

Thermolyse von Arylhalogenboranen; Synthese von 1,3-Dibora- und 1,3-Borasilaindanen

Wolfgang Schacht und Dieter Kaufmann*

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz-6 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Januar 1987)

Abstract

The thermolysis of the 2-silylated or borylated arylboranes (**3a–g**, or **9a,b**) has been investigated. The synthesis of the unknown starting boranes succeeds upon treatment of the (*o*-(dichloroboryl)phenyl)trimethylsilane (**3b**) with trimethylalane (giving **3e**), tetramethylstannane (giving **3f**) or diisopropylamine (giving **3g**) and upon trimethylation of the 1,2-bis(dichloroboryl)benzene (**9a**) with tetramethylstannane (giving **9b**). In solution **3b,c**, and **9a,b** “dimerize” readily in a temperature range between 45 and 135 °C with the liberation of halotrimethylsilanes or chloroboranes yielding the 9,10-dibora-9,10-dihydroanthracenes. The reaction mechanism is discussed. To force intramolecular reactions exclusively, flash vacuum pyrolyses (FVP) were performed at about 650 °C. When pyrolyzing **3b** elimination of hydrogen chloride occurs yielding 1,1-dimethyl-3-chloro-1-sila-3-boraindane (**11**). After pyrolysis of **11** at 750 °C intramolecular, mutual migration of a chloro and a methyl group takes place. Possible rearrangement mechanisms are discussed and have been experimentally investigated. Hydrogen chloride is the best leaving molecule in these pyrolyses. Extrusion of methanol (from (*o*-(dimethoxyboryl)phenyl)trimethylsilane (**3d**)) or methane (from **3e**) gives the corresponding borasilaindanes only at 750 °C and in lower yields. The synthesis of the very sensitive 1,3-dimethyl-1,3-diboraindane also succeeds by FVP (550 °C) starting with **9b**. The high-field shifts of the ²⁹Si and the ¹¹B NMR signals of the borasilaindanes compared to the chemical shifts of the corresponding parent bora- and silaindane systems are considered as evidence for a through-bond interaction between both hetero atoms.

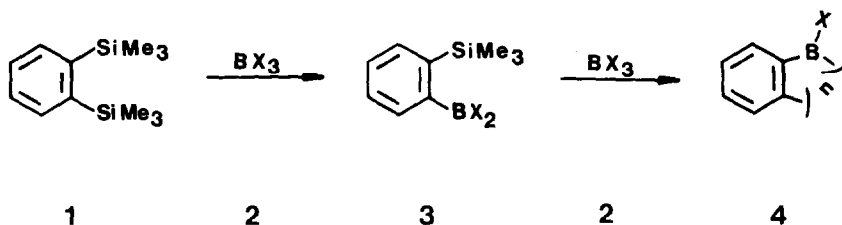
Zusammenfassung

Die Thermolyse der 2-silylierten bzw. borylierten Arylborane (**3a–g** bzw. **9a, b**) wurde untersucht. Die Darstellung der unbekannteren Edukt-Borane gelingt durch Umsetzung des (*o*-(Dichloroboryl)phenyl)trimethylsilans (**3b**) mit Trimethylalan (zu **3e**), Tetramethylstannan (zu **3f**) bzw. Diisopropylamin (zu **3g**) und durch Trimethy-

lierung des 1,2-Bis(dichlorboryl)benzols (**9a**) mit Tetramethylstannan (zu **9b**). In Lösung "dimerisieren" **3b, c** und **9a, b** bereits bei Temperaturen zwischen 45 und 135 °C unter Austritt von Halogentrimethylsilanen bzw. Chlorboranen zu den 9,10-Dibora-9,10-dihydroanthracenen. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert. Um ausschliesslich intramolekulare Reaktionen zu erzwingen werden Blitzvakuum- und Blitzpyrolysen bei Temperaturen um 650 °C durchgeführt. Aus **3b** entsteht so unter Chlorwasserstoffeliminierung 1,1-Dimethyl-3-chlor-1-sila-3-boraindan (**11**), in dem bei einer Folgepyrolyse bei 750 °C eine intramolekulare, wechselseitige Wanderung einer Chlor- und Methylgruppe auftritt. Mögliche Umlagerungsmechanismen werden diskutiert und experimentell untersucht. Chlorwasserstoff ist als pyrolytisches Austrittsmolekül am besten geeignet. Die Abspaltung von Methanol (aus *o*-(Dimethoxyboryl)phenyl)trimethylsilan (**3d**) oder Methan (aus **3e**) führt erst bei 750 °C mit geringerer Ausbeute zu den entsprechenden Borasilaindanen. Ebenfalls durch Chlorwasserstoffeliminierung gelingt die pyrolytische Darstellung (550 °C) des sehr empfindlichen 1,3-Dimethyl-1,3-diboraindans aus **9b**. Die ²⁹Si- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Hochfeldverschiebungen bei den Borasilaindanen im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Stammsysteme Bora- und Silaindan werden als Indiz für eine räumliche Wechselwirkung zwischen den Heteroatomen gewertet.

Einleitung

Aryltrimethylsilane haben sich als ausgezeichnete Vorläufer der entsprechenden Aryldihalogenborane durch *ipso*-Substitution der Silylgruppe mit Trihalogenboranen erwiesen [1–3]. Bei zweifach silylierten Benzolen gelingt stufenweise die Borylierung beider Trimethylsilylgruppen, wobei alle isomeren Monoborylierungsprodukte isoliert werden können [4]. Derart gewonnene 2-halogenborylierte Trimethylphenylsilane (**3b,c**) stellen einen interessanten Verbindungstyp dar: Elektrophil und Abgangsgruppe befinden sich in einem Molekül und könnten damit beim Erwärmen in einer *ipso*-Substitution zu hochreaktiven Benzoborirenen bzw. möglichen Oligomeren **4** reagieren.



Reaktionsrichtung und -geschwindigkeit sollten dabei von den Thermolysebedingungen und von Art und Qualität der Abgangsgruppe abhängig sein.

