

Organosubstituierte $\overline{\text{CBOSiCCN}}$ -Bicyclen und $\overline{\text{OPBC}} = \overline{\text{CSi}}$ -Monocyclen aus 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratolaten ^{1a)}

Roland Köster*, Günter Seidel und Gerhard Müller ^{1b)}

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

Eingegangen am 19. Oktober 1990

Key Words: Borates, triorgano-oxy, potassium salts / *N*-Lewis base—diorgano(silyloxy)boranes / Bicyclo[2.2.1]heptanes, heteroatom-containing, diastereomeric / *P*-Lewis base—triorganoboranes, monocyclic, unsaturated

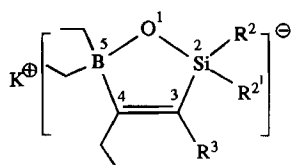
Organosubstituted $\overline{\text{CBOSiCCN}}$ -Bicyclic and $\overline{\text{OPBC}} = \overline{\text{CSi}}$ -Monocyclic Compounds from 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratolates ^{1a)}

The potassium salts of the cyclic anions of $\overline{\text{OSi}}(\text{CH}_3, \text{R})\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**A**: R, R' = CH₃; **B**: R = C₂H₅, R' = CH₃; **C**: R = C₆H₅, R' = CH₃) react with $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ in THF to yield the bicyclic compounds $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OSi}(\text{CH}_3, \text{R})\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: **1a** (X-ray crystal structure analysis), **1b/1b'** (*endo/exo*-C₂H₅), and **1c/1c'** (*endo/exo*-C₆H₅). **D** (R =

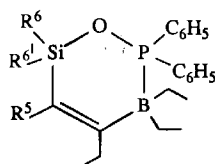
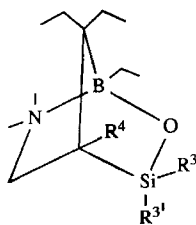
CH₃, R' = C₆H₅) reacts with $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ to form a 1:4 mixture of **1d** together with the heterocycle $\overline{\text{OSi}}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**3d**) with elimination of $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_3\text{H}_7$. — From **A–D** and $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ the six-membered heterocycles $\overline{\text{OP}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{R}')\text{Si}(\text{CH}_3, \text{R})$ (**2a–d**) are obtained in yields of ca. 90%.

Voranstehend beschrieben wir die Reaktionen der Kalium-Salze der organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratole **A–D**²⁾ mit verschiedenen Elektrophilen zu neuen heterocyclischen Verbindungen³⁾.

	R ²	R ^{2'}	R ³
A	CH ₃	CH ₃	CH ₃
B	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
C	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
D	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅



Wir haben die organosubstituierten Kalium-Verbindungen **A–D** jetzt auch mit $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ umgesetzt und dabei zwei neue Typen von Heterocyclen mit guten Ausbeuten gewonnen, nämlich die gesättigten Bicyclen **1a–d** und die ungesättigten Monocyclen **2a–d**.



Nr.	R ³	R ^{3'}	R ⁴
1a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1b	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
1b'	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
1c	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
1c'	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
1d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

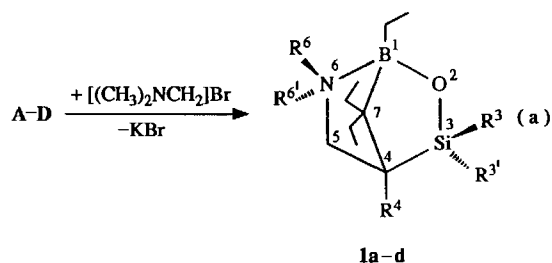
Nr.	R ⁶	R ^{6'}	R ⁵
2a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
2b	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
2c	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
2d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

