

# Blitzvakuumpyrolyse von *o*-Alkylaryl- und Arylalkylchlorboranen

## Synthese benzoanellierter Boracycloalkene

Wolfgang Schacht und Dieter Kaufmann\*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 19. Februar 1987

Die als Pyrolyse-Edukte eingesetzten Dichlororganylborane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Triorganylboroxine und Aryltrimethylsilane (zu 3, 4) oder der Tetraorganylstannane (zu 9–12, 17–20) mit Bortrichlorid gewonnen. Die Blitzvakuumpyrolyse der Dichlor(2-ethylphenyl)borane 10 und 4 führte bei 700 °C selektiv zu den 1-Boraindanen 21 und 22. Das Dichlor-2-tolyliboran (9) war thermisch ebenso stabil wie das B-Dimethylamino-Derivat und Mesitylborane wie 3. Auch bei der Pyrolyse des Isopropylphenylborans 12 trat ausschließlich 1,5-Eliminierung unter Bildung von 26 ein, während die Pyrolyse des Propylphenylborans 11 zu einem Gemisch aus Boraindan 29 und Bora-tetralin 30 führte. Um derartige intramolekulare Konkurrenzsituationen auszuschließen, wurden Arylalkyldichlorborane pyrolysiert. Dichlor(2-methylbenzyl)boran (18) lieferte bei 750 °C ausschließlich oligomeres 2-Chlor-2-boraindan (31). Bei 950 °C reagierte sogar Benzylchlorboran (17) unter 1,4-Eliminierung zu dem achtgliedrigen 2H-Benzoboret-Dimeren 34. Die Inversionsbarriere von 34 wurde NMR-spektroskopisch zu  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 10.3$  kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Die Pyrolyse des nächsthöheren homologen Dichlororganylborans 19 lieferte ein Boraindan (21) und ein nicht-cyclisches Diorganylboran 38 über eine Dehydroborierungs-/Hydroborierungsreaktion. Beide Reaktionstypen wurden auch bei der Pyrolyse von Dichlor[2-(2-tolyl)ethyl]boran (20) beobachtet: Cyclisierung ausschließlich unter Fünfringbildung (39) durch Angriff einer aromatischen C–H-Bindung und Bildung eines offenkettigen Chlordiorganylborans (40).

Die thermische Umlagerung von Organoboranen gehört neben der Hydroborierung von Alkadienen, der Kupplung von Dihalogenboranen mit difunktionellen Organometallverbindungen und der Transmetallierung von Metallacyclen mit Halogenboranen zu den wichtigsten Darstellungsmethoden für cyclische Organoborane<sup>1)</sup>. Alkane oder Wasserstoff sind bei den bisher bekannten, meist in einem Temperaturbereich von etwa 200 bis 400 °C in Strömungsreaktoren ablaufenden Thermolysereaktionen die wichtigsten Austrittsgruppen.

Die Blitzvakuumpyrolyse *o*-borylierter oder silylierter Arylchlorborane wie 1 stellt einen ersten Syntheseweg für 1,3-Dibora- und 1,3-Borasilaindane wie 2 dar<sup>2)</sup>. Chlorwasserstoff erwies sich als besonders geeignete Abgangsgruppe<sup>2)</sup>. Ziel dieser Arbeit war, zu klären, ob die Cyclisierung unter Chlorwasserstoff-Eliminierung nur bei Aktivierung der Methylgruppen durch  $\alpha$ -ständige Boryl- oder Silylgruppen gelingt oder ob die Methode vielfältig zur Darstellung benzo-

### Flash Vacuum Pyrolysis of *o*-Alkylaryl- and Arylalkylchloroboranes. – Synthesis of Benzoannulated Boracycloalkenes

The dichloroorganylboranes chosen as pyrolytic starting materials were synthesized upon treatment of the corresponding triorganylboroxines and aryltrimethylsilanes (giving 3, 4) or the tetraorganylstannanes (giving 9–12, 17–20) with boron trichloride. At 700 °C the flash vacuum pyrolysis of the dichloro(2-ethylphenyl)boranes 10 and 4 led to 1-boraindanes 21 and 22 selectively. The dichloro-2-tolyliboran (9), the B-dimethylamino derivative, and mesitylboranes like 3 were completely stable upon pyrolysis. Pyrolyzing the isopropylphenylborane 12 1,5-elimination exclusively took place yielding 26, while pyrolysis of propylphenylborane 11 led to a mixture of boraindane 29 and bora-tetraline 30. To exclude such competitive reactions, some arylalkyldichlorboranes were pyrolyzed. At 750 °C dichloro(2-methylbenzyl)borane (18) exclusively yielded oligomeric 2-chloro-2-boraindane (31). At 950 °C even the pyrolysis of benzylchloroborane (17) succeeded in a 1,4-elimination reaction yielding the eight-membered 2H-benzoboret dimer 34. The inversion barrier of 34 is  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 10.3$  kcal mol<sup>-1</sup>, determined by NMR spectroscopy. The pyrolysis of the next-higher homologous dichloroorganylborane 19 yielded a boraindane 21 and a noncyclic diorganylborane 38 by a dehydroboration/hydroboration pathway. Both reaction types also took place when pyrolyzing dichloro[2-(2-tolyl)ethyl]borane (20): cyclization under formation of a five-membered ring system 39, formed upon attack of an aromatic C–H bond exclusively, and formation of an open-chain chlordiorganylborane 40.

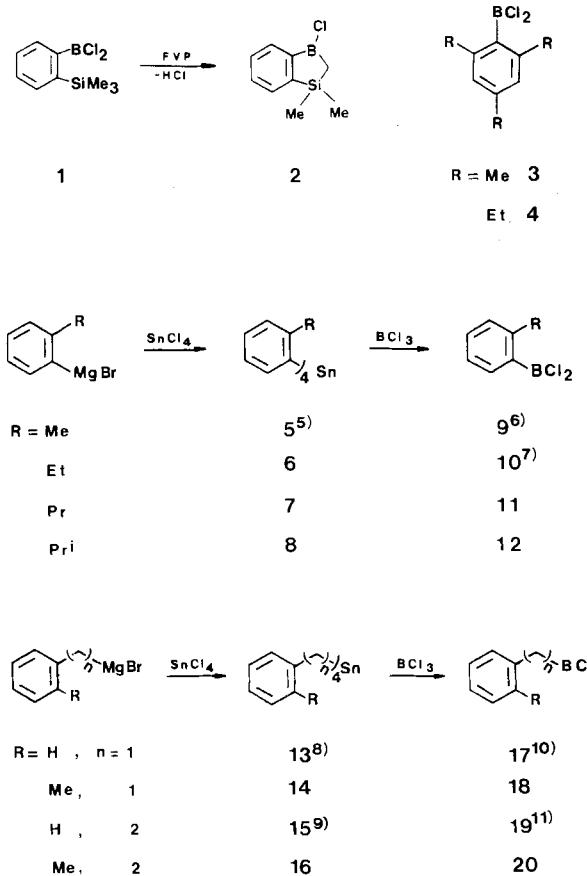
anellierter cyclischer Borane unterschiedlicher Ringgröße geeignet ist.

