

# Isomere Aminoborane und Amin-Borane mit *cis*-BC = CSi-Gruppierung – Herstellung und Charakterisierung<sup>1)</sup>

Roland Köster<sup>a\*</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup> und Bernd Wrackmeyer<sup>b</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 7. Juni 1990

**Key Words:** 1,2,5-Azasilaboroles, organo-2,5-dihydro- / Amino-hydroxy-alkanes(arenes), prim., sec., tert. amino / Amino-diorgano-boranes, monocyclic, (*E/Z*) isomers / Amin-Diorgano-oxy-boranes, bicyclic / Aminoboranes and Amine-Boranes, isomerisation

## Isomeric Aminoboranes and Amine-Boranes with *cis*-BC = CSi Groupings – Preparation and Characterisation<sup>1)</sup>

The reaction of the heterocycles  $\text{CH}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)$  [ $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ; **A**;  $\text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; **B**] with the prim.-aminohydroxyalkanes  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{OH}$  [ $-\text{R}- = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$ : **1**;  $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ : *rac*-**2**, *R*-**2**;  $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$ : **3**;  $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$ : **4**], the prim.-aminophenols  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$  [*ortho*: **5**; *meta*: **6**], and the sec.-aminohydroxyalkanes  $\text{HN}(\text{CH}_3)-\text{R}-\text{OH}$  [ $-\text{R}- = -\text{[CH}_2\text{]}_2-$ : **7**; (*R,S*)- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ : **8**; (*S,S*)- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ : **9**] leads to elimination of  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  with formation of the compounds **11a,b**, **12–15** and **17–19** as monocyclic aminoboranes  $\text{R}^1\text{N}-\text{R}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)$  ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ) and *iso*-**11a,b**, *iso*-**12–iso**-**15** as bicyclic amine-boranes  $\text{R}^1\text{N}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R}^3)=$

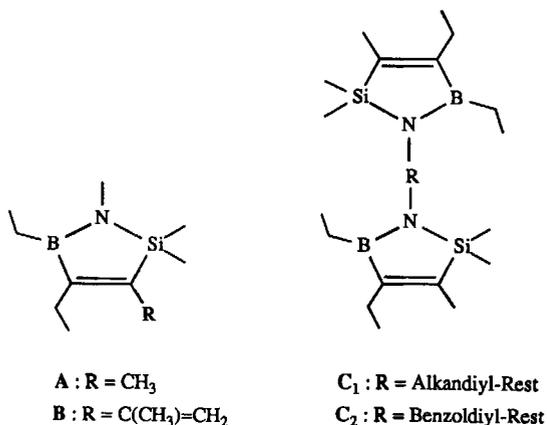
$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OR}$ . The isomeric compounds **11a** and *iso*-**11a** are transformed into one another by crystallisation and by dissolution or distillation, resp. **A** reacts with the tert.-aminoethanol  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**10**) to give the acyclic compound  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**20**). Further reactions of **A** with the  $\text{NH}_2$  compounds  $\text{HN}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_2\text{NH}_2$  (**21**),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ , and  $\text{N}\equiv\text{CNH}_2$  to the compounds **E**, **23**, and **24**, resp., are described. – The compounds  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BN}(\text{R}^1)-\text{R}-\text{O}$  (**f**<sub>1</sub>) and *cis*- $\text{HC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{ORNH}_2$  (**f**<sub>2</sub>) are formed as side products by BC(vinyl) fission.

In dieser Arbeit berichten wir über die Umsetzung der 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole **A** und **B** zu neuen Heteroatom-haltigen Organobor-Verbindungen mit *cis*-BC = CSi-Gruppierung. Kürzlich war mitgeteilt worden, daß die Heterocyclen **A** und **B** mit Dihydroxyalkanen und -arenen unter Ringerweiterung zwischen Bor- und Silicium-Atom monocyclische Verbindungen mit *cis*-BC = CSi-Gruppierung bilden<sup>2)</sup>. Außerdem war bekannt, daß sich aus den Monocyclen **A** oder **B** mit Di-prim.-aminoalkanen und -arenen unter Transaminierung organosubstituierte Bis(2,5-dihydro-1,2,5-azasilaborolyl)alkane und -arene **C**<sub>1</sub> bzw. **C**<sub>2</sub> herstellen lassen<sup>3)</sup>.

Aus Verbindung **A** haben wir mit den prim.-Aminoalkanolen **1–4** sowie mit den prim.-Aminophenolen **5** und **6** die Heterocyclen **11–16** [vgl. Gl. (a) bis (g)] präparativ gewonnen. Außerdem wurden die drei sek.-Aminoalkanoole **7–9** und das tert.-Aminoethanol **10** in die Verbindungen **17–20** [vgl. Gl. (i) bis (k)] übergeführt. Da aus Verbindung **A** mit 1,2-Diaminoethan bekanntlich<sup>2)</sup> die Verbindung **C**<sub>1</sub> erhalten wird, untersuchten wir auch das Verhalten von **A** gegenüber den Diaminen **21** und **22**, die eine bzw. zwei sek.-Aminoreste enthalten.

Es galt festzustellen, ob und wie der Heterocyclen **A** mit der Kombination aus Amino- und Hydroxy-Funktion reagiert. Dabei war vor allem zu prüfen, ob sich Produkte mit NB/SiO- oder mit OB/SiN-Bindungsmuster bilden und unter welchen Bedingungen derartige Verbindungen stabil sind.

Die hier zu erwartenden Verbindungstypen gehören zu den cyclischen Amino-diorgano-boranen bzw. zu den bicyclischen Amin-Diorgano-oxy-boranes. Während monocyclische Amino-diorgano-borane mit endocyclischer NB-Bindung im fünf- oder sechsatomigen Ring wiederholt beschrieben wurden<sup>4)</sup>, sind gesättigte und ungesättigte cyclische Amino-diorgano-borane mit sieben Ringatomen nur vereinzelt bekannt<sup>5–7)</sup>. Entsprechende Aminoborane mit acht und mehr Ringgliedern hat man bisher noch nicht charakterisiert. Das gilt auch für bicyclische Amin-Diorgano-oxy-



borane<sup>8)</sup> mit mehr als acht Ringatomen und einer koordinativen NB-Bindung im Brückenkopf. Demgegenüber sind bicyclische Amin-Monoorgano-dioxy-borane<sup>9)</sup> mit NB-Brückenkopf in Bicyclo[3.3.0]-<sup>10a-e)</sup>, -[4.3.0]-<sup>11)</sup> und -[4.4.0]-<sup>12)</sup>alkan-Strukturen eingehend untersucht worden.

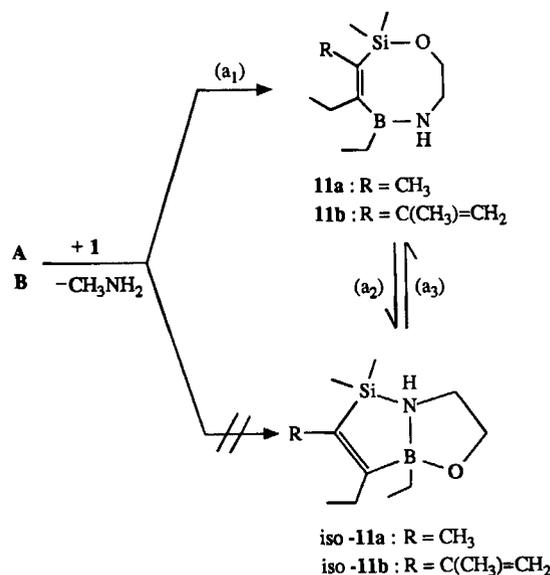
Formel	Nr.	Formel	Nr.
	1		6
	rac-2		7
	3		8 L-Ephedrin
	4		9 D-Pseudoephedrin
	5		10

**Umsetzung von Verbindung A (bzw. B) mit prim.-Aminoalkoholen**

Die Reaktionen des hexaalkylierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborols A führten wir mit prim.-Aminoalkoholen unterschiedlicher Kettenlänge und -verzweigung durch. Außer 2-Aminoethanol (1) wurden 2-Amino-1-butanol (2), als Racemat (*rac-2*) und Enantiomer (*R-2*), sowie die beiden unverzweigten ω-Aminoalkohole 3 und 4 eingesetzt. Zusätzlich untersuchten wir die Reaktion des 3-Isopropenyl-Derivats B mit 1.

Vereinigt man unverdünntes 1 bei Raumtemperatur rasch mit der äquimolaren Menge der Verbindungen A, erwärmt sich das Gemisch bis auf ca. 30°C. Im Inertgasstrom kann anschließend die nach Gl. (a<sub>1</sub>) berechnete Menge Methylamin langsam, aber praktisch quantitativ ausgetrieben werden. Beim Destillieren des farblosen Produkts unter vermindertem Druck erhält man ein konstant siedendes, dünnflüssiges Gemisch, das sich aus zwei NMR-spektroskopisch gut unterscheidbaren Organobor-Verbindungen zusammensetzt. Zwei <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei δ = 45.9 und 13 sowie die meisten <sup>1</sup>H-NMR-Signale wie z.B. die der Methylsilicium-Reste treten im ungefähren Verhältnis 9:1 auf. Ein nahezu gleich zusammengesetztes Verbindungsgemisch bildet sich auch in Mesitylen beim Erhitzen äquimolarer Mengen A

und 1 bis auf maximal 70°C. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ändert sich allerdings, wenn man die Herstellungsprozedur bei tieferer Temperatur durchführt. Man erhält z.B. ein 3:2-Gemisch aus Aminoboran (δ<sup>11</sup>B = 45.9) und Amin-Boran (δ<sup>11</sup>B = 13), wenn man gleiche Molmengen A und 1 in Pentan bei -30°C bis maximal 0°C miteinander reagieren läßt.



Aufgrund der MS- und NMR-Daten (vgl. Tab. 1 – 3) und des Siedepunkts setzen sich beide Verbindungen aus einer organosubstituierten *cis*-BC=CSi- und einer NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Gruppierung zusammen. Die Isomerie der Verbindungen beruht auf der gleich- und gegenläufigen Verknüpfung der beiden Bausteine. Beim Hauptisomer 11a handelt es sich um das Aminoboran (δ<sup>11</sup>B = 45.9)<sup>13)</sup> mit der Atomfolge  $\overline{BC} = \overline{CSiOC_2N}$ , während das Nebenisomer *iso-11a* (δ<sup>11</sup>B = 13)<sup>14)</sup> das intramolekular koordinierte Amin-Boran mit der Atomfolge  $\overline{BC} = \overline{CSiNC_2O}$  ist.

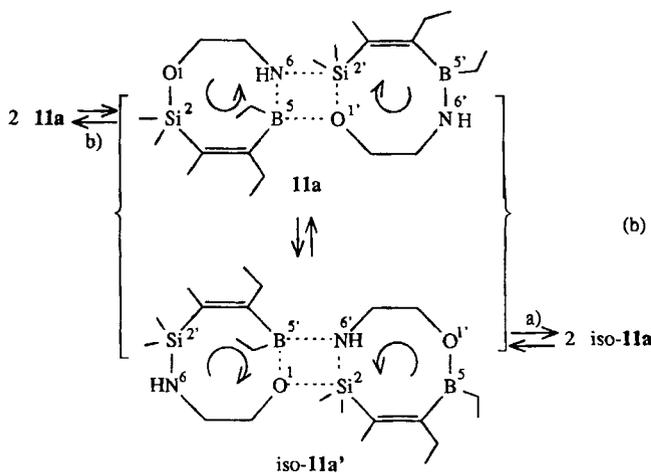
Die 11a/*iso-11a*-Gemische lassen sich gaschromatographisch nicht quantitativ trennen. Während das Aminoboran nach Durchlaufen einer auf 60–200°C erhitzten Kapillarsäule unzersetzt als scharfer Peak registriert wird, verändert sich das Amin-Boran *iso-11a* unter den gleichen Bedingungen offensichtlich irreversibel. Neben dem 11a-Peak tritt ein relativ breiter Peak mit größerem Retentionsvolumen und unsymmetrischem Profil auf.

Die Isomeren 11a und *iso-11a* haben erstaunlicherweise praktisch übereinstimmende Massenspektren (vgl. Tab. 1). So tritt beispielsweise bei beiden Verbindungen die Basis-masse *m/z* 196 auf, vermutlich entstanden aus der Molekül-masse 225 unter Abspaltung von 29 Masseneinheiten (s. u.). – Im IR-Spektrum des Hauptisomers 11a findet man die charakteristischen NH-Absorptionsbanden (3400, 3355 cm<sup>-1</sup>) von Aminoboranen<sup>15)</sup>. Da 11a außerdem ein dreifach koordiniertes Bor-Atom in einer C<sub>2</sub>N-Umgebung hat<sup>13)</sup>, liegt die Verbindung zweifelsfrei als monocyclisches Amino-dioorgano-boran vor; vgl. Gl. (a<sub>1</sub>).

Aus den bei der Herstellung anfallenden flüssigen 9:1- bzw. 3:2-Gemischen der Verbindungen **11a** und *iso-11a* scheiden sich bei Raumtemperatur langsam Kristalle des festen Amin-Borans *iso-11a* nach Gl. (a<sub>2</sub>) praktisch vollständig ab. *iso-11a* enthält ein 4fach koordiniertes Bor-Atom ( $\delta^{11}\text{B} = 13$ ) in einer bicyclischen Amin-Boran-Struktur. Die Lage der NH-Absorptionsbande ( $3200\text{ cm}^{-1}$ )<sup>16</sup>) bestätigt diese Aussage. Das kristallisierte *iso-11a* ist bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt haltbar und läßt sich unter vermindertem Druck bei 80–85°C unverändert sublimieren.

Auch die Umwandlung des Amin-Borans *iso-11a* in das isomere Aminoboran **11a** ist möglich. Erhitzt man reines *iso-11a* über die Schmelztemperatur von 106°C, bildet sich das ca. 9:1-Gemisch aus **11a** und *iso-11a*. Nach Lösen des reinen Bicyclus *iso-11a* in CDCl<sub>3</sub> bleibt dieser bei Raumtemperatur zwar einige Stunden unverändert (NMR), wandelt sich aber in ca. 2 Tagen nach Gl. (a<sub>3</sub>) in das Gleichgewichtsgemisch aus etwa 90% **11a** und etwa 10% *iso-11a* um.