Die Verbindungen **1** mit $\overline{\text{CBOSiCCN}}$ -Gerüst gehören zur Klasse der cyclischen Amin–Borane vom Typ $\text{R}_3\text{N}–\text{BR}_2(\text{OR}')^4$, haben Bicyclo[2.2.1]heptan-Struktur mit einem Bor-Atom im Brückenkopf sowie je einem Stickstoff- und Sauerstoff-Atom im sechsgliedrigen Ring. Derartige Verbindungstypen sind, abgesehen von ihrer Erwähnung in einer vorläufigen Mitteilung⁵⁾, noch nicht beschrieben worden. Auch sind nur wenige Vertreter der zu dieser Stoffklasse zählenden oligocyclischen Amin–Diorgano-oxyborane mit B-Spiro[4.4]-⁶⁾ und N-Spiro[5.5]-Struktur⁷⁾ bekannt. Über ein weiteres neues Amin–Diorgano-oxyboran mit den Heteroatomen O, N und 2 B im Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst werden wir in Kürze berichten⁸⁾.

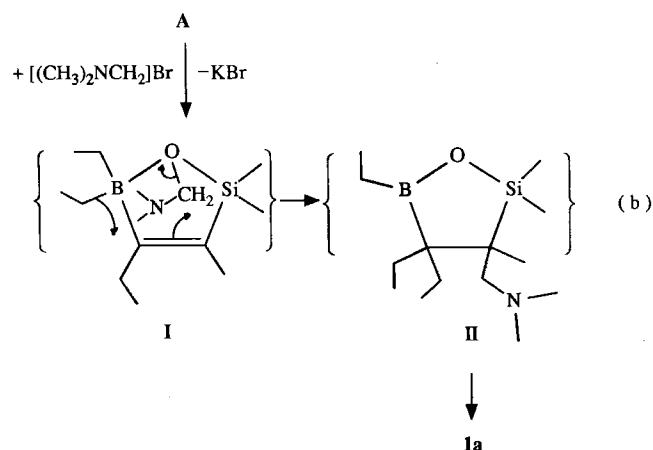
Die Ringverbindungen **2** sind erste Vertreter monocyclischer Silyloxyphosphan–Triorganoborane⁹⁾ mit intramolekularer PB-Bindung. Bisher waren lediglich cyclische Boran-Additionsverbindungen der Triorganophosphane mit vier^{9,10)}, fünf¹¹⁾ und sechs^{9,12–14)} Ringgliedern bekannt. Das hier erhaltene $\overline{\text{OPBC}} = \overline{\text{CSi}}$ -Gerüst mit je einer PB- und PO-Bindung ist bis heute noch nicht beschrieben worden.

Umsetzungen von **A** mit $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{Br}$

Das Kalium-Salz des einfach ungesättigten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratols **A** reagiert mit Dimethylmethylenammonium-bromid $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{Br}$ beim Erhitzen in siedendem Tetrahydrofuran nach Gl. (a) unter Bildung der Verbindung **1a** mit 80% Ausbeute. Aufgrund der MS-, IR- und NMR-Daten ist **1a** eine gesättigte Verbindung mit einem 4fach koordinierten Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = 18$)¹⁵⁾, die in Lösung vermutlich mit der ringgeöffneten Verbindung im Gleichgewicht steht. Die Strukturanalyse bestätigt allerdings die Bicyclo[2.2.1]heptan-Struktur (Abb. 1) des Amin–Diorgano-oxyborans **1a** im festen Zustand.



Die Bildung der Verbindung **1a** erfolgt unter formaler Substitution des Kalium-Ions durch das $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ -Elektrophil, das vermutlich zunächst an das Sauerstoff-Atom gebunden wird und dann an das Atom C^3 wandert bei Platzwechsel einer *B*-Ethylgruppe an C^4 des Monocyclus (vgl. **I**). Der Bicyclus vom Typ **1** bildet sich durch Knüpfung der Koordinationsbindung zwischen Stickstoff- und Bor-Atom, die entweder vor oder nach der intramolekularen Addition (wie z. B. in **II**) erfolgen kann, Gl. (b).