### Darstellung der Pyrolyse-Edukte

Um das Synthesepotential auszuloten, wurde die Blitzvakuumpyrolyse unterschiedlich *o*-alkylsubstituierter Dichlorphenylborane systematisch untersucht. Die 2,4,6-trialkylsubstituierten Dichlorphenylborane 3 und 4 wurden zuerst in schlechten Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden Triorganylboroxine, dann in guten durch Reaktion der entsprechenden Aryltrimethylsilane mit Bortrichlorid dargestellt. Die geringen Ausbeuten sind mitbedingt durch Protolyse der  $C_{\text{aryl}}\text{-B}$ -Bindung unter Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Da wasserfrei gearbeitet wurde, haben offenbar die als Lösungsmittel verwendeten halogenierten Kohlenwasserstoffe Di- oder Trichlormethan als Protonenquelle gedient.

Alle übrigen Borane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Tetraorganylstannane mit Bortrichlorid gewonnen, da zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen die *ipso*-Borylierung von *o*-Alkylphenyltrimethylsilanen noch nicht durchgeführt worden war<sup>3,4)</sup>. Die Stannane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Grignard-Verbindungen mit Zinntetrachlorid in Ether mit Ausbeuten von 71–87% erhalten.

Die Umsetzung zu den Dichlororganylboranen wurde mit fünf Äquivalenten Bortrichlorid in abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Während die Borylierung im Falle der Tetraarylstannane **5** bis **8** schon bei Raumtemperatur gelang, mußte bei der Umsetzung der Arylalkylstannane **13** bis **16** für eine zügige Umsetzung auf 70 °C erhitzt werden. Die Ausbeuten waren in den meisten Fällen gut und schwankten zwischen 70 und 98%. Nur bei der Umsetzung des sterisch besonders anspruchsvollen Tetrakis(2-isopropenyl)stannans (**8**) lag die Ausbeute mit 25% ausgesprochen niedrig; durch Einsatz des sterisch weniger gehinderten Aryltrimethylsilans sollte sie sich beträchtlich steigern lassen.



Im allgemeinen werden bei Transmetallierungsreaktionen zwischen Tetraorganylstannanen wie z. B. Tetraphenyl<sup>12)</sup> oder Tetrabenzylstannan<sup>10)</sup> und Bortrichlorid nur zwei Organylreste übertragen. Bei Einsatz des Tetrakis(2-tolyl)stannans (**5**) wurden jedoch schon bei Raumtemperatur drei Gruppen ausgenutzt. Analoges gilt für die Borylierung des 2-Ethyl- **6** und des 2-Propyl-**7** Der Grund ist in einer Reaktionsbeschleunigung durch Abbau sterischer

Spannung im Vergleich zum jeweiligen Edukt zu sehen, wobei die elektronische Desaktivierung des Zinns durch die eintretenden Chloratome überkompenziert wird. Das tritt besonders deutlich zu Tage bei der Umsetzung des sterisch sehr anspruchsvollen **8** mit Bortrichlorid. In diesem Fall wurden sogar alle vier Organylsubstituenten ausgetauscht, allerdings in schlechter Ausbeute. Da das Zinnatom durch die vier Organylreste offenbar dermaßen gut abgeschirmt ist, daß die wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmende erste Abspaltung eines Organylrestes nur unter großen Schwierigkeiten verläuft, konnte ein Teil des Eduktes unzersetzt wieder zurückgewonnen werden. In derartigen Fällen ist die Umsetzung der entsprechenden Aryltrimethylsilane wegen der besseren Angreifbarkeit des zur Silylgruppe  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatoms der Borylierung von Tetraarylstannanen deutlich überlegen.

Bei der Darstellung aller Arylalkyldichlorborane wurden dagegen wie erwartet jeweils zwei Organylreste der Tetraorganylstannane ausgetauscht.

Die literaturbekannten Dichlororganylborane **9<sup>6)</sup>**, **10<sup>7)</sup>**, **17<sup>10)</sup>** und **19<sup>11)</sup>** wurden abweichend von den Literaturvorschriften ebenfalls über die entsprechenden Stannane synthetisiert, da es nur so gelang, isomerenreine Produkte zu erhalten. Alle neu dargestellten Dichlororganylborane sind thermisch stabile, hochreaktive Flüssigkeiten.

### Blitzvakuumpyrolysen

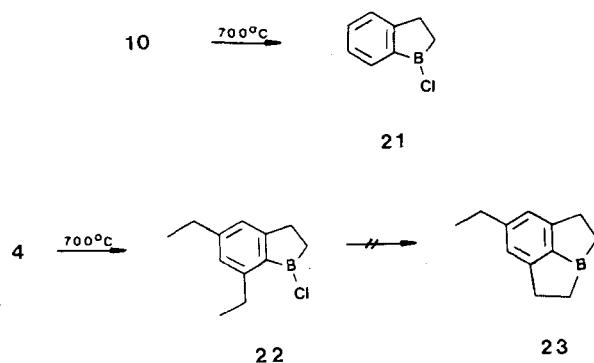
Die Blitzvakuumpyrolyse (FVP) ist vor allem zur Erzeugung reaktiver, kinetisch instabiler Moleküle im Hochvakuum sehr erfolgreich verwendet worden<sup>13,14)</sup>. Im Gegensatz zu Strömungsthermolysen bei höherem Druck zeichnet sich dieses Verfahren durch sehr kurze Kontaktzeiten und niedrige Stationärkonzentrationen in der heißen Zone des Reaktors aus.

Alle Blitzvakuumpyrolysen wurden in einer selbstgebauten Standard-Apparatur aus Glas mit einem Quarz-Reaktor bei  $<10^{-3}$  Torr durchgeführt. Kurz hinter dem Röhrenofen wurden die hochangeregten Teilchen an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fläche kondensiert. Während oder nach der Pyrolyse konnten Cycloaddenden oder Lösungsmittel kokondensiert werden. Im Regelfall wurde das Pyrolysat mit zuletzt aufgedampftem  $[D_6]$ Benzol in ein Schlenkrohr übergeführt. Jedes Boran wurde bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysiert, um die optimalen Bedingungen zu ermitteln.

Dichlor(2-ethylphenyl)boran (**10**) wurde als erster Vertreter der 2-alkylierten Dichlorphenylborane pyrolysiert. In einer Ausbeute von 70% entstand analog zur Pyrolyse von **1** als einziges Produkt 1-Chlor-1-boraindan (**21**). Die Chlorwasserstoff-Eliminierung verlief jedoch nicht so leicht wie bei der Pyrolyse von **1**, da bei einer um 50 °C erhöhten Temperatur (700 °C) gearbeitet werden mußte, um einen vergleichbaren Umsatz zu erzielen. Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet.

Um zu prüfen, ob mit Hilfe der verbliebenen B–Cl-Bindung in **21** noch eine weitere Cyclisierung unter Chlorwasserstoff-Eliminierung möglich ist, wurde das dreifach ethylierte Dichlorphenylboran **4** bei 700 °C pyrolysiert. Der pri-

märe Ringschluß unter Fünfringbildung zu **22** erfolgte erwartungsgemäß problemlos. Eine zweite Eliminierung unter Bildung des gespannten, tricyclischen Borans **23** gelang dagegen in einer Folgepyrolyse bis 800°C nicht mehr.