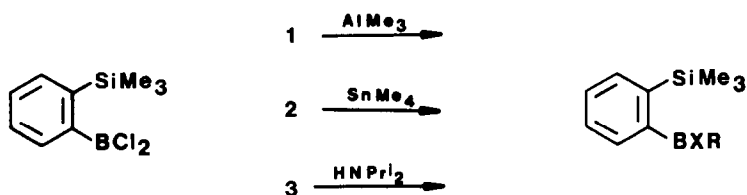
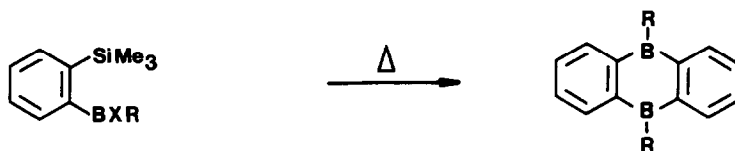
Ergebnisse und Diskussion

Um das Spektrum der als Thermolyseprodukte konzipierten, bekannten [4] 2-silylierten Phenylborane zu erweitern, wurde durch Umsetzung von **3b** mit Tetra-

methylstannan, Trimethylalan und Diisopropylamin zusätzlich das *B*-monomethylierte **3f**, das dimethylierte **3e** bzw. das dialkylaminosubstituierte silylierte Phenylboran **3g** in guten Ausbeuten synthetisiert.

Die Methylphenylborane **3e** und **3f** konnten nicht direkt durch Borylierung von **1** mit den entsprechenden Chlormethylboranen gewonnen werden, da diese für eine *ipso*-Substitution nicht mehr reaktiv genug waren.

Die sieben damit zur Verfügung stehenden silylierten Phenylborane **3a** bis **3g** decken weitgehend den möglichen Reaktivitätsbereich von Boranen ab. Alle Derivate wurden zunächst in abgeschmolzenen Glasampullen in Lösung thermolysiert. Der Temperaturbereich lag zwischen 20 und 200 °C. Das Difluorboran **3a** erwies sich erwartungsgemäss als thermisch sehr stabil. Bis 200 °C trat keine Reaktion auf. Das Dichlorboran **3b** lagerte sich dagegen überraschend [2] schon bei 135 °C

**3b**1 X: Me R: Me **3e**2 Cl, Me **3f**3 Cl, NPrⁱ₂ **3g**R = X = F **3a**Cl **3b**Br **3c**OMe **3d**Me **3e****5b****5c**R = Me, X = Cl **3f**NPrⁱ₂, Cl **3g**

Schema 1

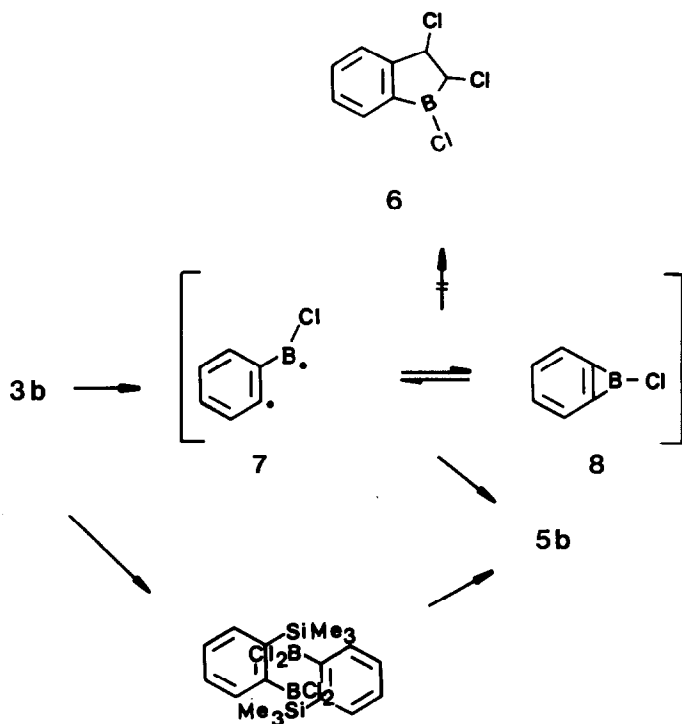
innerhalb von 12 h vollständig in das kristalline 9,10-Dichlor-9,10-dibora-9,10-dihydroanthracen [5] (**5b**) um (siehe Schema 1).

5b stellt formal ein Dimer des *B*-Chlorborobirens (**8**) dar. Der tatsächliche Bildungsmechanismus ist nicht leicht zu klären. Zwei unterschiedliche Anfangsschritte sind denkbar: Eine intramolekulare Abspaltung von TMSCl würde zu dem Borobiren **8** oder einem Zwischenprodukt wie **7** führen, die beide unter den Reaktionsbedingungen dimerisieren sollten (siehe Schema 2). Über die Dimerisierung kinetisch unzureichend stabilisierter Boriren-Derivate ist berichtet worden [6].

Der wechselseitige, gleichzeitige Angriff der durch eine β -ständige Trimethylsilylgruppe zusätzlich aktivierten Borylgruppe eines Moleküls auf die TMS-geschützte Aromatenposition eines zweiten würde in einer intermolekularen Reaktion ebenfalls zu **5b** führen. Eine stufenweise *ipso*-Substitution ist weniger wahrscheinlich, da Dichlorphenylboran mit **1** selbst bei eintägigem Erhitzen auf 160 °C nicht unter Aromatenborylierung reagierte und der stufenweise Austausch der zweiten Silylgruppe sogar noch drastischere Bedingungen erfordern sollte [4]. Eine einfache Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen ist nicht möglich.

Bei Zusatz von Cyclophilen wie 2-Butin oder *Z*-Dichlorethen zu der Thermolysemischung konnte kein Boraindan-Derivat wie **6** als Abfangprodukt von **7** oder **8** isoliert werden.

