.87
Gef. C 40.35 H 8.63

2,4-Bis(bromdimethylsilyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (4b): Nach 4stdg. Erhitzen von 0.66 g (2.65 mmol) **3b** in 5 ml Hexan zum Rückfluß kristallisieren bei -78°C 0.52 g (79%) farbloses **4b**, Schmp. 187°C , Isomerenverhältnis (s. **4a**) 53:47. — ¹H-NMR: $\delta = 0.12, 0.18$ (2s, 18H, SiMe₃; II, I), 0.59, 0.65 (2s, 12H, SiMe₂Br; I, II), 1.11, 1.14 (2s, 6H, BMe; II, I). — ¹¹B-NMR: $\delta = 85.1$. — ¹³C-NMR (-30°C): $\delta = 3.8, 4.0$ (2q, SiMe₃; II, I), 8.1, 8.4 (2q, SiMe₂Br; I, II), 16.1, 16.3 (2q, BMe; I, II oder II, I), 47.5, 48.5 (2s, Ring-C; I, II).

C₁₄H₃₆B₂Br₂Si₄ (498.2) Ber. C 33.75 H 7.28
Gef. C 32.60 H 7.21

3-(Chlordimethylsilyl)-2-methyl-4,4-diphenyl-3-(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan (5a): Zu einer Lösung von 1.20 g (5.86 mmol) **3a** in 10 ml Pentan gibt man bei -78°C 1.00 g (5.49 mmol) Benzophenon. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. werden 1.12 g (53%) farbloses **5a** nach dreimaliger Kristallisation aus Pentan bei -18°C gewonnen, Schmp. 94°C . — ¹H-NMR: $\delta = -0.03$ (s, 9H, SiMe₃), 0.06, 0.14 (2s, je 3H, Me I/II von SiMe₂Cl), 0.80 (s, 3H, BMe), 7.22–7.77 (10H, Ph). — ¹¹B-NMR: $\delta = 59.5$. — ¹³C-NMR (-50°C): $\delta = 3.2$ (q, SiMe₃), 6.0 (q, SiMe₂Cl), 7.1 (q, BMe), 47.8 (s, Ring-C-3), 94.7 (s, Ring-C-4), 126.3, 127.1, 127.3, 127.9, 128.1 (5d, Ph I/II), 145.3, 145.5 (2s, Ph I/II).

C₂₀H₂₈BClOSi₂ (386.9) Ber. C 62.09 H 7.30
Gef. C 62.21 H 7.49

3-(Bromdimethylsilyl)-2-methyl-4,4-diphenyl-3-(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan (5b): Man verfährt wie bei **5a** und erhält aus 1.76 g (7.06 mmol) **3b** und 1.20 g (6.59 mmol) Benzophenon 1.19 g (42%) **5b**, Schmp. 93°C . — ¹H-NMR: $\delta = -0.01$ (s, 9H, SiMe₃), 0.30, 0.45 (2s, je 3H, Me I/II von SiMe₂Br), 0.80 (s, 3H, BMe), 7.19–7.80 (10H, Ph). — ¹¹B-NMR: $\delta = 57.7$. — ¹³C-NMR: $\delta = 3.3$ (q, SiMe₃), 5.4 (q, BMe), 7.0, 8.4 (2q, SiMe₂Br I/II), 48.2 (s, Ring-C-3), 93.5 (s, Ring-C-4), 126.3, 126.6, 127.1, 127.4, 127.9, 128.0 (6d, Ph), 145.3 (s, Ph).

C₂₀H₂₈BBrOSi₂ (431.3) Ber. C 55.69 H 6.54
Gef. C 55.22 H 6.20

2-([D₃]Methyl)-4,4-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan (5g'), **3-[Dimethyl([D₃]methyl)silyl]-2-methyl-4,4-diphenyl-3-(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan (5g'')**: Aus **1g'** erhält man eine Mischung der Methylenborane **2g'** und **2g''** ebenso wie im Falle der nichtdeutierten Verbindungen (MeO)–MeB(SiMe₃)₃ (**1g**) und MeB=C(SiMe₃)₂ (**2g**)¹⁾, und aus **2g'/2g''** gewinnt man mit Benzophenon die Mischung **5g'/5g''** ebenso, wie man das nichtdeuterte **5g** aus **2g** gewinnt¹⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum besteht ein Unterschied zwischen **5g** und **5g'/5g''** lediglich im Intensitätsverhältnis der 3 Signale für SiMe₃, BMe und Ph, das bei **5g** 18:3:10, bei der Mischung **5g'/5g''** aber 15.4:2.6:10.0 beträgt, wie es sich ergeben

muß, wenn man **5g'** (18:0:10) und **5g''** (15:3:10) im Verhältnis 1:6 mischt. Im ²H-NMR-Spektrum der Mischung **5g'/5g''** findet man $\delta = -6.52$ (s, BCD₃) und $\delta = -7.36$ (s, SiCD₃) im Verhältnis 1:6, was direkt die statistische Verteilung von CD₃ auf die sieben Me-Positionen von **5g** widerspiegelt.

