

Organosubstituierte 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloalkene – Herstellung und Charakterisierung¹⁾

Roland Köster^{a*}, Günter Seidel^a, Roland Boese^b und Bernd Wrackmeyer^{c*}

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^c,
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 29. November 1989

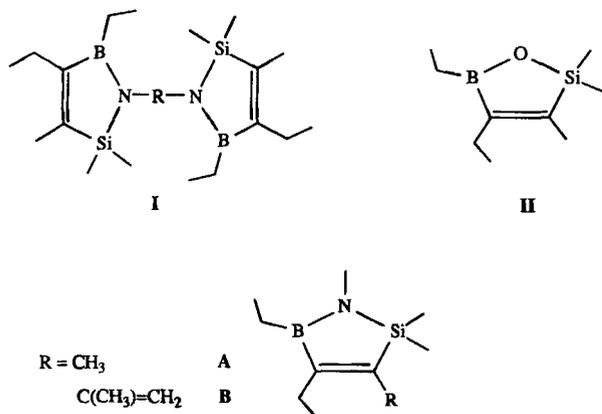
Key Words: 1,2,5-Azasilaboroles, organo-2,5-dihydro- / Dihydroxyalkanes(arenes) /
1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloalkenes / Regio- and stereoisomers / Metathesis, BO

Organosubstituted 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloalkenes – Preparation and Characterisation¹⁾

The *cis*-alkenes $\text{ROSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$: **11**; C_2H_5 : **12**; C_6H_5 : **13**) are prepared from $\text{CH}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5$ [$\text{R} = \text{CH}_3$: **A**; $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: **B**] with the monohydroxy compounds ROH ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5). **A** or **B** react with aliphatic dihydroxy compounds $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ [$\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$: **1**; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$: **2**; $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$: **3**; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$: **4**; $-(\text{CH}_2)_3-$: **5**; $-(\text{CH}_2)_4-$: **6**] to give 8-, 9-, and 10-membered ring compounds $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OR}'$ [**15a,b**, **16/16'**, *meso/rac*-**17a**, *D*-**17a,b**, **18**, **19**, (**20**)_{*n*}]. **A** is initially cleaved at the SiN bond

with formation of **14**. Compound **15a** crystallises as the 16-membered (**15a**)₂ (X-ray structure analysis). The aromatic dihydroxy compounds catechol (**7**), resorcinol (**8**), 2,3-dihydroxynaphthalene (**9**), 1,8-dihydroxynaphthalene (**10**) react with **A** to form **21** to **24**, but mainly by protolytic BC_{vinyl} fission to give the 2,5-dihydro-1,2,3-dioxaboroles (e.g. **7f**₁, **9f**₁, **10f**₁) and the acyclic boron-free compounds **7f**₃, **9f**₃, **10f**₃ or the dyotropic rearranged isomers **7f**₂, **9f**₂, **10f**₂. The MS and NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si) data of the new compounds are discussed.

Die organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole **A** und **B** reagieren mit primären Aminen unter Substitution der Methylamin-Gruppierung zu ein- bzw. zweikernigen Verbindungen des Typs **I**²⁾. Mit Wasser erhält man aus **A** und **B** unter NCH_3/O -Substitution die organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole **II**³⁾.



In vorliegender Arbeit beschreiben wir das Verhalten der Verbindung **A** gegenüber den Dihydroxyalkanen **1** bis **6** sowie den Dihydroxyarenen **7** bis **10**. Verbindung **B** haben wir außerdem mit den Glykol-Verbindungen **1** und **D-3** umgesetzt.

Formel	Nr.	Formel	Nr.
	1		7
	2		8
	meso-3		9
	rac-3		10
	D-3		
	4		
	5		
	6		

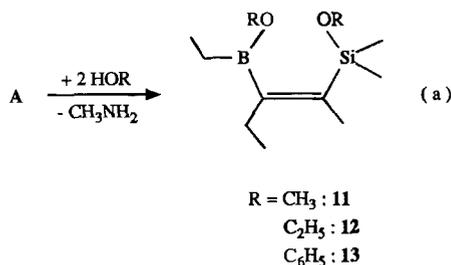
Der *cis*-SiC=CB-Baustein der Verbindungen **A** und **B** soll mit den Alkan- bzw. Arendioxy-Gruppierungen verknüpft werden, um – falls keine irreversiblen BC_{vinyl} -Spaltungen erfolgen – alkylsubstituierte 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloalkene präparativ zugänglich zu machen. Acht- bis zehngliedrige Heterocyclen mit eingebauter *cis*-

SiC=CB-Gruppierung sind bisher nicht bekannt. Lediglich vielgliedrige Ringverbindungen mit *cis*-SiC=CSi-Gruppierungen wurden erst kürzlich beschrieben⁴⁾.

An den Ringverbindungen aus *cis*-SiC=CB- und Alkan-(Aren)diyl-Kette mit zwei verbindenden Sauerstoff-Atomen sind wir u. a. wegen der noch unbekannt transannularen Atom-Wechselwirkungen in Abhängigkeit von Ringgröße und Ringsubstituenten interessiert. Wir haben daher auch entsprechende Heterocyclen mit anderen verknüpfenden Heteroatomkombinationen (O,N-⁵⁾, S,S-⁶⁾, O,S-⁷⁾ und S,N-⁸⁾) hergestellt und charakterisiert, worüber später berichtet wird. Sämtliche neue Heterocyclen werden außerdem zur Komplexierung an verschiedenen Ligand-Übergangsmetall-Fragmenten eingesetzt.

A und Monohydroxy-Verbindungen

Wie bereits berichtet, führt die Einwirkung von 2 mol Methanol auf 1 mol A unter vollständiger Erhaltung der *cis*-SiC=CB-Gruppierung zu der intramolekular partiell assoziierten Dimethoxy-Verbindung **11**³⁾ ($\delta^{11}\text{B} = 35.9$, vgl. Tab. 3). Auch mit unverdünntem Ethanol erhielten wir aus A bei Raumtemperatur unter quantitativem Freisetzen von Methylamin nach Gl. (a) mit 85% Ausbeute die Diethoxy-Verbindung **12** mit bei Raumtemperatur bevorzugt offenkettiger Struktur (¹¹B-NMR).



A reagiert mit Phenol deutlich langsamer als mit Ethanol. Nach mehrstündigem Erhitzen des 2:1-Gemischs auf 130–150°C erhält man nach Gl. (a) die unzersetzt destillierbare, nicht assoziierte Diphenoxy-Verbindung **13** mit maximal 80% Ausbeute. Unter BC_{vinyl}-Protolyse bilden sich daneben bis zu 30% eines Gemischs aus Ethyldiphenoxyboran und Dimethyl-2-pentenylsilicium-Verbindungen.

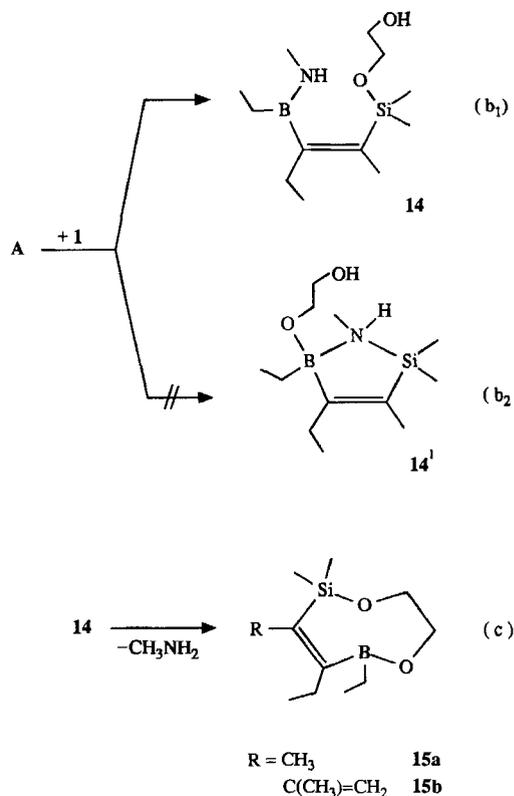
Die Reaktionen der Verbindung A mit der doppelten Menge aliphatischer Monohydroxy-Verbindungen verlaufen bis 100°C ohne BC_{vinyl}-Spaltung. Dies stimmt mit unseren Ergebnissen über das Verhalten von A gegenüber den Dihydroxy-Verbindungen **1–6** gut überein. Die bekannte, unter (synchroner?) Umlagerung verlaufende Addition der Alkohole an die *cis*-SiC=CB-Gruppierung^{9,10)} konnten wir hier nicht beobachten und führen dies auf die Gegenwart der Methylamin-Gruppierung zurück, durch die die vierte Koordinationsstelle am Bor-Atom bis zum vollständigen Verschwinden der Hydroxy-Gruppe blockiert bleibt.

A und Dihydroxy-Verbindungen

Ringöffnung von A

Läßt man bei Raumtemperatur unverdünnte äquimolare Mengen von A und **1** aufeinander einwirken, so erhält man

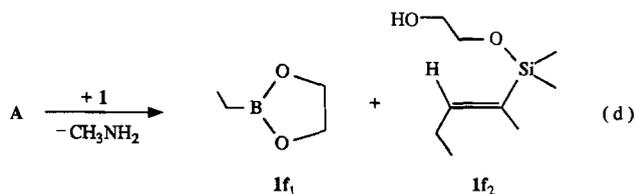
nach ca. 1–2 h ohne Freisetzen von Methylamin nach Gl. (b₁) die analysenreine, feste Verbindung **14** mit praktisch quantitativer Ausbeute.



Die Zusammensetzung von **14** mit charakteristischen OH- sowie NH-Absorptionsbanden (3230, 3130 cm⁻¹) entspricht der Summe beider Reaktanden. Die ¹¹B- und ²⁹Si-NMR-Daten von **14** (s. Tab. 3) bestätigen die Struktur eines offenkettigen Aminoborans mit *cis*-OSiC=CBN-Gruppierung.

Die Aufspaltung des Ringes der Verbindung A erfolgt somit nach Gl. (b₁). Eine Addition zu **14'** nach Gl. (b₂) findet nicht statt. Die Reaktion wird durch Addition einer Hydroxy-Gruppe von **1** am Silicium-Atom von A eingeleitet, im Gegensatz zu der früher postulierten Startreaktion über das Bor-Atom³⁾. Aus der zunächst gebildeten 1:1-Additionsverbindung erhält man **14** bei rascher Spaltung der SiN-Bindung unter Beteiligung eines vermutlich 5fach koordinierten Silicium-Atoms¹¹⁾. **14** reagiert beim Erwärmen auf >100°C nach praktisch vollständigem Freisetzen von Methylamin entsprechend Gl. (c) zum Achtring **15a**.

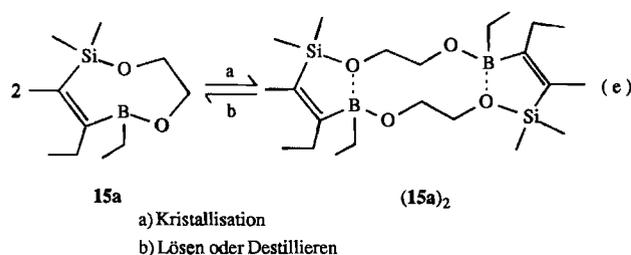
Auch eine partielle Spaltung der BC_{vinyl}-Bindung nach Gl. (d) kann man ausschließen. Die Verbindung **1f₁** und **1f₂** [s. Gl. (d)], **1f₃** [s. Gl. (f)] bzw. die isomerisierten Silane



$1f_3$ [vgl. Gl. (q)], Folgeprodukte der BC_{vinyl} -Protolyse, sind nicht nachzuweisen. Das leicht erkennbare, charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 5.85$ für das H_{vinyl} -Atom tritt nicht auf.

Organosubstituierte 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloalkene aus A und den Dihydroxyalkanen 1–6

Erhitzt man äquimolare Mengen A und Glykol (1) ohne Lösungsmittel auf >90 bis maximal 150°C , so lassen sich ca. 90% eines Mol-Äquivalents Amin austreiben. Die Vakuumdestillation liefert die reine, farblose Verbindung **15a** mit 72% Ausbeute. Nach 1–2 Tagen werden aus der leicht beweglichen Flüssigkeit bei Raumtemperatur nadel-förmige Kristalle der gleichen Bruttozusammensetzung abgeschieden. Lage und Aufspaltungsmuster der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Glykol-Protonen (vgl. Tab. 2) der flüssigen und der festen Verbindung sind deutlich verschieden. Aufgrund der $^{11}\text{B-NMR}$ -Signallage ($\delta^{11}\text{B} = 50$; vgl. Tab. 3) enthält das flüssige **15a** ein dreifach koordiniertes Bor-Atom und ist somit das achtgliedrige organosubstituierte 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten. EI-massenspektrometrisch findet man für die flüssige und feste Verbindung m/z 197 als intensivste Bruchstückmasse ($M - 29$)⁺. Die CI-massenspektrometrische Messung der festen Verbindung weist dagegen auf die doppelte Molmasse (vgl. Tab. 1) hin. Offensichtlich bildet sich die dimere Verbindung (**15a**)₂ aus dem monomeren **15a** entsprechend Gl. (e) im Zuge einer BO-Metathese¹²⁾.



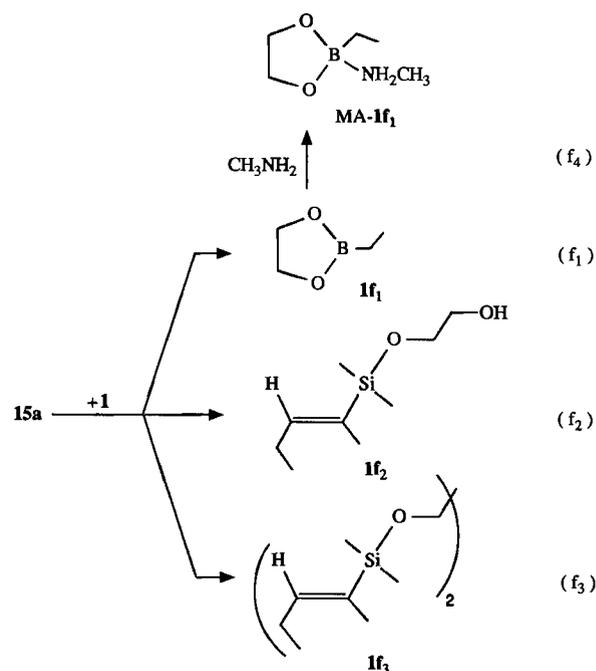
Festes (**15a**)₂ läßt sich aus gleichen Mengen A und 1 in Pentan bei Raumtemperatur nach Vertreiben von allen leichtflüchtigen Verbindungen im Vakuum auch direkt herstellen. Aus (**15a**)₂ bildet sich nach Lösen in Chloroform bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden die Verbindung **15a**, leicht erkennbar am Verschwinden bzw. Auftreten spezifischer ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (s. Tab. 2, 3).