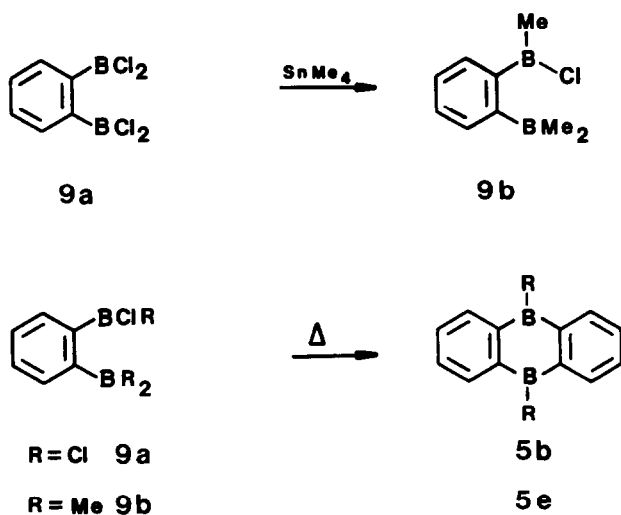
Mit Sicherheit sollte ein intramolekularer Mechanismus aber unter den Bedingungen einer Blitzvakuumpyrolyse favorisiert sein. Die Thermolysereaktion ist nicht



Schema 2

auf das Dichlorphenylboran **3b** beschränkt. Das Dibromboran **3c** reagierte als stärkere Lewis-Säure analog bereits unter milderen Temperaturbedingungen (120 °C, 16 h) zu **5c**, doch wurden auch Nebenreaktionen wie Methylabspaltung beobachtet. Im Falle des Chlormethylphenylborans **3f** war die Elektrophilie des Bors offenbar schon so weit herabgesetzt, dass bis 200 °C keine Reaktion mehr eintrat. Das galt in verstärktem Masse auch für das Dimethylphenylboran **3e** und das Dimethoxyphenylboran **3d**, die ebenfalls bis 200 °C stabil waren. Auch das Chloraminoboran **3g** liess sich selbst in reinem Pyridin analog zur Synthese des Pyridin-2-Boranaphthalins [7] bis 200 °C nicht desilylieren.

Da Halogenborane ebenfalls energiearme Austrittsmoleküle sind, wurde auch die Thermolyse der 1,2-diborylierten Benzole **9a** und **9b** untersucht.



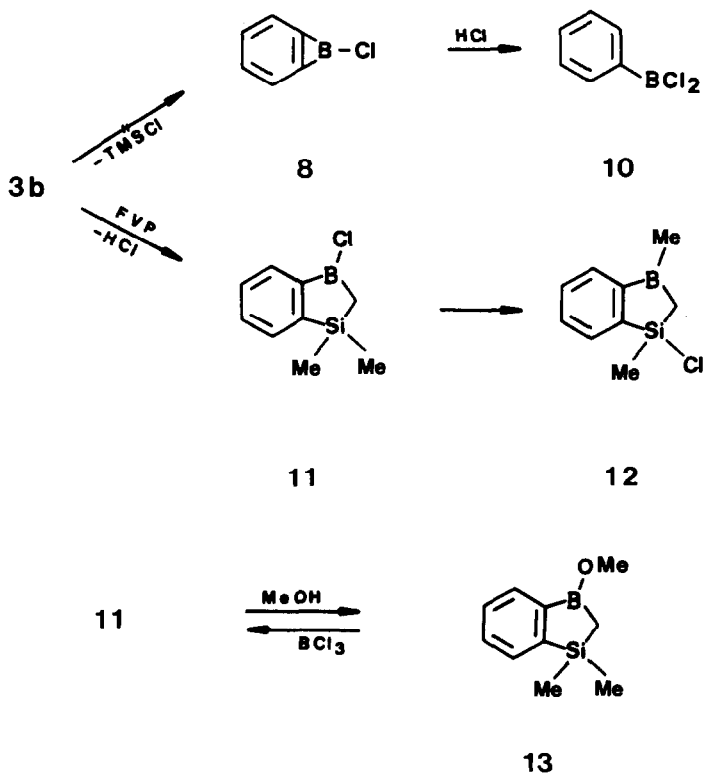
Tatsächlich war das symmetrische **9a** offensichtlich noch reaktiver als **3b**. Bei 125 °C lagerte es sich innerhalb von 16 h sauber und vollständig in **5b** um. Das bei weitem instabilste Derivat in der Reihe war das Chlormethyl(*o*-(dimethylboryl)phenyl)boran (**9b**), das durch Trimethylierung von **9a** mit Tetramethylstannan zugänglich war. Schon bei 45 °C trat innerhalb von 2 Tagen vollständige Kondensation zu dem 9,10-Dimethyl-9,10-dibora-9,10-dihydroanthracen (**5e**) unter Austritt von Chlordimethylboran ein.

Geeignet substituierte *o*-borylierte oder silylierte (Halogen)phenylborane kondensieren also beim Erhitzen in Lösung zu Derivaten des 9,10-Dibora-9,10-dihydroanthracens. Von möglichen höheren Oligomeren konnte bei der Thermolyse von **3b** nur ein offenbar stets in geringer Menge gebildetes "Trimer" (**4**, X = Cl, $n = 3$) massenspektrometrisch nachgewiesen werden; die Abtrennung vom "Dimer" **5b** gelang nicht. Alle Versuche, unter Ausnutzung eines Templateffektes durch Zugabe von Lithiumchlorid und Variation des Lösungsmittels, der Verdünnung und Reaktionstemperatur die Bildung höherer Kondensationsprodukte zu favorisieren, führten nicht zur bevorzugten Bildung höherer Oligomere. Da besonders die Chlorborane **3b**, **9a** und **9b** in glatter Reaktion bereits bei relativ niedrigen Temperaturen reagierten, sollten auch sie bevorzugt zur Blitzvakuumpyrolyse eingesetzt werden.