Die Isomerisierung von **11a** in *iso-11a* und umgekehrt verläuft vermutlich entsprechend Gl. (b) metathetisch<sup>17</sup>) über Assoziate mit NBOSi-Vierringen. Dimere Zwischenverbindungen konnten bisher jedoch nicht nachgewiesen werden. Der durch Kristallstrukturanalyse identifizierte, aus je zwei gleichläufig verknüpften *cis*-BC=CSi- und Glykol-Gruppierungen aufgebaute 16gliedrige Heterocyclus<sup>2)</sup> legt den vorgeschlagenen Isomerisierungsmechanismus über zwei hier jedoch gegenläufig verknüpfte Achtringe nahe.



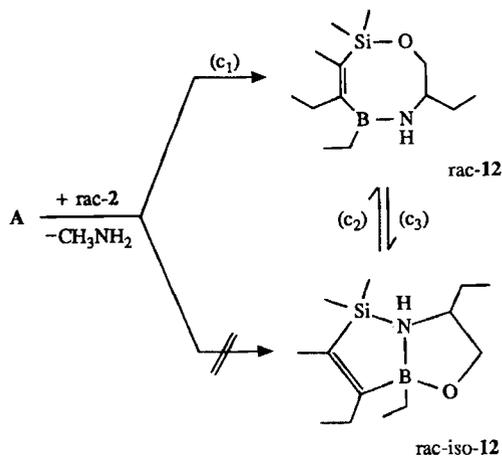
a) Kristallisation ; b) Lösen oder Destillieren

Der flexible, relativ ungeordnete Achtring des Aminoborans **11a** ist in Lösung bei Raumtemperatur und darüber gegenüber der Verbindung *iso-11a* deutlich bevorzugt. Das feste Amin-Boran *iso-11a* ist ein starres, relativ geordnetes, vergleichsweise energiearmes Molekül, dessen NB-Koordinationsbindung beim Erwärmen vermutlich unter Bildung der Achtring-Verbindung *iso-11a'* geöffnet wird. Die Isomerisierung von *iso-11a* in **11a** erfolgt dann in kondensierter Phase über SiN/BO- bzw. SiO/NB-Assoziate nach Gl. (b). In der Gasphase kann sich weder das monomere *iso-11a*

noch das vermutete, ebenfalls monocyclische Diorgano-oxyboran *iso-11a'* in das Aminoboran **11a** umwandeln.

Die 3-Isopropenyl-Verbindung **B** reagiert mit der äquimolaren Menge 2-Aminoethanol (**1**) bei Raumtemperatur zu einem Gemisch, aus dem man nach Vertreiben des Methylamins nach den Gleichungen (a) ein Isomergemisch aus etwa drei Teilen **11b** und einem Teil *iso-11b* erhält. Beim Hauptprodukt mit den NH-Absorptionsbanden bei 3350 und 3395 cm<sup>-1</sup> und dem <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 45$  handelt es sich um das achtgliedrige cyclische Amino-diorgano-boran **11b**. Läßt man das unverdünnte Gemisch der beiden Isomere mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, kristallisiert nach Gl. (a<sub>2</sub>) das feste Amin-Boran *iso-11b* mit <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 9.7$  aus. Die reine Verbindung *iso-11b*, die nicht abgetrennt wurde, bildet sich offensichtlich wegen sterischer Hinderung weniger leicht als das Amin-Boran *iso-11a* mit der Methylgruppe in 3-Stellung.

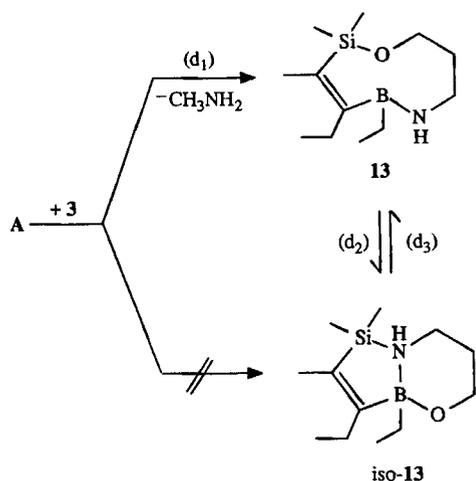
Bei Raumtemperatur gewannen wir aus dem Heterocyclus **A** mit der äquimolaren Menge racemischen 2-Amino-1-butanols (*rac-2*) entsprechend den Gl. (c) ein im Vakuum destillierbares Gemisch, das aus ca. 95% monocyclischem Amino-diorgano-boran **12** ( $\delta^{11}\text{B} = 45.2$ ) und aus ca. 5% bicyclischem Amin-Boran *iso-12* ( $\delta^{11}\text{B} = 13$ ) bestand. Auch nach mehrwöchigem Stehenlassen der CDCl<sub>3</sub>-Lösung blieb dieses Isomerenverhältnis bei Raumtemperatur unverändert.



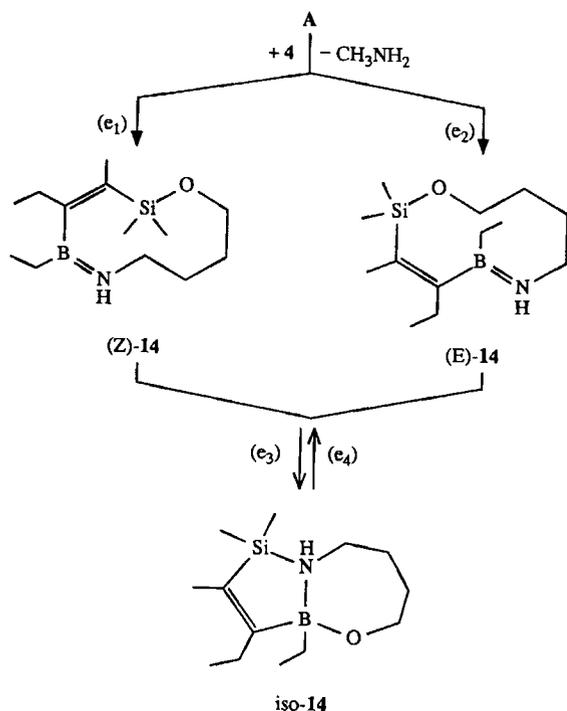
(*R*)-2-Amino-1-butanol (*R-2*) reagiert mit **A** analog. Entsprechend den Gl. (c<sub>1</sub>)–(c<sub>3</sub>) erhält man mit 92% Ausbeute ein optisch aktives Isomergemisch aus etwa zehn Teilen *R-12* und einem Teil *R-iso-12* (<sup>11</sup>B-NMR). Die Zusammensetzung der CDCl<sub>3</sub>-Lösung ändert sich bei Raumtemperatur auch nach mehrwöchigem Stehenlassen nicht. Aus dem unverdünnten, dünnflüssigen Gemisch scheiden sich keine Kristalle ab. Offensichtlich ist das Amin-Boran *iso-12* bei Raumtemperatur wesentlich leichter löslich als die homologe Verbindung *iso-11a*. Denkbar ist aber auch, daß die Umwandlung des Aminoborans **12** in das isomere *iso-12* aus sterischen Gründen erschwert ist.

Äquimolare Mengen **A** reagieren mit 3-Amino-1-propanol (**3**) beim Erwärmen bis auf maximal 80°C unter Abspalten von nahezu 90% der nach den Gl. (d<sub>1</sub>) zu erwartenden

den Methylamin-Menge. Die Destillation unter vermindertem Druck liefert mit 64% Ausbeute das monocyclische Aminoboran **13** ( $\delta^{11}\text{B} = 45.1$ ), dem aufgrund des Gleichgewichts ( $d_2$ )/( $d_3$ ) kleine Anteile des isomeren Amin-Borans *iso-13* ( $\delta^{11}\text{B} = 13.0$ ) beigemischt sind. Die Verbindung *iso-13* tritt mit intensitätsschwachem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal ( $\delta = 24.3$ ) auch im Destillat auf. Das Amin-Boran *iso-13* konnte aus der Lösung des Gleichgewichtsgemischs nicht gewonnen werden. Die Struktur des Hauptprodukts **13** mit der massenspektrometrisch ermittelten Basismasse  $m/z$  224 ( $M^+ - 29$ ) wird aber durch die Lage der NH-Absorptionsbande bei  $3390\text{ cm}^{-1}$  bestätigt.



Aus dem Gemisch gleicher Molmengen **A** und 4-Amino-1-butanol (**4**) erhält man bei maximal  $80^\circ\text{C}$  nach den Gl. ( $e_1$ ) und ( $e_2$ ) ein Methylamin-freies, farbloses, flüssiges Aminoboran-Gemisch ( $\delta^{11}\text{B} = 45.3$ ) mit NH-Absorptionsbande



bei  $3390\text{ cm}^{-1}$ . Das Rohprodukt läßt sich im Vakuum nur teilweise destillieren. Aus der leicht viskosen Flüssigkeit gewinnt man etwa ein Drittel eines farblosen, klaren Destillats ( $\delta^{11}\text{B} = 45.1$ ) und ca. zwei Drittel eines farblosen, zähflüssigen Rückstands ( $\delta^{11}\text{B} = 47.1$ ). Auch das anfangs dünnflüssige Destillat wird nach 2–3 Stunden bei Raumtemperatur zähflüssig. Destillat und Rückstand bestehen aus Amino-diorgano-boranen. Aufgrund der doppelt, z.T. dreifach aufgespaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (vgl. Tab. 2, 3) liegen vermutlich (*Z/E*)-NB-Isomere **14** vor. Dieser Schluß wird auch durch die verschiedenen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 3-8$  nahegelegt. Das nach der Gl. ( $e_3$ ) entstandene Amin-Boran *iso-14* mit Bicyclo[5.3.0]-Struktur kann im Destillat nur in kleiner Menge an Hand des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals bei  $\delta \approx 11$  vermutet werden.

Läßt man die  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen des (*Z/E*)-**14**-Gemischs bei Raumtemperatur stehen, so verändern sich nach einigen Stunden die relativen Intensitäten der (meist drei)  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die Methylgruppen am Silicium- und am  $\text{C}^3$ -Atom deutlich.

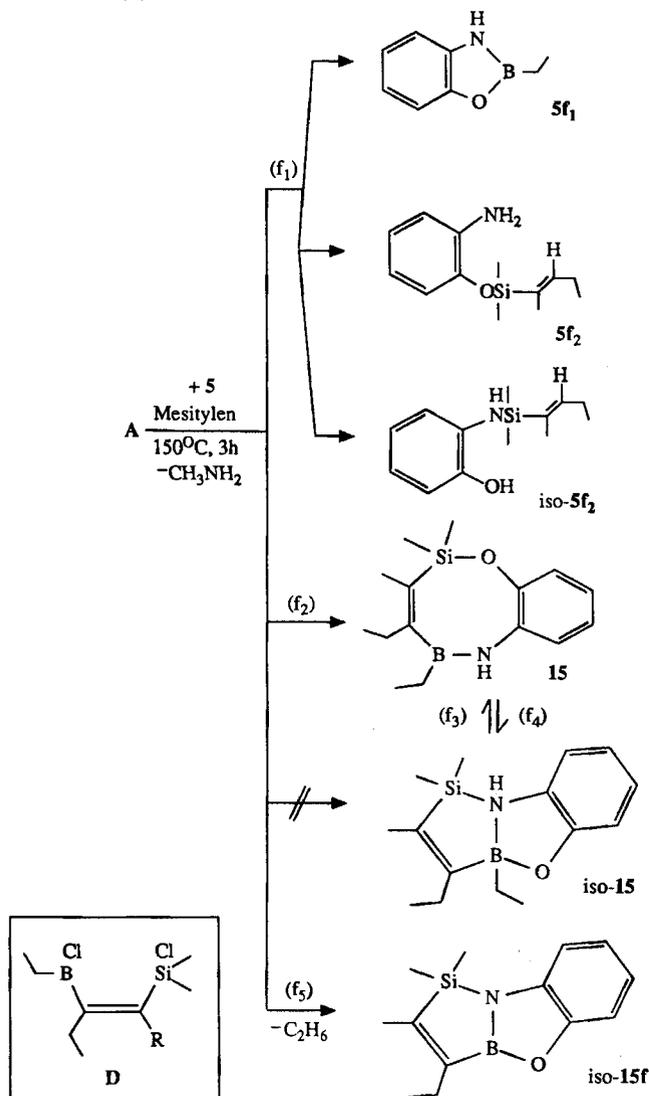
#### Umsetzung von **A** mit prim.-Aminophenolen

Die Reaktionen der Verbindung **A** mit den prim. Aminophenolen **5** und **6** sind von  $\text{BC}_{\text{vinyl}}$ -Protolyse (s.u.) begleitet. Die phenolische Hydroxy-Gruppe spaltet offensichtlich nicht nur die SiN- und die NB-Bindung, sondern relativ leicht auch die BC(vinyl)-Bindung. – Aus äquimolaren Mengen **A** und 2-Aminophenol (**5**) in Mesitylen erhält man beim Erhitzen auf maximal  $150^\circ\text{C}$  entsprechend den Gl. ( $f_1$ )–( $f_5$ ) ein gaschromatographisch trennbares und massenspektrometrisch identifiziertes Rohprodukt, das etwa 6% cyclisches Boran **5f**<sub>1</sub>, etwa 6% Isomergemisch aus den borfreien Silanen **5f**<sub>2</sub> und *iso-5f*<sub>2</sub>, ca. 21% Gemisch aus dem monocyclischen Amino-diorgano-boran **15** ( $\delta^{11}\text{B} = 46$ ) und dem bicyclischen Amin-Diorgano-oxy-boran *iso-15* ( $\delta^{11}\text{B} = 15$ ) sowie ca. 67% bicyclisches Amino-organo-oxy-boran *iso-15f* ( $\delta^{11}\text{B} = 35$ ) enthält.

Das flüssige Amino-oxy-boran **5f**<sub>1</sub> sowie das feste  $\text{BC}=\text{CSi}$ -haltige Aminoboran **15** lassen sich leicht abtrennen und analysenrein isolieren. Das Silan **5f**<sub>2</sub>, das Aminoboran *iso-15* und das unter Ethan-Eliminierung entstandene *iso-15f* sind dagegen nur massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch im Gemisch nachzuweisen. Reines *iso-15* haben wir daher aus dem Dichlorid **D**<sup>(8)</sup> und dem Dilithium-Derivat **Li**<sub>2</sub>**5** herzustellen versucht. Auch diese Reaktion verlief jedoch nicht einheitlich. Es gelang allerdings, gelbliche Kristalle der Verbindung *iso-15* aus dem Gemisch von **5f**<sub>1</sub>, **15**, *iso-15* und anderen Verbindungen abzutrennen sowie massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch zweifelsfrei zu charakterisieren. Die Reaktion der Verbindung **D** mit dem Dinatriumsalz des *o*-Aminophenols ( $\text{Na}_2\text{5}$ ) lieferte ebenfalls keine befriedigende Ausbeute an Aminoboran *iso-15*.