Das monomere **15a** mit relativ starrer Molekülstruktur ohne nennenswerte intramolekulare OB-Koordination (s. $^{11}\text{B-NMR}$ in Tab. 3) ist in Lösung und in der Gasphase die thermodynamisch stabilste Verbindung. Entropisch bevorzugt ist demgegenüber das flexible Dimer, das als Kopf/Schwanz-verknüpftes 16gliedriges (**15a**)₂ in festem Zustand (s. Abb. 2) und als frisch gelöste Verbindung ($\delta^{11}\text{B} = 42$) allerdings intramolekular OB-assoziiert ist. Das in (**15a**)₂ tatsächlich vorliegende Tricyclo[11.3.0.0^{5,9}]hexadecadien (vgl. Abb. 3) hat einen besonders hohen Ordnungsgrad.

Den zur Bildung von (**15a**)₂ führenden BO-metathetischen Austausch konnten wir noch durch das Verhalten der Verbindung **20** nahelegen (s.u.). Kreuzungsversuche zwischen

den Verbindungen **15a** und **D-17b** oder zwischen **15b** und *meso/rac*-**17a** (s.u.) blieben erfolglos. Demgegenüber tauschen **15a** und Triethylboroxin unter Bildung von 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1f**₁) und 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol³⁾ den Glykol-Rest und das Sauerstoff-Atom miteinander aus.

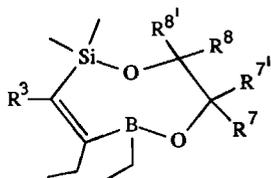
Beim Erwärmen von **15a** mit Glykol (1) auf $\geq 100^\circ\text{C}$ wird die BC_{vinyl} -Bindung irreversibel gespalten. Die Ethylbor-Gruppierung läßt sich letztlich als 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1f**₁) abfangen, das nach Gl. (f₁) mit 75% Ausbeute analysenrein anfällt und auch als feste 1:1-Additionsverbindung mit Methylamin **MA-1f**₁ identifiziert wurde. Außerdem bilden sich die borfreien Silane **1f**₂ und **1f**₃ entsprechend den Gl. (f₂) und (f₃).



Die Herstellung der reinen achtgliedrigen 3-Isopropenyl-Verbindung **15b** verläuft analog der Präparation von **15a**. Beim Erhitzen äquimolarer Mengen von B und 1 auf $130\text{--}140^\circ\text{C}$ erhält man entsprechend Gl. (c) unmittelbar das NMR-spektroskopisch einheitliche, in Benzol monomere **15b** mit 65% Ausbeute. Aus der leicht beweglichen Flüssigkeit wird – im Gegensatz zur 3-Methyl-Verbindung – keine feste Verbindung (**15b**)₂ abgeschieden, die auch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte.

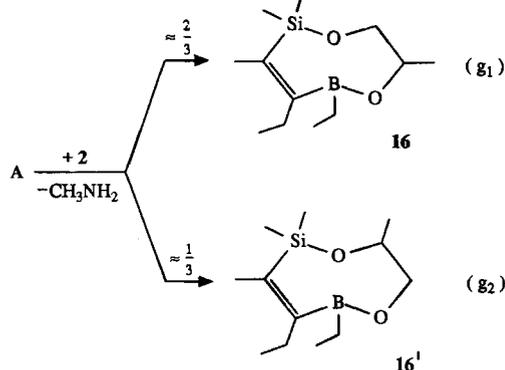
Mit den mono- bis tetramethylierten Glykol-Verbindungen 2–4 erhielten wir aus dem Fünfring A die ringerweiterten Verbindungen **16–18** mit Ausbeuten bis über 80%.

A und 1,2-Propandiol (2) reagieren nach den Gl. (g) mit 82% Ausbeute zu einem im Vakuum destillierbaren Gemisch der regioisomeren Achtringe **16** und **16'**, die sich gaschromatographisch trennen lassen und in Lösung bei Raumtemperatur im Verhältnis ca. 2:1 vorliegen. Beide durch kinetische Kontrolle gebildeten Isomere haben zwar ein gemeinsames $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei $\delta = 50$, jedoch mehrere signifikant unterschiedlich abgeschirmte ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale (vgl. Tab. 2, 3). Dem nach Gl. (g) mit ca. 67%

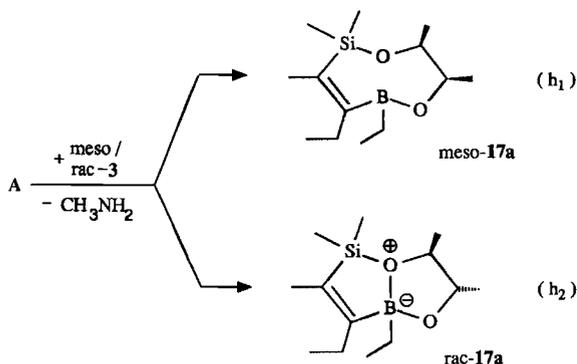


Nr.	R ³	R ⁷	R ^{7'}	R ⁸	R ^{8'}
15a	CH ₃	H	H	H	H
15b	C(CH ₃)=CH ₂	H	H	H	H
16	CH ₃	H	CH ₃	H	H
16'	CH ₃	H	H	H	CH ₃
<i>meso</i> - 17a	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
<i>rac</i> - 17a	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H
18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

auftretenden Isomer **16** ist aufgrund der ¹H-NMR-Signallage der zwei diastereotopen Glykol-Protonen die CH₂OSi-Gruppierung zuzuordnen.

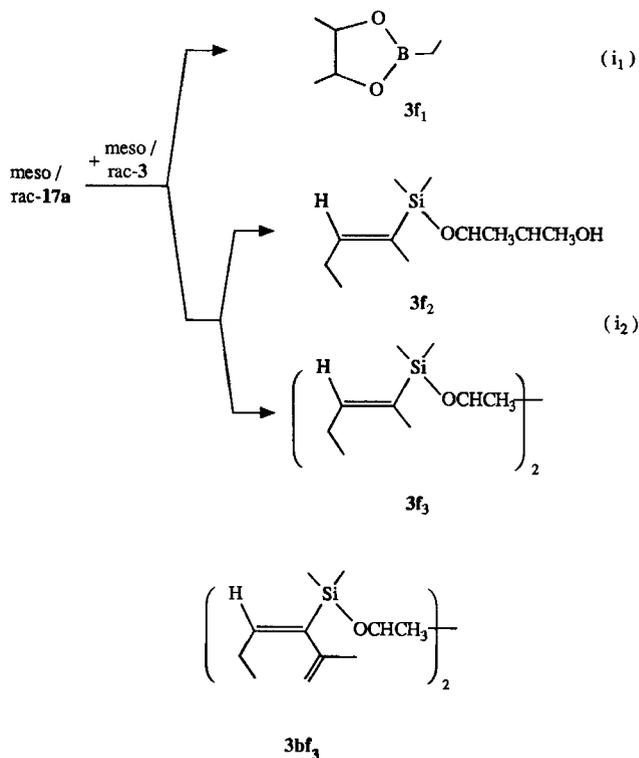


A reagiert auch mit der gleichen Molmenge *meso/rac*-2,3-Butandiol (*meso/rac*-3) unter Bildung organosubstituierter 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-cyclooctene. Nach Gl. (h) erhält man ein äquimolares Gemisch der Verbindungen *meso*-**17a** und *rac*-**17a** mit 86% Ausbeute. Beide Diastereomere unterscheiden sich nicht nur durch die Lagen der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale, sondern signifikant auch durch die Verschiebung der ¹¹B-Resonanzen ($\delta^{11}\text{B} = 50$ und 41 , vgl. Tab. 3), was auf eine verstärkte intramolekulare OB-Koordination in der Verbindung *rac*-**17a** mit *threo*-Konfiguration hinweist. Eine unabhängige Zuordnung der NMR-Signale der



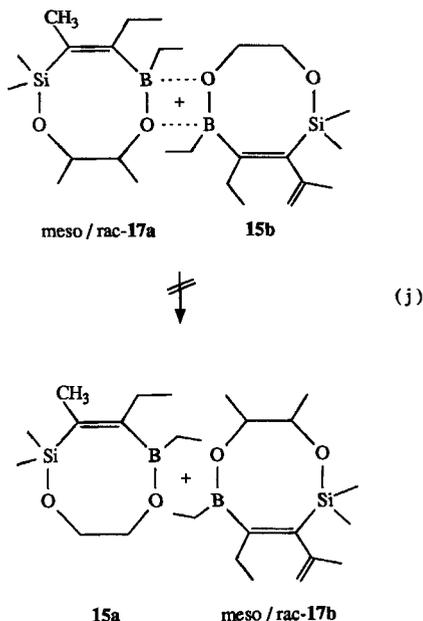
Verbindung *rac*-**17a** ist mit Hilfe der charakteristischen Resonanzen der enantiomeren Verbindungen *D*-**17a** bzw. **b** möglich, die nach Gl. (h₂) aus dem reinen Enantiomer *D*-**3** mit **A** oder **B** präparativ zugänglich sind (vgl. Tab. 7). Die *trans*-ständigen Methyl-Gruppen der Verbindungen *rac*-**17a** und *D*-**17a, b** stören sich im Gegensatz zu den Methyl-Gruppen von *meso*-**17a** nur wenig bei Ausbildung der energiearmen Bicyclo[3.3.0]octan-Struktur.

Das Gemisch *meso/rac*-**17a** reagiert oberhalb ca. 130°C mit weiterem *meso/rac*-**3** unter Spaltung der BC_{vinyl}-Bindung. Man erhält nach Gl. (i) 2-Ethyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborolan (**3f₁**). Außerdem werden nach Gl. (i₂) als Folgeprodukte die borfreien 2-Penten-2-ylsilane **3f₂** und **3f₃** gebildet, die sich bereits im Gemisch ¹H-NMR-spektroskopisch durch Auftreten des Vinylproton-Signals bei $\delta = 5.58$ beobachten lassen. – Auch aus **B** und *D*-**3** erhält man beim Erhitzen bis auf 150°C neben **17b** (64%) **3f₁** und das borfreie Folgeprodukt **3bf₃**.

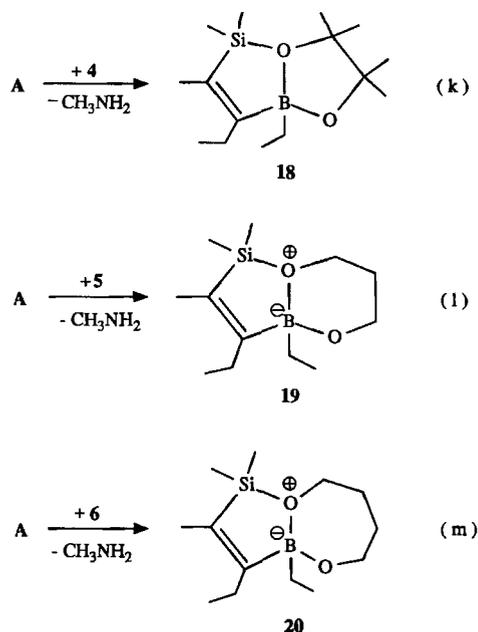


Mischt man *meso/rac*-**17a** mit der äquimolaren Menge **15b**, so ist zwischen den ungleichen *cis*-SiC(R³)=CB- und -ORO-Gruppierungen auch beim Erhitzen auf ca. 120°C kein Austausch entsprechend Gl. (j) nachzuweisen. Die Verbindungen **15a** und *meso/rac*-**17b** werden aus **15b** und *meso/rac*-**17a** nicht nachweisbar gebildet. Auch die Verbindungen **15a** und *D*-**17b** tauschen ihre verschiedenen Bausteine nicht miteinander aus. Die Limitierungen der vermutlich unter BO-Metathese verlaufenden Austauschvorgänge von **15a** zu (**15a**)₂ und umgekehrt müssen noch eingehend überprüft werden.

Nach 12stündigem Erhitzen äquimolarer Mengen **A** und 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (**4**) (Pinakol) auf 120–160°C erhält man nach Abspalten von ca. 70% der nach Gl. (k) zu



erwartenden Methylamin-Menge die NMR-spektroskopisch einheitliche Verbindung **18** mit 53% Ausbeute. Im Vergleich zu den Verbindungen **17a** und **b** hat **18** ein relativ stark abgeschirmtes Bor-Atom ($\delta = 30$), was mit dessen tetraedrischer Koordination in einer Bicyclo[3.3.0]-Struktur vereinbar ist.



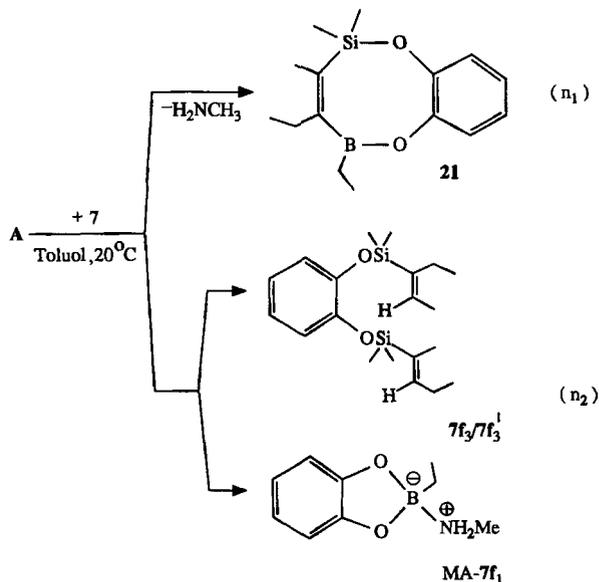
Das aus unverdünnten, äquimolaren Mengen **A** und 1,3-Propandiol (**5**) nach Gl. (1) erhaltene Produkt ist eine im Hochvakuum destillierbare, farblose, klare und zähflüssige Verbindung **19** mit der Summenformel $C_{12}H_{25}BO_2Si$, bestehend aus je einer substituierten *cis*-SiC=CB- und 1,3-Propandioxy-Gruppierung. Die Lage des ^{11}B -NMR-Signals ($\delta = 27.5$) von **19** weist auf eine Bicyclo[4.3.0]nonan-Struktur mit intramolekularer OB-Koordination hin.

Erhitzt man **A** ohne Lösungsmittel mit der äquimolaren Menge 1,4-Butandiol (**6**) auf 70–100°C, erhält man nach Gl. (m) ein flüssiges Produktgemisch der Verbindung **20** und der Oligomeren $(20)_n$ (1H -NMR). Auch beim monomeren **20** sind wie bei **15a** die Protonensignale der am Sauerstoff gebundenen Methylengruppen aufgespalten (vgl. Abb. 1). BC_{vinyl} -Protolyse beobachtet man beim Erhitzen bis maximal 100°C nicht, ebensowenig wie bei der analogen Herstellung der Verbindungen **15**–**19**. Die Protonen-Signale für die $(CH_3)_2Si$ -Gruppe im Produktgemisch aus **A** und **6** lassen für **20** in Lösung verschiedene Spezies vermuten (vgl. Abb. 1).