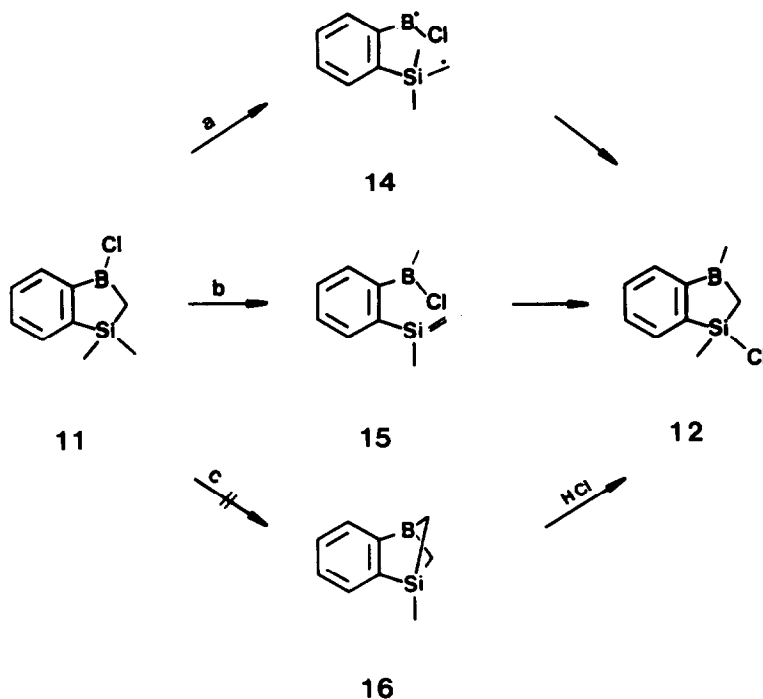
Die Blitzvakuumpyrolyse (FVP) ist vor allem zur Erzeugung reaktiver, kinetisch instabiler Moleküle sehr erfolgreich verwendet worden [8]. Das Verfahren zeichnet sich durch sehr kurze Kontaktzeiten und niedrige Stationärkonzentrationen der Moleküle in der heissen Zone des Reaktors aus.

Alle Blitzvakuumpyrolysen wurden in einer selbstgebauten Standard-Apparatur aus Glas bei ca. 10^{-3} Torr durchgeführt. Der eigentliche Reaktor ist darin ein durch einen Röhrenofen beheiztes freies Quarzrohr. Kurz hinter dem Ofen werden die hochangeregten Teilchen an einer mit flüssigem Stickstoff abgekühlten Fläche kondensiert. Während oder nach der Pyrolyse können Cycloaddenden oder Lösungsmittel kokondensiert werden. Im Regelfall wurde das Pyrolysat mit zuletzt aufgedampftem Benzol- d_6 in ein Schlenk-Rohr überführt. Jede der eingesetzten Substanzen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysiert, um die optimalen Bedingungen zu ermitteln.

Für die Pyrolyse von **3b** und auch bei vielen anderen Chlorphenylboranen erwiesen sich Temperaturen um 650°C als ideal. Unter diesen Bedingungen entstand aus **3b** kein kristallines Diboradihydroanthracen **5b**, sondern eine farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 70%. ^1H -, ^{11}B -NMR- und Massenspektrum zeigten jedoch eindeutig, dass in einer intramolekularen Reaktion nicht Chlortrimethylsilan sondern ein anderes thermodynamisch stabiles Molekül, Chlorwasserstoff, abgespalten worden war unter Bildung des bisher unbekanntes Borasilaindans



Schema 3



Schema 4

11. Die vollständige Abtrennung von unumgesetztem Edukt gelang in für analytische Zwecke ausreichenden Mengen gaschromatographisch und in grösserem Massstab durch Methanolyse des Pyrolysats unter Bildung von 13, gefolgt von einer Extraktion mit *n*-Hexan. Das *B*-Methoxyborasilaindan 13 liess sich anschliessend durch Umsetzung mit Trichlorboran wieder problemlos in 11 überführen (siehe Schema 3).

B-C-Bindungen in gespannten Bor-Kleinringssystemen sind sehr empfindlich gegenüber einem Angriff von Elektrophilen. $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrisch konnte jedoch eindeutig ausgeschlossen werden, dass durch Protolyse von möglicherweise parallel gebildetem *B*-Chlorbenzoboriren (8) mit dem pyrolytisch gebildeten Chlorwasserstoff Dichlorphenylboran (10) gebildet worden war. Auch durch höhere Pyrolysetemperaturen konnte die Abspaltung von Chlortrimethylsilan nicht erzwungen werden. Statt dessen trat bei 750°C ausschliesslich ein intramolekularer, wechselseitiger Austausch einer Methylgruppe und des Chloratoms unter Bildung von 12 auf. Eine derartige, unter den Reaktionsbedingungen notwendigerweise strikt intramolekular und regiospezifisch verlaufende Wanderung ist ungewöhnlich und bisher noch nicht beobachtet worden [9]. Bedingt durch die Geometrie des fünfgliedrigen Ringes und die Hybridisierung des Bors sind die beiden wandernden Gruppen zu weit voneinander entfernt, um direkt wechselseitig übertragen zu werden.

Drei Reaktionspfade sind denkbar (Schema 4):

(a) Nach primärer Öffnung einer B-C(2)-Bindung, gefolgt von einer Rotation um die B-C_{Ar}- und die Si-C_{Ar}-Bindungen unter Bildung von 14, könnte eine wechsel-

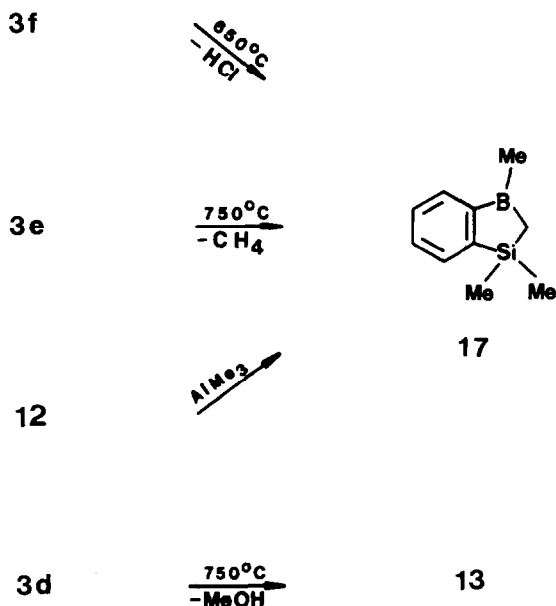
seitige Wanderung eines Chloratoms und einer Methylgruppe mit anschliessendem Ringschluss zu **12** erfolgen.

(b) Primäre Spaltung der Si-C(2)-Bindung, gefolgt von einer Wasserstoffübertragung von einer Silicium-Methylgruppe auf die Bor-Methylengruppe, würde zu dem Silaethen **15** führen, das unter cyclisierender Chloroborierung ebenfalls zu **12** reagieren könnte.