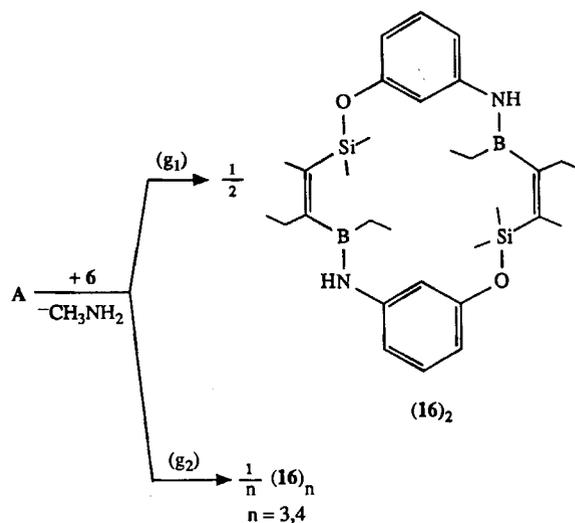
Durch Erhitzen des unverdünnten Amin-Borans *iso-15* auf ca.  $150^\circ\text{C}$  sollte *iso-15f* unter Ethan-Abspaltung hergestellt werden. Ohne Abspaltung von Gas bildete sich aber eine gelbliche Flüssigkeit mit 64% **15** ( $\delta^{11}\text{B} = 46.8$ ), 11%

5f<sub>1</sub> (35.7) und 25% unverändertem *iso*-15 (15.8). In Mesitylen bei 150°C reagierte *iso*-15 zu einem ähnlichen Verbindungsgemisch, dessen Zusammensetzung sich auch nach 7stündigem Erhitzen nicht mehr änderte. Der Bicyclus *iso*-15 ist somit kein Edukt für das cyclische Boran *iso*-15f, das aus A und 5 offensichtlich auf einem anderen Weg entsprechend Gl. (f<sub>5</sub>) entsteht.



Eine Lösung aus gleichen Molmengen A und 3-Aminophenol (6) spaltet in Mesitylen bis auf maximal 150°C langsam etwa 90% der stöchiometrischen Methylamin-Menge entsprechend Gl. (g) ab. Das hochviskose Produkt mit der Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BNOSi gibt zahlreiche (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si- sowie verschiedene NH-Signale (<sup>1</sup>H-NMR). Aufgrund der <sup>11</sup>B-NMR-Signale (δ = 46.7) liegen Amino-diorgano-borane vor. Die Massenspektren des Produktgemischs weisen auf Moleküle hin, die aus mehreren organosubstituierten *cis*-BC=CSi-Gruppierungen (Molmasse 166) und *o*-Aminoxybenzol-Resten (Molmasse 107) zusammengesetzt sind. Bei unterschiedlich hohen Verdampfungstemperaturen (90–210°C) bilden sich charakteristische Bruchstückmassen, die darauf hinweisen, daß das nach den Gl. (g<sub>1</sub>) und (g<sub>2</sub>)

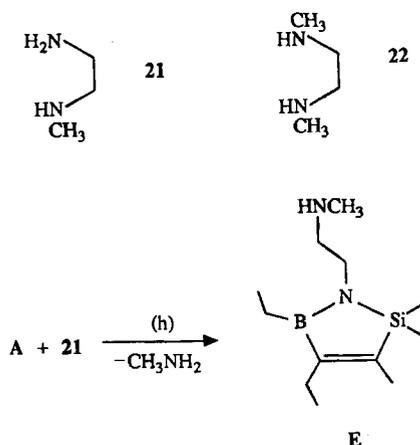
entstandene Gemisch vermutlich aus cyclischen Verbindungen (16)<sub>n</sub> mit n = 2–4 besteht.



### Umsetzung von A mit sek.-Aminoalkolen

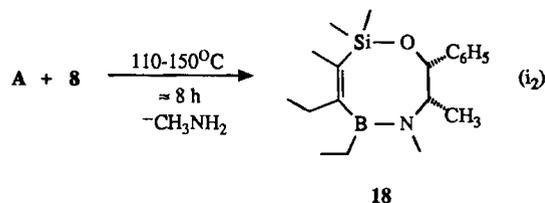
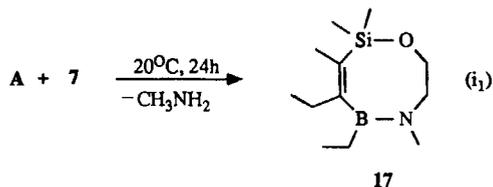
Den Heterocyclus A haben wir auch mit verschiedenen sek.-Amino-Verbindungen wie mit 2-(Methylamino)ethanol (7), L-Ephedrin (8) und D-Pseudoephedrin (9) umgesetzt. Außerdem sind *N*-Methyl-1,2-diaminoethan (21) sowie *N,N'*-Dimethylethylendiamin (22) eingesetzt worden.

Das Verhalten von 21 und 22 haben wir zunächst mit dem des 1,2-Diaminoethans gegenüber Verbindung A verglichen. Aus A und 1,2-Diaminoethan wird unter zweifacher Transaminierung bekanntlich Verbindung C<sub>1</sub> gebildet<sup>3</sup>. Wir fanden, daß die Verbindung 21 ausschließlich mit der prim.-Aminogruppe reagiert. Man erhält mit hoher Ausbeute den Heterocyclus E nach Gl. (h).



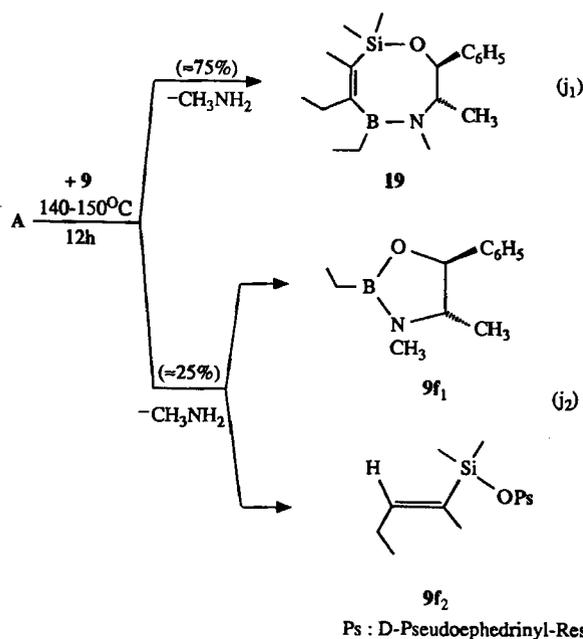
In Übereinstimmung damit fanden wir, daß die Methylaminogruppen der Verbindung 22 gegenüber A beim Erhitzen bis auf 150°C vollkommen stabil sind. Anhand dieser Ergebnisse war nicht vorherzusagen, wie sich Verbindung A gegenüber den sek.-Aminoalkolen 7–9 verhalten würde. Die mit den prim.-Aminoalkolen 1–4 gefundene Ringerweiterung des Heterocyclus A könnte möglich sein oder nicht.

Läßt man bei Raumtemperatur äquimolare Mengen **A** und 2-(Methylamino)ethanol (**7**) aufeinander einwirken, wird nach Gl. (i<sub>1</sub>) unter Freisetzen von Methylamin eine einheitliche Verbindung **17** mit  $\delta^{11}\text{B} = 45.0$  und  $\delta^{29}\text{Si} = 4.2$  gebildet. Das farblose **17** mit an das Bor-Atom gebundener Methylaminogruppe ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Aus dem monocyclischen Amino-diorgano-boran **17** bildet sich auch nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur kein isomeres Amin-Diorgano-oxy-boran *iso-17* ( $^{11}\text{B}$ -NMR).



Äquimolare Molmengen von L-Ephedrin (**8**) reagieren mit dem Heterocyclus **A** beim Erhitzen bis auf  $150^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von Methylamin nach Gl. (i<sub>2</sub>) zu einem farblosen, hochviskosen Produkt. Die Vakuumdestillation liefert ein NMR-spektroskopisch ( $\delta^{11}\text{B} = 44.8$ ) vollkommen einheitliches, analysenreines, optisch aktives Amino-diorgano-boran **18**, das sich aus je einer alkylsubstituierten *cis*-BC=CSi-Gruppierung zusammensetzt.

Verbindung **A** reagiert mit der gleichen Molmenge D-Pseudoephedrin (**9**) in Mesitylen beim Erhitzen bis auf  $140-150^\circ\text{C}$  unter Abspalten von Methylamin nach Gl. (j<sub>1</sub>)



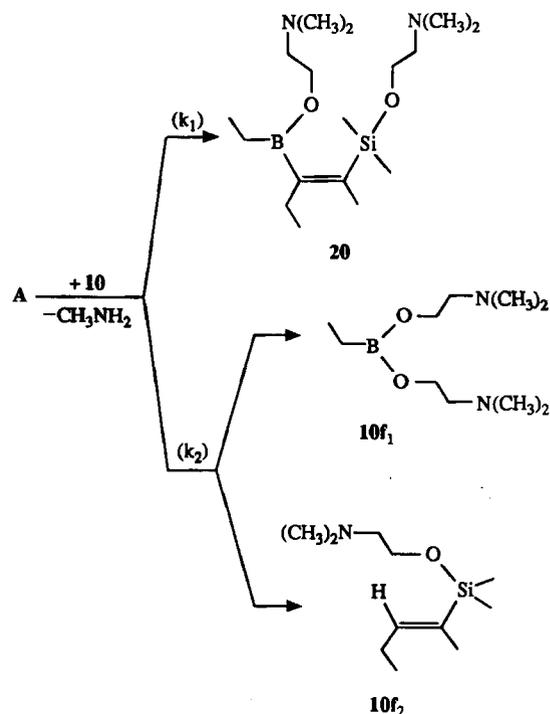
mit 75% Ausbeute zum farblosen, flüssigen, optisch aktiven Amino-diorgano-boran **19**. Im Rohgemisch lassen sich das unter BC(vinyl)-Spaltung nach Gl. (j<sub>2</sub>) gebildete Boran **9f<sub>1</sub>** und das Silan **9f<sub>2</sub>** massenspektrometrisch nachweisen.

Die BC(vinyl)-Protolysate **9f<sub>1</sub>** und **9f<sub>2</sub>** werden aus Verbindung **A** mit dem langsam reagierenden *threo*-Isomer **9** relativ leicht gebildet, während aus **A** mit der diastereomeren Verbindung **8** ausschließlich ringerweitertes Produkt **18** entsteht. Eine bereits gebildete *threo*-Verbindung **19** sollte allerdings – übereinstimmend mit dem Cyclus aus *threo*-2,3-Butandiol<sup>2)</sup> – thermodynamisch stabiler sein als das *erythro*-Aminoboran **18**, analog auch zu den auffallend stabilen *threo*-O-Ethylborandiyl-Derivaten verschiedener Alditole<sup>19)</sup>. Quantitative Untersuchungen hierüber sind noch nicht durchgeführt worden.

### Umsetzung von **A** mit *tert*-Aminoethanol

Läßt man äquimolare Mengen 2-(Dimethylamino)ethanol (**10**) und 1,2,5-Azasilaborol **A** zwischen  $0^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur 1–2 Stunden aufeinander einwirken, erhält man ein komplex zusammengesetztes Gemisch ( $^1\text{H}$ -NMR), aus dem sich beim Erhitzen auf  $140^\circ\text{C}$  etwa 40% der nach den Gl. (k) berechneten Methylamin-Menge abspalten. Beim Destillieren gewinnt man mit annähernd 40% Ausbeute entsprechend Gl. (k<sub>1</sub>) die Verbindung **20** mit dreifach koordiniertem Bor-Atom ( $\delta^{11}\text{B} = 45.2$ ). Aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale setzt sich das Boran **20** aus einer alkylsubstituierten *cis*-BC=CSi-Gruppierung sowie zwei an das Bor- und das Silicium-Atom gebundenen  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Resten zusammen.

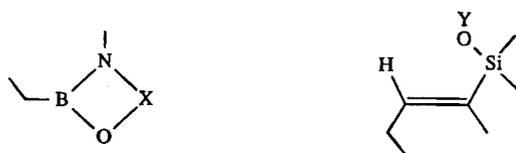
Mit der doppelten Molmenge der Verbindung **10** reagiert **A** nach quantitativem Freisetzen von Methylamin zu einem Gemisch, das aus je ca. 25% BC(vinyl)-Spaltungsprodukten **10f<sub>1</sub>** und **10f<sub>2</sub>** [vgl. Gl. (k<sub>2</sub>)] sowie aus ca. 50% **20** besteht.



Das analysenreine **20** läßt sich mit 62% Ausbeute destillativ abtrennen. Die BC(vinyl)-Bindung der offenkettigen Verbindung **20** wird vom tert.-Aminoalkanol offensichtlich leicht gespalten, wobei die Folgeprodukte **10f<sub>1</sub>** und **10f<sub>2</sub>** gebildet werden.

**BC(vinyl)-Protolyse bei der Aminoboran-Bildung**

Vor allem die Umsetzungen des Heterocyclus **A** mit den Amino-hydroxy-Verbindungen **5** und **9** zu den monocyclischen Aminoboranen **15** und **19** sowie mit der Verbindung **10** zu der nichtcyclischen Verbindung **20** sind von der irreversiblen Spaltung der BC(vinyl)-Bindung begleitet. Die leicht erfolgende BC(vinyl)-Protolyse der Verbindung **5** dürfte auf die acide Hydroxy-Gruppe am starren Benzolkern, die der Verbindung **9** auf die *threo*-Konfiguration der beiden Organo-Reste zurückzuführen sein. Der Ringschluß zum Protolyse-resistenteren Aminoboran tritt in diesen Fällen nicht rasch genug ein. Da sich aus **A** und dem tert.-Aminoethanol **10** kein stabilisiertes Aminoboran bilden kann, erfolgt auch hier die BC(vinyl)-Bindungsspaltung beim nichtcyclischen Produkt **20** besonders leicht. Der Heterocyclus **11a** reagiert mit Aminoethanol im Überschuß erst oberhalb von etwa 100°C unter Spaltung der BC(vinyl)-Bindung. Dabei werden die Verbindungen **1f<sub>1</sub>** und **1f<sub>2</sub>** gebildet.