Bei analogem Reaktionsverlauf sollte die Blitzvakuumpyrolyse des kleinsten Homologen in dieser Reihe, des Dichlor-2-tolylborans (**9**), unter 1,4-Eliminierung 1-Chlor-2H-benzoboret (**25**) zugänglich machen. Heterobenzocyclobutene verdienen nicht nur wegen struktureller Besonderheiten sondern auch wegen der möglichen Valenzisomerisierung zwischen der benzoiden und der hochreaktiven *o*-chinoiden Form ein besonderes Interesse.

In der Kohlenwasserstoff-Chemie ist die pyrolytische 1,4-Eliminierung von Chlorwasserstoff eine gute Methode zur Gewinnung von Benzocyclobuten-Derivaten wie **24**<sup>15)</sup>. Durch dreifache Chlorwasserstoff-Eliminierung gelingt sogar die Synthese des Hexadodialens, des Valenzisomeren des Tricyclobutabenzols<sup>16)</sup> aus 2,4,6-Tris(chlormethyl)mesitylen<sup>17)</sup>.

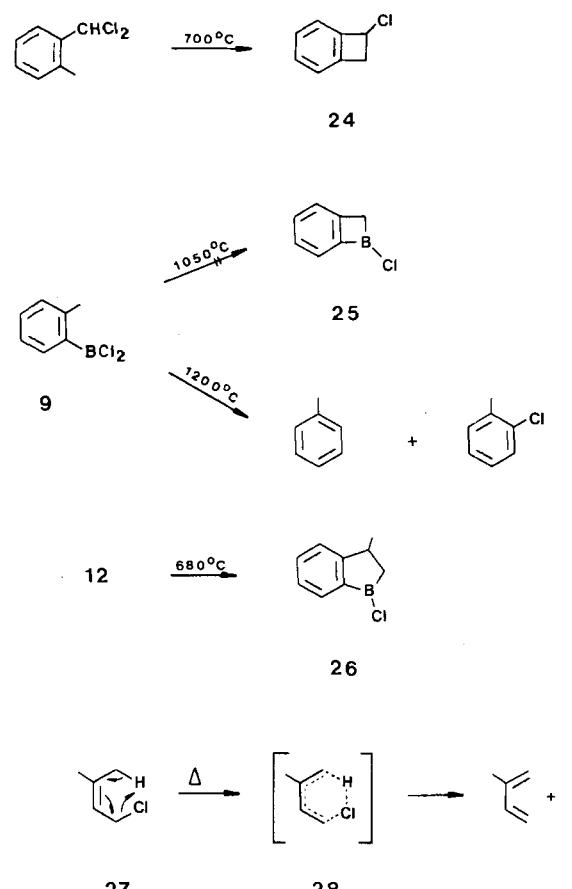
Überraschenderweise war **9** jedoch thermisch außerordentlich stabil. Temperatur und Druck wurden bei der Blitzvakuumpyrolyse von **9** systematisch in 50°-Schritten von 600 bis 1050°C und  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $10^{-2}$  Torr variiert. Stets wurde das Edukt fast unumgesetzt zurückerhalten. Erst eine bei 1200°C/ $10^{-4}$  Torr durchgeführte Pyrolyse führte bei etwa 80% Umsatz zur weitgehenden Zersetzung des Borans unter Abscheidung schwarzer Flocken im Reaktor. Als einzige nicht gasförmige Verbindungen konnten im Gemisch neben 70% **9** je 15% Toluol und *o*-Chlortoluol nachgewiesen werden. Die Aromaten könnten durch Protolyse oder Chlorierung aus **9** gebildet worden sein.

Auch die Erhöhung der Elektronendichte am Boratom durch Einführung einer Dialkylaminogruppe, die das Produkt stabilisieren würde, erleichterte nicht die Chlorwasserstoffabspaltung. Das Chlordimethylamino-2-tolylboran<sup>18)</sup> war ebenfalls bis zu einer Temperatur von 900°C vollkommen stabil.

Selbst die Pyrolyse des Isopropylderivates **12** mit seiner gegenüber dem Methylderivat **9** reaktiveren tertiären Benzyl-C—H-Bindung lieferte nicht einmal in Spuren ein 2H-Benzoboret; statt dessen fand ausschließlich die bekannte 1,5-Eliminierung unter Bildung von 1-Chlor-3-methylboraindan (**26**) statt.

Da die thermolytische Bildung eines Dichlorbenzocyclobutens aus dem Pentamethylbenzotrichlorid schon bei 110°C gelingt<sup>19)</sup>, offensichtlich mitbegünstigt durch die Per-

methylierung des Aromaten, wurde auch Dichlor(2,4,6-trimethylphenyl)boran (**3**) bei Temperaturen zwischen 650 und 950°C pyrolysiert. Doch blieb **3** ebenso wie **9** unverändert. Auch mit einer Alkylgruppe als potentieller Abgangsgruppe kam es zu keiner Reaktion. Das Dimethyl(2,4,6-trimethylphenyl)boran konnte selbst nach einer Pyrolyse bei 900°C weitgehend unumgesetzt zurückgewonnen werden.



Die thermische Stabilität dieser Borane ist überraschend, sowohl im Hinblick auf die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen als auch auf die *o*-alkylierten Dichlorphenylborane mit längeren Alkylketten.

Harding, MacColl und Ross<sup>20)</sup> bestimmten 1969 die kinetischen Parameter der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem einfachen Stammsystem  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylchlorid (**27**) mit dem Ziel, Aussagen über den Mechanismus der 1,4-Eliminierung machen zu können. Die Reaktion verlief streng unimolekular, der Arrhenius-Frequenzfaktor wurde zu etwa  $10^{12}$  berechnet und lässt sich nur mit der Annahme eines sechsgliedrigen Übergangszustandes hinreichend erklären. Der Wert ist in guter Übereinstimmung mit Vorhersagen von Benson und O'Neal<sup>21)</sup> zur Höhe der Frequenzfaktoren von Eliminierungs- und Umlagerungs-Reaktionen in Abhängigkeit von der Art des Übergangszustandes. Die Bindungskräfte sollten in einem derartigen Übergangszustand **28** natürlich deutlich schwächer als in einem existenten Sechsringssystem wie Cyclohexan sein.

Auch bei der Pyrolyse des strukturell ähnlichen 2-Methylbenzylchlorids wird ein derartiger Übergangszustand

postuliert. Zwei Gründe sind denkbar, die im Falle der 2-Methylphenylborane die Ausbildung eines vergleichbaren, für eine derartige Eliminierung möglicherweise notwendigen Übergangszustandes verhindern könnten:

1. Das  $sp^2$ -hybridisierte Boratom erschwert die Ausbildung der notwendigen, sesselartigen Geometrie.

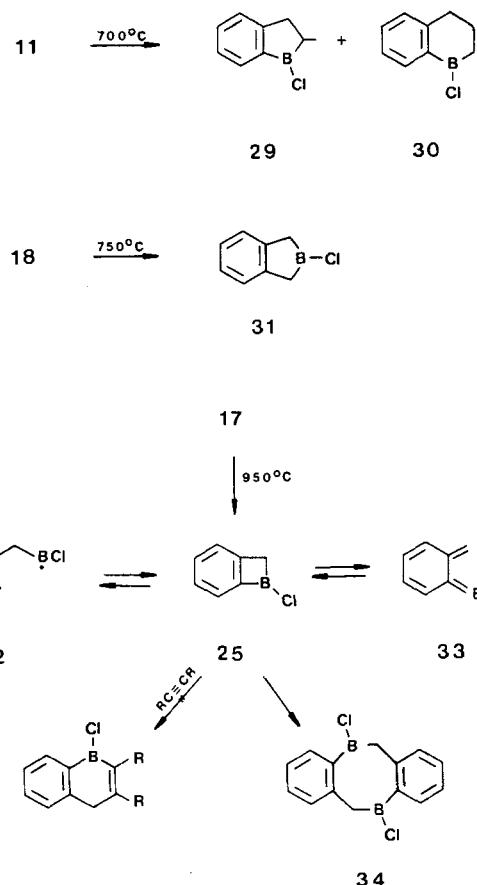
2. Die starken  $B-C_{\text{aryl}}$ - und  $B-\text{Cl}$ -Bindungen verhindern einen annähernden Bindungsausgleich im Übergangszustand.