Produkte aus Dihydroxyarenen (7–10) und **A**

Die Reaktionen der Verbindungen **A** mit den Dihydroxyarenen **7**–**10** verlaufen nicht einheitlich und sind keineswegs so übersichtlich wie die Umsetzungen von **A** mit den Dihydroxyalkanen **1**–**6**. Bereits bei Raumtemperatur führt die Protolyse der BC_{vinyl} -Bindung zur Bildung von Folgeprodukten f_1 – f_3 der Dihydroxyarene.

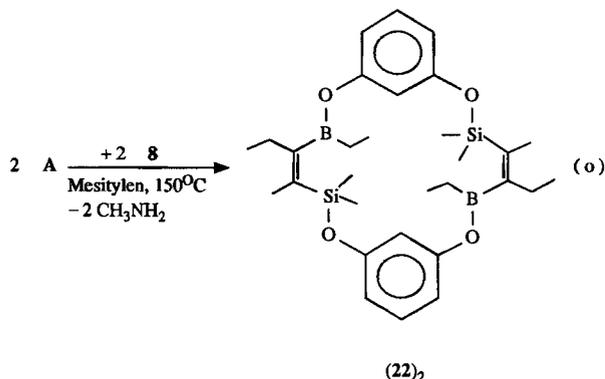
Tropft man zu Brenzcatechin (**7**) in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur die äquimolare Menge **A**, so wird in 1.5 Stunden kein Methylamin frei. Aus der klaren Lösung fällt festes MA-**1f**₁ aus. Aus dem Filtrat isoliert man ein Gemisch der gaschromatographisch trennbaren Verbindungen **21**, **7f**₁ und **7f**₃/**7f**₃¹ [vgl. Gl. (n)], die NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert wurden. Der Rückstand besteht aus Boraten ($\delta^{11}B = 4.5$) unbekannter Struktur.



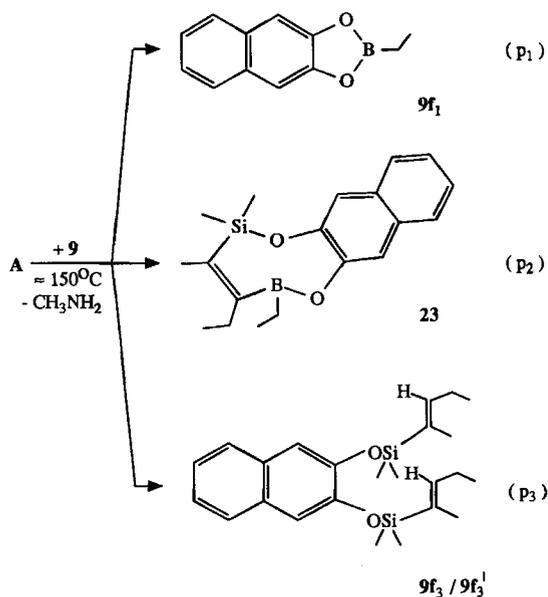
A reagiert mit **7** somit bereits bei Raumtemperatur nach BC_{vinyl} -Protolyse unter Bildung des Borans **7f**₁ und des Gemischs der borfreien, isomeren Silane **7f**₃ und **7f**₃¹. **7f**₁ kann leicht als reines Py-**7f**₁ isoliert werden, während **7f**₃ und **7f**₃¹ lediglich im Gemisch an Hand der unterschiedlichen Signalmultiplizitäten des Vinylprotons 1H -NMR-spektroskopisch zu identifizieren sind. Es handelt sich offensichtlich um drei Regioisomere mit 2- und/oder 3-Pentenyl-Gruppe

am Silicium-Atom, auf deren Bildung weiter unten eingegangen wird.

Resorcin (**8**) reagiert in 24 Stunden mit der äquimolaren Menge **A** in Mesitylen bei ca. 150°C nach Abspalten von ca. 90% Methylamin zu einem gelblichen, hochviskosen Produktgemisch mit dem massenspektrometrisch identifizierten, vermutlich cyclischen Dimer (**22**)₂ [vgl. Gl. (o)] und mindestens einer weiteren höhermolekularen Verbindung, die ebenfalls die (*E*)-Si(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅)- und 1,3-Dioxybenzol-Gruppierungen enthält.



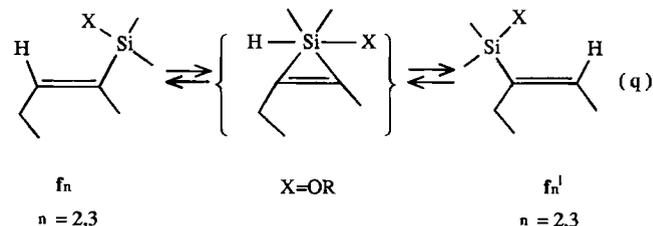
Aus äquimolaren Mengen **A** und 2,3-Dihydroxynaphthalin (**9**) bildet sich nach drei Stunden in Mesitylen bei Raumtemperatur kristallines MA-**9f**₁. Die klare Lösung enthält danach ein Gemisch aus den NMR-spektroskopisch identifizierten Verbindungen **23** (ca. 60%) und MA-**9f**₁ (ca. 20%) sowie einem unbekanntem Borat ($\delta^{11}\text{B} = 5.1$) [vgl. Gl. (p)].



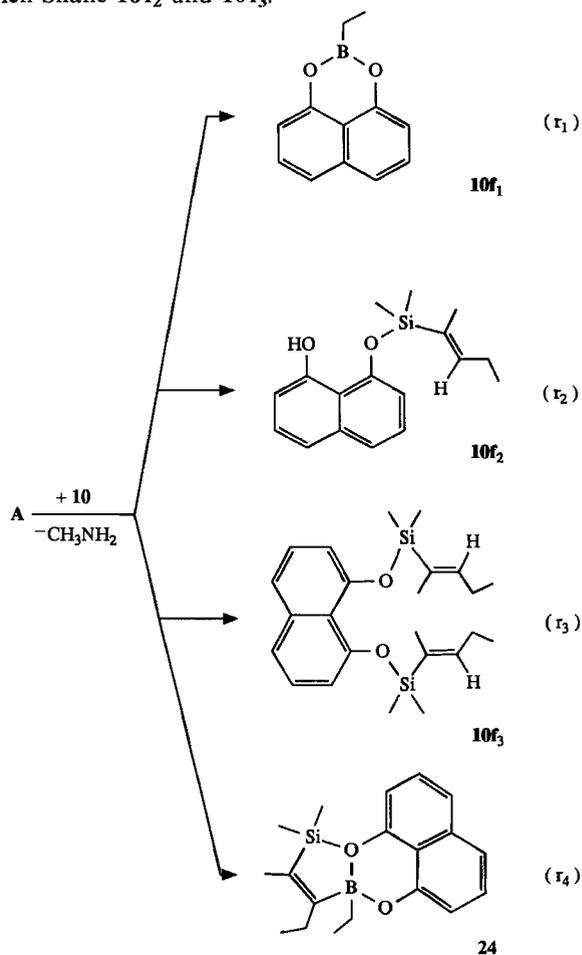
Erhitzt man **A** mit der äquimolaren Menge **9** in Mesitylen bis maximal 150°C, erhält man nach Abspalten von Methylamin ein wachsartiges Gemisch, aus dem sich festes **9f**₁ sowie flüssiges **23** im Verhältnis ca. 7:3 abtrennen lassen [vgl. Gl. (p)]. Der in Pentan gut lösliche Anteil besteht außerdem aus borfreien Isomeren (**9f**₃/**9f**₃') mit den massenspektrometrisch bestimmten Molmassen (M^+) 412. Die drei

borfreien Silane mit den regioisomeren 2(3)-Penten-2(3)-yloxy-Gruppen lassen sich nur im Gemisch spektroskopisch identifizieren, nicht aber in reiner Form isolieren.

Die dyotrope Umlagerung des 2-Pentenylsilyloxy- in den 3-Pentenylsilyloxy-Rest könnte nach Gl. (q) über eine Siliren-Stufe verlaufen, wobei zwischenzeitlich ein höher koordiniertes Silicium-Atom ($KZ > 4$) auftreten sollte. Bisher wurde auf eine derartige Isomerisierung der *cis*-SiC=CB-Gruppierung nur in einer Dissertation¹³⁾ hingewiesen.



A reagiert mit 1,8-Dihydroxynaphthalin (**10**) beim Erhitzen in Mesitylen bis auf 115°C nach den Gl. (r). Dabei wird die NMR-spektroskopisch charakterisierte Verbindung **24** (74% Ausbeute) (vgl. Tab. 2, 3) gebildet. Unter BC_{vinyl}-Bindungsspaltung erhält man Verbindung **10f**₁ sowie die borfreien Silane **10f**₂ und **10f**₃.



Die Ringverbindungen aus *cis*-SiC=CB- und Dioxyaren-Gruppierung werden wir wegen der hier geschilderten Ausbeute-vermindernden Nebenreaktionen auch aus den Di-

chlor-Verbindungen (*E*)-ClSi(CH₃)₂C(R)₃ = C(C₂H₅)B(C₂H₅)Cl³ mit Dialkalimetall-Verbindungen der Dihydroxyarene **7–10** herstellen, worüber gesondert berichtet wird.

Charakterisierung der Produkte mit *cis*-SiC = CX-Gruppierung (X = H, C₂H₅B<)

IR-Spektren: Die C=C-Valenzschwingung der *cis*-SiC = CB-Gruppierung absorbiert bei 1545 und 1585 (**14**) bzw. bei 1560–1570 cm⁻¹ (**15b**). Die C=C-Absorptionsbande der Isopropenyl-Gruppe von **15b** findet man bei 1620 cm⁻¹. – Die NH-Gruppe liegt im IR-Spektrum von **14** bei 3230, die OH-Gruppe bei 3130 cm⁻¹. Die NH₂-Gruppe von MA-**21** absorbiert bei 3320 und 3230 cm⁻¹.

Massenspektrometrische Untersuchung: Die Elektronenstoß-Massenspektren (EI) sämtlicher Produkte mit (*E*)-

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Produkte mit *cis*-(CH₃)₂SiC(R) = C(C₂H₅)X-Gruppierung [X = H, B(C₂H₅)O–]

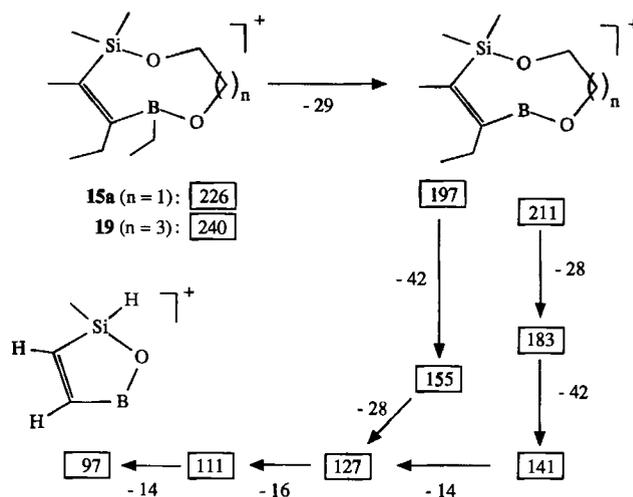
Verbindung	Mol-masse	M ⁺	Gef. m/z Basis-peak	(% rel. Intensität) ^{a)} Weitere charakteristische Bruchstückmassen
12	256.3	–	171	241(1), 227(71), 222(7), 199(11), 153(27), 111(22), 97(22), 75(22)
13	352.4	–	259	337(2), 323(77), 211(10), 151(25), 77(37)
15a	226.2	–	197	211(1), 155(23), 153(28), 127(25), 111(44), 97(41)
(15a) ₂	452.4	452 (Cl-MS)	197	423(<1), 253(5), 155(9), 153(5), 111(12), 97(14)
1f₂	188.3	–	75	173(9), 157(12), 129(7), 119(40), 103(36)
1f₃	314.6	–	73	299(7), 245(71), 133(73), 127(94), 86(52), 84(84)
15b	252.2	–	223	237(1), 191(10), 181(20), 147(14), 137(39)
16/16'	240.2	–	111	225(1), 211(62), 169(59), 153(26), 127(76), 97(97)
<i>meso/rac</i> - 17a	254.3	–	225	239(1), 169(73), 153(27), 151(24), 127(99), 111(62), 97(62)
<i>D</i> - 17a	254.3	–	127	239(2), 225(89), 169(67), 153(34), 111(57), 97(72), 83(23), 75(37), 59(29)
<i>D</i> - 17b	280.3	–	153	251(43), 195(39), 137(26), 75(21)
18	282.3	–	253	267(2), 182(45), 171(70), 169(28), 155(28), 153(62), 140(21), 126(27), 111(30), 97(42), 84(46), 83(63)
19	240.2	–	211	225(2), 183(15), 141(20), 127(10), 111(18), 97(23)
20	254.2	–	225	239(3), 209(6), 183(28), 141(27), 111(18), 97(21), 55(4)
21	274.2	–	245	259(1), 97(15), 73(72)
<i>iof</i> ₂	286.4	286(13)	216	201(73), 186(39), 73(24), 59(27)
23	324.3	–	295	73(48)
24	324.3	–	295	309(<1), 73(65)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁶O und ²⁸Si.

(CH₃)₂SiC(R) = C(C₂H₅)B(C₂H₅)-Gruppierung [R = CH₃; C(CH₃) = CH₂] (vgl. Tab. 1) enthalten keinen Molekülpeak (M⁺).

Durch chemische Ionisation (CI) mit Isobutan läßt sich bei Verbindung (**15a**)₂ die Molekülmasse des Dimer (M⁺ 452) nachweisen. Die Zerfallsmasse (M – 29)⁺ tritt bei den Verbindungen **15**, **17–19** und **21** als Basismasse auf. Der weitere Zerfall der Verbindungen **15–18** liefert die Bruchstückmassen *m/z* 153 von unterschiedlicher Intensität. Die Zerfallsmasse *m/z* 127 ist den Verbindungen **15a**, **16/16'**, **17** und **19** gemeinsam, wobei Verbindung **19** analog **15a** vermutlich wie in Schema 1 zerfällt.

Schema 1. Vermuteter Zerfall der Verbindungen **15a** und **19** im Massenspektrometer; in den Kästchen M⁺ und nachgewiesene Bruchstückmassen



Die Zerfallsmassen *m/z* 111 und 97 treten im EI-Massenspektrum der Verbindungen **15–19** auf. Beide Bruchstückmassen sind im Spektrum von **16/16'** besonders intensiv.