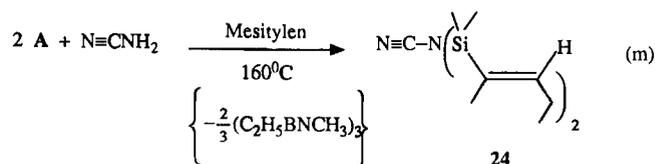
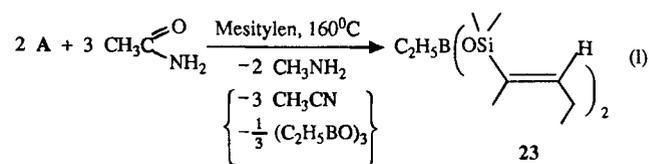
f<sub>1</sub> : X = Alkan(Aren)diyl-Rest      f<sub>2</sub> : Y = Aminoalk(ar)yl-Rest

Die BC(vinyl)-Spaltungsprodukte **1f<sub>2</sub>**, **5f<sub>1</sub>**, **f<sub>2</sub>**, **9f<sub>1</sub>**, **f<sub>2</sub>** und **10f<sub>1</sub>**, **f<sub>2</sub>** konnten nach der gaschromatographischen Trennung massenspektrometrisch nachgewiesen und in Einzelfällen wie bei **1f<sub>2</sub>**, **5f<sub>1</sub>**, **10f<sub>1</sub>** und **10f<sub>2</sub>** in reiner Form identifiziert werden. Jede Verbindung des Typs **f<sub>2</sub>** ist durch ihr Massenspektrum (vgl. Tab. 1) und durch das Signal des Vinylprotons sicher gekennzeichnet (vgl. Tab. 2).

Die hier besprochene BC(vinyl)-Protolyse wird beim Erhitzen der Verbindung **A** mit Acetamid auf ca. 160°C zur Hauptreaktion. Man erhält unter Freisetzen von Methylamin nach Gl. (l) Bis[dimethyl(1-methyl-1-butenyl)siloxy]ethylboran (**23**), das massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden konnte. Die weiteren Reaktionsprodukte, vermutlich Triethylboroxin und Acetonitril [vgl. Gl. (l)], sind nicht nachgewiesen worden. Verbindung **A** reagiert mit *N,N*-Dimethylhydrazin, *N,N'*-Diphenylhydrazin und *N,N*-Dimethylharnstoff beim Erhitzen bis auf 160°C überhaupt nicht.

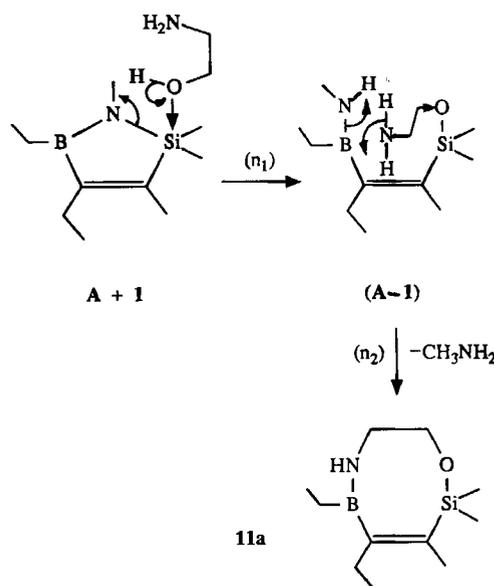
**A** reagiert mit Cyanamid in siedendem Mesitylen unter Abspalten von Methylamin entsprechend Gl. (m) zu einer Verbindung mit massenspektrometrisch bestimmter Molmasse *m/z* 294, die wir der borfreien Verbindung **24** zuordnen. Zwei ungesättigte Silylgruppen werden an die Aminogruppe des Cyanamids gebunden. Die Ethylbor-Kompo-

nente spaltet sich vermutlich bei der Reaktion nach Gl. (m) als 2,4,6-Triethyl-1,3,5-trimethylborazin ab.



**Zu den Reaktionsverläufen**

Die Reaktionen zwischen der Verbindung **A** und den untersuchten Amino-hydroxy-Verbindungen **1–10** starten vermutlich unter Addition der Hydroxygruppe am Silicium-Atom, wobei die Koordinationszahl *KZ<sub>Si</sub>* = 5<sup>20</sup> erreicht wird. Anschließend wird nach Gl. (n<sub>1</sub>) die SiN-Bindung gespalten, wie dies bereits bei der Reaktion von **A** mit den Dihydroxyalkanen(arenen) erörtert wurde<sup>2)</sup>. Die Transaminierung des intermediär entstandenen (Methylamino)borans mit der Aminogruppe des Aminoalkanol(phenols) erfolgt erst anschließend intramolekular nach Gl. (n<sub>2</sub>) unter Eliminierung von Methylamin und unter Ringschluß zu den monocyclischen Aminoboranen **11–15** sowie **17–19**.



In das Gleichgewichtsgemisch der isomeren prim.-Aminoborane und prim.-Amin-Borane nach Gl. (o) sind die Monocyclen **11–15** gegenüber den Bicyclen *iso*-**11** bis *iso*-**15** in Lösung deutlich bevorzugt. Die wechselseitige, praktisch quantitativ realisierbare Umwandlung des flüssigen Aminoborans **11a** in das feste Amin-boran *iso*-**11a** verläuft wie die Rückreaktion unter Methathese der NB/SiO- und OB/

SiN-Gruppierungen. Aus den monocyclischen sek.-Aminoboranen **17–19** bilden sich nachweisbar keine bicyclischen sek.-Amin-Borane.

### Spektroskopie der neu hergestellten Verbindungen

**IR-Spektren:** Die C=C-Absorption für die *cis*-BC=CSi-Gruppierung der Ringverbindungen **11a,b**, *iso-11a* und **12–14** findet man wie bei anderen Verbindungen dieses Typs<sup>2,3</sup> bei 1560–1575 cm<sup>-1</sup>. Die Vinylgruppe von **23** und **24** absorbiert bei 1620 cm<sup>-1</sup>. – Die NH-Schwingungen (3330–3400 cm<sup>-1</sup>) von **11a,b** und **12–14** liegen im Erwartungsbereich<sup>15</sup> für Amino-diorgano-borane mit 3fach koordiniertem N-Atom. Demgegenüber ist die Absorption der NH-Bindung (3210 cm<sup>-1</sup>) des Amin-Borans *iso-11a* mit 4fach koordiniertem Stickstoff-Atom in Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>16</sup> langwellig verschoben.

**Massenspektrometrische Untersuchungen:** Im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI) von **11b** beobachtet man einen

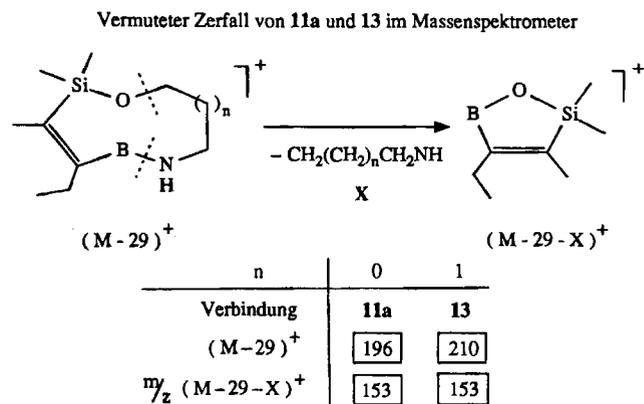
Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Produkte mit *cis*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC(R)=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X-Gruppierung (X = H, BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Verbindung	Mol-masse	M <sup>+</sup>	Gef. m/z Basis-peak	(% rel. Intensität) <sup>a)</sup> Weitere charakteristische Bruchstückmassen
<b>E</b>	238.3	–	166	223(11), 209(91), 194(42), 182(34), 153(17), 140(32), 126(31), 111(56), 97(35), 83(21), 59(31), 44(25)
<b>1f<sub>2</sub></b>	187.4	187(<1)	30	172(6), 127(4), 118(49), 102(12)
<b>5f<sub>2</sub></b>	235.4	235(25)	166	220(4), 150(77), 135(22), 73(22), 59(22)
<b>9f<sub>2</sub></b>	291.5	291(<1)	58	276(<1), 222(<1), 163(1), 149(3)
<b>10f<sub>2</sub></b>	215.4	215(7)	58	200(3), 146(7), 72(7)
<b>11a</b>	225.2	–	196	210(4), 180(1), 154(22), 111(18), 97(18)
<i>iso-11a</i> <sup>b)</sup>	225.2 <sup>c)</sup>	–	196	210(3), 180(4), 154(31), 111(22), 97(17)
<b>11b</b>	251.2	251(<1)	222	236(4), 180(18), 137(29)
<b>12</b>	253.3	–	224	238(4), 182(14), 111(14), 97(17)
<b>13</b>	239.3	–	182	224(4), 210(74), 153(18), 140(55), 126(22), 111(50), 97(36)
<b>14</b>	253.3	–	30	224(11), 182(15), 98(20), 45(15)
<b>15</b>	273.3	–	244	258(1), 228(4), 200(3), 73(45)
<i>iso-15</i> <sup>b,d)</sup>	273.2	273(<1)	244	258(<1), 228(6), 200(4), 73(27)
<i>iso-15f</i>	243.2	243(95)	228	200(48), 186(22), 118(11), 100(14), 59(15)
<b>17</b>	239.2	–	210	224(4), 168(21), 153(13), 142(12), 125(12), 111(32), 97(27), 59(15)
<b>18</b>	329.4	–	300	314(1), 181(11), 153(42), 91(14)
<b>19</b>	329.4	–	300	314(1), 181(10), 153(45), 97(13), 91(17), 58(17)
<b>20</b>	342.4	–	58	272(2), 243(3), 196(14), 72(83)

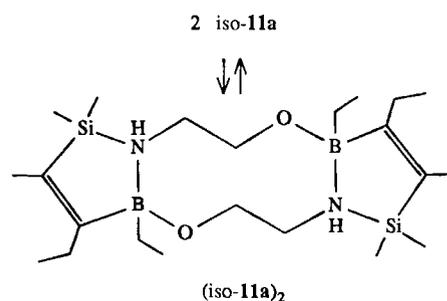
<sup>a)</sup> EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O und <sup>28</sup>Si. – <sup>b)</sup> Verdampfungstemperatur bei maximal 40 °C (vgl. Text). – <sup>c)</sup> CI-MS (NH<sub>3</sub>) von *iso-11a* bei Verdampfungstemperatur 100 °C: Gef. *m/z* 451 (Basismasse), 226 (68% rel. Int.), 196 (37). – <sup>d)</sup> CI-MS (NH<sub>3</sub>) von *iso-15* bei Verdampfungstemperatur 50 °C: Gef. *m/z* 274 (Basismasse), 564 (<1% rel. Int.).

intensitätsschwachen Molekülpeak (M<sup>+</sup>). Ansonsten treten Molekülmassen nur bei den f<sub>2</sub>-Verbindungen auf (vgl. Tab. 1).

Basismasse der Verbindungen **11a,b**, **12**, **15** und **17–19** sowie von *iso-11a* ist die Zerfallsmasse [M – 29]<sup>+</sup>. Die Bruchstückmassen *m/z* 111 und 97 sind außerdem charakteristisch für die EI-Massenspektren der Verbindungen **11a**, **12** und **13**, die im Massenspektrometer vermutlich unter jeweils analoger Eliminierung der Neutralmassen 43 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH) und 57 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH) abgebaut werden.



Die Massenspektren von **11a** und *iso-11a* sind praktisch nicht zu unterscheiden, erstaunlicherweise auch nicht beim Verdampfen der Isomeren unterhalb 40 °C. Im CI-Massenspektrum von *iso-11a* tritt mit NH<sub>3</sub> als Reaktandgas die Basismasse *m/z* 451 auf, die auf die Molekülmasse M<sup>+</sup> 450 eines (*iso-11a*)<sub>2</sub> hinweist. Es muß allerdings offen bleiben, ob das feste Amin-Boran *iso-11a* tatsächlich als Dimer (*iso-11a*)<sub>2</sub> vorliegt. Ein ähnlicher massenspektrometrischer Befund liegt für die Verbindung *iso-15* vor: Bei hohem Partialdruck der Probemoleküle findet man *m/z* 564 [2 M + NH<sub>4</sub>] mit sehr geringer Intensität.



<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen mit *cis*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC(CH<sub>3</sub>)=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H- und (*E*)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SiC(CH<sub>3</sub>)=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppierung findet man in Tab. 2.

Die Protonensignale der Alkylgruppen an der *cis*-SiC=CB-Atomgruppierung entsprechen den Daten analoger Verbindungen<sup>2,3</sup>. Auch alle anderen <sup>1</sup>H-NMR-Signale an der Amino-oxyalkan-Gruppierung lassen sich mit den Erfahrungswerten gut korrelieren. Die Zuordnungen der H(CO)- und H(CN)-Protonen sind ebenfalls eindeutig.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen mit *cis*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC(CH<sub>3</sub>)=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X-Gruppierungen (X = H, BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Nr.	$\delta^1\text{H}$ bei 200 MHz in CDCl <sub>3</sub>					
	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H(CO) H <sup>x</sup>	H(CN)
E	0.05	1.70	2.14 0.81	0.86	—	{3.13(4H)} n.b.(NH)
E (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.12	1.81	2.35 1.02	1.11	—	{3.17(2H)t} {2.49(2H)q} 0.55(NH)
1f <sub>2</sub>	-0.04	1.48	1.91 0.78	5.64	3.41 n.b.(NH)	{2.60}
10f <sub>2</sub>	0.02	1.54	1.98 0.85	5.70	3.51	{2.30} {2.11}
11a	0.16;0.07	1.68	2.37;1.99 0.83	0.86	3.73;3.43 4.0(NH)	{2.94}
iso-11a	0.29;0.2	1.61	2.13 0.91	0.44 0.73	3.80;3.56 2.43(NH)	{2.81}
11b	0.11;0.10	4.80 4.38 1.71	2.34;1.95 0.81	0.88	3.78;3.48 4.11(NH)	{2.96}
12 <sup>a)</sup>	0.16;0.06	1.64	2.42;1.98 0.82	0.86	3.67;3.06 1.37;1.16;0.89	{3.31}
iso-12 <sup>a)</sup>	0.30;0.24	1.57	von Signalen des 12 überlagert			
13	0.15;0.05	1.69	2.34;1.93 0.86	-0.85	3.74;3.38 3.89(NH);1.55	{2.90}
14	0.05;0.03 0.02	1.63 1.61 1.57	2.04 =0.8	=0.8	3.71;3.58 1.42;1.26	{2.85;2.60}
14 (Rückst.)	0.12	1.78 1.64 (2:1)	2.22;2.10 0.90	0.93;0.79	3.65;3.56 1.50	{3.06}
15 <sup>b)</sup>	0.51 0.46(br)	1.74	2.47;2.15 0.87	1.19	7.06(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) 5.80(NH)	
	0.48 0.37(br)	1.68	2.43;2.06 0.80	1.13	7.08;7.00(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) 5.85(NH)	
iso-15 <sup>b)</sup>	0.50 0.30	1.73	2.31 1.06	0.9 bis 0.6	7.1;7.0(2H) 6.8;6.6(2H) 4.17(NH)	
17	0.14;0.02	1.65	2.40;1.93 0.80	0.83	3.8 2.73	{3.55;2.64}
18 <sup>b)</sup>	0.42;0.39	1.91	2.69;2.16 1.03	1.5	4.76[4.8] <sup>e)</sup> 7.5;7.4 1.31	{2.35 4.54[4.8] <sup>e)</sup>
19 <sup>b)</sup>	0.20;0.13	2.01	2.73;2.23 1.05	1.11	4.80[10.0] <sup>e)</sup> 7.4 0.86	{2.86 4.55[10] <sup>e)</sup>
20	0.01	1.51	1.97 0.82	=0.7	3.62 3.53 2.12;2.08(NCH <sub>3</sub> )	{2.35} {2.29}

<sup>a)</sup> *rac*-Form. — <sup>b)</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessen. — <sup>c)</sup> <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> (Hz).