(c) Eine zweite Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem primären Pyrolyseprodukt unter Bildung des bicyclischen Borasilahexens **16**, gefolgt von einer protolytischen Spaltung unter Bildung von **12**, wäre ebenfalls denkbar. Diese Reaktionsweise konnte jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Kokondensation mit Chlordeuterium auch nicht in Spuren bei **12** zu einer Deuterium-Inkorporation führte.

12 wurde ausschliesslich erhalten, wenn **11** direkt bei 750 °C pyrolysiert wurde. Bei dieser und verstärkt noch bei höheren Temperaturen schied sich ein sehr harter, metallisch glänzender, elektrisch leitender Film im Pyrolyserohr ab, der beim Erkalten des Rohres in grossen Stücken absprang. Die Analyse ergab, dass er kein Chlor enthielt und die Zusammensetzung einer Bruttoformel von $C_5H_1B_{1.7}Si_{24.5}$ entsprach. Sehr wahrscheinlich dürfte es sich damit nicht um ein Homopolymer handeln [10 *].

Im Gegensatz zu der Thermolyse in Lösung gelang die Blitzvakuumpyrolyse des monomethylierten Chlorphenylborans **3f** ebenfalls. Das sehr luftempfindliche permethylierte Borasilaindan **17** entstand mit einer Ausbeute von 77%, wenn das monomethylierte Phenylboran **3f** bei 650 °C pyrolysiert wurde. **17** konnte zu



Schema 5

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

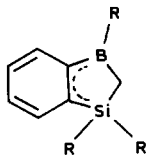
Vergleichszwecken unabhängig durch Methylierung von **12** mit Trimethylalan hergestellt werden (Schema 5).

Um zu untersuchen, ob die Konstitution des Produktes von der Art der Abgangsgruppe abhängt, wurden weitere Derivate von **3** pyrolysiert. Das (*o*-(Dimethylboryl)phenyl)trimethylsilan (**3e**) musste für ausreichenden Umsatz bereits bei 750 °C pyrolysiert werden. Dann trat allerdings vollständige Umwandlung zu **17** unter Methan-Abspaltung ein.

Die unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen machen deutlich, dass Chlorwasserstoff eine deutlich bessere pyrolytische Abgangsgruppe ist als Methan.

Dagegen war das Difluorphenylboran **3a** thermisch so stabil, dass bis 800 °C keine spezifische Umsetzung erfolgte. 70% des eingesetzten Eduktes konnten wieder zurückgewonnen werden. Auch das Dimethoxyphenylboran **3d** war thermisch erheblich stabiler als **3b** und lieferte erst bei 780 °C und Vergrößerung der Kontaktfläche durch Einbringen von Quarzwolle in das Pyrolyserohr in einer Ausbeute von nur 5% das entsprechende *B*-Methoxyborasilaindan **13**, das identisch war mit dem bei der Methanolyse von **11** entstandenen Produkt.

Die Borasilaindane gehören zu einem strukturell interessanten Verbindungstyp, in dem die π -Rückbindung zwischen Aromat und beiden Heteroatomen partiell zu einer Art überbrücktem Bishetero-*o*-chinodimethan führen könnte; so könnte eine schwache räumliche Wechselwirkung zwischen beiden Heteroatomen resultieren, die spektroskopisch nachweisbar sein müsste.



Bedingt durch die Geometrie des Fünfringes konnten im Gegensatz zu dem (*o*-(Dichlorboryl)phenyl)trimethylsilan (**3b**) sterische Wechselwirkungen zwischen den *o*-ständigen Substituenten nicht länger wichtig sein und damit nicht zur Erklärung spektroskopischer Besonderheiten herangezogen werden. Die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie sollte eine geeignete Methode für den Nachweis einer räumlichen Wechselwirkung sein, da die ²⁹Si-chemischen Verschiebungen einerseits sehr empfindliche Indikatoren für strukturelle und elektronische Änderungen sind, andererseits sich die Erwartungswerte aber mit Hilfe von empirisch bestimmten Vergleichswerten häufig gut vorausberechnen lassen [11]. Die Differenz zwischen erwartetem und experimentell bestimmtem Wert sollte dann ein Mass für eine zusätzliche (räumliche) Wechselwirkung sein.

Durch Vermessung von z. T. vorher unbekanntem Vergleichsverbindungen wurden, ausgehend vom Standard Tetramethylsilan, Inkremente für die Phenylsubstitution (**19**), die *o*-Borylsubstitution (**3e**), die B–C–Si-Verknüpfung (**18**) und die 5-Ringbildung (**20**) erhalten. Anhand dieser Werte wurde eine zu erwartende ²⁹Si-chemische Verschiebung von $\delta = 14.1$ berechnet, experimentell gefunden dagegen $\delta = 8.3$. Damit resultiert eine Hochfeldverschiebung von 5.8 ppm, die zumindest teilweise einer räumlichen Wechselwirkung zuzuschreiben sein könnte. Diese Verschiebungsrichtung ist bei einer derartigen Wechselwirkung durch den Raum zu erwarten. So wird die in einem Silatran gegenüber einem Vergleichssystem bestimmte Hochfeldverschiebung von 20 ppm ebenfalls der Si–N-Wechselwirkung durch den Raum

Tabelle 1

²⁹Si-Chemische Verschiebungen (δ in ppm, C₆H₆) in den NMR-Spektren von Tetraorganosilanen

Verbindung	δ
Tetramethylsilan (Standard)	0.0
(Methylphenylborylmethyl)trimethylsilan (18)	-1.3
Trimethylphenylsilan (19) [12]	-4.6
<i>o</i> -(Dimethylboryl)phenyl)trimethylsilan (3e)	-4.0
1,1-Dimethyl-1-silaindan (20)	14.8
1,1,3-Trimethyl-1-sila-3-boraindan (17)	8.3

zugeschrieben [13]. Die erwartungsgemäss deutlich geringere Hochfeldverschiebung in **17** könnte damit tatsächlich Ausdruck einer schwachen, räumlichen Wechselwirkung zwischen Bor und Silicium sein, wenngleich sich eine mögliche Erhöhung der Ringspannung in **17** gegenüber **20**, bedingt durch den Ersatz eines C-Atoms durch ein *sp*²-hybridisiertes B-Atom, ebenfalls in einer Hochfeldverschiebung niederschlagen dürfte.