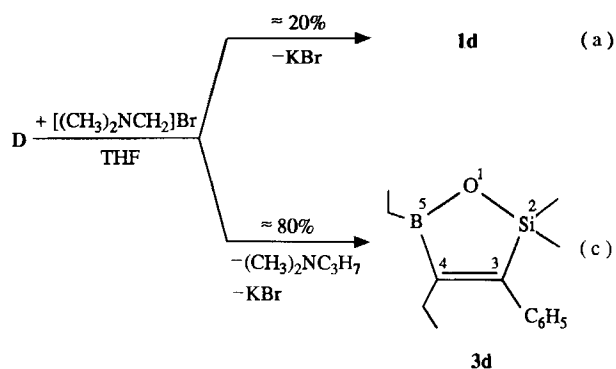


Aus der am Si-Atom ethylierten Verbindung **B** konnten wir entsprechend Gl. (a) mit 70% Ausbeute ein Gemisch der beiden Diastereomeren **1b** und **1b'** herstellen. Die gaschromatographisch trennbaren Verbindungen lassen sich NMR-spektroskopisch im Mengenverhältnis von etwa 3:2 nachweisen (Tab. 2 und 3). Eine gesicherte Zuordnung von *exo*- und *endo*-Ethylgruppen am Silicium-Atom war bisher allerdings nicht möglich.

Auch aus dem am Si-Atom phenylierten Kalium-Salz **C** und der gleichen Stoffmenge $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ konnten wir mit 87% Gesamtausbeute ein Gemisch von zwei Diastereomeren (**1c**, **1c'**) gewinnen. Diese Reaktion verläuft mit nahezu 70proz. Stereoselektivität: Das gaschromatographisch und ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Mengenverhältnis beider Isomere beträgt etwa 5:1. Eine gesicherte Zuordnung der mit Hilfe der CH_3 -NMR-Signale am Si- und N-Atom deutlich unterscheidbaren (Tab. 2) Diastereomeren war uns auch hier nicht möglich. Vermutlich handelt es sich aber beim bevorzugten Produkt [$\delta^1\text{H}(\text{CH}_3\text{Si}) = 0.41$; $(\text{CH}_3\text{N}) = 2.35$] um das *exo*-Phenyl-Diastereomer **1c**.

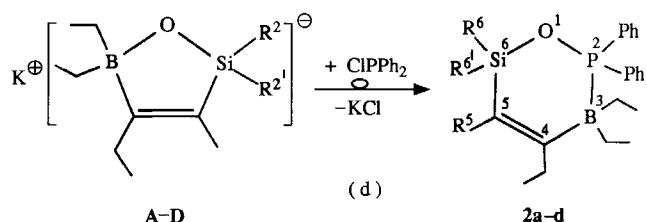
Im Gegensatz zu den Kalium-Verbindungen **A–C** reagiert **D** mit $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ in siedendem THF untergeordnet zum Verbindungstyp **1**. **1d** mit 4-Phenylgruppe bildet

sich entsprechend Gl. (a) nur zu ca. einem Fünftel des Gesamtprodukts, kann allerdings als isomerenfreie, feste Verbindung leicht abgetrennt werden. Hauptprodukt ist mit 62% Ausbeute das organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **3d**, das als nicht kristallisierbare Flüssigkeit entsprechend Gl. (c) unter 1,2-Eliminierung von Dimethylpropylamin gebildet wird. Die Abspaltung des aus der *B*-Ethylgruppe und dem $\text{O}-[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]$ -Rest stammenden tertiären Amins wird offensichtlich durch die Phenylgruppe in **D** beschleunigt. Die Reaktion (Desalkyl-dialkylaminierung) entspricht der Abspaltung von Ethyltrimethylstannan (Desethyl-trimethylstannierung), die wir bereits bei der Umsetzung des Kalium-Salzes **D** mit Chlortrimethylstannan beschrieben haben³⁾.



Umsetzung von **A–D** mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$

Aus den Kalium-Salzen **A–D** und äquimolaren Mengen Chlordiphenylphosphan erhielten wir entsprechend Gl. (d) die sechsgliedrigen Ringverbindungen **2a–d**.