Bei den offenkettigen Verbindungen **1f<sub>2</sub>**, **10f<sub>2</sub>** und **20** sowie bei **E** tritt jeweils nur ein Signal für die Protonen der beiden Methylgruppen am Silicium-Atom auf (Tab. 2). Bei den monocyclischen Verbindungen **11a, b**, **12**, **13**, **15**, **17–19** sowie den bicyclischen Verbindungen *iso*-**11a** und *iso*-**12** sind dagegen jeweils zwei intensitätsgleiche Signale für die insgesamt sechs Protonen der beiden Methylreste zu beobachten, was auf die Enantiotopie dieser Protonen im nichtebenen Achtring bzw. im gewinkelten Bicyclus zurückzuführen ist. Das (*Z/E*)-isomere Aminoboran **14** ergibt für die beiden am Silicium gebundenen Methylgruppen drei Signale im Verhältnis 1:1:2.

Auch die 3-Methyl-Gruppe der Verbindungen **14** ist in drei Signale (Verhältnis 2:1:2) aufgespalten. Die (CH<sub>2</sub>)<sup>4</sup>-Protonen treten beim Amin-Boran *iso*-**11a** nur als ein Signal (2.13), bei den Aminoboranen **11a** und **b** aber als zwei Si-

gnale (ca. 2.35; 1.97) auf. Die Aufspaltung beobachtet man auch bei den cycloenantiotopen Protonen der Verbindungen **12**, **13**, **15**, **17**, **18** und **19**. Demgegenüber findet man bei den Verbindungen **E**, **1f<sub>2</sub>**, **10f<sub>2</sub>** und **20** jeweils nur ein Signal für die (CH<sub>2</sub>)<sup>4</sup>-Gruppe.

Das Vinylproton H<sup>5</sup> von **1f<sub>2</sub>** bzw. **10f<sub>2</sub>** koppelt mit den Protonen der geminalen CH<sub>2</sub>- und der vicinalen CH<sub>3</sub>-Gruppe mit den charakteristischen Konstanten <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 bzw. <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz. Das Resonanzsignal für die NH-Protonen der Aminoborane **11a** und **b** findet man bei  $\delta^1\text{H} = 4-4.1$ , während das NMR-Signal der NH-Gruppe des Amin-Borans *iso*-**11a** bei  $\delta^1\text{H} \approx 2.4$  auftritt.

<sup>13</sup>C- und Heteroatom-NMR-Untersuchungen: Die <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten sowie einige <sup>14</sup>N-NMR-Signale der Organobor-Verbindungen mit *cis*-BC=CSi-Gruppierung findet man in Tab. 3.

<sup>11</sup>B-NMR-Daten: Die <sup>11</sup>B-NMR-Daten sind wichtig für die Strukturzuordnung der Organobor-Verbindungen in Lösung. Die Substanzen mit <sup>11</sup>B-Resonanzen bei  $\delta = 45-47$  liegen als monocyclische Amino-diorgano-borane mit 3fach koordiniertem Bor-Atom vor<sup>13</sup>. Demgegenüber lassen sich die <sup>11</sup>B-NMR-Signale  $\delta = 11-16$  den bicyclischen Amin-Diorgano-oxy-boranen mit intramolekularer NB-Koordinationsbindung zuordnen<sup>14</sup>. Sämtliche monocyclische Verbindungen sind in Lösung bevorzugt. Die Amin-Borane *iso*-**11b**, *iso*-**12** bis *iso*-**14** treten aufgrund der <sup>11</sup>B-NMR-Signale nur in Mengen bis maximal 10% auf. Die Lagen der <sup>11</sup>B-NMR-Signale der diastereomeren Verbindungen **18** ( $\delta^{11}\text{B} = 44.8$ ) und **19** (46.1) sind zwar deutlich verschieden, liegen beide aber im Bereich der Signale der monocyclischen Amino-diorgano-borane ( $\delta^{11}\text{B} = 45.0$  bis 45.9).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Die Signalzuordnung ist für sämtliche Verbindungen mit *cis*-SiC=CB-Gruppierung problemlos. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale von **18** und dem diastereomeren **19** lassen sich gut unterscheiden (vgl. Tab. 3) in Übereinstimmung mit den Signalverschiebungen in den <sup>11</sup>B- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren.

Beide C-Atome der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Gruppierung in den offenkettigen Verbindungen **1f<sub>2</sub>**, **10f<sub>2</sub>** und **20** ergeben jeweils ein Signal. Wie bei den <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen findet man aber bei den Verbindungen **11a, b**, **12**, **13**, **15**, **17–19** sowie bei *iso*-**11a** und *iso*-**15** jeweils zwei <sup>13</sup>C-NMR-Signale für die Methylgruppen am Si-Atom, bedingt durch deren unterschiedliche Umgebung im Achtring bzw. im Bicyclus. Verbindung **14** hat (*Z/E*)-isomere NB-Gruppierungen. Man beobachtet insgesamt vier Methyl(Si)-Gruppen.

Das C<sup>3</sup>-Atom der monocyclischen Verbindung **15** (130.9) mit J<sub>SiC<sup>3</sup></sub> = 78.2 Hz ist signifikant stärker entschirmt als das entsprechende C<sup>3</sup>-Atom des bicyclischen Amin-borans *iso*-**15** (129.4) mit J<sub>SiC<sup>3</sup></sub> = 56.8 Hz. Jeweils drei C<sup>3</sup>- und C<sup>3'</sup>-Signale treten bei den Verbindungen (*Z/E*)-**14** auf. Die C<sup>4</sup>-Atome von **11a** und **15** (158; 161.4) sind abgeschirmt als in den Bicyclen *iso*-**11a** und *iso*-**15** (175; 172). Für die (*Z/E*)-Isomeren **14** findet man wiederum drei (CH<sub>2</sub>)<sup>4</sup>-NMR-Signale, was auch für die Ethylgruppe am Bor-Atom von **14** gilt.

Tab. 3. <sup>13</sup>C- und Heteroatom-NMR-Daten der Produkte mit *cis*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC(R)=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X-Gruppierung<sup>a)</sup> (X = H, BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Nr.	δ <sup>11</sup> B <sup>b-d)</sup>	δ <sup>13</sup> C [J <sub>SiC</sub> (Hz)]					δ <sup>29</sup> Si <sup>f)</sup>	
		C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	[C(N)] C <sup>x</sup>	C(O)	<δ <sup>15</sup> N(NH)>
<b>E</b>	46.7 <sup>d)</sup>	-2.7[51.1]	150.1[77.6] 12.6	158.5 21.8 14.0	7.0 8.4	{54.2, 42.5(CH <sub>2</sub> N)} {35.9(CH <sub>3</sub> N)}		12.9
<b>1f<sub>2</sub></b>	-	-4.0[60.1]	132.2[76.7] 12.7	142.6 20.4 12.5	-	{42.9}	63.5	8.2
<b>10f<sub>2</sub></b>	-	-3.3[60.1]	132.9[69.0] 13.2	143.1 21.1 13.4	-	{45.5}	60.2;60.9	n.g.
<b>11a</b>	45.9 <sup>c)</sup>	-0.9;-1.6	137.3[77.4] 12.9	158 24.3 15.9	12.3 8.8	{45.2}	64.7	4.6 <-280.5> [J <sub>NH</sub> =78.1]
<i>iso</i> - <b>11a</b>	13.0 <sup>b)</sup>	-1.1;-3.0	128.3[n.b.] 12.0	175 23.0 13.2	12.7 9.7	{45.5}	63.5	24.3 (-30°C)
<b>11b</b>	45.9 <sup>d)</sup>	-0.2[60.6] -1.8[60.9]	148.3 148.2;110.1 25.1	157 26.3 14.0	12.2 8.6	{45.3}	64.7	<n.g.> 1.2
<i>iso</i> - <b>11b</b>	9.7 45.2 <sup>d)</sup>	-1.1[61.5] -2.5[57.7]	136.5[76.4] 15.4	n.b. 158 24.3 12.8	12.3 8.8	{56.0}	68.1 26.1;10.5	22.1 4.1br <-268.5>
<i>iso</i> - <b>12</b>	13 45.3 <sup>d)</sup>	-0.4;-1.4	133.7 16.6	n.b. 160.6 24.8 12.9	12.8 8.5	{41.2}	60.5 32.5	n.g. 7.3 (-10°C)
<i>iso</i> - <b>13</b>	13.0 <sup>d)</sup> 45.1 <sup>c)</sup>	-1.6;-2.1 -0.8;-1.4	133.0;132.6 132.3 15.2;14.9 13.6	n.b. 162.8;159.7 158.0 24.9;24.4; 23.4 13.1;12.8 12.6	14.2;13.8 9.4;9.2 8.5;8.4	{43.9;42.6} 41.9 30.1 bis 28.9	65.5;62.6 62.3	24.3 3.9;4.0; 4.5;4.8;4.9; 5.0;5.3 5.8(br)
<i>iso</i> - <b>14</b>	-11 47.1 <sup>d)</sup>	-2.0;-2.2	150.1;133.1 14.3;13.7	n.b. 159.0;158.3 22.1;23.5 12.9;12.8	7.2;13.9 8.7;8.5	{43.1;43.2} 30.7;30.4;30.3;29.4	62.9;65.8	12.6 13.0;12.9 10.3 (-30°C)
<b>15</b>	47.0 <sup>d)</sup>	0.2[61.4] -0.6[59.3] (-50°C) <sup>e)</sup>	130.9[78.2] 16.0	161.4 24.8 13.0	13 8.8	{135.4}	151.0 126.1;127.1 121.0;122.0	10.6
<i>iso</i> - <b>15</b>	15.7 <sup>c,e)</sup>	-0.5[53.0] -1.7[54.5]	129.4[56.8] 12.3	172 23.4 13.5	14 9.2	{128.1}	159.6 129.3;123.3 116.7;113.8	30.0 <-327.4>
<b>17</b>	45.0 <sup>d)</sup>	-1.1[60.9] -2.1[58.9]	136.4 15.6	160 24.2 12.6	10.6 9.2	{54.3}	59.0 35.6	4.2 <-355.1>
<b>18</b>	44.8 <sup>d)</sup>	-0.2[62.5] <sup>e)</sup> -2.4[56.7]	136.2[77.2] 15.8	160.7 25.2 13.5	11.7 10.1	{57.8} {32.0} {15.6}	76.9 142.3 i 128.0 o,m 127.6 p	3.8
<b>19</b>	46.1 <sup>d,e)</sup>	2.1[60.7] <sup>e)</sup> 1.7[61.8]	137.6[75.6] 16.8	163.3 24.7 13.3	12.2 9.5	{59.4} {29.5} {16.9}	78.4 143.7 i 128.9 o 127.8 m 128.1 p	0.6
<b>20</b>	45.2 <sup>d)</sup>	-2.3[57.2]	133.2 13.4	157.9 23.2 12.5	13.6 8.3	{45.9;45.7}	63.8;60.6 60.5;60.4	7.5

<sup>a)</sup> Gemessen in CDCl<sub>3</sub>, falls nicht anders vermerkt; n.b. = nicht beobachtet; n.g. = nicht gemessen. - <sup>b)</sup> Bei 64.2 MHz gemessen: Halbhöhenbreite *h*<sub>1/2</sub> < 150 Hz. - <sup>c)</sup> *h*<sub>1/2</sub> = 150–300 Hz. - <sup>d)</sup> *h*<sub>1/2</sub> > 300 Hz. - <sup>e)</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessen. - <sup>f)</sup> Bei 39.7 MHz.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Signallage der an das Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atom gebundenen C-Atome der Verbindungen **1f<sub>2</sub>** und **10f<sub>2</sub>** sowie von **11a** und *iso*-**11a** liegen praktisch im gleichen Bereich, und zwar bei δ = 42.9–45.5 bzw.

63.5–64.7. Beide C-Atome sind aber deutlich unterschiedlich abgeschirmt (Δδ<sup>13</sup>C ≈ 15–20 ppm).

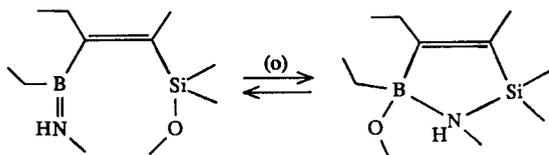
<sup>15</sup>N-NMR-Spektren: Die Lage des <sup>15</sup>N-NMR-Signals für das NH-Aminoboran **11a** findet man bei δ = -280.5 mit

$J_{\text{NH}} = 78.1$  Hz. Das 4fach koordinierte Bor-Atom des NH-haltigen Amin-Borans *iso*-**15** ist deutlich stärker abgeschirmt ( $\delta^{15}\text{N} = -327.4$ ). Weitere  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen könnten der hier vorgestellten (*Z/E*)-Aminoboran/Amin-Boran-Isomerie in Lösung sehr nützlich sein.