Aus Untersuchungen über die Pyrolyse von Dialkylarylboranen ist bekannt, daß bevorzugt Fünfringsysteme gebildet werden<sup>22)</sup>. Um zu überprüfen, ob durch die Blitzvakuumpyrolyse 2-alkylierter Dichlorphenylborane selektiv auch höhergliedrige Ringsysteme zugänglich sind, wurde Dichlor-2-propylphenylboran (11) ebenfalls bei 700°C pyrolysiert. Unter diesen Bedingungen bildete sich ein Gemisch aus 1-Chlor-2-methyl-1-boraindan (29) (57%) und dem sechsgliedrigen 1-Chlor-1-boratetralin<sup>23)</sup> (30) (43%). Die Fünfringbildung dürfte aus Entropiegründen bevorzugt sein. Bei der wahrscheinlich radikalisch verlaufenden Chlorwasserstoff-Abspaltung sollte aber auch der Substitutionsgrad der zu lösenden C—H-Bindung von Bedeutung sein: ein Wasserstoffatom wird leichter aus einer sekundären, benzylischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe als aus einer primären  $\text{CH}_3$ -Gruppe abgespalten.

Diese teilweise Produktgemische bedingende, intramolekulare Konkurrenzsituation zwischen unterschiedlich reaktiven C—H-Bindungen sollte sich vermeiden lassen durch endständiges Anheften der Dichlorborylgruppe an die unterschiedlich lange Seitenkette eines Alkylaromaten und Anbieten einer *o*-ständigen Methylgruppe zur Wasserstoff-Abstraktion. Der kleinste Vertreter dieses Konzeptes ist Dichlor(2-methylbenzyl)boran (18), das bei der Pyrolyse bei 750°C ausschließlich 2-Chlor-2-boraindan (31) lieferte. 31 ist kristallin und besitzt bei Raumtemperatur einen deutlich geringeren Dampfdruck als das flüssige 1-Chlor-1-boraindan (21). Es ist bekannt, daß Fluor- und Chlorborolane sich zu leicht dissoziierenden dimeren und oligomeren Strukturtypen zusammenlagern<sup>24)</sup>. 1-Boraindane oligomerasieren ebenfalls<sup>25)</sup>, doch offenbar sind die Bindungskräfte wegen sterischer Hinderung durch die Phenylengruppe und erhöhte Elektronendichte am Bor-Atom aufgrund der  $\pi$ -Rückbindung geringer. Der Effekt eines elektronenreichen Substituenten wird bei der Methanolyse von 31 besonders deutlich: Das so gebildete 2-Methoxy-2-boraindan liegt im Gegensatz zu 31 monomer vor.

Bei der Blitzvakuumpyrolyse von Benzylidichlorboran (17) müßte in einer 1,4-Eliminierung eine  $C_{\text{aryl}}-\text{H}$ -Bindung gespalten werden. Erwartungsgemäß erwies sich deshalb dieses Boran als thermisch ausgesprochen stabil; bei 950°C betrug der Umsatz erst 30%. Als einziges neues Hauptprodukt konnte eine kristalline Verbindung isoliert werden, die die Konstitution von 5,11-Dichlortetrahydrodibenzo-[*b,f*][1,5]diborocin (34) besitzt. Da unter den Bedingungen einer Blitzvakuumpyrolyse keine bimolekularen Reaktionen auftreten sollten, müßte sich 34 durch Dimerisierung des primär gebildeten 1-Chlor-2H-benzoborets (25) oder des va-

lenzisomeren *o*-Chinodimethan-Derivates 33 oder eines Zwischenproduktes wie 32 in der Matrix gebildet haben.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 34 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ist temperaturabhängig. Die benzylischen Protonen bilden bei Raumtemperatur ein  $A_2$ -System bei  $\delta = 3.33$ . Durch Abkühlen der Probe läßt sich die Ringinversion einfrieren, und es tritt Aufspaltung in ein AB-System auf. Bedingt durch die bekannt starke Wechselwirkung zwischen Boratom und Aromat in Arylboranen dürften jeweils die Kohlenstoffatome eines Aromaten und ein Boratom versuchen, sich koplanar anzurichten, dabei gestört von einer Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einem 2- und 6-ständigen Wasserstoffatom. Das so resultierende, energetisch günstigste Konformer dürfte in Form eines leicht verdrehten Scharniers vorliegen, das bei thermischer Anregung in ein identisches Konformer umklappen kann. Die für diesen Inversionsvorgang  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Koaleszenztemperatur liegt bei  $-45^\circ\text{C}$ , die freie Aktivierungsenthalpie bei  $\Delta G_{228}^\ddagger = 10.3 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>26)</sup> und ähnelt damit dem Wert, der für die Inversion des entsprechenden Dibenzocyclooctadiens erhalten wurde<sup>27)</sup>. Alle Versuche, ein intermedial gebildetes Monomer mit unterschiedlichen Cycloaddenden abzufangen, schlugen fehl. Bei der Umsetzung mit einem Überschuß 2-Butin oder Trichlorboran konnte wieder lediglich das Dimer 34 isoliert werden. Bei der Zugabe von Hexafluorbutin trat dagegen Polymerisation ein. Da im Pyrolysat immer noch ein großer Überschuß an hochreaktivem Edukt vorhanden war, war man in der Auswahl von

Absängern sehr eingeschränkt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen bei der Synthese von benzoanellierten Bora-Kleinringssystemen<sup>28)</sup> dürfte die erwartungsgemäß hohe Reaktivität eines lediglich chlorsubstituierten 2H-Benzoborets der Grund für die fehlgeschlagenen Abfangversuche sein. Zudem sollte die Gegenwart von Spuren pyrolytisch gebildetem Chlorwasserstoff eine Dimerisierung nach pyrolytisch eingeleiteter Ringöffnung noch zusätzlich erleichtern. Höhere Oligomere von **25** waren nicht nachweisbar.

Unter den bei der Pyrolyse von Benzylchlorboran beschriebenen Bedingungen blieb das Dichlorphenylboran vollkommen stabil. Weder das B-Chlorbenzoboriren noch das dimere 9,10-Dichlor-9,10-dibora-9,10-dihydroanthracen<sup>2)</sup> konnten nachgewiesen werden.