NMR-Spektren: Zusätzlich zur Charakterisierung der Verbindungen **11–13**, **15–21** und **24** in Lösung ergeben sich zahlreiche Hinweise auf strukturelle Besonderheiten aus den ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 2–4).

¹H-NMR: Die ¹H-Resonanzen der Verbindungen **15–21** und **24** liegen im Erwartungsbereich (s. Tab. 2), d.h. neben den komplexen Multipletts der ¹H(EtB) = H⁵-Resonanzen lassen sich Anzahl, Aufspaltung und relative Intensitäten der übrigen ¹H-NMR-Signale eindeutig für die jeweilige Struktur zuordnen.

Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen **15a** und (**15a**)₂, die anzeigen, daß beide Formen in Lösung existieren, im festen Zustand jedoch das Dimere (**15a**)₂ vorliegt. Auffallend ist besonders der deutliche Unterschied im Erscheinungsbild der ¹H-NMR-Signalaufspaltung für die H⁷- und H⁸-Atome von **15a** bzw. (**15a**)₂ bei Raumtemperatur. Während für das achtgliedrige **15a**, das nach dem ¹¹B-NMR-Spektrum (δ¹¹B = 50.4) kein Bicyclo[3.3.0]octen-System ist, zwei Multipletts (für ein AA'BB'-Spinsystem infolge rascher Ringinversion) bei δ = 4.08 und 3.67 auftreten, beobachtet man für die in CHCl₃ frisch gelöste Ringverbindung (**15a**)₂

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen mit $\text{cis}-(\text{CH}_3)_2\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{X}$ -Gruppierung mit $\text{X} = \text{H}$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-$

Nr.	$\delta^1\text{H}$ (ppm), 200 MHz, CDCl_3 ; [$^nJ_{\text{HH}}$ (Hz)]					Nr.	$\delta^1\text{H}$ (ppm), 200 MHz, CDCl_3 ; [$^nJ_{\text{HH}}$ (Hz)]					
	H^2	H^3	H^4	H^x	$\text{H}(\text{COB})^{\text{c)}$ / $\text{H}(\text{COSi})^{\text{c)}$ / H^y		H^2	H^3	H^4	H^x	$\text{H}(\text{COB})^{\text{c)}$ / $\text{H}(\text{COSi})^{\text{c)}$ / H^y	
11 ^{a)}	0.08	1.60	2.05 0.89	0.61	3.31; 3.27	<i>rac</i> -17a (D-17a)	0.16; 0.06	1.57	2.23; 2.02 0.84	=0.7	4.04 _(dq) 1.11 [8.7;6.6]	3.47 _(dq) 1.09 [8.7;6.2]
12	0.12	1.63	2.09 0.93	0.75	3.67; 3.66 1.17; 1.16	<i>meso</i> -17a	0.23; 0.15	1.65	2.36; 2.31 0.92	=0.8	4.43 _(dq) 1.20 [3.5;n.g.]	3.70 _(dq) 1.18 [3.5;n.g.]
13 ^{b)}	0.51	1.88	2.32 1.18	1.17	7.38; 7.16	D-17b	0.23; 0.19	4.80 4.42 1.74	2.26; 2.10 0.91	0.82	4.15 _(dq) 1.20 [8.6;6.3]	3.55 1.19 [n.g.;6.3]
14	0.07	1.60	2.12 0.81	0.83	3.99; 3.64 2.35(NCH ₃) 1.07(br;OH,NH)	18	0.25	1.60 0.95	2.17 0.95	0.75	- 1.29	- 1.17
15a	0.13	1.66	2.20 0.85	0.89	4.09(m); 3.67(m)	19	0.22	1.62	2.11 0.91	0.65	4.06; 3.96 1.68	
15a ^{b)} (-60°C)	0.02;0.14	1.60	2.45;1.95 0.80	0.82	4.22;3.86 3.65;3.60	20	0.21	1.62	2.08 0.91	0.48 0.67	3.91; 3.62 1.55	
(15a) ₂	0.18	1.63	2.06 0.91	0.71	3.73(\bar{s})	(20) _{n>1}	0.09	1.62	2.07 0.92	0.75	3.58 1.55	
1f ₂	0.10	1.60	2.04 0.91	5.78(tq) [6.6;1.7]	- 3.59;3.56 ≈3.8(OH)	21	0.43	1.66	2.27 0.9	1.23 1.1	6.98	
1f ₃	0.12	1.64	2.08 0.95	5.81(tq) [6.6;1.7]	- 3.5	MA-21 ^{b)}	0.29	1.82	2.11 0.98	≈0.45	6.83 2.45(NCH ₃);3.43(NH ₂)	
15b	0.14	4.84 4.41 1.74	2.18 0.85	0.93	4.13 3.71	7f ₃	0.35	1.81	2.19 1.06	6.03(tq) [6.6;1.8]	6.85	
16	0.13; 0.04	1.62	2.35; 1.96 0.85	0.88	4.38 3.59; 3.21 1.13 -	7f ₃ '	0.35	2.26 0.88	1.79	6.16(qt) [6.6;0.9]	6.85	
16'	0.11; 0.07	1.63	2.35; 1.96 0.85	0.88	4.18; 3.76 3.89 - 1.18	24 ^{b)}	0.55	1.89	2.47 1.24	0.52 0.74	7.4; 6.9	
						10f ₂ ^{b)}	n.b.	1.82	2.25 1.08	6.18(tq) [6.7;1.7]	7.4; 6.9 9.79(OH)	

^{a)} Vgl. Lit.²⁾ dort S. 604. — ^{b)} In CD_2Cl_2 gemessen. — ^{c)} Zum Vergleich ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BOCH}_2]_2$: $\delta = 4.00$ (4H), 0.85 (10H); $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_2]_2$: $\delta = 3.51$ (4H), -0.02 (18H).

(vgl. Abb. 2) in diesem Bereich nur eine einzige, schmale ^1H -Resonanz bei $\delta = 3.73$. Dies kann auf den im 16-Ring vorhandenen Torsionswinkel (vgl. Tab. 5) der CH_2CH_2 -Gruppierungen zurückzuführen sein. Ähnliche Beobachtungen gelten für die ^1H -NMR-Spektren im Bereich der CH_2O -Resonanzen von **20** (vgl. Abb. 1), das destilliert überwiegend als Monomer vorliegt, jedoch allmählich zu $(\mathbf{20})_n$ oligomerisiert.

Bei -60°C erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum für die H^7 - und H^8 -Atome von **15a** in CD_2Cl_2 insgesamt vier Multipletts ($\delta^1\text{H} = 4.22, 3.86, 3.65, 3.60$), die Methylen- H^4 -Atome geben das typische Muster für den AB-Teil eines ABM_3 -Spinsystems. Da auch zwei ^1H -Resonanzen für die Dimethylsilandiyl-Gruppe auftreten (ebenso wie im ^{13}C -NMR-Spektrum, für die Barriere der Ringinversion bei -30°C gilt: $\Delta G^* = 51.6 \pm 2$ kJ/mol), ist bei tiefer Temperatur die Ringinversion langsam bezüglich der NMR-Zeitskala. Aus den ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Daten (vgl. unten) läßt sich allerdings kein Hinweis auf koordinative OB-Wechselwirkungen ablesen.

Die $^1\text{H}(\text{COB})$ - und $^1\text{H}(\text{COSi})$ -Resonanzen wurden mit Hilfe der Verbindungen $(\text{Et}_2\text{BOCH}_2)_2$ und $(\text{Me}_2\text{SiOCH}_2)_2$ (vgl. exp. Teil) zugeordnet. Die ^1H -NMR-Signale von **16** und

16' sind zudem durch das 2:1-Mengenverhältnis (unabhängig von der Temperatur zwischen -60 und $+50^\circ\text{C}$) der beiden Verbindungen eindeutig zu unterscheiden. — Zur Kennzeichnung der Verbindungen *rac*-**17a** und *meso*-**17a** dienten die Kopplungskonstanten der *trans*- und *cis*-Protonen im Glykolteil ($^3J_{\text{HH},\text{trans}} > ^3J_{\text{HH},\text{cis}}$). Außerdem wurde die Identität der ^1H -NMR-Signale von *D*-**17a** und *rac*-**17a** herangezogen. — Im ^1H -NMR-Spektrum des einheitlichen *D*-**17b** beobachtet man bei -60°C mit 15–20% ein zweites Konformer (?). — Für die verschiedenen cyclischen Verbindungen sind mehrere dynamische Prozesse denkbar (z.B. Ringinversion, Bruch koordinativer OB-Bindungen, intermolekularer Austausch), die hier jedoch nicht in allen Fällen im Detail verfolgt wurden.

¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten: Die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der verschiedenen Organobor-Verbindungen sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

¹¹B-NMR: Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die Verbindungen **11**–**21** und **24** nehmen einen relativ großen Bereich von +12.5 (MA-**21**) bis 52.2 (**21**) ein. Während in MA-**21** ohne Zweifel ein Boran-Addukt vorliegt, müssen für die übrigen Verbindungen

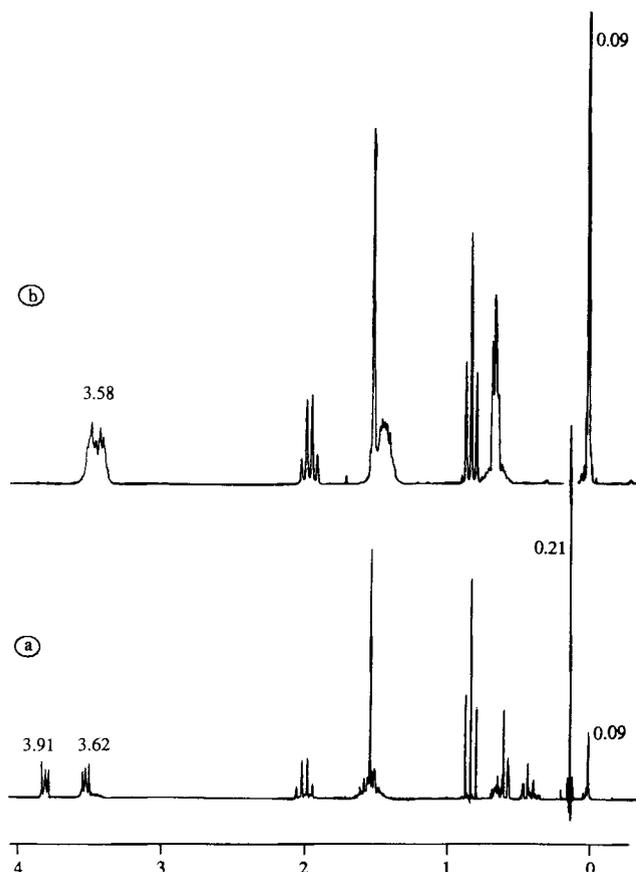
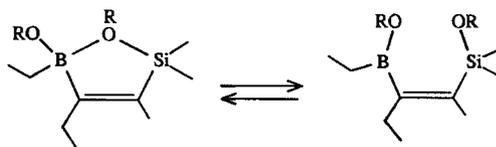


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3) von: a) **20** mit den 1:1-aufgespaltenen Signalen der CH_2O -Protonen ($\delta = 3.91; 3.62$). b) $(\text{20})_n$ mit Multipllett für alle vier CH_2O -Protonen ($\delta = 3.58$)

dungen mehr oder weniger starke intramolekulare koordinative Wechselwirkungen diskutiert werden. Typisch sind hierbei zunächst sterische und elektronische Einflüsse, die sich bereits bei den Verbindungen **11**, **12** und **13** anhand der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (35.9, 44.4 bzw. 50.1) auffinden lassen: Die EtO-Gruppe in **12** besitzt einen geringfügig höheren sterischen Anspruch als die MeO-Gruppe in **11** und das Sauerstoff-Atom der PhO-Gruppe in **13** ist sowohl aus sterischen als aus elektronischen Gründen ein schlechterer σ -Donor gegenüber dem Bor-Atom. Auch für **11** folgt jedoch aus dem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert (im Bereich¹⁴⁻¹⁶) für $\text{KZ}_\text{B} = 3$, daß das Gleichgewicht zwischen den Spezies mit $\text{KZ}_\text{B} = 4$ und 3 keineswegs vollständig zu $\text{KZ}_\text{B} = 4$ verschoben ist.



Die Änderung der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für **11** und **12** in Abhängigkeit von der Temperatur bestätigt dieses Gleichgewicht. Für **11** wird die ^{11}B -Resonanz bei -60°C mit $\delta = 25.6$ gefunden, entsprechend einer besseren magnetischen Abschirmung des Bor-Atoms um ca. 10 ppm im Vergleich zu Raumtemperatur. Für **12** bei -40°C nimmt die ^{11}B -Abschirmung um ca. 7.5 ppm zu gegenüber Raumtemperatur.

Ist eine Amino-Gruppe am Bor-Atom gebunden (**14**), zeigt die ^{11}B -Resonanz an, daß keine OB-Wechselwirkung besteht. In den übrigen Verbindungen sind die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte geeignet, um schwache oder starke intramolekulare koordi-

Tab. 3. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Produkte mit *cis*-(CH_3)₂SiC(CH_3)=C(C_2H_5)X-Gruppierung^{a)} [X = H, B(C_2H_5)O-]

Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\text{b-d)}$ ppm	$\delta^{13}\text{C}$ ppm [J_{SiC} (Hz)]						$\delta^{29}\text{Si}^{\text{h)}$ ppm
		C^2	C^3	$\text{C}^4^{\text{g)}$	C^5	$\text{C}(\text{OB})^{\text{i)}$	$\text{C}(\text{OSi})^{\text{i)}$	
11 ^{e)}	35.9 ^{c)}	-3.0[56.0]	131.8[82.4]	161.8	≈ 13	52.6	48.4	16.3
	25.6 (-60°C)		12.9	23.1	8.6			23.7 (-60°C)
12	44.4 ^{d)}	-2.1[57.1]	132.6	159	13.5	60.9	58.1	7.1
			13.3	23.3	8.5	18.1	17.5	
13	50.1 ^{d,f)}	-1.0[56.8] ^{f)}	134.5[83.6]	157.8	15.3	156.9 i	155.1 i	7.5
			14.5	24.3	8.9	121.1 o	120.7 o	
14	48.6 ^{d)}	0.22[br] (-50°C)	131.0	136	10.6	26.9	64.4	4.6
			13.3	25.1	8.4		63.8	(-30°C)
15a	50.4 ^{d)}	-2.5[60.0] ^{f)}	139.4[76.3]	155.3	13.5	66.4	62.8	6.4
	51.0 (-60°C)	-2.0[br]; -3.7[br] (-50°C) ^{f)}	14.8	23.8	8.0	-	-	8.0 (-60°C)
$(\text{15a})_2$	42.0 ^{d)}	-2.3[56.0]	132.2[83.4]	159.5	14.8	64.8	63.9	13.8
	35.0 ^{d)} (-30°C)	(-50°C)	13.1	23.0	8.5	-	-	(-30°C)
1f ₂	-	-3.2[60.4]	132.8[76.8]	143.9	-	-	63.7; 63.2	n.g.
			13.5	21.3				
1f ₃	-	-2.9[60.1]	133.4[76.9]	143.6	-	-	63.5	n.g.
			13.6	21.5				