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren: Der Trend der  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen ( $\Delta\delta^{29}\text{Si} > +10$  ppm) ist umgekehrt wie bei den  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen. Die Monocyclen **11a** und **b**, **13** und **15** haben deutlich stärker abgeschirmte  $^{29}\text{Si}$ -Atomkerne ( $\delta^{29}\text{Si} = 4-8$ ) als ihre bicyclischen Isomeren *iso*-**11a** und **b**, *iso*-**13** und *iso*-**15** ( $\delta^{29}\text{Si} = 24-30$ ). Die diastereomeren Verbindungen **18** ( $\delta^{29}\text{Si} = 3.8$ ) und **19** ( $\delta^{29}\text{Si} = 0.6$ ) aus L-Ephedrin bzw. D-Pseudoephedrin lassen sich  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch unterscheiden. Die zahlreichen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Verbindung **14** sind vermutlich auf die *cis/trans*-Isomerie an der NB-Bindung zurückzuführen.

### Ergebnis und Ausblick

Die hier präparativ durchgeführte und NMR-spektroskopisch nachgewiesene sowie verfolgte wechselseitige Umwandlung monocyclischer Aminoborane in die isomeren bicyclischen Amin-Borane hat durch die Veränderung der Struktur und Ladungsverhältnisse auf die Reaktivität des Grundgerüsts einer Verbindung entscheidenden Einfluß. Am Beispiel des organosubstituierten *cis*-BC=CSi-Gerüsts läßt sich darstellen, wie derartige Verbindungen präparativ zu gewinnen, welche Voraussetzungen für den Strukturwechsel nach Gl. (o) notwendig sind und unter welchen Bedingungen das flexible, entropisch bevorzugte Molekül sowie das vergleichsweise starre, energetisch begünstigte Molekül gebildet werden.



Man darf erwarten, daß Analoga der vorgestellten Bindungssysteme auch im Bor- und Silicium-freien Bereich organischer Verbindungen mit entsprechenden Donator/Akzeptor-Funktionen von Bedeutung sind und daß derartige Gruppierungen für die unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Reaktivitäten von Teilstrukturen eine wichtige Rolle spielen können. Die *cis*-BC=CSi-Verbindungen eignen sich als Modellverbindungen zum Studium von Stoffeigenschaften und -umwandlungen, über die bisher noch nichts bekannt ist.

### Experimenteller Teil

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

Geräte: DSC: DuPont 1090. — IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren $^{21a}$ : EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 für flüssige und feste Proben. —  $^1\text{H}$ -NMR $^{21b}$ : Bruker AC 200. —  $^{11}\text{B}$ -NMR $^{21b}$ : Bruker AC 200 (64.2 MHz);  $\delta^{11}\text{B} = 0$  für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{BF}_3$

(extern). —  $^{13}\text{C}$ -NMR $^{21b}$ : Bruker AC 200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz). —  $^{15}\text{N}$ -NMR $^{22}$ : Bruker AC 300 (21.8 MHz),  $\text{NaNO}_3$  gesättigt in  $\text{H}_2\text{O}$ , extern. —  $^{29}\text{Si}$ -NMR $^{22}$  (refokussierte INEPT Puls-Sequenz,  $^1\text{H}$ -entkoppelt $^{23}$ ): Bruker AC 300 (59.6 MHz),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  extern.

Ausgangsverbindungen: **A** $^3$ , **B** $^{18}$ , **D** $^{18}$  und  $\text{Na}[\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ -Lösung in Toluol $^{24}$  stellte man nach Literaturangaben her. Bezogen wurden 2-Aminoethanol (**1**) (Merck); *rac*-2-Amino-1-butanol (*rac*-**2**), (*R*)(-)-2-Amino-1-butanol (*R*-**2**) mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.74$  ( $c = 3.03$ , THF), 3-Amino-1-propanol (**3**), 4-Amino-1-butanol (**4**), 2-Amino-phenol (**5**), 3-Aminophenol (**6**), 2-(Methylamino)ethanol (**7**) (Fluka); *L*(-)-Ephedrin-Hemihydrat [(*1R,2S*)-2-(Methylamino)-1-phenyl-1-propanol-Hemihydrat] (**8**  $\times$  0.5  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Schuchardt) mit Schmp. 39–43°C; *D*(+)-Pseudoephedrin [(*1S,2S*)-2-(Methylamino)-1-phenyl-1-propanol] (**9**) mit Schmp. 118–120°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +68.3$  ( $c = 2.76$ , THF) und 2-(Dimethylamino)ethanol (**10**) (Fluka). Das Gemisch aus (GC) 12.8 mol-% *N*-Methyl-1,2-diaminoethan (**21**) und 87.2 mol-% *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**22**) stammte von Fluka, Butyllithium (1.6 M in Hexan) von der Metallgesellschaft, Frankfurt/Main. — Die Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Pentan, Toluol, Mesitylen, Pyridin) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

*Wasserfreies L-Ephedrin (8) aus dem Hemihydrat*: Man entwässert das feste **8**  $\times$  0.5  $\text{H}_2\text{O}$  mit Schmp. 39–43°C in siedendem Toluol über einen Wasserabscheider. Wasserfreies **8** mit Sdp. 75°C/0.001 Torr ist flüssig;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -12.3$  ( $c = 2.6$ , THF).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$  (165.3) Ber.  $^+ \text{H}^+ 1.22$   
Gef.  $^{29} \text{H}^+ 0.63$  (20°C); 1.19 (70°C)

*N,O-Dilithium-o-aminophenolat (Li<sub>2</sub>-5)*: Zur Lösung von 3.07 g (28 mmol) **5** in 100 ml Hexan tropft man in 25 min (Temperaturanstieg auf 30°C) 35 ml Lösung von 1.6 M (56 mmol) Butyllithium in Hexan. Man läßt noch 4 h bei Raumtemp. rühren, filtriert dann ab, wäscht mit Hexan und trocknet i. Vak.; Ausb. 3.4 g (100%) hellgelbes, extrem luftempfindliches, festes Li<sub>2</sub>-5. — IR (KBr): kein OH.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_2\text{NO}$  (121.0)  
Ber. C 59.56 H 4.17 Li 11.47 N 11.58  
Gef. C 60.36 H 5.56 Li 10.54 N 10.68

*Natrium-triethyl[2-(natriooxy)phenylamino]borat (Na<sub>2</sub>-5BEt<sub>3</sub>)*: Eine Lösung aus 13.42 g (110 mmol)  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}]^{24}$  in 15 ml Toluol tropft man bei Raumtemp. in 35 min zu 6.0 g (55 mmol) **5** in 125 ml Toluol. Unter spontan einsetzender Gasentwicklung und Temperaturanstieg (auf 27°C) bildet sich nach Zugabe der Hälfte der Boran-Lösung eine voluminöse Suspension; 1.26 l (51%)  $\text{H}_2$  (MS) werden freigesetzt. Anschließend wird bei 50–55°C die restliche Boratlösung in ca. 20 min zugetropft, wobei die  $\text{H}_2$ -Entwicklung sehr langsam erfolgt. Nach insgesamt 3stdg. Rühren sind weitere 1.11 l (45%)  $\text{H}_2$  (MS) abgespalten. Nach Filtration der Suspension, Waschen des Feststoffs mit Pentan und Trocknen i. Vak. isoliert man 10.5 g (76%) weißes  $\text{Na}_2\text{-5BEt}_3$  mit Schmp. > 204°C (Zers.); DSC: > 170°C (Zers.) (Peakspitze bei 197.6°C). — IR (THF):  $\tilde{\nu} = 3380, 3300 \text{ cm}^{-1}$  (NH). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = 6.8$  (1H),  $\approx 6.4$  (1H), 6.05 (2H), 3.00 (1H, NH), 0.71 (9H), 0.25 (6H). —  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = -8.3$  ( $h_{1/2} = 450$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = 159.5$  (CO), 149.1 (CN), 112.6, 112.0, 111.72, 111.66 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 16.9 (br,  $\text{BCH}_2$ ), 12.0 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BNNa}_2\text{O}$  (251.0)  
Ber. C 57.40 H 8.02 B 4.30 N 5.57 Na 18.31  
Gef. C 55.86 H 7.31 B 4.68 N 5.91 Na 19.51

*N,O-Dinatrium-2-aminophenolat (Na<sub>2</sub>-5)*: 1.4 g  $\text{Na}_2\text{-5BEt}_3$  erhitzt man 12 h bei ca. 140°C/0.001 Torr und fängt Triethylboran in der

Kühlfalle ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) auf. Man erhält ca. 1.0 g  $\text{BEt}_3$ -haltiges  $\text{Na}_2\text{-5}$  als Rückstand.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNA}_2\text{O}$  (153.1)

Ber. C 47.07 H 3.29 N 9.14 Na 30.03

Gef. C 50.15 H 4.58 N 8.48 Na 25.59

#### Herstellung der aliphatischen Mono- und Bicyclen

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindungen 11–14 und 17–19 aus A mit 1–4 und 7–9 und 10:** Nach Zugabe von A zur äquimolaren Menge Aminoalkanol bei Raumtemp. wird ca. 5 h bis max.  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (76–91%) im Argonstrom ausgetrieben wird; vgl. Tab. 4. Man erhält beim Destillieren i. Vak. die Verbindungen **11a, b–14** und **17–20** als farblose, meist viskose Flüssigkeiten.

#### Reaktionen der prim.-Aminoalkanole (phenole)

**4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (11a):** Aus A und 2-Aminoethanol (**1**) erhält man ohne Lösungsmittel 96proz. (GC) **11a**, Analysenwerte s. Tab. 4. – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3. – Bedingungen der GC: KS 20 m OV 1; Temperatur im Einspritzblock  $120^{\circ}\text{C}$ , Säulentemperatur 60 bis  $200^{\circ}\text{C}$ ; He als Trägergas.

**11 aus A und 1 in Mesitylen bei  $\leq 70^{\circ}\text{C}$ :** Man erhitzt die Lösung von je 20.9 mmol A und 1 in 20 ml Mesitylen 4 h auf  $40\text{--}70^{\circ}\text{C}$  und erhält 19.4 mmol (93%)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Vorlage) sowie 19.4 mmol (93%) **11a**. – IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 3400, 3355\text{ cm}^{-1}$  (NH), 1565 (C=C).

**4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (iso-11a):** Aus unverdünntem **11a** bildet sich nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. das kristallisierte Isomer **iso-11a** mit Schmp.  $106^{\circ}\text{C}$  (DSC: Schmp.  $104.3^{\circ}\text{C}$ ), das bei  $80\text{--}85^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr unverändert (Schmp.  $106^{\circ}\text{C}$ ) sublimiert. – IR (THF):  $\tilde{\nu} = 3210\text{ cm}^{-1}$  (NH), 1560 (C=C). – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{BNOSi}$  (225.2)

Ber. C 58.66 H 10.75 B 4.80 N 6.22 Si 12.48

Gef. C 58.53 H 10.75 B 4.71 N 6.19 Si 12.38

**11a/iso-11a-Gemisch aus A und 1:** 1.39 g (23 mmol) **1** tropft man bei  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam zu 4.44 g (23 mmol) A in 25 ml Pentan und rührt noch 5 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$ . Man entfernt  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und Lösungsmittel i. Vak. ( $-30^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr) und erhält 5.05 g (98%) festes Gemisch aus 60% **11a** und 40% **iso-11a** ( $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ).

**iso-11a aus 11a/iso-11a-Gemisch bei Raumtemp.:** Aus dem festen (unverdünnten) **11a/iso-11a-Gemisch** (ca. 3:2) bildet sich bei Raumtemp. nach mehrtägigem Stehenlassen einheitliches ( $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -NMR) **iso-11a** mit Schmp.  $106^{\circ}\text{C}$  und Subl.-P.  $80\text{--}85^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr.

**11a aus geschmolzenem iso-11a:** Nach Erwärmen von geschmolzenem **iso-11a** auf ca.  $120^{\circ}\text{C}$  erhält man beim Abkühlen eine farblose, viskose Flüssigkeit, die aus 90% **11a** und 10% **iso-11a** ( $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -NMR) besteht.

**11a aus gelöstem iso-11a:** Man löst festes **iso-11a** in  $\text{CDCl}_3$  und erhält bei Raumtemp. nach 2 d eine Lösung aus ca. 90% **11a** ( $\delta^{11}\text{B} = 45.9$ ) und ca. 10% **iso-11a** ( $\delta^{11}\text{B} = 13.0$ ).

**4,5-Diethyl-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (11b) und Nachweis von 4,5-Diethyl-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (iso-11b):** Die bei der Herstellung aus B und 1 (vgl. Tab. 4) zunächst anfallenden 19.5 g Rohprodukt sind ein Gemisch aus **11b** und **iso-11b** [ $\delta^{11}\text{B} = 45.9$  (77%), 12.6 und 9.2 (23%)]. Analysenwerte von **11b** s. Tab. 4. – IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu} = 3395, 3350\text{ cm}^{-1}$  (NH), 1620, 1555 (C=C). – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3. – Nach mehrtägigem Stehenlassen des unverdünnten **11b** bei Raumtemp. kristallisiert **iso-11b** [ $\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 9.7] aus, wurde jedoch nicht abgetrennt.