Zwar dürfte sich **25** durch einen geeigneten Organylsubstituenten am Bor stabilisieren lassen; nach den bisherigen Erfahrungen sollte aber die pyrolytische Chlorwasserstoffabspaltung aus einem Organylbenzylchlorboran noch bedeutend schwieriger und damit nicht mehr praktikabel sein.

Durch Verlängerung der Alkylbrücke zwischen Aromat und Borylgruppe um 1 C-Atom entstand mit **19** ein Produkt, das bei gleichem Abspaltungsmuster wie bei **17** pyrolytisch vorwiegend zu dem thermodynamisch stabilen Boraindan **21** führen müßte. Das pyrolytisch erhaltene Produktgemisch kann nur durch Annahme von Konkurrenzreaktionen erklärt werden. Unter den Reaktionsbedingungen dürfte die Chlorwasserstoff-Eliminierung unter Fünfringbildung radikalisch verlaufen, wenngleich eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

speziell von Difluor- oder Diiodorganylboranen bekannt. So entsteht bei der Gasphasenthermolyse des Bis[(Z)-2-disfluorborylviny]fluorborans bei 100 °C unter intramolekularer Abspaltung von Trifluorboran das 1,4-Difluor-1,4-dihydro-1,4-diborin<sup>29)</sup>. Die Bedingungen einer Blitzvakuum-pyrolyse schließen die für einen gleichartigen Reaktionsverlauf im Falle von **19** notwendige bimolekulare Reaktion jedoch aus.

Am wahrscheinlichsten dürfte eine primäre Dehydroborierung mit Abspaltung von Dichlorboran **36** und Bildung von Styrol **35** sein. Beim Aufwärmen der Matrix könnte dann einerseits Hydroborierung von **35** mit **36** unter Rückbildung des Pyrolyseeduktes eintreten. Disproportionierung von **36** würde wahrscheinlich primär zu einem Gemisch aus Trichlorboran und Diboran führen<sup>30)</sup>, das in einer Folgereaktion wieder mit Trichlorboran<sup>31)</sup> oder pyrolytisch gebildetem Chlorwasserstoff<sup>32)</sup> unter Bildung von Monochlorboran (**37**) reagieren könnte. Die zweifache Hydroborierung von **35** mit **37** würde zu dem Chlordiorganylboran **38** führen.

Eine besonders interessante Konkurrenzsituation stellt sich im Falle des Dichlor[2-(2-tolyl)ethyl]borans (**20**) dar. Überraschend wurde bei der Pyrolyse (780 °C) ein Gemisch aus 57% Edukt, 23% 4-Methylboraindan (**39**) und 20% Chlorbis[2-(2-tolyl)ethyl]boran (**40**) erhalten. Die Bildungstendenz eines Fünfringes ist damit offenbar so stark, daß selbst bei einer Konkurrenzreaktion zwischen einer aromatischen und einer deutlich aktivierten benzylischen C–H-Bindung ausschließlich die aromatische Position unter Bildung des Boraindan-Derivates **39** angegriffen wird.

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

## Experimenteller Teil

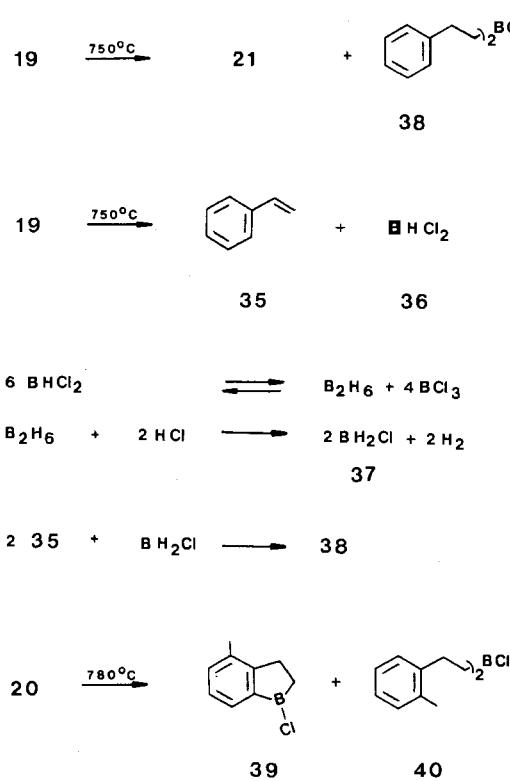
<sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270 und WM 400; chemische Verschiebungen bezogen auf  $\delta = 7.15$  für  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  oder  $7.26$  für Chloroform. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 400;  $\delta = 77.00$  für  $\text{CDCl}_3$ . — <sup>11</sup>B-NMR: Bruker WH 90 und AM 360;  $\delta = 0$  für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{BF}_3$ . — MS: Varian MAT CH 7 und Varian MAT 311A (Hochauflösung). — GC-präparativ: Varian Aerograph 920. — Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinst-Stickstoff oder Argon durchgeführt.

### Synthese der Pyrolyse-Edukte aus

a) *Triorganylboroxinen*. — *Dichlor(2,4,6-trimethylphenyl)boran* (**3**): Eine Lösung von 10.0 g (22.8 mmol) Tris(2,4,6-trimethylphenyl)-boroxin<sup>33)</sup> in 50 ml Chloroform wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 15.6 ml (0.18 mol) Trichlorboran versetzt. Innerhalb von 12 h ließ man die Mischung auf Raumtemp. kommen. Alles leicht Flüchtige wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 0.005 Torr umkondensiert. Die nachfolgende Destillation lieferte nach einem Vorlauf von Mesitylen (Sdp.  $42^\circ\text{C}/3$  Torr) 2.7 g (22%) **3**, farblose Flüssigkeit, Sdp.  $69^\circ\text{C}/3$  Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.18$  (s, 3H), 2.22 (s, 6H), 6.70 (s, 2H). — <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 61.4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BCl}_2$  Ber. 200.0331 Gef. 201.0320 (MS)

*Dihydroxy(2,4,6-triethylphenyl)boran*: 29.14 g (0.121 mol) 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol wurden in 70 ml THF mit 2.94 g (0.121 mol) Magnesium umgesetzt. Die erhaltene Grignard-Lösung wurde innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 67.15 g (0.605 mol)



Unerwartet ist die Bildung des nicht cyclischen Chlor-diorganylborans **38**. Zwar sind thermische Dismutationen

Trimethoxyboran in 150 ml Diethylether getropft. Es wurde 1 h gerührt, dann mit 200 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, mit je 100 ml Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert, Ausb. 14.3 g (47%) Dihydroxy(2,4,6-triethylphenyl)boran, Schmp. 132–133 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.19 (t, 3H), 1.22 (t, 6H), 2.57 (q, 2H), 2.61 (q, 4H), 4.94 (s, 2H), 6.88 (s, 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 ( $\text{M}^+$ , 97), 191 (58), 173 (60), 159 (59), 133 (100), 105 (40).