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{b-d)}$ ppm	$\delta^{13}\text{C}$ ppm [J_{SiC} (Hz)]						$\delta^{29}\text{Si}^{i)}$ ppm
		C ²	C ³	C ^{4g)}	C ⁵	C(OB) ⁱ⁾	C(OSi) ⁱ⁾	
15b	51.2 ^{d)}	-2.06	149.8	155	13.5	66.2	62.5	4.7
	52.0 (-60°C)		146.3 110.8 24.8	25.8 13.7	7.9			
16	50.0 ^{e)}	-1.5[61.9] -3.9[56.0] (-50°C)	138.6	155.2	13.5	71.5	67.7	7.3 ^{j)}
			14.6	23.8 13.1	8.5	17.7	-	
16'	50.0 ^{e)}	-1.2[br] -3.4[br] ^{f)}	139.1 14.8	154.4 24.0 13.2	13.6 8.4	67.5[br] -	69.5[br] 20.4	4.8 ^{j)}
<i>meso</i> - 17a	50.0	-1.2[62.2] -3.8[56.1] ^{f)}	138.3[76.5] 14.2	155.6 23.5 12.8	\approx 13 8.0	73.6; 71.7 17.9; 15.7		5.1
<i>rac</i> - 17a	41.0 ^{d)}	0.5;[57.3] -1.0[59.6] (+30°C)	135.1	\approx 160.6	12.6	76.8; 76.5		\approx 12
			13.8	23.2	8.5	19.1; 18.6	(sbr)	
D-17a	39.8 ^{d)}	-0.3[br] -2.5[br] (-50°C)	129.1[br] 11.9[br]	166.9 22.4[br] 12.5	10.5[br] 9.4[br]	79.5[br]; 75.4[br] 18.2		30.6 (-30°C)
D-17b		0.64[59.2] -0.15[60.8]	145.3[br] 145.8 110.3 25.1	160.7 24.6 13.6	12.7 8.4	76.9; 76.6 19.2; 18.8		n.b. (+20°C) 30.1 (-60°C)
18	30.0 ^{e)}	1.7[56.1] ^{f)}	126.9[83.5] 12.3	171.3 22.8 13.5	15.9 9.0	89.1; 79.5 25.3; 25.1		15.4
19	27.5 ^{e)}	-1.9[55.0] (-50°C)	128.4[84.7] 12.0	168.3 24.2 13.1	6.0 9.0	63.7; 59.4 29.0		23.4
20	29.7	-1.3[55.1]	129.6 12.6	n.b. ^{g)} 22.9 12.8	12.9 9.0	64.0; 63.9 31.3; 29.2		16.4
21	52.2 ^{d)}	-0.8[60.1] ^{f)}	133.6 15.3	n.b. ^{g)} 24.1 13.2	14.7 8.1	149.2, 145.4 123.7; 123.3; 121.3; 120.0		14.8
MA-21	12.5 ^{d,f)}	2.3 ^{f)}	137.0 18.0	n.b. 24.8 13.7	12.4 8.5	149.4; 148.2 122.0; 120.5 120.4; 118.4		n.g.
7f₃	-	-1.8	133.9 14.1	147.2 22.1 13.8	-	144.5 i 121.9 o 121.2 m		n.g.
24	20.3 ^{d,f)}	-0.3[br] ^{f)}	136.6 12.2	168 23.3 13.5	10.3 9.0	153.4 136.6; 129.0 118.3; 113.6	146.0 125.4; 124.9 111.0; 109.9	n.g.
10f₂	-	-2.0[62]		22.3	-			n.g.

^{a)} Gemessen in CDCl_3 , falls nicht anders vermerkt. - ^{b)} Bei 64.2 MHz gemessen: Halbhöhenbreite $h_{1/2} < 150$ Hz. - ^{c)} $h_{1/2} = 150 - 300$ Hz. - ^{d)} $h_{1/2} > 300$ Hz. - ^{e)} Vgl. Lit.²⁾, dort S. 606. - ^{f)} In CD_2Cl_2 gemessen. - ^{g)} n.b. = nicht beobachtet, breites $^{13}\text{C}^4$ -NMR-Signal. - ^{h)} Bei 39.7 MHz; n.g. = nicht gemessen. - ⁱ⁾ Zum Vergleich ^{13}C -NMR (54.3 MHz, CDCl_3): $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BOCH}_2]_2$: $\delta = 65.4$ (CH_2O), 11.6 (CH_2B), 7.5 (CH_3); $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_2]_2$: $\delta = 63.8$ (CH_2O), -0.7 [$J_{\text{SiC}} = 58.8$ Hz] (CH_3). - ^{j)} ^{29}Si -NMR-Signale von **16/16'** sind zwischen -30 und -60°C breit, bei ca. -80°C wieder scharf (ohne signifikante Änderung der Signallagen).

native OB-Bindungen nachzuweisen [vgl. auch die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte]. So findet man für **15a**, **16/16'** und *meso*-**17a** $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei $\geq +50$, typisch^{14,16)} für die Struktureinheit OB(C)C mit keinen oder sehr geringen zusätzlichen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Es ist bemerkenswert, daß für **15a, b** auch bei -60°C keine Änderung der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte beobachtet wird. Dagegen sind bei (**15a**)₂, *rac*-**17**, **18**, **19**, **20** und **24** die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte $< +45$ und liegen damit deutlich nicht mehr im Erwartungsbereich¹⁴⁻¹⁶⁾ für trigonale Bor-Atome mit der Umgebung OB(C)C. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-

Spektren (s.u.) zeigen an, daß der Bruch koordinativer OB-Bindungen bezüglich der NMR-Zeitskala rasch erfolgt, da bei Raumtemperatur keine unterschiedlichen ^1H - und ^{13}C -Resonanzen für die Me_2Si -Gruppen gefunden werden. Dies würde jedoch gefordert bei fester koordinativer OB-Bindung aufgrund der Chiralität des Bor-Atoms mit $\text{KZ}_\text{B} = 4$. Die z. T. geringe [< 10 ppm, z. B. (**15a**)₂, *rac*-**17a**] Zunahme der Abschirmung der ^{11}B -Kerne deutet darauf hin, daß schwache koordinative OB-Bindungen vorliegen. Das Signal des ^{11}B -Atoms von (**15a**)₂, das man z. B. gegenüber dem von **15a**

deutlich abgeschirmt ($\Delta\delta^{11}\text{B} = +7.4$) findet, verschiebt sich – im Gegensatz zu **15a** – bei tiefer Temperatur (-30°C) zu niedrigen Frequenzen auf $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ (vgl. Tab. 3).

^{13}C -NMR: Sowohl die Anzahl als auch die Linienbreite [partiell relaxierte skalare Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ für die Bor-gebundenen Kohlenstoff-Atome^{15–17}] sind indikativ für die Strukturen der Verbindungen **11**–**24** (Tab. 3, 4). Aufgrund des bereits vorliegenden umfangreichen Datenmaterials^{3,18} für Struktureinheiten des Typs *cis*- $\text{SiC}^3(\text{R}^3)=\text{C}^4(\text{Et})\text{B}$ läßt sich erkennen, daß die Lage der $^{13}\text{C}^3$ -Resonanz auf koordinative OB-Wechselwirkungen ansprechen sollte. Einen Beitrag zur Entschirmung des $^{13}\text{C}^3$ -Kerns liefert bekanntlich^{15–17} die Erweiterung des π -Systems unter Einbeziehung des trigonal-planar umgebenen Bor-Atoms. Entfällt dieser Beitrag vollständig oder teilweise, müßte bei sonst weitgehend unveränderten Bindungsverhältnissen die $^{13}\text{C}^3$ -Resonanz merklich zu niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Dies wird bestätigt, wenn man die Information aus den ^{11}B -NMR-Spektren verwertet. So findet man z. B. $\delta^{13}\text{C}^3$ für **15a** und **16/16'** bei 139.4 bzw. bei 138.6 und 139.1 (aus $\delta^{11}\text{B} = 50.4$ bzw. 50.0 folgt, daß sehr schwache oder keine koordinative OB-Bindungen bestehen). Dagegen wird für **18** ($\delta^{11}\text{B} = 15.4$) $\delta^{13}\text{C}^3 = 126.9$ gefunden. Es ist nicht zu erwarten, daß die zusätzlichen Methyl-Gruppen an der Glykol-Brücke in **18** für diese Änderung der $^{13}\text{C}^3$ -Abschirmung verantwortlich sind.

^{29}Si -NMR: Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte (Tab. 3) sind ein empfindliches Kriterium für die koordinative OB-Bindung, wenn diese von einem Sauerstoff-Atom in Nachbarschaft zum Silicium-Atom ausgeht. In anderem Zusammenhang haben wir gezeigt³, daß in einer R_3SiO -Gruppe das Sauerstoff-Atom mit Oxonium-Struktur merklich zur Entschirmung des ^{29}Si -Kerns beiträgt. Setzt man diese Erfahrung hier ein, so lassen sich die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der Verbindungen **11**–**24** gut einordnen. Ersetzt man eine Methyl-Gruppe in Verbindungen des Typs Me_3SiOR durch einen Alkenyl-Rest, so verschiebt sich die ^{29}Si -Resonanz um ca. 9–11 ppm zu niedrigeren Frequenzen. Wenn jedoch das Sauerstoff-Atom eine koordinative OB-Bindung betätigt, wird dieser Trend teilweise oder völlig kompensiert. Deutlich wird dies z. B. im Fall von **11**, wo das Gleichgewicht zwischen Bor-Atomen mit $\text{KZ}_\text{B} = 3$ und 4 mit sinkender Temperatur zu $\text{KZ}_\text{B} = 4$ verschoben wird, der Beitrag der Oxoniumstruktur also zunimmt. Damit im Einklang steht der Verlust an ^{29}Si -Abschirmung um weitere 7.4 ppm auf $\delta^{29}\text{Si} = 23.7$ bei -60°C . Auch für **12** verschiebt sich die ^{29}Si -Resonanz bei tiefer Temperatur zu höheren Frequenzen infolge zunehmender koordinativer OB-Wechselwirkungen [$\delta^{29}\text{Si}$ (25°C) 7.1, (-40°C) 13.4].

So findet man z. B. für **13**, **14**, **15a,b** und **16/16'** (wo aufgrund der $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{13}\text{C}^3$ -Werte koordinative OB-Bindungen vernachlässigbar sind) $\Delta^{29}\text{Si}$ -Werte von ca. -10 ppm (relativ zu $\delta^{29}\text{Si}$ von Me_3SiOPh bzw. $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ¹⁹). Dagegen betragen die $\Delta^{29}\text{Si}$ -Werte (relativ zu Vergleichsverbindungen mit der Me_3SiO -Einheit) bei Raumtemperatur für **11** und **(15a)₂** lediglich -0.9 bzw. -3.4 ppm, dort sind auch aufgrund der $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{13}\text{C}^3$ -Werte koordinative OB-Bindungen angezeigt. Das ^{29}Si -NMR-Signal

des festen **(15a)₂** ist z. B. gegenüber dem von **15a** entschirmt ($\Delta\delta^{29}\text{Si} = -7.6$), bedingt durch den Abzug der Elektronen von den Si-gebundenen Sauerstoff-Atomen zu den Bor-Atomen (vgl. Abb. 3). – Die ^{29}Si -NMR-Signale bestimmter Verbindungen wie z. B. von **D-17b** lassen sich erst nach Verlangsamten dynamischer Prozesse am Silicium-Atom bei -60°C registrieren.

Kristallstrukturanalyse von **(15a)₂**

Im festen Zustand liegt **15a** als Dimer **(15a)₂** aus zwei gleichläufig verknüpften Molekülen **15a** in Form eines sechszehngliedrigen Rings (Abb. 2) vor, dessen Struktur mit C_2 -Symmetrie durch transannuläre $\text{O}\cdots\text{B}$ -Wechselwirkungen bestimmt ist (Abb. 3)^{20a}.

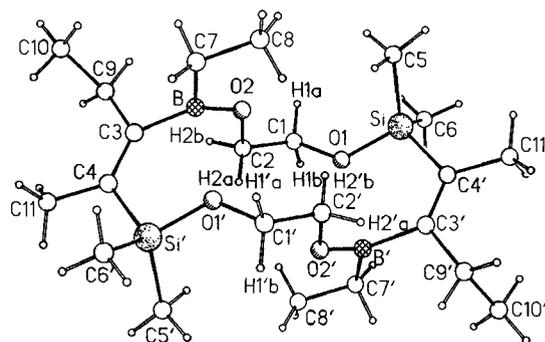


Abb. 2. Molekülstruktur von 4,5,12,13-Tetraethyl-2,2,3,10,10,11-hexamethyl-1,6,9,14-tetraoxa-2,10-disila-5,13-dibora-3,11-cyclohexadecadien **(15a)₂** im Kristall mit Angaben der Atombezeichnungen (außer H1 und H2 sämtliche H-Atome ohne Numerierung)

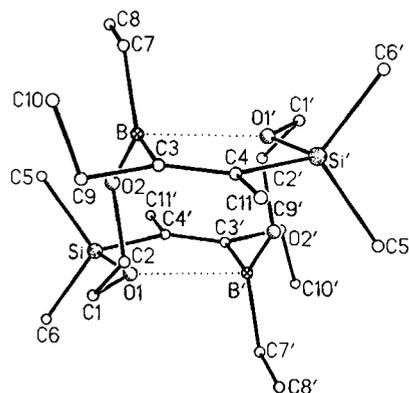


Abb. 3. Seitliche Ansicht der Molekülstruktur von **(15a)₂** mit Kennzeichnung der transannulären OB-Wechselwirkung

Die Atome der beiden *cis*- $\text{SiC}=\text{CB}$ -Gruppierungen von **(15a)₂** sind weitestmöglich voneinander entfernt. Das Inversionszentrum liegt im Mittelpunkt der Fläche der vier Glykol-C-Atome C1, C2, C1' und C2'. Die Atomabstände und Atomwinkel von **(15a)₂**, zusammengestellt in Tab. 4, entsprechen den Werten bekannter Verbindungen mit weitgehend nicht verzerrten Bindungen.