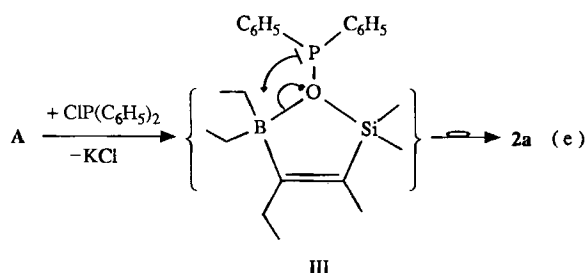


Die kristallisierte Verbindung **2a** (87% Ausbeute) enthält wie **1a** ein vierfach koordiniertes Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = -12.7$)¹⁵⁾, aber eine spektroskopisch nachweisbare $\text{C}=\text{C}$ -Bindung. Somit liegt **2a** nicht als Bicyclus vor. Massenspektrum und Elementaranalyse bestätigen die Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{BOPSi}$, die NMR-Daten (Tab. 1, 2) belegen die Konstitution.

Verbindung **B** liefert nach Gl. (d) ein viskos-flüssiges Racemat **2b**. Das Racemat des kristallinen Heterocyclus **2c** und die Verbindung **2d** werden aus den Si- bzw. C-phenylierten Kalium-Salzen **C** und **D** entsprechend glatt gewonnen und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1–3). Im Gegensatz zum Racemat **2b** mit Si-Ethylsubstituenten findet man beim Si-Phenyl-Racemat **2c** zwei Sätze von C-Atomen für die beiden diastereotopen Phenylgruppen am Phosphor-Atom (Tab. 3), was auf den

verstärkten elektronischen Einfluß der Phenylgruppe am Si-Atom zurückzuführen sein muß.

Vermutlich verlaufen die Umsetzungen der organosubstituierten Kalium-Salze **A–D** mit Chlordiphenylphosphan über nicht nachgewiesene primäre Substitutionsprodukte **III** mit Diphenylphosphino-Gruppe am Sauerstoff-Atom. Eine vorgelagerte OB-Spaltung in **A–D** und den damit verbundenen nucleophilen Angriff auf das Bor-Atom halten wir für wenig wahrscheinlich, da der Kalium/P(C₆H₅)₂-Austausch unter KCl-Bildung bevorzugt verlaufen dürfte. Aus **III** sollten sich nach der Gleichungsfolge (e) leicht die cyclischen Oxyphosphan–Borane **2** unter Aufbau einer Koordinationsbindung des Phosphor-Atoms mit dem Bor-Atom und unter Bruch der OB-Bindung bilden.



Die Struktur der cyclischen Oxyphosphan–Triorgano-borane **2** entspricht der analoger Heterocyclen mit dem OPBC=CB-Gerüst, dessen Aufbau durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist⁸⁾.

Spektroskopische Charakterisierung der Produkte **1** und **2**

IR-Spektren: Die Absorptionsbande der tetrasubstituierten C=C-Bindung der Sechsringe **2** findet man in Abhängigkeit vom Substituentenmuster an C⁵ und Si bei 1540 (**2a**), 1535 (**2c**) und 1530 cm⁻¹ (**2d**) und somit im gleichen Bereich wie die C=C-Absorptionsbanden der entsprechend substi-

tuierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole¹⁶⁾ und 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborole¹³⁾.

Massenspektren: Die Verbindungen **1** und **2**, ausgenommen **2c**, haben im EI-Massenspektrum sehr intensitätsschwache Molekülpeaks (Tab. 1).

Hauptbruchstücke der Bicyclen **1** ist *m/z* 58, vermutlich mit der Zusammensetzung C₃H₈N des eingesetzten Elektrophils. Charakteristisch für die Verbindungen **1a–c** sind die allerdings sehr intensitätsschwachen Bruchstücke [M – 15]⁺ und [M – 29]⁺. In den Massenspektren von **1a**, **1b/1b'** und **1d** tritt eine nicht zugeordnete Bruchstückmasse *m/z* 116 auf. – Die Verbindungen **2** mit jeweils auffallend linienarmem EI-Massenspektrum haben die Hauptbruchstücke *m/z* 185 [(C₆H₅)₂P].