*Tris(2,4,6-triethylphenyl)boroxin:* Beim 15stündigen Erhitzen von 14.2 g (68.9 mmol) Dihydroxy(2,4,6-triethylphenyl)boran auf 100 °C/5 · 10<sup>-3</sup> Torr wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, die sehr langsam (ca. 10 d) kristallisierte, Ausb. 12.3 g (94%) Tris(2,4,6-triethylphenyl)boroxin, Schmp. 41–43 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.19 (t, 9H), 2.60 (q, 2H), 2.75 (q, 4H), 6.88 (s, 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 564 ( $\text{M}^+$ , 100), 535 (20), 187 (21), 161 (29), 134 (42).  $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{B}_3\text{O}_3$  (564.2) Ber. C 76.63 H 9.11 Gef. C 74.86 H 9.03

*Dichlor(2,4,6-triethylphenyl)boran (4):* 12.0 g (21.3 mmol) Tris(2,4,6-triethylphenyl)boroxin wurden mit 50 ml Chloroform und 30.0 g (0.256 mol) Bortrichlorid 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen aller leicht flüchtigen Bestandteile bei 14 Torr wurde bis zu einer Heizbadtemperatur von 230 °C bei 10<sup>-3</sup> Torr alles Flüchtige abkondensiert. Redestillation lieferte nach einem Vorlauf von 0.12 g 1,3,5-Triethylbenzol 0.11 g (0.7%) 4, Sdp. 80–83 °C/1 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.09 (t, 3H), 1.12 (t, 6H), 2.41 (q, 2H), 2.53 (q, 4H), 6.73 (s, 2H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 61.5. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 242 ( $\text{M}^+$ , 75), 227 (100), 213 (98), 177 (27), 161 (28), 147 (29), 133 (31), 115 (31).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BCl}_2$  Ber. 242.0800 Gef. 242.0778 (MS)

b) *Trimethylorganylsilanen.* — (2,4,6-Triethylphenyl)trimethylsilan: Eine durch Reaktion von 2.41 g (10.0 mmol) 1-Brom-2,4,6-triethylbenzol mit 0.24 g (10.0 mmol) Magnesium in 10 ml THF erhaltene Grignard-Lösung wurde mit 0.13 g (12.0 mmol) Chlor-trimethylsilan versetzt. Man beließ die Mischung 1 h bei Raumtemp., erhielt dann 2 h unter Rückfluß, versetzte anschließend mit 5 ml *n*-Hexan und arbeitete mit 10 ml 10proz. Natriumhydrogen-carbonatlösung auf. Die abgetrennte Hexanolösung wurde auf 3 ml eingeengt und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Die beiden Hauptprodukte wurden gaschromatographisch (Varian 920, 0.9 m 6-mm-Glassäule, 10% SE 30, 110 °C) abgetrennt: 0.36 g (22%) 1,3,5-Triethylbenzol (rel. Ret.-Zeit 1.00), 0.98 g (42%) (2,4,6-Triethylphenyl)trimethylsilan (6.39). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.41 (s, 9H), 1.22 (t, 6H), 1.25 (t, 3H), 2.61 (q, 2H), 2.78 (q, 4H), 6.92 (s, 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 ( $\text{M}^+$ , 18), 220 (21), 219 (100), 203 (26), 191 (41), 163 (22), 73 (49), 59 (36).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Si}$  Ber. 234.1804 Gef. 236.1792 (MS)

*Umsetzung der Aryltrimethylsilane mit Bortrichlorid:* Eine Mischung aus 5.0 mmol Aryltrimethylsilan, 5 ml Chloroform und 6.0 mmol Bortrichlorid wurde 12 h in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhitzt. Anschließend wurde alles leicht Flüchtige i. Vak. abgezogen und der Rückstand umkondensiert: 0.80 g (80%) 3, 0.91 g (75%) 4.

*Dimethyl(2,4,6-trimethylphenyl)boran:* Eine Lösung von 5.6 g (29.2 mmol) Dimethoxy(2,4,6-trimethylphenyl)boran in 60 ml Diethylether wurde bei 0 °C mit 19.4 ml einer etherischen 3 M Methylmagnesiumbromidlösung (58.2 mmol) versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades wurde 10 h bei Raumtemp. gerührt, dann destilliert, Ausb. 1.8 g (39%) Dimethyl(2,4,6-trimethylphenyl)boran, Sdp. 72–74 °C/1 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.02 (s, 6H),

1.99 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 6.73 (s, 2H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 86.0. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 160 ( $\text{M}^+$ , 35), 145 (100), 117 (34).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{B}$  Ber. 160.1423 Gef. 160.1442 (MS)

c) *Tetraorganylstannanen.* — *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Stannane:* 0.10 mol des Arylbromids (nur bei **14** Arylchlorid) wurde unter leichtem Erwärmen mit 2.43 g (0.10 mol) Magnesiumspänen in Ether oder THF umgesetzt. Die so erhaltene Grignard-Lösung wurde zügig zu einer Suspension von 4.56 g (17.5 mmol) Zinntetrachlorid in 200 ml Ether gegeben. Nach längeren Rühren bei Raumtemp. und z. T. Erhitzen wurde mit 200 ml Wasser hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt und zweimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

*Tetrakis(2-ethylphenyl)stannan (6):* Grignard-Lösung in THF, Umsetzung mit Zinntetrachlorid 3 d bei Raumtemp., 7.46 g (79%) 6, farblose Kristalle (aus Essigester), Schmp. 163 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.73 (t, 3H), 2.58 (q, 2H), 7.18 (m, 1H), 7.31 (m, 2H), 7.51 (d, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 435 (100), 327 (59), 225 (25), 121 (29).

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Sn}$  (539.3) Ber. C 71.26 H 6.73 Sn 22.61 Gef. C 71.80 H 6.78 Sn 21.42

*Tetrakis(2-propylphenyl)stannan (7):* Grignard-Lösung in THF, Umsetzung mit Zinntetrachlorid 3 d Erhitzen unter Rückfluß, 8.02 g (77%) 7, farblose Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. 191 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.45 (t, 3H), 1.12 (sext, 2H), 2.55 (t, 2H), 7.15 (t, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.52 (d, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 477 (100), 355 (50), 237 (39), 120 (25).

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Sn}$  (595.4) Ber. C 72.67 H 7.45 Sn 19.95 Gef. C 72.53 H 7.60 Sn 19.87

*Tetrakis(2-isopropylphenyl)stannan (8):* Grignard-Lösung in THF, Umsetzung mit Zinntetrachlorid 3 d bei Raumtemp. und 2 d Erhitzen unter Rückfluß, 9.06 g (87%) 8, farblose Kristalle (aus *n*-Hexan/Chloroform 3:1), Schmp. 226 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.82 (d, 6H), 2.81 (sept, 1H), 7.18 (t, 1H), 7.33 (m, 2H), 7.57 (d, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 477 (100), 357 (40), 237 (40), 120 (17).

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Sn}$  (595.4) Ber. C 72.67 H 7.45 Sn 19.95 Gef. C 72.74 H 7.51 Sn 19.75

*Tetrakis(2-methylbenzyl)stannan (14):* Grignard-Lösung in Ether, Umsetzung mit Zinntetrachlorid 12 h bei Raumtemp. und 3 h Erhitzen unter Rückfluß, 6.70 g (71%) 14, farblose Kristalle (aus Essigester/Hexan, 1:1), Schmp. 70 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.00 (s, 3H), 2.12 (s, 2H), 6.57 (d, 1H), 7.01 (m, 3H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 435 (47), 225 (100), 105 (63).