Die ¹¹B-chemischen Verschiebungen lassen ebenfalls eine räumliche Wechselwirkung möglich erscheinen. Die Werte von 1-Chlor-1-boraindan [14] (71.0) und 1,1-Dimethyl-3-chlor-1-sila-3-boraindan (**11**) (68.6) unterscheiden sich um 2.4 ppm. Da die Geometrie beider Systeme recht ähnlich sein sollte, müsste die Hochfeldverschiebung bei **11** einer verbesserten Wechselwirkung mit dem aromatischen System zugeschrieben werden, was bei einer räumlichen Wechselwirkung zwischen Bor und Silicium der Fall sein dürfte.

Da sich bei den Lösungs-Thermolysen Halogenborane ebenfalls als gute Abgangsgruppen erwiesen hatten, wurden die *o*-diborylierten Benzol-Derivate **9a** und **9b** ebenfalls blitzvakuum-pyrolysiert. Erstaunlicherweise erwies sich dabei **9a** bei Temperaturen von 650–900 °C als vollkommen stabil. Die Thermolyse des trimethylierten Derivates **9b** gelang dagegen schon bei 550 °C unter Bildung des extrem luftempfindlichen 1,3-Dimethyl-1,3-diboraindans (**21**).

**21**

Verbindungen des Typs **21** verdienen Interesse als potentielle Bausteine für Multi-decker-Metallkomplexe [15].

Photochemisch waren die Borane **3b**, **3d** und **3g** stabil. Offensichtlich wurde die gesamte Lichtenergie von dem aromatischen System absorbiert, ohne dass gleichzeitig eine ausreichende Schwächung der C_{aryl}-Si- oder einer anderen Einfachbindung eintrat.

Die Pyrolyse *o*-borylierter oder silylierter Chlorarylborane stellt damit eine erste allgemeine Synthesemethode für Dibora- und Borasilaindane dar. Z. Zt. stattfindende Untersuchungen sollen klären, ob die Leichtigkeit der Chlorwasserstoff-

Eliminierung von der Aktivierung der Methylgruppen durch α -ständige Boryl- oder Silylgruppen abhängig ist oder ob sie sich generell zur Synthese benzoanellierter cyclischer Borane eignet.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 7.26$ für CHCl_3 bzw. 7.15 für C_6HD_5 . $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 400; $\delta = 77.00$ für CDCl_3 . $^{11}\text{B-NMR}$: Bruker WH 90 und AM 360; $\delta = 0$ für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O-BF}_3$. $^{29}\text{Si-NMR}$: Bruker AM 360; $\delta = 0.0$ für TMS. MS: Varian MAT CH 7 und Varian MAT 311A (Hochauflösung). GLC präparativ: Varian Aerograph 920.

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinst-Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Synthese der Edukte

(o-(Chlormethylboryl)phenyl)trimethylsilan (3f). Eine Mischung aus 4.16 g (18.0 mmol) *(o*-(Dichlorboryl)phenyl)trimethylsilan (**3b**), 6.44 g (36 mmol) Tetramethylstannan und 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde 30 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde bei $40^\circ\text{C}/2$ Torr so lange abkondensiert, bis der grösste Teil des entstandenen Chlortrimethylstannans entfernt war. Der Rückstand konnte i. Vak. destilliert werden, Ausb. 2.90 g (77%) **3f**, farblose Flüssigkeit, Sdp. $70\text{--}72^\circ\text{C}/2$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 9H), 1.21 (s, 3H), 7.16 (t, 2H), 7.26 (d, 1H), 7.53 (d, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.1, 16.3, 128.2, 129.2, 129.9, 134.7, 142.7, 149.2$. $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 73.2$. $^{29}\text{Si-NMR}$ (71.55 MHz, C_6H_6): $\delta = -3.1$. MS (70 eV): m/z (%) = 210 (M^+ , 2), 195 (100), 159 (39), 93 (25), 73 (33).

Gef.: 210.0843 (MS); $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BClSi}$ ber.: 210.0803.

(o-(Dimethylboryl)phenyl)trimethylsilan (3e). Eine Lösung von 3.90 g (16.9 mmol) *(o*-(Dichlorboryl)phenyl)trimethylsilan (**3b**) in 30 ml Benzol wurde bei 0°C mit 1.80 g (25.0 mmol) Trimethylalan versetzt und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von Chlordimethylalan und Dichlormethylalan wurden 2.41 g (75%) **3e** erhalten, farblose Flüssigkeit, Sdp. $51^\circ\text{C}/1$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 9H), 1.04 (s, 6H), 6.95 (d, 2H), 7.15 (t, 2H), 7.50 (d, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.2, 17.2, 126.5, 127.3, 128.8, 135.8, 139.9, 157.1$. $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, C_6H_6): $\delta = 83.4$. $^{29}\text{Si-NMR}$ (71.55 MHz, C_6H_6): $\delta = -4.0$. MS (70 eV): m/z (%) = 190 (M^+ , 20), 175 (100), 159 (98), 135 (33), 73 (99), 45 (31).

Gef.: 190.1363 (MS); $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BSi}$ ber.: 190.1349.

(o-(Chlordiisopropylaminoboryl)phenyl)trimethylsilan (3g). Eine Lösung von 1.15 g (5.0 mmol) **3b** in 5 ml Benzol wurde bei Raumtemp. mit 0.51 g (5.0 mmol) Diisopropylamin versetzt und 1 h gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin in 5 ml Benzol wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert, um von gallertigem Triethylaminhydrochlorid abzutrennen. Dieser Rückstand wurde noch zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und wieder zentrifugiert. Die vereinigten Benzollösungen wurden i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr umkondensiert, 1.22 g (83%) **3g**, farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_4):

$\delta = 0.42$ (s, 9H), 0.95 (d, 3H), 0.98 (d, 3H), 1.5 (d, 6H), 3.43 (bs, 1H), 3.72 (sept, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.70 (d, 1H). $^{11}\text{B-NMR}$ (115.55 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 36.9$. MS (70 eV): m/z (%) = 295 (M^+ , 4), 280 (3), 222 (100), 202 (17), 195 (16), 186 (12), 160 (20), 144 (39), 102 (13), 93 (10), 73 (45), 43 (53).