Obwohl die Bor-Atome in **(15a)₂** bei einer Winkelsumme von 357.6° nahezu planar umgeben sind, ist die strukturbestimmende $\text{O}\cdots\text{B}$ -Wechselwirkung bei einem $\text{O1}'\cdots\text{B}$

Tab. 4. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Winkel (°) in (15a)₂. Die Numerierung der Atome entspricht den Angaben in Abb. 1

Atomabstände (pm)			Winkel (°)		
Si - O1	164.1(4)		O1' - Si' - C4	101.4(2)	
O1 - C1	142.1(6)		Si' - C4 - C3	119.2(4)	
C1 - C2	149.0(7)		C4 - C3 - B	125.5(5)	
C2 - O2	143.5(6)		C3 - B - O2	120.2(5)	
O2 - B	135.9(6)		B - O2 - C2	121.3(5)	
B - C3	159.6(8)		O2 - C2 - C1	109.8(5)	
C3 - C4	134.5(8)		C2 - C1 - O1	111.4(4)	
C4 - Si'	184.8(6)		C1 - O1 - Si	124.4(4)	
Weitere Winkel (°)					
H1 - C1 - C2				109.6(4)	
C1 - C2 - H2				118.0(3)	
H1' - C1 - C2				119.4(3)	
C1 - C2 - H2'				116.4(3)	
Torsionswinkel (°)					
H1 - C1 - C2 - H2					-163.0

bzw. O1...B'-Abstand von 238.3 pm anzunehmen, da in Triethylboroxin intermolekulare O...B-Wechselwirkungen bereits bei einem Abstand von 341 pm eine Phasenumwandlung auslösen^{20b)}. Ein transannularer Elektronentransfer von den Glykol-Sauerstoff-Atomen in die leeren p-Orbitale der Bor-Atome sollte den p-Charakter an den Sauerstoff-Atomen O1 bzw. O1' erhöhen, erkennbar auch an dem großen Si-O-C1-Winkel von 124.4°. Dies führt zu einer stärkeren Rückbindung in die leeren d-Orbitale der Silicium-Atome, was sich in den relativ kurzen SiO-Bindungen von 164.1(4) pm widerspiegelt, vergleichbar mit der SiO-Bindung von 164.6(1) pm in 5-Methylamin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol)²⁾ sowie in dem kleinen O1-Si-C4-Winkel von 101.4(2)°.

Die Bor-Atome gleichen ihr Elektronendefizit in weit höherem Maße durch Rückbindung in den O2B-Bindungen aus, die mit 135.9 pm kürzer sind als in Triethylboroxin mit 138.4 pm (Mittelwert)^{20b)}. Die C7B-Bindungslänge von 155.6(9) pm ist mit der in Triethylboroxin (156.3 pm) vergleichbar. Auch wenn außerhalb der Signifikanzgrenzen, so sind die unterschiedlichen Rückbindungen von den Sauerstoff-Atomen der Glykol-Einheit in den OC-Bindungslängen erkennbar: Die OC-Bindung des an das Silicium-Atom gebundenen Sauerstoff-Atoms ist kürzer (142.1 pm) als die des an das Bor-Atom gebundenen Sauerstoff-Atoms (143.5 pm). Beide OC-Bindungen sind länger als im bekannten Glykol-Clathrat (138.8 pm)²¹⁾, ebenso die CC-Bindungen in den Glykoleinheiten (149.0 pm) in (15a)₂ gegenüber denen (143.9 pm) im freien Glykol²¹⁾. Dies stimmt mit den Rückbindungen zum Bor- bzw. Silicium-Atom überein. Der O1-C1-C2-O2-Torsionswinkel beträgt nur 67.2° (statt 90° im Glykol-Clathrat²¹⁾), eine Folge der transannularen Wechselwirkungen und der dadurch verursachten Verzerrung des Rings. Die C9-C3-C4-C11- und Si'-C4-C3-C9-Torsionswinkel betragen -1.3 bzw. 180.0°, woraus eine π -Wechselwirkung der C3=C4- bzw. C3'=C4'-Bindungen (134.5 pm) mit den d-Orbitalen der Silicium-Atome Si' bzw. Si folgt. Man kann dies auch an einer Verkürzung der SiC4'- bzw. SiC4-Bindungen erkennen, die mit 184.8(6) pm kürzer als die SiC5- bzw. SiC6-Abstände mit 186.0(8) pm sind. Eine π -Wechselwirkung zwischen den C=C-Bindungen und den Bor-Atomen ist bei einem C4-C3-B-

C7-Torsionswinkel von -90.2° auszuschließen, was den vergleichsweise langen C3B-Abstand von 159.6(8) pm begründet. Diese Betrachtungen werden durch die NMR-Daten (s.o.) gestützt. - Der B-C7-C8-Winkel des festen (15a)₂ ist im übrigen mit 117.5(5)° stark aufgeweitet, in Übereinstimmung mit anderen Ethylbor-Verbindungen des dreifach koordinierten Bor-Atoms²²⁾.

Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente wurden unter Argon als Schutzgas bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Elementgehalte (C, H, B, N, Si) bestimmte man bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC: DuPont 1090. - IR: Perkin-Elmer 297. - Massenspektren²³⁾: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 für flüssige und feste Proben. - ¹H-NMR²⁴⁾: Bruker AC 200. - ¹¹B-NMR²⁴⁾: Bruker AC 200 (64.2 MHz); $\delta^{11}\text{B} = 0$ für (C₂H₅)₂O-BF₃ (extern). - ¹³C-NMR²⁴⁾: Bruker AC 200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz). - ²⁹Si-NMR: Bruker AC 200 (39.8 MHz) und Bruker AC 300 (59.6 MHz), refokussierte INEPT-Pulssequenz²⁵⁾ und ¹H-Entkopplung. $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte sind auf externes (CH₃)₄Si bezogen ($\Sigma^{29}\text{Si} = 19867184$ Hz). - Geräte zur Kristallstrukturanalyse^{26a)} von (15a)₂ Tab. 5.

Ausgangsverbindungen: CH₃NSi(CH₃)₂C(R)=C(C₂H₅)BC₂H₅ [R = CH₃²⁾; A; R = C(CH₃)=CH₂³⁾; B], (E)-C₂H₅(CH₃O)-BC(C₂H₅)=C(CH₃)Si(CH₃)₂OCH₃ (11)³⁾, 1,2-Bis(diethylboryloxy)ethan²⁶⁾ und Triethylboroxin²⁷⁾ stellte man nach Literaturangaben her. Bezogen wurden Ethylenglykol (1) (Riedel-de Haën); rac-1,2-Propandiol (2) (Hüls AG); rac/meso-2,3-Butandiol (rac/meso-3), D-(-)-2,3-Butandiol [(R,R)-2,3-Butandiol] (D-3) (Fluka); 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (Pinakol wasserfrei) (4) (Schuchardt); 1,3-Propandiol (5), 1,4-Butandiol (6), 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan (Fluka); Brenzkatechin (7), Resorcin (8) (Bayer); 2,3-Dihydroxynaphthalin (9) und 1,8-Dihydroxynaphthalin (10) (Fluka).

Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Pentan, Toluol, Mesitylen, Pyridin) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte die Flüssigkeiten unter Argon als Schutzgas auf.

Reaktionen der Verbindungen A und B

a) Mit Monohydroxy-Verbindungen

3-(Ethylmethoxyboryl)-2-(methoxydimethylsilyl)-2-penten (11): Herstellung vgl. Lit.²⁾; MS- und NMR-Daten Tab. 1-3. - Bemerkung: Mit feuchtem Methanol bildet sich außerdem 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol²⁾ ($\delta^{11}\text{B} = 50.6$, $\delta^{29}\text{Si} = 26.8$).

2-(Ethoxydimethylsilyl)-3-(ethoxyethylboryl)-2-penten (12): 3.23 g (16.5 mmol) A gibt man rasch zu 1.52 g (33 mmol) Ethanol (Wärmeentwicklung). Nach ca. 20 h bei Raumtemp. sind 14.8 mmol (90%) MeNH₂ freigesetzt (aufgefangen in N H₂SO₄). Beim Destillieren erhält man 3.6 g (85%) reines 12 mit Sdp. 42-46°C/0.001 Torr. - MS- und NMR-Daten Tab. 1-3.

C₁₃H₂₉BO₂Si (256.3)

Ber. C 60.91 H 11.39 B 4.21 Si 10.96

Gef. C 60.80 H 11.51 B 4.11 Si 11.04

2-(Dimethylphenoxysilyl)-3-(ethylphenoxyboryl)-2-penten (13): Das Gemisch aus 3.23 g (16.5 mmol) A und 3.11 g (33.1 mmol) Phenol entwickelt beim 8stdg. Erhitzen auf 130-150°C 12.5 mmol (76%) MeNH₂ (aufgefangen in N H₂SO₄). Nach 1.1 g Vorlauf mit Sdp. 30-65°C/0.001 Torr [$\delta^{11}\text{B} = 48.9$ (80%), 30.3 (20%) Ethyl-

diphenoxyboran] destillieren 3.95 g (68%) farbloses klares **13** mit Sdp. 112–116/0.001 Torr. – MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.



Ber. C 71.57 H 8.29 B 3.06 Si 7.96

Gef. C 71.68 H 8.34 B 3.05 Si 8.01

b) Mit Glykol (**1**)

(*E*)-3-[Ethyl(methylamino)boryl]-2-[(2-hydroxyethoxy)dime-thylsilyl]-2-penten (**14**) aus **A** und **1** (1:1) bei Raumtemp.: 3.79 g (19.4 mmol) **A** tropft man in 1 h zu 1.20 g (19.3 mmol) Ethylenglykol (**1**). Unter Wärmeentwicklung bildet sich zunächst eine trübe, schließlich klare Flüssigkeit, aus der nach weiterem 30min. Rühren bei Raumtemp. 4.9 g (98%) **14** mit Schmp. 36–37°C auskristallisieren (CH_3NH_2 wird nicht freigesetzt). – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3230, 3130 \text{ cm}^{-1}$ (OH, NH), 1585, 1545 (C=C). – NMR-Daten Tab. 2, 3, Analysendaten Tab. 7.

4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**15a**) aus **A** und Ethylenglykol (**1**) bei >90°C: 5.4 g (28 mmol) **A** und 1.94 g (31 mmol) **1** werden ohne Lösungsmittel unter Rühren in ca. 4 h bis auf 150°C erhitzt, wobei ab ca. 90°C im Argon-Strom 24.3 mmol (87%) CH_3NH_2 freigesetzt werden (Vorlage mit $\text{N H}_2\text{SO}_4$). Die Destillation i. Vak. liefert 4.56 g (72%) farbloses, flüssiges 97.1proz. (GC) **15a** mit Sdp. 43°C/0.001 Torr. – MS- und NMR-Daten Tab. 1–3, Analysendaten Tab. 7.

15a mit **D-17b**: Nach 4stdg. Erwärmen des äquimolaren Gemischs von **15a** und **D-17b** auf ca. 120°C sind keinerlei neue ^1H -NMR-Signale zu beobachten.

15a mit Triethylboroxin: Nach Mischen von 1 mol **15a** ($\delta^{11}\text{B} = 50.4$) und 3.5 mol $(\text{C}_2\text{H}_5\text{BO})_3$ (33.5) in Heptan bei Raumtemp. tritt eine ^{11}B -NMR-Signalschulter bei $\delta = 35$ von **1f₁** (s.u.) auf. Nach 1stdg. Erwärmen auf ca. 90°C ist die Schulter stärker ausgeprägt. Man beobachtet außerdem eine Signalschulter bei $\delta = 50.6$ von 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol³⁾.

4,5,12,13-Tetraethyl-2,2,3,10,10,11-hexamethyl-1,6,9,14-tetraoxa-2,10-disila-5,13-dibora-3,11-cyclohexadecadien (**15a**)₂

a) Aus **15a**: Aus unverdünntem, flüssigem **15a** kristallisieren bei Raumtemp. in 1–2 d beim Stehenlassen Nadeln aus. Nach Abhebern der restlichen Flüssigkeit wäscht man die Kristalle mit kaltem (<–50°C) Pentan, trocknet i. Vak. und erhält (**15a**)₂ mit Schmp. 111°C. – GC von (**15a**)₂: 96.5proz. mit (10 m KS, *E* = 200°C) Retentionsvol. von **15a**. – MS- und NMR-Daten Tab. 1–3, Analysendaten Tab. 7, Röntgenstrukturanalyse^{20a)} Abb. 2, 3 und Tab. 4–6.

Tab. 5. Kristallstrukturdaten der Verbindung (**15a**)₂

Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{O}_4\text{Si}_2$, Molmasse 452.4, Kristalldaten: Größe 0.1 x 0.06 x 0.05 mm, System monoklin, Farbe weiß, $a = 8.381(5)$, $b = 13.903(8)$, $c = 12.447(7)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 110.31(4)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1360.2(12)\text{Å}^3$, $d = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe (Nr. Int. Tables) $\text{P}2_1/n(14)$, $Z = 2$, Diffraktometer: Nicolet R3m/V, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.15 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = -153^\circ\text{C}$, Datensammlung ω -scan, $F(000) = 492$, gemessene Reflexe 2048, unabhängige 1653, beobachtete 1346 [$F_0 \geq 4\sigma(F)$], $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.53843$, verfeinerte Parameter: 172, Strukturlösung: Direkte Methode, Rechner: MicroVAX II, Programmsystem: SHELXTL-PLUS, $R = 0.083$, $R_w = 0.104$, max. Restelektronendichte 0.79 $e\text{Å}^{-3}$

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von (**15a**)₂

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Si	–2980(2)	1884(1)	–801(1)	22(1)
O1	–2078(5)	938(3)	–1136(3)	26(1)
O2	–1626(4)	–797(3)	234(3)	23(1)
B	–699(7)	–1495(4)	941(5)	22(2)
C1	–2922(7)	51(4)	–1530(4)	25(2)
C2	–1843(7)	–784(4)	–962(4)	24(2)
C3	–317(6)	–2483(4)	424(4)	21(2)
C4	1198(7)	–2751(4)	375(4)	24(2)
C7	–481(7)	–1445(4)	2233(5)	29(2)
C6	–4786(8)	2318(5)	–2058(5)	34(2)
C9	–1835(8)	–3162(4)	86(5)	30(2)
C8	–767(10)	–477(5)	2707(5)	42(3)
C5	–3734(9)	1603(5)	404(5)	39(2)
C10	–1831(9)	–3855(4)	1037(5)	36(2)
C11	1568(8)	–3742(4)	9(5)	32(2)

* Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

b) Aus **A** und Ethylenglykol (**1**) in Pentan: Man rührt die Lösung aus 3.4 g (17.4 mmol) **A** und 1.09 g (17.6 mmol) **1** in 10 ml Pentan 7.5 h bei Raumtemp. und treibt dabei im Ar-Strom 15 mmol (86%) CH_3NH_2 aus ($\text{N H}_2\text{SO}_4$). Nach Entfernen des Pentans i. Vak. (12 Torr) verbleibt kristallines (**15a**)₂ mit Schmp. 111°C; DSC: 118°C (Wiedererhitzen: Schmp. 108°C).