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Sn}$  (539.3) Ber. C 71.26 H 6.73 Sn 22.01 Gef. C 71.39 H 6.80 Sn 21.87

*Tetrakis(2-(2-methylphenyl)ethyl)stannan (16):* Grignard-Lösung in Ether, Umsetzung mit Zinntetrachlorid 30 h bei Raumtemp. und 4 h Erhitzen unter Rückfluß, 8.54 g (82%) 16, farblose Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. 78 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.10 (t, 2H), 2.88 (s, 3H), 2.73 (t, 2H), 7.10 (m, 4H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 477 (100), 359 (35), 239 (52), 211 (34), 119 (49).

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Sn}$  (595.4) Ber. C 72.67 H 7.45 Sn 19.95 Gef. C 72.15 H 7.35 Sn 20.50

*Umsetzung der Tetraorganylstannane mit Bortrichlorid:* Eine bei –78 °C hergestellte Mischung aus 20.0 mmol Tetraaryl- oder Tetraarylalkylstannan und 8.7 ml (0.10 mol) Bortrichlorid wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhitzt. Das Produkt wurde

destillativ gereinigt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Anzahl der jeweils ausgetauschten Arylgruppen ( $R_s$ ).

**Dichlor-2-tolylboran (9):** Umsetzung in Dichlormethan, 2 d bei Raumtemp., 9.6 g (93%,  $R_3$ ) **9**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 86–88 °C/12 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.61 (s, 3 H), 7.24 (m, 2 H), 7.43 (t, 1 H), 7.99 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 56.5.

**Dichlor(2-ethylphenyl)boran (10):** 1 d bei Raumtemp., 11.0 g (98%,  $R_3$ ) **10**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 70 °C/3 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.98 (t, 3 H), 2.73 (q, 2 H), 6.87 (m, 2 H), 7.04 (t, 1 H), 7.73 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 56.3.

**Dichlor(2-propylphenyl)boran (11):** 1 d bei Raumtemp., 8.4 g (70%,  $R_3$ ) **11**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 80 °C/3 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.79 (t, 3 H), 1.46 (sext, 2 H), 2.79 (t, 2 H), 6.90 (m, 2 H), 7.10 (t, 1 H), 7.78 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 56.8. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 ( $\text{M}^+$ , 20), 171 (100), 135 (27), 91 (51).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BCl}_2$  Ber. 200.0330 Gef. 200.0350 (MS)

**Dichlor(2-isopropylphenyl)boran (12):** 1 d bei Raumtemp., 4.0 g (25%,  $R_4$ ) **12**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 68 °C/3 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.09 (d, 6 H), 3.49 (sept, 1 H), 6.90 (t, 1 H), 7.09 (m, 2 H), 7.58 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 57.6. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 ( $\text{M}^+$ , 29), 185 (98), 149 (100), 123 (60), 105 (31).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BCl}_2$  Ber. 200.0330 Gef. 200.0316 (MS)

**Dichlor(2-methylbenzyl)boran (18):** 1 d bei 70 °C, 7.3 g (98%,  $R_2$ ) **18**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 88 °C/12 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.90 (s, 3 H), 2.51 (s, 2 H), 6.88 (m, 1 H), 6.95 (m, 3 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 61.5. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 186 ( $\text{M}^+$ , 37), 171 (30), 150 (43), 105 (100), 91 (65).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BCl}_2$  Ber. 186.0174 Gef. 186.0148 (MS)

**Dichlor(2-phenylethyl)boran (19):** 1 d bei 70 °C, 6.2 g (85%,  $R_2$ ) **19**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 65 °C/2 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.54 (t, 2 H), 2.69 (t, 2 H), 7.04 (d, 2 H), 7.12–7.33 (m, 3 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 61.9.

**Dichlor[2-(2-methylphenyl)ethyl]boran (20):** 1 d bei 70 °C, 6.7 g (83%,  $R_2$ ) **20**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 73 °C/2 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.39 (t, 2 H), 2.00 (s, 3 H), 2.54 (t, 2 H), 6.87 (m, 1 H), 6.94–7.10 (m, 3 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 62.0. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 ( $\text{M}^+$ , 6), 105 (100), 77 (10).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BCl}_2$  Ber. 200.0330 Gef. 200.0345 (MS)

#### Blitzvakuumpyrolysen

**Dichlor-2-tolylboran (9):** Bei 600–1050 °C und  $10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-6}$  Torr keine spezifische Umsetzung; bei 1200 °C/10 $^{-4}$  Torr Mischung aus 70% **9**, 15% Toluol und 15% 2-Chlortoluol, Abscheidung schwarzer Flocken im Pyrolyserohr.

**Dichlor(2-ethylphenyl)boran (10):** Bei 700 °C 0.65 g (81%) 1-Chlor-1-boraindan (**21**), Sdp. 40 °C/1 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.42 (t, 2 H), 2.73 (t, 2 H), 7.11 (m, 2 H), 7.30 (t, 1 H), 7.87 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 71.0. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 150 ( $\text{M}^+$ , 100), 123 (46), 114 (42), 71 (17).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{BCl}$  Ber. 150.0407 Gef. 150.0421 (MS)

**Dichlor(2,4,6-triethylphenyl)boran (4):** (200 mg) bei 700 °C 118 mg 1-Chlor-5,7-diethyl-1-boraindan (**22**). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.08 (t, 3 H), 1.43 (t, 2 H), 2.43 (q, 2 H), 2.68 (t, 2 H), 3.12 (q, 2 H), 6.80 (s, 1 H), 6.86 (s, 1 H).

**Dichlor(2-propylphenyl)boran (11):** Bei 700 °C 0.61 g (75%) einer Mischung aus 57% 1-Chlor-2-methyl-1-boraindan (**29**) und 43% 1-Chlor-1-boratetralin (**30**) ( $^1\text{H-NMR}$ ). — **29:**  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.02 (d, 3 H), 1.45 (m, 1 H), 2.29 (dd, 1 H), 2.98 (dd, 1 H),

6.88 (d, 1 H), 7.10 (m, 2 H), 7.78 (d, 1 H). — **30:**  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.37 (t, 2 H), 1.55 (m, 2 H), 2.46 (t, 2 H), 6.88 (d, 1 H), 7.10 (m, 2 H), 8.13 (d, 1 H).

**Dichlor(2-isopropylphenyl)boran (12):** Bei 680 °C 0.61 g (74%) 1-Chlor-3-methyl-1-boraindan (**26**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/14 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.05 (dd, 1 H), 1.07 (d, 3 H), 1.77 (dd, 1 H), 3.01 (m, 1 H), 7.11 (t, 1 H), 7.19 (d, 1 H), 7.28 (t, 1 H), 7.85 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 71.2. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 164 ( $\text{M}^+$ , 42), 149 (100), 123 (49).