Gef.: 295.1679 (MS); $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BClNSi}$ ber.: 295.1694.

Chlormethyl(o-(dimethylboryl)phenyl)boran (9b). Eine Lösung von 2.70 g (11.3 mmol) 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**9a**) in 15 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C mit 6.05 g (33.8 mmol) Tetramethylstannan versetzt. Man entfernte das Kühlbad, rührte noch 45 min bei Raumtemp. und zog dann i.Vak. das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in 10 ml n-Hexan aufgenommen und auf -25 °C gekühlt. Dabei fiel das meiste Chlortrimethylstannan aus und konnte abfiltriert werden. Die Lösung wurde i.Vak. eingedampft; fraktionierte Destillation des Rückstandes lieferte nach einem kleinen Vorlauf von restlichem Chlortrimethylstannan 1.3 g (65%) **9b**, farblose, sehr pyrophore Flüssigkeit, Sdp. 64 °C/3 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05$ (s, 6H), 1.35 (s, 3H), 7.17 (d, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.55 (t, 1H), 7.95 (d, 1H). $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, Toluol): $\delta = 68.4, 76.6$. MS (70 eV): m/z (%) = 178 (M^+ , 3), 163 (100), 147 (39), 102 (21), 41 (60).

Gef.: 178.0895 (MS); $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{B}_2\text{Cl}$ ber.: 178.0892.

Thermolysen in Lösung

Die Thermolysen wurden entweder in abgeschmolzenen Glasampullen oder $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen durchgeführt.

(o-(Dichlorboryl)phenyl)trimethylsilan (3b). 12 h bei 135 °C in Hexachlorbutadien: vollständiger Umsatz zu 9,10-Dichlor-9,10-dibora-9,10-dihydroanthracen (**5b**).

(o-(Chlormethylboryl)phenyl)trimethylsilan (3f). 1 d bei 150 °C in Hexachlorbutadien: kein Umsatz, ab 200 °C unspezifische Zersetzung.

(o-(Chlordiisopropylaminoboryl)phenyl)trimethylsilan (3g). Je 12 h bei 70, 100, 130 und 200 °C in Pyridin- d_5 unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle: bis 130 °C vollständig stabil, bei 200 °C langsam unspezifische Zersetzung, keine Abspaltung von TMSCl.

(o-(Dibromboryl)phenyl)trimethylsilan (3c). 12 h bei 110 °C in Hexachlorbutadien: vollständiger Umsatz, vorwiegend zum 9,10-Dibrom-9,10-dibora-9,10-dihydroanthracen (**5c**).

(o-(Dimethoxyboryl)phenyl)trimethylsilan (3d). 1 d bei 200 °C in Toluol- d_8 : kein Umsatz.

1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (9a). 16 h bei 125 °C in Hexachlorbutadien: vollständiger Umsatz zu **5b**.

Chlormethyl(o-(dimethylboryl)phenyl)boran (9b). 2 d bei 45 °C: vollständiger Umsatz zu 9,10-Dimethyl-9,10-dibora-9,10-dihydroanthracen (**5e**): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.30$ (s, 6H), 7.34 und 8.00 (AA'XX'-System, je 4H). MS (70 eV): m/z (%) = 204 (M^+ , 100), 189 (83), 127 (60), 61 (43).

Gasphasenthermolysen

Allgemeine Vorschrift. Alle Blitzvakuumpyrolysen wurden in einer selbstgebauten Standard-Glaspyrolyseapparatur durchgeführt. Die eigentliche Pyrolyse fand in einem freien Quarzrohr (innerer Durchmesser 23 mm) statt, das wagerecht auf einer Länge von 30 cm durch einen Röhrenofen beheizt wurde. Die mittlere Temperaturschwankung im Pyrolyserohr betrug ± 5 °C. Die thermisch hochange-

rechte Substanz wurde kurz hinter der heissen Zone an einer mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlten Glasfalle (Durchmesser 70 mm) kondensiert; Kokondensationen waren durch einen seitlichen Ansatz zwischen Pyrolyserohr und Falle möglich. Für analytische Versuche wurden jeweils 100 mg Substanz pyrolysiert, anschliessend mit 0.5 ml Benzol- d_6 bedampft und sofort nach dem Auftauen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Bei präparativen Ansätzen wurde meist 1 g Edukt eingesetzt; bei Verwendung eines drehbaren Kühlfalleneinsatzes können aber 5–10 g eines Eduktes ohne Schwierigkeiten in einem Lauf pyrolysiert werden. Alle Pyrolysen wurden bei etwa 10^{-3} Torr (Quecksilber-Diffusionspumpe) durchgeführt, der Durchsatz betrug etwa 0.5 g/h. Diese Verdampfungsgeschwindigkeit wurde gegebenenfalls durch leichtes Kühlen oder Erwärmen der Edukte erreicht.

Falls nicht ausdrücklich anders erwähnt wurde bei allen beschriebenen Pyrolysen jeweils 1 g Edukt eingesetzt.

Blitzvakuumpyrolysen von

(*o*-(Dichlorboryl)phenyl)trimethylsilan (**3b**). (a) Bei 650 °C: 0.59 g (70%) 1,1-Dimethyl-3-chlor-1-sila-3-boraindan (**11**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 67 °C/0.1 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.04$ (s, 6H), 0.65 (bs, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.27 (t, 1H), 7.42 (d, 1H), 8.09 (d, 1H). $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, C_6D_6): $\delta = 68.6$. MS (70 eV): m/z (%) = 194 (M^+ , 43), 179 (100), 163 (10), 63 (19).

Gef.: 194.0487 (MS); $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BClSi}$ ber.: 194.0490.