2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1f₁**), (2-Hydroxyethoxy)dimethyl(1-methyl-1-butenyl)silan (**1f₂**) und 1,2-Bis(dimethyl(1-methyl-1-butenyl)silyloxy)ethan (**1f₃**) aus **15a** und **1** bei 150°C: 4.87 g (21.5 mmol) **15a** und 1.33 g (21.4 mmol) **1** rührt man 4.5 h bei 150°C. Von 5.65 g Gemisch [83% Umsatz: $\delta^{11}\text{B} = 34.9$ (83%) von **1f₁**, 50.8 (17%) von **15a**] werden nahezu reines 1.33 g (75%) **1f₁** ($\delta^{11}\text{B} = 34.9$) mit Sdp. 20°C/0.001 Torr [^1H -NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H} = 4.09$ (OCH₂), 0.8, 0.66 (BC₂H₅)] und 1.90 g farbloses, klares **1f₂** mit Sdp. 27–29°C/0.001 Torr abdestilliert, IR (Nujol) 3350 cm^{-1} (OH), 1612 (C=C). – Außerdem erhält man 1.51 g **1f₃** (^1H -NMR) mit Sdp. 62°C/0.001 Torr (Bad: <150°C) und 0.68 g hochzähen Rückstand. – MS- und NMR-Daten von **1f₂** und **1f₃** Tab. 1–3.

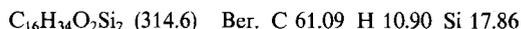
2-Methylamin–2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan (MA-**1f₁**) und **1f₃** aus **A** und **1** im Überschuß: 1.31 g (6.65 mmol) **A** tropft man bei Raumtemp., weitere 1.30 g (6.65 mmol) **A** bei ca. 70°C zu 3.15 g (50.7 mmol) **1**. In 4 h entstehen bei 70–150°C 6.1 mmol (46% bez. auf **A**) CH_3NH_2 (aufgefangen in $\text{N H}_2\text{SO}_4$). Während des Erhitzens sublimieren in den Kühler 0.83 g (6.3 mmol) farbloses, kristallines MA-**1f₁** mit Schmp. 95–97°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ (NH₂). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.57$ (4H), 2.11 (3H), 1.06 (2H), 0.89 und 0.76 (5H). – ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 34.0$ ($h_{1/2} = 60$ Hz). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 65.2$ (CH_2O), 28.4 (CH_3N), 8.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}$), ≈ 4 (br. CH_2B).



Ber. C 45.88 H 10.76 B 8.24 N 10.69

Gef. C 45.88 H 10.81 B 8.32 N 10.74

Die Destillation des Rückstands liefert nicht umgesetztes **1** mit Sdp. 25–35°C/0.001 Torr und 0.33 g (≈ 0.1 mmol) farbloses, klares **1f₃** mit Sdp. 72–74°C/0.001 Torr.



Gef. C 60.89 H 10.95 Si 17.38

MA-**1f₁** aus **1f₁** und CH_3NH_2 (MA): Man leitet in die farblose Lösung von **1f₁** in Hexan CH_3NH_2 ein, wobei sofort weißes MA-**1f₁** ausfällt. Nach Filtrieren, Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man quantitativ weißes, pulvriges MA-**1f₁** mit Schmp.

Tab. 7. Herstellung der Heterocyclen aus **A** bzw. **B** mit Dihydroxyalkanen ohne Lösungsmittel (*m/r* = *meso/rac*)

Ausgangsverbindungen		Bedingungen		Hergestellte Verbindung									
C ₂ SiNB- Cycloocten Nr. g (mmol)	Dihydroxy- Verbindung Nr. g (mmol)	Aminabspaltung ^{a)}		Nr.	Aus- beute g (%)	Sdp.(°C/ 0.001 Torr) [°C]	GC (Fl-%)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. C Gef. C	H H	B B	N N	Si Si
		°C (h)	mmol CH ₃ NH ₂ (%)										
A 3.79 (19.4)	1 1.20 (19.3)	20 (0.5)	0	14	4.9 (98)	[33]	—	C ₁₂ H ₂₈ BNO ₂ Si (257.3)	56.01 56.18	10.96 10.70	4.20 4.28	5.44 5.32	10.91 11.10
A 5.4 (28)	1 1.94 (31)	90–150 (4)	24.3 (87)	15a	4.56 (72)	43	—	C ₁₁ H ₂₃ BO ₂ Si (226.2)	58.40 58.65	10.26 10.35	4.77 4.56	— —	12.42 12.38
A 3.4 (17.4)	1 1.09 ^{c)} (17.6)	20 (7.5)	15 (86)	(15a) ₂	—	[111]	—	C ₂₂ H ₄₆ B ₂ O ₄ Si ₂ (452.4)	58.40 58.59	10.26 10.40	4.77 4.58	— —	12.42 12.60
B 7.62 (34.4)	1 2.10 (34.4)	130–140 (65)	29.6 (86)	15b	5.7 (65)	58	—	C ₁₃ H ₂₅ BO ₂ Si (252.2)	61.90 61.71	9.99 10.14	4.28 4.39	— —	11.14 11.01
A 6.71 (34)	2 2.60 (34)	20–140 (5)	28 (82)	16/16' (2:1)	6.83 (82)	54	67.4 32.6	C ₁₂ H ₂₅ BO ₂ Si (240.2)	59.99 59.86	10.49 10.50	4.50 4.55	— —	11.70 11.59
A 5.53 (28)	<i>m/r</i> - 3 2.51 (28)	60–130 (10)	23.7 (85)	<i>m/r</i> - 17a (1:1)	6.14 (86)	55	54.5 45.5	C ₁₃ H ₂₇ BO ₂ Si (254.3)	61.38 61.58	10.70 10.86	4.25 4.32	— —	11.05 10.95
A 5.07 (26)	D - 3 2.32 (25.7)	<130 (6)	20.4 (79)	D - 17a	4.33 (66)	52	90.2	C ₁₃ H ₂₇ BO ₂ Si (254.3)	61.38 61.34	10.70 10.66	4.25 4.14	— —	11.05 10.83
B 10.23 (46)	D - 3 4.17 (46)	70–150 (9)	37.1 (81)	D - 17b	8.1 (64)	56	—	C ₁₅ H ₂₉ BO ₂ Si (280.3)	64.29	10.42	3.85	—	10.02
A 6.0 (31)	4 3.60 (31)	120–160 ^{b)} (12)	21.1 (69)	18	4.6 (53)	60	94.0	C ₁₅ H ₃₁ BO ₂ Si (282.3)	63.83 63.66	11.05 11.08	3.83 3.86	— —	9.95 9.84
A 4.97 (26)	5 1.98 (26)	25–140 (14)	18.4 (72)	19	4.17 (67)	58	—	C ₁₂ H ₂₅ BO ₂ Si (240.2)	59.99 60.28	10.49 10.64	4.50 4.21	— —	11.70 11.39
A 4.59 (23.5)	6 2.10 (23.5)	70–130 (7)	21.1 (91)	(20) _n	1.1	50	—	(C ₁₃ H ₂₇ BO ₂ Si) _n (254.2) _n	61.42 59.78	10.70 10.75	4.25 4.10	— —	11.04 11.52

a) Aminentwicklung im Temperaturbereich von bis °C. — b) Keine Wärmeentwicklung beim Vereinigen der Reaktanden. — c) +10 ml Pentan.

95–97°C (DSC: 87.5°C) und Subl.-P. <20°C/0.001 Torr. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 100 (65), 99 (44), 98 (8), 85 (8), 72 (Basismasse), 70 (65), 69 (47), 56 (39). — ¹H-NMR ([D₂]THF): δ¹H = 4.02 (4H), 2.31 (3H), 1.86 (br, 2H), 0.90 (3H), 0.67 (2H). — ¹¹B-NMR (THF): δ = 31.9.

4,5-Diethyl-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**15b**) aus **B** und Ethylenglykol (**1**): 7.62 g (34.4 mmol) **B** tropft man in 15 min zu 2.10 g (34.4 mmol) **1** (Wärmeentwicklung) und erhitzt, wobei sich ab 50°C langsam CH₃NH₂ entwickelt. Nach 6.5 Stdg. Rühren bei 130–140°C sind 29.6 mmol (86%) CH₃NH₂ freigesetzt. Man erhält i. Vak. neben 1 g farblosem, viskosem Rückstand [¹H-NMR: δ = 3.55, 5.7 (t)] 5.66 g (65%) farbloses, dünnflüssiges **15b** mit Sdp. 58°C/0.001 Torr. — IR (Paraffin): ν = 1620, 1560 (C=C) cm⁻¹. — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3, Analysendaten Tab. 7.

Gef. Molmasse (kryoskop. in Benzol) 231 (Ber. 252)

15b mit *meso/rac*-**17a**: Nach 6 Stdg. Erhitzen des Gemischs aus (GC) 42% **15b**, 29% *meso*-**17a** und 29% *rac*-**17a** auf 120°C bleibt das ¹H-NMR-Spektrum unverändert.

c) Mit den methylierten Glykol-Verbindungen 2–4

rac-4,5-Diethyl-2,2,3,7-tetramethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**16**) und *rac*-4,5-Diethyl-2,2,3,8-tetramethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**16'**) im Verhältnis ≈ 2:1 aus **A** und *rac*-1,2-Propandiol (**2**): Herstellung und Analysenwerte Tab. 7, MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

meso/rac-4,5-Diethyl-2,2,3,7,8-pentamethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cyclooctene (*meso/rac*-**17a** = 1:1) aus **A** und *meso/rac*-2,3-Butandiol (*meso/rac*-**3** ≈ 1:1): Herstellung und Analysenwerte Tab. 7, MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

meso/rac-**17a** mit *meso/rac*-**3**: Man erhitzt 0.3 mol *meso/rac*-**17a** (δ¹¹B = 50 und 41 ≈ 1:1) und 0.3 ml *meso/rac*-**3** 3 h auf ca. 150°C. — ¹H-NMR: δ¹H = 5.58. — ¹¹B-NMR: δ¹¹B = 34.2 (73% **3f**₁) und 12.1 (27% nicht identifiziertes Borat).

D-(+)-4,5-Diethyl-2,2,3,7,8-pentamethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**D**-**17a**) aus **A** und *D*-(-)-2,3-Butandiol [(*R,R*)-2,3-Butandiol] (**D**-**3**): Herstellung und Analysenwerte Tab. 7. [α]_D²⁰ (THF, *c* = 0.93) +15.5. — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

D-(+)-4,5-Diethyl-3-isopropenyl-2,2,7,8-tetramethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten bzw. -bicyclo[3.3.0]oct-3-en (**D**-**17b**) aus **A** und **D**-**3**, Nachweis von **3f**₁ und **3bf**₂: Herstellung und Analysendaten von **D**-**17b** vgl. Tab. 7, MS- und NMR-Daten Tab. 1–3. — 1.14 g viskoser Rückstand enthalten 54% **3f**₁ (δ¹¹B = 31.2) und **3bf**₂ [δ¹H^s = 5.79 (t)].

4,5-Diethyl-2,2,3,7,7,8,8-heptamethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**18**) aus **A** und 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (**4**): Herstellung und Analysendaten Tab. 7, MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

d) Mit den 1,ω-Dihydroxyalkanen 5 und 6

4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**19**) aus **A** und 1,3-Propandiol (**5**): Herstellung und Analysendaten Tab. 7, MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

Oligomere 4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-bora-3-cyclodecene (**20**): 4.59 g (23.5 mmol) **A** und 2.10 g (23.5 mmol) 1,4-Butandiol (**6**) werden zusammen erhitzt. Ab ca. 50°C spaltet sich langsam, bei 70–100°C zügig Amin ab. Nach 7 h (Bad max. 130°C) sind 21.1 mmol (91%) CH₃NH₂ aufgefangen (N H₂SO₄). Ca. 6 g hochzähes, farbloses Rohprodukt enthalten ca. 11% **20** und 89%

(**20**)_n [$n \geq 2$; $^1\text{H}(\text{H}^2, \text{H}^3)$ - und ^{11}B -NMR vgl. Tab. 2, 3]. Beim Destillieren erhält man 1.10 g **20** mit Sdp. 50°C/0.001 Torr neben hochzähem (**20**)_n als Rückstand [^1H -NMR s. Abb. 1; ^{11}B -NMR: vgl. Tab. 2, 3; **20**: 2 CH_2O -Signale ($\delta^1\text{H} = 3.91; 3.62$) (vgl. **15a**); (**20**)_n mit $n \geq 2$: 1 CH_2O -Signal [$\delta^1\text{H} = 3.58$; vgl. (**15a**)₂, $\delta^{11}\text{B} = 47$ (sbr), $\delta^{29}\text{Si} (-30^\circ\text{C}) = 10.7; 10.2; 9.8$]. — Nach Aufnahmen von (**20**)_n in CDCl_3 bildet sich bei Raumtemp. langsam **20** (^1H -NMR Abb. 1; ^{11}B -NMR). — Analysendaten von (**20**)_n Tab. 7.

c) Mit den Dihydroxyarenen **7–10**

A und Brenzcatechin (**7**) (1:1) bei Raumtemp. in Toluol: 2-Methylamin–2-Ethyl-1,3,2-benzodioxaborol (MA-**7f**₁), Nachweis isomere Bis[*dimethyl-2(3)-penten-2(3)-ylsilyloxy*]benzole (**7f**₃/**7f**₃) von 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-borabenzocycloocten (**21**) und MA-**21**: 5.0 g (25.6 mmol) **A** tropft man bei Raumtemp. in 10 min zu 2.82 g (25.6 mmol) **7** in 40 ml Toluol (Temperaturanstieg bis 34°C). Die zunächst weiße Suspension bildet eine klare Lösung, aus der langsam ein feiner Niederschlag ausfällt. Nach 14stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man von 0.65 g (3.7 mmol) MA-**7f**₁ mit Schmp. 180°C (DSC: 176°C) ab. — ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 6.45$ (4H), 5.03 (2H), 2.25 (3H), 0.47 (2H), 0.81 (3H). — ^{11}B -NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 11$ ($h_{1/2} = 120$ Hz). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 154.2, 118.4, 109.2$ (Ar); 25.7 (NCH₃); 11, 8.4 (BC₂H₅).



Ber. C 60.39 H 7.88 B 6.03 N 7.82

Gef. C 60.10 H 8.17 B 6.01 N 7.87

Nach Einengen des Filtrats verbleiben 6.83 g gelblicher, matschiger Rückstand mit 20% **21** ($\delta^{11}\text{B} = 51.1$), 15% MA-**21** (14.0) und 65% nicht identifiziertes Borat (4.5).

Die Destillation des Rückstands liefert (Bad 20–35°C; 0.001 Torr): a) 2.93 g 94.1proz. (GC) **21** mit Sdp. 70–76°C/0.001 Torr und 0.54 g farblos klares Gemisch [aus (GC) 20.1% **21**, 61.0 und 18.9% **7f**₃ bzw. **7f**₃] mit Sdp. 82–84°C/0.001 Torr. — b) Sehr wenig matschiges Sublimat mit 53% **21** ($\delta^{11}\text{B} = 51.1$), 29% MA-**21** (14.2) und 18% Borat (4.6). — MS- und NMR-Daten von **21** Tab. 1–3.