**Benzyl dichlorboran (17):** Bei 950 °C 40 mg (5%, nicht optimiert) 5,11-Dichlortetrahydronaphthalen-1,5-diborocin (**34**) (30% Umsatz, 70% zurückgewonnenes Edukt), farblose Kristalle, Schmp. 129 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 3.33 (bs, 4 H), 6.83 (m, 1 H), 6.96 (m, 2 H), 8.06 (d, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 65.9. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 ( $\text{M}^+$ , 72), 236 (33), 212 (48), 189 (33), 176 (100), 163 (33).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_2$  Ber. 272.0502 Gef. 272.0526 (MS)

**Dichlor(2-methylbenzyl)boran (18):** Bei 750 °C 0.15 g (19%, nicht optimiert) 2-Chlor-2-boraindan (oligomer) (**31**), farblose Kristalle, Schmp. 100 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.95 (bs, 4 H), 6.73 (m, 4 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 82.9. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 150 ( $\text{M}^+$ , 100), 123 (38), 114 (30), 105 (11), 71 (11).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{BCl}$  Ber. 150.0407 Gef. 150.0384 (MS)

Durch Methanolyse von **31** ist das 2-Methoxy-2-boraindan zugänglich (63%), das im Gegensatz zu **31** monomer vorliegt: farblose Flüssigkeit, umkondensiert bei 20 °C/1 Torr, Schmp. 23 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.18 (bs, 4 H), 3.76 (s, 3 H), 7.03 und 7.13 (AA'XX'-System, je 2 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 60.0. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 146 ( $\text{M}^+$ , 100), 131 (89), 119 (19), 105 (73), 77 (29), 73 (76).

**Dichlor(2-phenylethyl)boran (19):** Bei 750 °C 0.66 g eines Gemisches aus 67% **19**, 20% 1-Chlor-1-boraindan (**21**) und 13% Chlorbis(2-phenylethyl)boran (**38**) ( $^1\text{H-NMR}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.39 (t, 2 H), 2.00 (s, 3 H), 2.54 (t, 2 H), 6.87 (m, 1 H), 6.94–7.10 (m, 3 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 77.2. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 ( $\text{M}^+$ , 4), 105 (36), 91 (100), 77 (14).

**Dichlor[2-(2-methylphenyl)ethyl]boran (20):** Bei 780 °C 0.70 g eines Gemisches aus 57% **20**, 23% (12% isolierte Ausbeute) 1-Chlor-4-methyl-1-boraindan (**39**) und 20% Chlorbis[2-(2-methylphenyl)ethyl]boran (**40**) ( $^1\text{H-NMR}$ ). — **39:** Farblose Kristalle, Schmp. 66 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.35 (t, 2 H), 1.96 (s, 3 H), 2.45 (t, 2 H), 7.06 (m, 2 H), 7.76 (m, 1 H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 71.7. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 164 ( $\text{M}^+$ , 68), 149 (100), 136 (12), 123 (29). — **40:**  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.42 (t, 4 H), 2.10 (s, 6 H), 2.68 (t, 4 H), 6.96–7.12 (m, 8 H). —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%) = 284 ( $\text{M}^+$ , 7), 119 (20), 105 (87), 84 (100).

#### CAS-Registry-Nummern

3: 6946-76-2 / **4:** 108593-74-4 / **5:** 5728-01-8 / **6:** 108593-76-6 / **7:** 108593-77-7 / **8:** 108593-78-8 / **9:** 4250-48-0 / **10:** 1852-24-0 / **11:** 108593-79-9 / **12:** 108593-80-2 / **14:** 108593-81-3 / **15:** 16260-24-5 / **16:** 108593-82-4 / **17:** 6688-98-8 / **18:** 108593-83-5 / **19:** 108593-84-6 / **20:** 108593-85-7 / **21:** 108593-86-8 / **22:** 108593-87-9 / **26:** 22086-60-8 / **29:** 108593-90-4 / **30:** 22086-61-9 / **31:** 108593-91-5 / **34:** 108593-93-7 / **38:** 108593-94-8 / **39:** 108593-95-9 / **40:** 108593-96-0 / **1,3,5-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>:** 102-25-0 / **2,4,6-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>B(OH)<sub>2</sub>:** 108593-75-5 / **2,4,6-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br:** 91-06-5 / **2,4,6-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>:** 108593-89-1 / **2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>:** 2060-91-5 / **2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>B(OMe)<sub>2</sub>:** 34907-53-4 / **2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>BMe<sub>2</sub>:** 108593-92-6 / **2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br:** 16793-90-1 / **2-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br:** 1973-22-4 / **2-PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br:** 19614-14-3 / **2-iPrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br:** 7073-94-1 / **2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl:** 552-45-4 / **Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>:** 108-88-3 / **2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl:** 95-49-8 / **Cl<sub>3</sub>B:** 10294-34-5 /

(MeO)<sub>3</sub>B: 121-43-7 / Tris(2,4,6-trimethylphenyl)boroxin: 36600-83-6 / Tris(2,4,6-triethylphenyl)boroxin: 108593-88-0 / 2-Methoxy-2-boraindane: 108593-97-1

- <sup>1)</sup> R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. 13/3a, Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>2)</sup> W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* (1987) im Druck.
- <sup>3)</sup> W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 1.
- <sup>4)</sup> D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 853.
- <sup>5)</sup> E. Krause, M. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52** (1919) 2150; H. Morris, W. Byerly, P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1727.
- <sup>6)</sup> J. Soulie, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1981; C. A. Eggers, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1975.
- <sup>7)</sup> G. C. Brown, B. E. Deuters, W. Gerrard, *J. Appl. Chem.* **15** (1965) 372.
- <sup>8)</sup> E. Krause, A. v. Grosse, *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen*, S. 321, Gebrüder Bornträger, Berlin 1937.
- <sup>9)</sup> W. J. Jones, D. P. Evans, T. Gulwell, D. C. Griffiths, *J. Chem. Soc.* **1935** 39.
- <sup>10)</sup> P. I. Paetzold, H. G. Smolka, *Chem. Ber.* **103** (1970) 289.
- <sup>11)</sup> H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1798.
- <sup>12)</sup> K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4223; P. M. Treichel, J. Benedict, R. G. Haines, *Inorg. Synth.* **13** (1972) 32.
- <sup>13)</sup> R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1980.

- <sup>14)</sup> P. Schiess, S. Rutschmann, *Chimia* **39** (1985) 213.
- <sup>15)</sup> A. Hussain, J. Parrick, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 609.
- <sup>16)</sup> W. Nutakul, R. P. Thummel, A. D. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 770.
- <sup>17)</sup> P. Schiess, M. Heitzmann, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 844.
- <sup>18)</sup> H. Friebolin, H. Morgenthaler, K. Autenrieth, M. L. Ziegler, *Org. Magn. Reson.* **1977**, 157.
- <sup>19)</sup> H. Hart, R. W. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 749.
- <sup>20)</sup> C. J. Harding, A. MacColl, R. A. Ross, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 634.
- <sup>21)</sup> H. E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 2903.
- <sup>22)</sup> R. Köster, G. Benedikt, W. Fenzl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **702** (1967) 197.
- <sup>23)</sup> R. Köster, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719** (1969) 169.
- <sup>24)</sup> R. Köster, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1964) 257; R. Köster, *Redistribution reactions of organoboranes and organoalanes*; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **151** (1969) 73, 82.
- <sup>25)</sup> R. Köster, *Angew. Chem.* **71** (1959) 520.
- <sup>26)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>27)</sup> R. Crossley, A. P. Downing, M. Nogradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 205.
- <sup>28)</sup> W. Schacht, D. Kaufmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>29)</sup> P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4585.
- <sup>30)</sup> L. Lynds, C. D. Bass, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1590.
- <sup>31)</sup> J. V. Kerrigan, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 908.
- <sup>32)</sup> J. Cueilleron, J.-L. Reymonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1370.
- <sup>33)</sup> R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3053.

[51/87]