NMR-Spektren: Die ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁷O-, ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Daten der neuen Verbindungen **1a–d** und **2a–d** sind mit deren Zusammensetzung, Struktur und Stereoisomerie widerspruchlos vereinbar (Tab. 2, 3).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1** und **2**

Verbindung	^δ H, 200 MHz, <J _{PH} (Hz)>, in CD ₂ Cl ₂ ^{a)}						
	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	CH ₂	R ⁷ CH ₃
1a	0.44 0.77	0.27;0.16	0.78	2.75 2.70	2.46	1.75 1.66 1.23	0.90 0.84
1b/1b'	0.45 = 0.9	0.28;0.16 ^{b)} ≈ 1.0	≈ 0.8	2.80 2.63	2.45;2.43	1.71 1.56	1.20 0.8
1c/1c'	0.51 0.93	0.41(86%) 0.40(14%) 7.61;7.32	1.12	2.82 2.68	2.35(86%) 2.53(14%)	1.95 1.78 1.31	0.97 0.90
1d	0.53 0.92	0.65;0.27	7.2	3.71 3.11	2.67	1.91 1.68	0.79 0.61
2a	R ² 7.71;7.52	0.76	2.46 1.11	1.79 <1.9>	0.25	—	—
2b	7.8;7.5	≈ 0.8	2.53 1.19	1.84 <2.7>	0.25 0.78;0.96	—	—
2c	7.8 - 7.2	0.82	2.59 1.23	1.84 <2.1>	0.53 7.2 - 7.8	—	—
2d	7.79;7.55	0.89	2.27 <0.8> 0.95	7.32;7.19 7.02	0.12	—	—

^{a)} Falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} Im Verhältnis 42:58.

Bei **1a** und **1d** treten erwartungsgemäß zwei Signale für die ¹³C-Atome der diastereotopen Si-Methylgruppen auf, beim Diastereomerengemisch **1b/1b'** jeweils zwei Signale für die Si-Methyl- und die Si-Ethyl-Gruppe. Auffallend ist, daß die ¹³C-NMR-Spektren der Bicyclen **1** – abgesehen von den durch die CB-Kopplung hervorgerufenen breiten ¹³C-Resonanzen (αC-1, αC-7) – einige verbreiterte (br, Tab. 3) Signale (z. B. **1a**: αC-4, C-5) aufweisen, die wir auf die durch die geschwächte NB-Bindung (**1a**: ^δ¹¹B = 17.9; **1b/1b'**: ^δ¹¹B = 19.8) unterschiedlichen Konformationseinstellungen des Heterobicyclo[2.2.1]heptan-Gerüsts zurückführen. Beide N-Methylgruppen von **1a** ergeben bei Raumtempe-

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren von **1** und **2**

Verbindung	Mol-masse	M ⁺	Gef. <i>m/z</i> Basis-peak	(% rel. Intensität) ^{a)} Weitere charakteristische Bruchstückmassen
1a	269.3	269(<1)	58	254(<1), 240(<1), 224(<1), 158(3), 116(3), 102(15)
1b/1b'	283.3	283(<1)	58	254(<1), 238(3), 227(2), 198(1), 172(14), 116(28)
1c/1c'	331.4	331(1)	58	316(<1), 302(1), 286(4), 220(32), 164(60), 135(24), 121(47)
1d	331.4	331(1)	58	302(<1), 275(2), 246(1), 230(2), 158(30), 135(10), 116(17), 102(53)
2a	396.5	396(<1)	185	381(<1), 367(20)
2b	410.4	410(<1)	185	395(<1), 381(29)
2c	458.5	—	185	443(9), 429(57)
2d	458.5	458(<1)	185	429(13)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁴N, ¹⁶O bzw. ²⁸Si.