2,3-Dihydro-1,1,3-trimethyl-2-(trimethylsilyl)-1H-1-sila-3-boranden (6): Von 2.00 g (5.71 mmol) **1c** ausgehend, verfährt man wie bei der Herstellung von **3a** aus **1a**, thermolysiert aber bei 560°C . Bei einem Sdp. von $40^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr gehen 1.11 g (79%) **6** über. — ¹H-NMR: $\delta = -0.01$ (s, 9H, SiMe₃), 0.16, 0.49 (2s, je 3H, Me I/II von SiMe₂), 1.15 (s, 3H, BMe), 1.18 (s, 1H, Ring-CH), 7.34–7.91 (4H, C₆H₄). — ¹¹B-NMR: $\delta = 78.3$. — ¹³C-NMR (-50°C): $\delta = -0.2, 1.8$ (2q, Me I/II von SiMe₂), 1.8 (q, SiMe₃), 10.1 (q, BMe), 30.5 (d, C-2), 128.4, 130.8, 131.2, 131.4 [4d, C-4–C-7], 153.2, 156.0 (2s, C-3a bzw. C-7a).

C₁₃H₂₃BSi₂ (246.3) Ber. C 63.39 H 9.41
Gef. C 62.86 H 9.91

1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3-trimethyl-2-(trimethylsilyl)-1-sila-3-borannaphthalin (7): Ebenso erhält man nach der Thermolyse bei 580°C aus 2.95 g (8.09 mmol) **1d** bei einem Sdp. von $68^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr 1.93 g (92%) **7**. — ¹H-NMR: $\delta = 0.05$ (s, 9H, SiMe₃), 0.19, 0.39 (2s, je 3H, Me I/II von SiMe₂), 1.28 (s, 3H, BMe), 1.58 (s, 1H, Ring-CH), 2.29, 2.36 (2s, je 1H, H I/II von CH₂), 7.20–7.86 (4H, C₆H₄). — ¹¹B-NMR: $\delta = 77.4$. — ¹³C-NMR (-50°C): $\delta = 0.4, 1.7$ (2q, Me I/II von SiMe₂), 1.4 (q, SiMe₃), 15.2 (q, BMe), 21.4 (t, C-4), 30.3 (d, C-2), 124.4, 131.1, 131.7, 133.5 (4d, C-5–C-8), 142.1, 145.2 (2s, C-4a bzw. C-8a).

C₁₄H₂₅BSi₂ (260.3) Ber. C 64.59 H 9.68
Gef. C 63.82 H 10.07

CAS-Registry-Nummern

1a: 124044-71-9 / **1b**: 124044-72-0 / **1c**: 124044-73-1 / **1d**: 124044-74-2 / **1g'**: 124044-83-3 / **3a**: 124044-75-3 / **3b**: 124044-76-4 / **4a** (Isomer I): 124044-77-5 / **4a** (Isomer II): 124044-86-6 / **4b** (Isomer I): 124044-78-6 / **4b** (Isomer II): 124044-87-7 / **5a**: 124044-79-7 / **5b**: 124044-80-0 / **5g'**: 124044-84-4 / **5g''**: 124044-85-5 / **6**: 124044-81-1 / **7**: 124044-82-2 / BCl₃: 10294-34-5 / BBr₃: 10294-33-4 / Ph₂CO: 119-61-9 / (MeO)₂BC(SiMe₃)₃: 87122-54-1 / Trimethoxyboran: 121-43-7 / Tris(trimethylsilyl)methan: 1068-69-5 / Benzyl(dimethoxy)boran: 25292-03-9

- 1) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1057.
- 2) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1069.
- 3) A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **122** (1989) 595.
- 4) C. Eaborn, M. N. El-Kheli, N. Retta, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) 23.
- 5) N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **120** (1987) 653.
- 6) R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Organomet. Chem.* **4** (1965) 98.
- 7) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.

[305/89]