**2-[(2-Aminoethoxy)dimethylsilyl]-2-penten (1f<sub>2</sub>) neben 11a und iso-11a:** Man tropft 3.04 g (15.5 mmol) A in ca. 20 min bei  $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$  zu 3.64 g (59.6 mmol) **1**. Dabei entweicht langsam  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Langsam wird bis auf  $150^{\circ}\text{C}$  erhitzt, in 7 h werden 14.6 mmol (94%)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  aufgefangen (N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und i. Vak. (Bad

Tab. 4. Bedingungen für die Herstellung der aliphatischen Mono- und Bicyclen aus A bzw. B mit prim.-Amino-hydroxy-alkanen 1–4 ohne Lösungsmittel

Ausgangsverbindungen		Bedingungen		Herstellte Verbindung										
C <sub>2</sub> SiNB- Cyclus Nr.	Aminohydroxy- Verbindung Nr.	Aminohydroxy- g (mmol)	Aminabspaltung <sup>a)</sup>		Nr.	Aus- beute g (%)	Sdp.(°C/ 0.001 Torr)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. C Gef. C	H H	B B	N N	Si Si	
			°C (h)	mmol CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (%)										
A	3.8 (19.5)	1	1.19 (19.5)	20 (24)	16.9 (87)	<b>11a</b>	3.6 (82)	63	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> BNOSi (225.2)	58.66 58.63	10.75 10.70	4.80 4.96	6.22 6.15	12.48 12.32
B	4.96 (22.4)	1	1.37 (22.4)	20–25 (22)	19.5 (87)	<b>11b</b>	3.21 (57)	57	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> BNOSi (251.2)	62.13 61.42	10.42 10.38	4.30 4.38	5.57 5.70	11.17 11.41
A	2.24 (25.1)	2	4.91 (25.1)	20–25 (22)	22.3 (89)	<b>12<sup>b)</sup></b>	5.79 (91)	–	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> BNOSi (253.3)	61.63 61.46	11.13 11.45	4.26 4.45	5.53 5.46	11.09 11.19
A	5.94 (30.4)	R–2	2.70 (30.3)	20–25 (18)	27.5 (91)	R– <b>12<sup>b)</sup></b>	7.05 (92)	–	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> BNOSi (253.3)	61.63 61.93	11.13 11.22	4.26 4.14	5.53 5.48	11.09 11.05
A	3.19 (16.3)	3	1.22 (16.3)	20–80 (24)	14.1 (87)	<b>13<sup>c)</sup></b>	2.48 (64)	51	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> BNOSi (239.2)	60.25 59.85	10.95 10.61	4.51 4.41	5.85 5.76	11.74 11.78
A	4.39 (22.5)	4	2.0 (22.5)	20–80 (4)	21.2 (95)	<b>14<sup>d)</sup></b>	1.62 <sup>e)</sup> (28)	57	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> BNOSi (253.3)	61.63 61.42	11.13 11.44	4.26 4.21	5.53 5.55	11.09 10.94

<sup>a)</sup> Aminentwicklung im angegebenen Temperaturbereich. – <sup>b)</sup> Die Verbindung **12** enthält jeweils  $\approx 5\%$  **iso-12** ( $\delta^{11}\text{B} = 13$ ). – <sup>c)</sup> **13** enthält  $\approx 5\%$  Amin-Boran **iso-13** ( $\delta^{11}\text{B} = 13.0$ ). – <sup>d)</sup> **14** besteht aus (Z/E)-**14** (vgl. Tab. 3) und enthält ca. 5% Amin-Boran **iso-14** ( $\delta^{11}\text{B} \approx 11$ ). – <sup>e)</sup> Außerdem erhält man 3.27 g (57%) farblosen, klaren, hochviskosen Rückstand; Gef. 61.55 C 10.94 H 5.62 N 10.98 Si.

≤40°C/0.001 Torr) 2.76 g farbloses **1f<sub>2</sub>** abdestilliert. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3. — 2.82 g weißer, hochviskoser Rückstand enthalten (<sup>11</sup>B-NMR, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 65% **11a** (δ<sup>11</sup>B = 45.3), 5% unbekannte Verbindung (**1f<sub>1</sub>**?) (35.5), 12% unbekannte Verbindung (17.9) und 17% *iso*-**11a** (≈12, br). — EI-MS (70 eV) von **1f<sub>1</sub>**: *m/z* (%) = 147 (83) [M<sup>+</sup>], 132 (27), 119 (100).

**4,5,7-Triethyl-2,2,3-trimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (12)**: Aus **A** und *rac*-2-Amino-1-butanol (*rac*-**2**) wird 94proz. (GC) **12** erhalten. Analysenwerte s. Tab. 4. — IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 3380, 3330 cm<sup>-1</sup> (NH); 1570 (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

*Hinweis auf 4,5,8-Triethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.1]oct-3-en (iso-12)*: **12** enthält kleine Anteile von *iso*-**12** (δ<sup>1</sup>H = 0.24, 0.30 von H<sup>2</sup>; δ<sup>11</sup>B = 13), deren Intensität sich nach 3 Wochen Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub>-Lösung bei Raumtemp. nicht verändert.

(*R*)-**4,5,7-Triethyl-2,2,3-trimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (R-12)** und (*R*)-**4,5,8-Triethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.1]oct-3-en (R-iso-12)**: Aus **A** und (*R*)-(-)-2-Amino-1-butanol (**R-2**); Herstellung und Analysendaten s. Tab. 4; GC: 93proz., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 43.19 (*c* = 2.88, THF) mit (<sup>11</sup>B-NMR) 91% **R-12** (δ<sup>11</sup>B = 45.3) und 9% *R-iso-12* (12.8). — NMR-Daten s. Tab. 2 und 3. — Das *R-12/R-iso-12*-Verhältnis bleibt beim mehrwöchigen Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub>-Lösung bei Raumtemp. unverändert (<sup>11</sup>B-NMR).

**4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cyclononen (13)** und *Hinweis auf 4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[4.3.0]non-3-en (iso-13)*: Herstellung von 96proz. (GC) **13** aus **A** und 3-Amino-1-propanol (**3**) und Analysenwerte s. Tab. 4. **13** wird beim Stehenlassen bei Raumtemp. nach wenigen Tagen viskos (Oligomerisation?); <sup>11</sup>B-NMR: ca. 95% **13** (δ<sup>11</sup>B = 45.3) und ca. 5% *iso-13*. — IR (Paraffin):  $\tilde{\nu}$  = 3390 cm<sup>-1</sup> (NH) von **13**, 1565 (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

(*Z/E*)-**4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cyclodecene [(Z/E)-14]** und *Nachweis von 4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[5.3.0]dec-3-en (iso-14)*: Herstellung aus **A** und 4-Amino-1-butanol (**4**) s. Tab. 4. — IR (Paraffin) vom Rohprodukt:  $\tilde{\nu}$  = 3390 cm<sup>-1</sup> (NH), 1575 (C=C). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **14**: δ = 45.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 750 Hz); *iso-14*: δ ≈ 11 (≈5%). Neben **2.36 g** (48%) farblosem, klarem, leichtviskosen Destillat mit **14/iso-14** ≈ 19:1 [<sup>11</sup>B-NMR: ca. 95% **14** (δ<sup>11</sup>B = 45.1) und ca. 5% *iso-14* (11)] (NMR-Daten s. Tab. 2, 3) erhält man 2.3 g gelblichen, wenig viskosen (dünnflüssiger als Destillat!) Rückstand mit (*Z/E*)-**14**; MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3; Analysendaten Tab. 4.

#### Herstellung der Aren-haltigen Mono- und Bicyclen

**7,8-Benzo-4,5-diethyl-2,2,3-trimethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (15)** und *Nachweis von 7,8-Benzo-4-ethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-aza-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (iso-15f)*, **7,8-Benzo-4,5-diethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (iso-15)**, **2-Ethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaborol (5f<sub>1</sub>)**, **2-{Dimethyl-[(E)-1-methyl-1-butenylsilyloxy]anilin (5f<sub>2</sub>)}** und **2-[(Dimethyl-[(E)-1-methyl-1-butenyl]silyl)amino]phenol (iso-5f<sub>2</sub>)}**: Beim 3stdg. Erhitzen von 2.82 g (14.4 mmol) **A** und 1.58 g (14.4 mmol) 2-Aminophenol (**5**) in 35 ml Mesitylen auf 150°C entstehen 13.2 mmol (92%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (Vorlage N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Man entfernt das Mesitylen bei 0.001 Torr und erhält 3.58 g Rohprodukt aus (GC/MS) 5% **5f<sub>1</sub>** (M<sup>+</sup> 147), 6.3% **5f<sub>2</sub>** oder *iso-5f<sub>2</sub>* (M<sup>+</sup> 235), 67.3% *iso-15f* (M<sup>+</sup> 243) und 21.4% **15** oder *iso-15* (M<sup>+</sup> 273).

0.2 g **5f<sub>1</sub>** mit Sdp. 42–44°C/0.001 Torr werden abdestilliert. — MS: *m/z* (%) = 147 (100) [M<sup>+</sup>], 132 (25), 119 (80). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.27 (1H), 7.06 (3H), 6.55 (NH, breit), 1.23

(BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35.3 (*h*<sub>1/2</sub> = 120 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.6 (CO), 136.1 (CN), 121.6, 119.8, 112.0, 110.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4 (BCH<sub>2</sub>), 8.4 (CH<sub>3</sub>).

Man nimmt den viskosen Rückstand [46% **15** (δ<sup>11</sup>B = 46.5), 15% **5f<sub>1</sub>** und *iso-15f* (36.9), 39% *iso-15* (15.9), δ<sup>29</sup>Si = 30.0] in ca. 10 ml Pentan auf, läßt langsam auf –78°C abkühlen und erhält 1.12 g (28%) **15** mit Schmp. 48°C. — MS- und NMR-Daten von **5f<sub>2</sub>**, **15** und *iso-15f* s. Tab. 1–3.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BNOSi (273.3)

Ber. C 65.93 H 8.85 B 3.95 N 5.12 Si 10.28

Gef. C 65.39 H 8.75 B 3.94 N 5.21 Si 10.46

**7,8-Benzo-4,5-diethyl-2,2,3-trimethyl-6-oxa-1-azonia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (iso-15)**: Man vereinigt die Suspension von 2.57 g (21 mmol) Li<sub>2</sub>-**5** in 70 ml (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O mit der Lösung von 5.03 g (21 mmol) **D** in 10 ml (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O und erhitzt ca. 4 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von 1.46 g (ber. 1.79 g) LiCl und Einengen i. Vak. (12 Torr) erhält man 5.2 g trübes, orangefarbenes Rohprodukt mit (δ<sup>11</sup>B) 31% (46.3, sh 51) **15**, 33% (35.1) **5f<sub>1</sub>** (oder *iso-15f*) und 36% (15.3) *iso-15*. Man nimmt in 20 ml Pentan auf, kühlt auf –78°C ab und erhält 0.86 g (15%) gelbliche Kristalle von *iso-15* mit unscharfem Schmp. >78°C. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BNOSi (273.3)

Ber. C 65.93 H 8.85 B 3.95 N 5.12 Si 10.28

Gef. C 65.83 H 9.04 B 3.90 N 5.19 Si 10.18

Nach dem Einengen des Filtrats verbleiben 3.93 g flüssiges Gemisch mit (δ<sup>11</sup>B) 38% (45.8; sh 51) **15**, 44% (34.1) **5f<sub>1</sub>** (oder *iso-15f*) und 18% (15.1) *iso-15*.

**D** und Na<sub>2</sub>-**5**: Nach Vereinigen der Lösungen von 4.94 g (21 mmol) **D** in 5 ml Ether und 5.21 g (21 mmol) Na<sub>2</sub>-**5** in 70 ml Ether wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend von 2.35 g Feststoff (Ber. 2.41 g NaCl) abfiltriert. Nach Vertreiben des Ethers i. Vak. (12 Torr) erhält man 5.87 g gelblichen, viskosen Rückstand mit (δ<sup>11</sup>B) 13% (58.3) R<sub>2</sub>BO-Verbindung, 39% (46.6, sh 51) **15**, 9% (36.8) *iso-15f* (oder **5f<sub>1</sub>**) und 39% (15.5) *iso-15*.

#### Erhitzen von Verbindung *iso-15*

a) *Unverdünnt*: 295.5 mg (1.08 mmol) *iso-15* mit Schmp. 78°C werden 2 h auf ca. 150°C erhitzt. Ohne Gasabspaltung erhält man eine gelbe Schmelze, die bei Raumtemp. flüssig bleibt; <sup>11</sup>B-NMR: 64% (δ<sup>11</sup>B = 46.8) **15**, 11% (37.4; 35.7) *iso-15f* und 25% (15.8) *iso-15*.

b) *In Mesitylen*: 321 mg (1.17 mmol) *iso-15* werden 3 h unter Rückfluß (ca. 150°C) erhitzt. Kein Gas wird freigesetzt. <sup>11</sup>B-NMR der Mesitylen-Lösung: 52% (δ<sup>11</sup>B = 45.7) **15**, 26% (35.9 mit sh 34.7) *iso-15f* und 22% (15.0) *iso-15*. Man erhitzt weitere 4 h unter Rückfluß und erhält eine Lösung mit (<sup>11</sup>B-NMR) 61% (δ<sup>11</sup>B = 45.7) **15**, 23% (35.9 mit sh 34.7) *iso-15f* und 16% (15.0) *iso-15*.

**A** und 3-Aminophenol (**6**) [*Nachweis der Verbindungen (16)<sub>n</sub>*]: 5.08 g (26 mmol) **A** und 2.85 g (26.1 mmol) **6** entwickeln in 35 ml Mesitylen bei 125–150°C in 26 h 22.8 mmol (88%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. Nach Entfernen des Mesitylens bei 0.001 Torr verbleiben 7.23 g trübes, hochviskoses Gemisch [vermutlich (**16**)<sub>n</sub> mit *n* = 2] mit (<sup>1</sup>H-NMR) Methyl(Si)-Signalen bei δ = 0.37 (2 Signale), 0.34, 0.32, 0.21, 0.20, 0.18, 0.17, 0.16, 0.14 u. a. m. sowie NH-Signale bei 3.70, 3.67 und 3.57; δ<sup>11</sup>B: 46.7 mit 31 (sh). — EI-MS (70 eV): *m/z* (%), Verdampfungstemperatur 90°C: 439 (20), 399 (59), 330 (62), 273 (73), 166 (51), 109 (100). — 140°C: 681 (23), 517 (100), 438 (62), 273 (61), 166 (22), 97 (21). — 180°C: 954 (8), 846 (3), 681 (68), 438 (100), 273 (40), 97 (22). — 210°C: 954 (52), 846 (10), 711 (16), 681 (40), 438 (100), 273 (33), 97 (20).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BNOSi (273.3)

Ber. C 65.93 H 8.85 B 3.95 N 5.12 Si 10.28

Gef. C 65.34 H 9.08 B 3.48 N 5.84 Si 10.66

## Reaktionen der sek.-Amino-Verbindungen

4,5-Diethyl-2,2,3,6-tetramethyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**17**): 5.2 g (26.6 mmol) **A** tropft man in 10 min zu 1.99 g (26.5 mmol) **7** (Temperaturanstieg bis auf 31°C) und rührt 24 h unter Entfernen von 21.7 mmol (82%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> im Ar-Strom (1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Die Destillation i. Vak. liefert 5.15 g (81%) 95proz. (GC) farbloses, klares **17** mit Sdp. 49°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>BNOSi (239.2)