Die vollständige Abtrennung von unumgesetztem Edukt gelang entweder gaschromatographisch (GC 920, 0.8 m \times 6 mm Glassäule, 10% SE 30, 90 °C) oder durch Methanolyse des Pyrolysats bei –78 °C, gefolgt von einer Extraktion mit *n*-Hexan: 1,1-Dimethyl-3-methoxy-1-sila-3-boraindan (**13**), farblose Kristalle, Schmp. (zugeschmolzenes Röhrchen) 53–55 °C. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.16$ (bs, 2H), 0.18 (s, 6H), 3.81 (bs, 3H), 7.28 (t, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.67 (d, 1H). $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 51.3$. MS (70 eV): m/z (%) = 190 (M^+ , 22), 175 (100), 161 (32), 145 (27), 119 (14), 105 (12).

Gef.: 190.0981 (MS); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BSiO}$ ber.: 190.0985.

Durch Umsetzung mit Trichlorboran konnte **13** wieder in **11** überführt werden: Eine Lösung von 0.38 g (2.0 mmol) **13** in 5 ml Dichlormethan wurde bei –78 °C mit 8.0 ml einer 1 M Lösung (8.0 mmol) von Trichlorboran in Dichlormethan versetzt. Man hielt 1 h bei dieser Temp., liess dann auf Raumtemp. erwärmen, zog alles leicht Flüchtige i. Vak. ab und kondensierte den Rückstand um: 0.35 g (90%) **11**.

(b) Bei 750 °C: 0.59 g (70%) 1-Chlor-1,3-dimethyl-1-sila-3-boraindan (**12**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 67 °C/0.1 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45$ (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.78 und 0.84 (AB-System; 2J 17.1 Hz; 2H), 7.22 (t, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.66 (t, 1H), 7.73 (d, 1H). $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, C_6H_6): $\delta = 78.5$. $^{29}\text{Si-NMR}$ (71.55 MHz, C_6H_6): $\delta = 28.35$. MS (70 eV): m/z (%) = 194 (M^+ , 24), 179 (100), 63 (21).

Gef.: 194.0490 (MS); $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BClSi}$ ber.: 194.0514.

1,1-Dimethyl-3-chlor-1-sila-3-boraindan (**11**) bei 700 °C: 75% **12** ($^1\text{H-NMR}$).

(*o*-(Chlormethylboryl)phenyl)trimethylsilan (**3f**) bei 650 °C: 0.64 g (77%) 1,1,3-Trimethyl-1-sila-3-boraindan (**17**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 94 °C/16 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, 6H), 0.66 (bs, 2H), 1.19 (s, 3H), 7.28 (t, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.87 (d, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.5$, 9.5, 16.2, 129.3, 132.0, 132.2, 133.0, 152.8, 158.0. $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, C_6H_6):

$\delta = 79.3$. $^{29}\text{Si-NMR}$ (71.55, C_6H_6): $\delta = 8.3$. MS (70 eV): m/z (%) = 174 (M^+ , 14), 159 (100), 143 (10).

Genf.: 174.1036 (MS); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BSi}$ ber.: 174.1036.

(*o*-(Dimethylboryl)phenyl)trimethylsilan (**3e**) bei 750 °C: vollständiger Umsatz zu **17** ($^1\text{H-NMR}$).

Methylierung von 12. Die Umsetzung von 97 mg (0.5 mmol) **12** mit 50 mg (0.7 mmol) Trimethylalan in 2 ml Benzol bei 0 °C führte in 2 h ausschliesslich zur Bildung von **17** ($^1\text{H-NMR}$).

(*o*-(Difluorboryl)phenyl)trimethylsilan (**3a**) bei 650 bis 800 °C: kein spezifischer Umsatz, 0.7 g (70%) Edukt bei 800 °C.

(*o*-(Dimethoxyboryl)phenyl)trimethylsilan (**3d**) bei 780 °C (Pyrolyserohr mit Quarzwolle gefüllt): 45 mg (5%) **13**, Umsatz 15% ($^1\text{H-NMR}$).

1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**9a**) bei 650 bis 900 °C: kein spezifischer Umsatz, 0.3 g (30%) Edukt bei 900 °C.

Chlormethyl(*o*-(dimethylboryl)phenyl)boran (**9b**) bei 550 °C: 30% 1,3-Dimethyl-1,3-diboraindan (**21**) ($^1\text{H-NMR}$), farblose Flüssigkeit, Sdp. 70–80 °C/12 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.12$ (bs, 6H), 1.22 (bs, 2H), 7.34 und 7.79 (AA'XX'-System, 4H). $^{11}\text{B-NMR}$ (28.88 MHz, C_6H_6): $\delta = 78.4$.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

Literatur

- 1 Berichtet auf der 20. GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg 16.9.1985.
- 2 W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger und W. Einholz, J. Organomet. Chem., 315 (1986) 1.
- 3 D. Kaufmann, Chem. Ber., 120 (1987) 853.
- 4 D. Kaufmann, Chem. Ber., 120 (1987) 901.
- 5 R. Clement, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 261 (1965) 4436.
- 6 S.M. van der Kerk, P.H.M. Budzelaar, A.L.M. van Eekeren und G.J.M. van der Kerk, Polyhedron, 3 (1984) 271.
- 7 R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H.P. Reisenauer und G. Schmidt, Chem. Ber., 118 (1985) 1644.
- 8 R.F.C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980; P. Schiess und S. Rutschmann, Chimia, 39 (1985) 213.
- 9 In Lösung wurde ein wechselseitiger Austausch an einem nichtcyclischen, dibromborylierten Silan beobachtet: W.A. Kriner, J. Organomet. Chem., 134 (1977) 15.
- 10 Die Bildung eines metallisch glänzenden Polymeren bei der Pyrolyse des 1-Methoxy-6-trimethylsilyldihydroborins wurde von den Autoren als ein Hinweis auf die intermediäre Bildung des Borabenzols angesehen: 7.
- 11 H. Marsmann in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), NMR, Basic Principles and Progress, Bd. 17, Springer, Berlin, 1981, S. 65 ff.
- 12 M.G. Gibby, A. Pines und J.S. Waugh, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 6231.
- 13 S.N. Tandura, V.A. Pestunovich, M.G. Voronkov, G. Zelcans, I.I. Salomennikova und E. Lukevics, Khim. Geberotsikl. Soedin, (1977) 1063.
- 14 W. Schacht und D. Kaufmann, Chem. Ber., 120 (1987) im Druck.
- 15 W. Siebert, Angew. Chem., 97 (1985) 924; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 24 (1985) 943.