Ber. C 65.69 H 8.45 B 3.94 Si 10.24

Gef. C 64.89 H 8.71 B 3.79 Si 10.44

5-Methylamin–4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-borabenzocycloocten (MA-**21**) aus **A** und **7** (1:1) bei Raumtemp.: 4.54 g (23 mmol) **A** tropft man bei Raumtemp. in 30 min zur Lösung von 2.56 g (23 mmol) **7** in 30 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 31°C). Die Suspension rührt man 1.5 h bei Raumtemp. (keine CH₃NH₂-Entwicklung), entfernt das Lösungsmittel bei 0.001 Torr und erhält 6.3 g (90%) weißes, festes MA-**21** mit Schmp. 86–90°C. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3320, 3220$ cm^{-1} mit Schulter bei 3195, 3155 (NH). — NMR-Daten Tab. 2 und 3.



Ber. C 62.95 H 9.25 B 3.54 N 4.59 Si 9.20

Gef. C 62.01 H 9.13 B 3.69 N 4.81 Si 9.41

2-Pyridin–2-Ethyl-1,3,2-benzodioxaborol (Py-**7f**₁) aus **A** und **7** nach Erhitzen auf $\leq 150^\circ\text{C}$: Das unter Wärmeentwicklung hergestellte Gemisch aus 3.78 g (19.2 mmol) **A** und 2.12 g (19.2 mmol) **7** in 20 ml Mesitylen wird 3.5 h auf 100–150°C erhitzt. 15.6 mmol (81%) CH₃NH₂ werden frei (N H₂SO₄). Man filtriert von 0.1 g Feststoff (Schmp. > 250°C) ab und erhält nach Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile (s.u.) bei 0.001 Torr/Bad $\leq 30^\circ\text{C}$ 1.89 g (36%) farbloses, klares Gemisch (Sdp. 78–81°C/0.001 Torr) aus (GC/MS) 86.1% **21** (Molmasse 274), 10.2 und 3.8% **7f**₃/**7f**₃ (Molmasse 362); NMR-Daten von **7f**₃ und **7f**₃ Tab. 2 und 3. — Zu den leichtflüch-

tigen Verbindungen gibt man ca. 3 ml Pyridin (spontane Gelbfärbung), rührt ca. 1 h bei Raumtemp., engt bei 0.001 Torr ein und erhält beim Sublimieren bei 0.001 Torr/Bad $< 35^\circ\text{C}$ wenig kristallines Py-**7f**₁ mit Schmp. 102°C. — MS (70 eV): $m/z = 148$ (B₁, 66% rel. Int.), 120 (Basismasse), 79 (Py). — ^1H -NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.72$ (2H), 7.95 (1H), 7.56 (2H), 6.76 (4H), 0.86 (5H). — ^{11}B -NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 17.3$ ($h_{1/2} = 105$ Hz). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 151.7$ (s); 144.3, 141.2, 125.7 (d); 119.5, 110.3 (d), 13 (br), 8.4 (BC₂H₅).



Ber. C 68.75 H 6.21 B 4.76 N 6.16

Gef. C 70.07 H 6.40 B 4.81 N 6.15

A und Resorcin (**8**) (1:1) bei $\leq 150^\circ\text{C}$ in Mesitylen

Erhitzen äquimolarer Mengen **A** und **8**: In 25 ml Mesitylen vereinigt man 5.37 g (27.5 mmol) **A** mit 3.03 g (27.5 mmol) **8** und erhitzt 24 h bis max. 150°C, wobei 23.9 mmol (87%) CH₃NH₂ freigesetzt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0.001 Torr erhält man 4.7 g gelbliches, hochviskoses Produktgemisch. — MS: $m/z = 519$ [B₂, Basispeak, (M – 29)⁺ von (**22**)₂] und 667 (B₃). — ^{11}B -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 27.7$ (66%) und 45.7 (34%). — ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -1.1$ (C²), 139.4 (C³), 16.3 (C³), nicht beobachtet (C⁴), 25.4 (C⁴), 13.1 (C⁴), 18.1 (C⁵), 9.9 (C⁵); 162.6 und 135 – 130 (C_{ar}). — ^{29}Si -NMR (CDCl₃): $\delta = 8.2$.



Ber. C 65.70 H 8.46 B 3.94 Si 10.24

Gef. C 65.45 H 8.62 B 3.75 Si 10.15

A mit 2,3-Dihydroxynaphthalin (**9**)

a) Bei Raumtemperatur in Mesitylen

3-Methylamin–2-Ethyl-naphtho[2,3-d]-1,2,3-dioxaborol (MA-**9f**₁) und 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,6-dioxa-2-sila-5-boracycloocta[*b*]naphthalin (**23**) aus **A** und **9** bei ca. 20°C: Nach raschem Vereinigen von 2.9 g (14.9 mmol) **A** mit 2.38 g (14.9 mmol) **9** in 35 ml Mesitylen wird Wärme frei. Aus der klaren Lösung fällt feinverteiltes Produkt aus. Man rührt ca. 3 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel bei 0.001 Torr/Bad $< 30^\circ\text{C}$ und erhält 4.93 g Flüssig/Fest-Gemisch, das ^{11}B -NMR-spektroskopisch (gemessen in $[\text{D}_8]$ THF) aus ca. 60% **23** ($\delta^{11}\text{B} = 50.9$), 20% MA-**9f**₁ ($\delta^{11}\text{B} = 11.2$) und 20% Borat ($\delta^{11}\text{B} = 5.1$) zusammengesetzt ist. Nach Aufnahmen in Pentan lassen sich 0.65 g (19%) MA-**9f**₁ mit Schmp. 214°C (Zers.) abfiltrieren. — MS von MA-**9f**₁: $m/z = 198$ (M⁺ – CH₃NH₂, Basismasse), 170 (31%). — ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 7.4$ (2H), 7.0 (2H), 6.73 (2H), 5.20 (2H), 2.22 (3H), 0.80 (3H) und 0.47 (2H). — ^{11}B -NMR (64.2 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 11.2$ ($h_{1/2} = 150$ Hz). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 155.4$ (C^{2,3}), 131.2 (C^{5,10}), 126.5, 122.6 (C^{6–9}), 103.6 (C^{1,4}), 25.7 (NCH₃), 11 (br), 8.2 (BC₂H₅).

b) In Mesitylen bei ca. 150°C

2-Ethyl-naphtho[2,3-d]-1,3,2-dioxaborol (**9f**₁), isomere 2,3-Bis[*dimethyl-2(3)-penten-2(3)-ylsilyloxy*]naphthaline (isomere **9f**₃/**9f**₃) und Nachweis von **23** aus **A** und **9** in heißem Mesitylen: Man erhitzt je 16.1 mmol **A** (3.14 g) und **9** (2.58 g) in 35 ml Mesitylen auf 80–150°C und erhält nach ca. 10 h 11.4 mmol (71%) CH₃NH₂. Nach Einengen i. Vak. und Aufnehmen von 4.93 g wachsigem Rückstand (^1H -NMR: $\delta = 6.27, 6.14$ im Verhältnis 1:3) mit ca. 70% **9f**₁ ($\delta^{11}\text{B} = 36.8$) und ca. 30% **23** ($\delta^{11}\text{B} = 51.5$) in Pentan erhält man beim Abkühlen auf -60°C reines **9f**₁ mit Schmp. 86°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (M⁺, Basismasse), 183 (8), 170 (31), 153 (7), 114 (8). — ^1H -NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.87$ (2H), 7.57 (2H), 7.48 (2H), 1.35 (5H). — ^{11}B -NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 36.8$ ($h_{1/2} = 300$ Hz). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz,

CD_2Cl_2): $\delta = 148.5$ ($\text{C}^{2,3}$), 130.8 ($\text{C}^{5,10}$), 128.0 , 125.1 (C^{6-9}), 108.4 ($\text{C}^{1,4}$), 14 (br), 7.6 (BC_2H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BO}_2$ (198.0) Ber. C 72.78 H 5.61 B 5.45
Gef. C 73.50 H 5.75 B 5.40

Nach Einengen der Mutterlauge bei 0.001 Torr erhält man einen gelblichen, viskosen Rückstand mit (GC/MS) 4.9% **9f₁** [m/z 198 (M^+)], 3.7% (*E*)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [m/z (%) = 270 (M^+ , <1), 216 (Basismasse), 201 (33), 186 (24)], 25.9% **23** [m/z (%) = 295 ($\text{M} - 29$, Basismasse), 73 (48)] und 65.5% isomeren **9f₃** (36.2%, 24.5%, 4.8%) [m/z = 412 (M^+)]. — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 35.1$ (13% **9f₁**) und 51.4 (87% **23**).

2-Ethyl-naphtho[1,8-de]-1,3,2-dioxaborinin (**10f₁**), 8-[Dimethyl(1-methyl-1-butenyl)silyloxy]-1-naphthalinol (**10f₂**) und Nachweis von **24** aus **A** und 1,8-Dihydroxynaphthalin (**10**): Nach Vereinigen von 1.35 g (6.9 mmol) **A** und 1.13 g (6.9 mmol) **10** in 30 ml Mesitylen erhitzt man 4 h auf $105-115^\circ\text{C}$, wobei 5.7 mmol (84%) MeNH_2 frei werden (aufgefangen in N Säure). Nach Entfernen des Mesitylens bei 0.001 Torr/Bad $\leq 40^\circ\text{C}$ verbleiben 2 g viskoser, schwach gelber Rückstand mit (GC/MS) 12% **10f₁** [M^+ $m/z = 198$], 13% **10f₂** [M^+ 286] und 75% **24** [($\text{M} - 13$) $^+$ 309]. — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): 86% **24** ($\delta = 20.3$) und 14% **10f₁** (32.9). Die Destillation des Rückstands liefert nach wenig weißem Sublimat (^1H - und $^{11}\text{B-NMR}$: **10f₁**) 1.32 g farbloses, klares Destillat mit Sdp. $96-100^\circ\text{C}/0.001$ Torr; $^{11}\text{B-NMR}$: 79% **24** ($\delta = 20.4$) und 21% **10f₁** (32.9). — MS- und NMR-Daten von **24** und **10f₂**, Tab. 1–3.

10f₁: MS: m/z (%) = 198 (M^+ , Basispeak), 183 (14), 170 (70), 114 (15), 85 (13). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.36$ und 6.84 (6H), 1.10 (5H). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 33.0$ ($h_{1/2} = 195$ Hz).

CAS-Registry-Nummern

1: 107-21-1 / 2: 57-55-6 / meso-3: 5341-95-7 / rac-3: 6982-25-8 / D-3: 24347-58-8 / 4: 76-09-5 / 5: 504-63-2 / 6: 110-63-4 / 7: 120-80-9 / 8: 108-46-3 / 9: 92-44-4 / 10: 569-42-6 / 11: 111869-86-4 / 12: 125451-94-7 / 13: 125451-95-8 / 14: 125451-96-9 / 15a: 125451-97-0 / (15a)₂: 125474-83-1 / 15b: 125474-84-2 / 16: 125451-98-1 / 16': 125452-08-6 / meso-17a: 125451-99-2 / rac-17a: 125452-07-5 / D-17a: 125515-84-6 / D-17b: 125452-09-7 / 18: 125452-00-8 / 19: 125474-81-9 / 20: 125452-01-9 / 21: 125452-02-0 / MA-21: 125452-24-6 / (22)₂: 125474-82-0 / 23: 125452-03-1 / 24: 125452-04-2 / 1f₁: 10173-38-3 / MA-1f₁: 125452-22-4 / 1f₂: 125452-05-3 / 1f₃: 125452-06-4 / 3f₁: 57633-64-4 / 3f₂: 125452-10-0 / 3f₃: 125452-11-1 / 3bf₃: 125452-12-2 / MA-7f₁: 125452-23-5 / Py-7f₁: 125452-25-7 / 7f₃: 125452-13-3 / 7f₃: 125452-14-4 / 9f₁: 125452-15-5 / MA-9f₁: 125452-26-8 / 9f₃: 125452-16-6 / 9f₃: 125452-17-7 / 10f₁: 125452-19-9 / 10f₂: 125452-20-2 / 10f₃: 125452-21-3 / A: 79483-05-9 / B: 81620-70-4 / [(*E*)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$]: 125452-18-8 / Triethylboroxin: 3043-60-5 / 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol: 88636-30-0

¹⁾ 93. Mitteilung über Borverbindungen; 92. Mitteilung: M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **123** (1990) 707.

²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.

³⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597, dort S. 601, 613.

⁴⁾ K. M. Welsh, J. Y. Corey, *Organometallics* **6** (1987) 1393.

⁵⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.

⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.

⁷⁾ R. Köster, G. Seidel, Manuskript in Vorbereitung.

⁸⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, R. Boese, Manuskript in Vorbereitung.

⁹⁾ P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309.

¹⁰⁾ B. Wrackmeyer, J. Wagner, Borchemikertreffen Goldkronach, September 1989.

¹¹⁾ ^{11a)} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Angew. Chem.* **101** (1989) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 918. — ^{11b)} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.*, im Druck.

¹²⁾ R. Köster, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 718, Thieme, Stuttgart 1982.

¹³⁾ B. Wrackmeyer, S. Kersch, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. *Dissertation* S. Kersch, Univ. Bayreuth, 1986, S. 39.

¹⁴⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR — Basic Principles and Progress* (E. Fluck, P. Diehl, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978.

¹⁵⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Organobor-Verbindungen in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 377–611, Thieme, Stuttgart 1984.

¹⁶⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61.

¹⁷⁾ B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.* **12** (1979) 227.

¹⁸⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.

¹⁹⁾ H. Marsmann, ^{29}Si NMR Spectroscopic Results, in *NMR — Basic Principles and Progress* (E. Fluck, P. Diehl, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 17, S. 122ff., Springer, Heidelberg 1981.

²⁰⁾ ^{20a)} Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von (**15a**)₂ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320073, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. — ^{20b)} R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **99** (1987) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 245.

²¹⁾ E. Weber, I. Csöreg, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3297.

²²⁾ R. Boese, Kristallstrukturanalyse des Triethylborans (unveröffentlicht) mit Winkeln $\text{BCC} = 118.7(1)^\circ$, $118.7(1)^\circ$, $119.3(1)^\circ$ und des Triethylboroxins (vgl. Lit. ^{20b)}) mit Winkel $\text{BCC} = 116.8(1)^\circ$.

²³⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

²⁴⁾ NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

²⁵⁾ ^{25a)} G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760. — ^{25b)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{25c)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.

²⁶⁾ ^{26a)} R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut, W. Fenzl, *Angew. Chem.* **83** (1971) 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 748. — ^{26b)} R. Köster, W. Fenzl, G. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 352.

²⁷⁾ R. Köster, W. V. Dahlhoff, J. Serwatowski, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **4** (1988) 433.

[388/89]