Ber. C 60.25 H 10.95 B 4.51 N 5.85 Si 11.74

Gef. C 60.38 H 11.04 B 4.79 N 5.62 Si 11.56

(7*S*,8*R*)-4,5-Diethyl-2,2,3,6,7-pentamethyl-8-phenyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**18**): Zu 3.23 g (19.5 mmol) wasserfreiem L(–)-Ephedrin (**8**) tropft man in 5 min 3.82 g (19.5 mmol) **A** (Temperaturanstieg auf ca. 33°C). Beim Erhitzen auf 110–150°C werden in 8.5 h 15.7 mmol (80.5%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> aufgefangen (N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Im Vak. destillieren 4.7 g (73%) farbloses, hochviskoses **18** (GC: 97.3proz.) mit Sdp. 98°C/0.001 Torr; 0.55 g trüber, zähflüssiger Rückstand. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –130.2 (c = 1.8, THF). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>BNOSi (329.4)

Ber. C 69.28 H 9.79 B 3.28 N 4.25 Si 8.52

Gef. C 69.55 H 9.71 B 3.38 N 4.41 Si 8.19

(7*S*,8*S*)-4,5-Diethyl-2,2,3,6,7-pentamethyl-8-phenyl-1-oxa-6-aza-2-sila-5-bora-3-cycloocten (**19**), (4*S*,5*S*)-2-Ethyl-4-methyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (**9f<sub>1</sub>**) und Pseudoephedrin-Derivat **9f<sub>2</sub>**: Man tropft 3.91 g (20 mmol) **A** in 0.25 h zu 3.31 g (20 mmol) D(+)-Pseudoephedrin (**9**) in 30 ml Mesitylen (schwache Wärmetönung) und erhitzt 12 h auf 140–150°C. Dabei werden 17.2 mmol (86%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> aufgefangen (0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Abdestillieren des Mesitylens (Bad ≤40°C; 0.001 Torr) erhält man 0.76 g farbloses Gemisch aus **9f<sub>1</sub>**, **9f<sub>2</sub>** und **19** mit Siedepunktintervall 43–79°C/0.001 Torr (GC/MS: ca. 33% **9f<sub>1</sub>**, 26% ca. 36% **9f<sub>2</sub>** und ca. 31% **19**). Außerdem destillieren 4.9 g (75%) 95.5proz. (GC) farbloses **19** mit Sdp. 108–111°C/0.001 Torr, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –53.5 (c = 2.8, THF). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>BNOSi (329.4)

Ber. C 69.28 H 9.79 B 3.28 N 4.25 Si 8.52

Gef. C 68.72 H 9.62 B 3.48 N 4.41 Si 9.04

EI-MS (70 eV) von **9f<sub>1</sub>**: m/z (%) = 203 (15) [M<sup>+</sup>], 188 (Basismasse), 132 (26), 117 (16) und 91 (28). — EI-MS von **9f<sub>2</sub>** s. Tab. 1.

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1-[2-(methylamino)ethyl]-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol (**E**): Aus **A** mit Gemisch aus *N*-Methyl-1,2-diaminoethan (**21**) und *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**22**); 5.5 g Gemisch (GC: 12.8 Mol-% **21**, 87.2 Mol-% **22**) und 2.90 g (14.9 mmol) **A** erhitzt man 25 h auf ca. 150°C und erhält im Argonstrom 15 mmol CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Abdestillieren von **22** mit Sdp. 40°C/14 Torr erhält man i. Vak. 2.5 g (70%) **E** mit Sdp. 53°C/0.001 Torr. — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  = 3340, 3280 cm<sup>–1</sup> (NH), 1560 (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>BN<sub>2</sub>Si (238.3)

Ber. C 60.48 H 11.42 B 4.53 N 11.75 Si 11.78

Gef. C 60.36 H 11.43 B 4.46 N 11.79 Si 11.88

Reaktion des tert.-Aminoethanols **10**

(*E*)-3-[[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethylboryl]-2-[[2-(Dimethylamino)ethoxy]dimethylsilyl]-2-penten (**20**): Aus **A** mit **10** (1:1); man rührt 4.33 g (22 mmol) **A** und 1.97 g (22 mmol) **10** 1–2 h bei 0–20°C und erhält ein Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR), aus dem sich beim Erhitzen auf maximal 140°C in 10 h ca. 76% der in **A** vorhandenen CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-Menge abspalten. Beim Destillieren i. Vak. gewinnt man

3.1 g (82%) **20** mit Sdp. 83°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>17</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (342.4)

Ber. C 59.63 H 11.48 B 3.15 N 8.18 Si 8.20

Gef. C 59.87 H 11.60 B 3.01 N 8.64 Si 8.48

**20**, Bis[2-(dimethylamino)ethoxy]ethylboran (**10f<sub>1</sub>**) und (*Z*)-2-[[2-(Dimethylamino)ethoxy]dimethylsilyl]-2-penten (**10f<sub>2</sub>**): Aus **A** mit **10** (1:2); Zu 3.71 g (41.6 mmol) 2-(Dimethylamino)ethanol (**10**) tropft man in 15 min 4.10 g (21 mmol) **A** (Temperaturanstieg auf ca. 33°C). Beim 7stdg. Erhitzen auf 150°C werden 16.9 mmol (80%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> freigesetzt. Man erhält 1.59 g farbloses Gemisch aus **10f<sub>1</sub>** (NMR-Daten s. u.) und **10f<sub>2</sub>** (MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3) mit Sdp. 35–39°C/0.001 Torr [GC/MS: 4.2% mit m/z 182 (substituiertes 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol<sup>18</sup>), 13.2% **A** und 82.6% **10f<sub>2</sub>**] sowie 4.48 g (62%) **20** mit Sdp. 87°C/0.001 Torr; GC nicht meßbar. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

**10f<sub>1</sub>**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.72 (2H), 2.41 (2H), 2.18 (6H), 0.51 (2H), 0.76 (3H). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.4 (h<sub>1/2</sub> = 150 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ ≈ 6 (BCH<sub>2</sub>), 7.8 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 61.1 (OCH<sub>2</sub>), 60.5 (NCH<sub>2</sub>), 45.5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Bis(dimethyl(1-methyl-1-butenyl)silyloxy)ethylboran (**23**): Bei 160°C werden zur Lösung von 9.05 g (4.6 mmol) **A** in 10 ml Mesitylen in 3.5 h 5.62 g (95 mmol) Acetamid getropft. Dann wird noch ca. 10 h unter Rückfluß erhitzt. 45 mmol (98%) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> werden freigesetzt (N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Man entfernt aus dem gelben, zweiphasigen Gemisch i. Vak. (12 Torr) alles Leichtflüchtige und erhält beim Destillieren des Rückstands 7.5 g (100%) **23** mit Sdp. 68°C/0.001 Torr. — IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1620 cm<sup>–1</sup> (C=C). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 326 (3) [M<sup>+</sup>, B<sub>1</sub>], 311 (12), 297 (45), 255 (47), 185 (45), 133 (Basismasse, B<sub>0</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.79 (dt, 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz), 2.09 (q, 4H), 1.65 (s, 6H), 0.96 (t, 6H), 0.85 (t, 3H), 0.62 (q, 2H), 0.15 (12H). — <sup>11</sup>B-NMR (Neohexan): δ = 30.1 (h<sub>1/2</sub> = 290 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.3 (C<sup>4</sup>), 134.4 (C<sup>3</sup>, J<sub>SiC</sub> = 77.5 Hz), 21.5 (C<sup>4'</sup>), 13.6 (C<sup>4'</sup>), 13.5 (C<sup>3'</sup>), ≈10 (BCH<sub>2</sub>), 8.5 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), –0.95 (C<sup>2</sup>, J<sub>SiC</sub> = 61.1 Hz). — Gef. Hydridzahl HZ<sup>29</sup> = 2.

C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>BO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (326.4)

Ber. C 58.88 H 10.81 B 3.31 Si 17.19

Gef. C 58.95 H 10.82 B 3.33 Si 17.50

Bis(dimethyl(1-methyl-1-butenyl)silyl)cyanamid (**24**): Das Gemisch aus 1.52 g (7.8 mmol) **A** und 0.45 g (10.7 mmol) Cyanamid in 8 ml Mesitylen erhitzt man ca. 3 h zum Sieden, wobei 3.3 mmol CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> abgespalten werden (Vorlage N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Entfernen sämtlicher flüchtiger Anteile i. Vak. (20°C/0.001 Torr) erhält man beim Destillieren 1.14 g farbloses, flüssiges **24** mit Sdp. 45–60°C/0.001 Torr. — IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 2200 cm<sup>–1</sup> (C≡N), 1610, 1620 (C=C). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 294 [M<sup>+</sup>, B<sub>0</sub>], 279 (54), 265 (6), 120 (61), 105 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.81 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz; 2H), 2.10 (4H), 1.67 (6H), 0.97 (6H), 0.18 (12H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.8 (CH), 133.3 (SiC=, J<sub>SiC</sub> = 78.0 Hz), 124.4 (CN), 21.6 (CH<sub>2</sub>), 13.5 (CH<sub>3</sub>C, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), –1.1 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J<sub>SiC</sub> = 60.0 Hz].

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (294.6)

Ber. C 61.16 H 10.27 N 9.50 Si 19.07

Gef. C 60.54 H 10.39 N 9.72 Si 19.42

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 141-43-5 / **1f<sub>2</sub>**: 129363-60-6 / *rac*-**2**: 13054-87-0 / *R*-**2**: 5856-63-3 / **3**: 156-87-6 / **4**: 13325-10-5 / **5**: 95-55-6 / *Li*-**5**: 129363-57-1 / *Na*-**5**: 129390-10-9 / *Na*-**5**: 129363-58-2 / **5f<sub>1</sub>**: 129363-62-8 / **5f<sub>2</sub>**: 129363-63-9 / *iso*-**5f<sub>2</sub>**: 129363-64-0 / **6**: 591-27-5 / **7**: 109-83-1 / **8**: 299-42-3 / **9**: 90-82-4 / **9f<sub>1</sub>**: 129363-65-1 / **9f<sub>2</sub>**: 129363-66-2 / **10**:

- 108-01-0 / **10f<sub>1</sub>**: 129363-67-3 / **10f<sub>2</sub>**: 129363-68-4 / **11a**: 129363-47-9 / *iso*-**11a**: 129363-69-5 / **11b**: 129363-59-3 / *iso*-**11b**: 129363-70-8 / *rac*-**12**: 129363-48-0 / *R*-**12**: 129444-00-4 / *iso*-**12**: 129363-71-9 / *R*-*iso*-**12**: 129444-01-5 / **13**: 129363-49-1 / *iso*-**13**: 129363-72-0 / **14**: 129363-50-4 / *iso*-**14**: 129363-73-1 / **15**: 129363-51-5 / *iso*-**15**: 129363-74-2 / *iso*-**15f**: 129363-61-7 / (**16**)<sub>2</sub>: 129390-09-6 / **17**: 129363-52-6 / **18**: 129363-53-7 / **19**: 129443-99-8 / **20**: 129363-54-8 / **21**: 109-81-9 / **22**: 110-70-3 / **23**: 111869-87-5 / **24**: 129363-55-9 / **A**: 79483-05-9 / **B**: 81620-70-4 / **D**: 107098-30-6 / **E**: 129363-56-0 / Na[HB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]: 17979-81-6 / Acetamid: 60-35-5 / Cyanamid: 420-04-2
- <sup>11</sup> H. Möhrle, E. Züge, K. Bluhme-Hensen, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **316** (1983) 289.
- <sup>12</sup> J. Ploquin, L. Sparfel, *C. R. Acad. Sci., Ser. D*, **268** (1969) 1820 [*Chem. Abstr.* **71** (1969) 2040].
- <sup>13</sup> 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. 377ff., Thieme, Stuttgart 1984, dort S. 492ff.
- <sup>14</sup> Vgl. Lit.<sup>13)</sup>, S. 539.
- <sup>15</sup> S. Lit.<sup>13)</sup>, S. 484.
- <sup>16</sup> S. Lit.<sup>13)</sup>, S. 535.
- <sup>17</sup> <sup>17a)</sup> R. Köster, Diorganooxy-organo-borane (OB-Metathese), in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 718, Thieme, Stuttgart 1982. — <sup>17b)</sup> W. Fenzl, W. V. Dahlhoff, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1176.
- <sup>18</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.
- <sup>19</sup> W. V. Dahlhoff, W. Schüssler, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 387.
- <sup>20</sup> R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 918.
- <sup>21</sup> <sup>21a)</sup> MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — <sup>21b)</sup> NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- <sup>22</sup> NMR-Messungen von B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, am Gerät Bruker AC 300.
- <sup>23</sup> <sup>23a)</sup> G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1989) 760. — <sup>23b)</sup> D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — <sup>23c)</sup> G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.
- <sup>24</sup> <sup>24a)</sup> P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermond, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 21. — <sup>24b)</sup> P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 136.
- <sup>25</sup> R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2850, dort S. 2862.
- <sup>26</sup> Das Diastereomere **8f<sub>1</sub>** ist als 2-Methyl- und 2-Phenyl-Verbindung kürzlich hergestellt worden: N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 5551 [*Chem. Abstr.* **112** (1990) 197721].
- <sup>97</sup> Mitteilung über Borverbindungen; 96. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2109.
- <sup>2</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1013.
- <sup>3</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.
- <sup>4</sup> R. Köster, Amino-diorgano-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 5ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>5</sup> L. S. Vasil'ev, M. M. Vartanyan, B. M. Mikhailov, *Zh. Obshch. Khim.* **42** (1972) 2675; engl. 2664 [*Chem. Abstr.* **78** (1973) 111 400].
- <sup>6</sup> L. S. Vasil'ev, M. M. Vartanyan, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 1678; engl. 1632 [*Chem. Abstr.* **77** (1972) 164 792].
- <sup>7</sup> R. H. Cragg, T. J. Miller, *J. Organomet. Chem.* **294** (1985) 1.
- <sup>8</sup> R. Köster, Amin-Diorgano-oxy-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 351ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>9</sup> R. Köster, Amin-Organodiorganooxy-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 601ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>10</sup> <sup>10a)</sup> F. Dallacker, E.-M. Both-Pollmann, W. Müllners, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 287. — <sup>10b)</sup> H. C. Brown, J. V. N. V. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2049. — <sup>10c)</sup> N. Farfán, R. Contreras, *Heterocycles* **23** (1985) 2989 [*Chem. Abstr.* **105** (1986) 226 697]. — <sup>10d)</sup> H. C. Brown, A. K. Gupta, J. V. N. V. Prasad, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 93. — <sup>10e)</sup> H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1539.

[200/90]