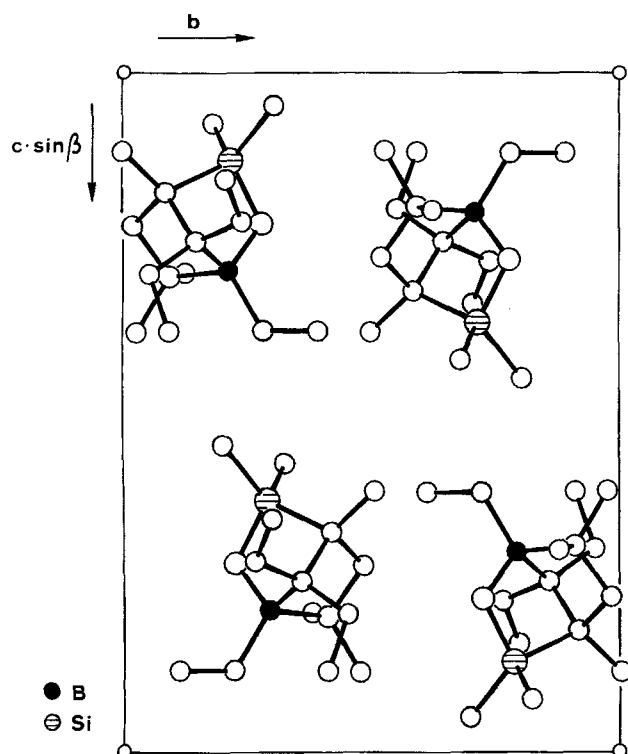
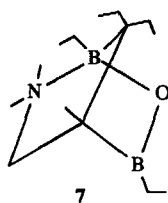
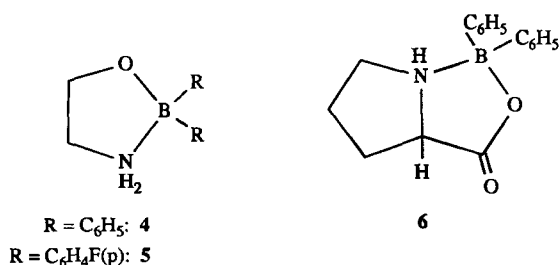


Abb. 2. Packung der beiden enantiomeren Moleküle **1a** in der Elementarzelle

rimenteller Teil) enthalten die Angaben zur Kristallstrukturanalyse sowie die Atomkoordinaten.

Die Atomabstände und -winkel des bicyclischen Enantiomers **1a** (Abb. 1) stimmen weitgehend mit den Strukturelementen entsprechender Verbindungen überein. Hingewiesen sei aber auf den relativ langen NB-Abstand [1.720(3) Å] der Donor-Akzeptor-Bindung zwischen den jeweils 4fach koordinierten Atomen. Die wenigen kristallstrukturanalytisch untersuchten mono-^{19,20} und bicyclischen²¹ Amin-Diorgano-oxyborane **4–6**, deren NB-Bindung mit der des Heterobicyclo[2.2.1]heptans **1** vergleichbar ist, haben NB-



Abstände von 1.65 bzw. 1.62 Å. Im BOB-haltigen Bicyclo[2.2.1]heptan **7** mit CBOBCCN -Gerüst⁸⁾ tritt demgegenüber ein deutlich verlängerter NB-Bindungsabstand von 1.703(4) Å auf, der jedoch noch unter dem von **1a** liegt. Die relativ geschwächte NB-Bindung in **1a** muß auf die besonders große Spannung im Bicyclus mit CBOSiCCN -Gerüst zurückzuführen sein.

Ausblick

Die neu hergestellten Organobor-Heterocyclen **1** und **2** werden sich für weiterführende Untersuchungen verwenden lassen. Wegen der geschwächten NB-Koordinationsbindung sollten verschiedene Umsetzungen der Bicyclen **1** neue Erkenntnisse zur Reaktivität gespannter Heteroatom-Norbornan-Gerüste liefern. Die ungesättigten Sechsringe **2** mit $\text{OPBC}=\text{CSi}$ -Gerüst eignen sich vermutlich zur Komplexierung von (Ligand)Übergangsmetallfragmenten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die C-, H-, B-, N-, P- und Si-Werte bestimmte man bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 mit Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR: Perkin-Elmer 297. — MS²²⁾: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Ermittlung charakteristischer Massen flüssiger und fester Proben, EI-MS-Gasanalysen mit CEC-103. — ¹H-NMR²³⁾: Bruker AM 200. — ¹¹B-NMR²³⁾: Bruker AC 200 (64.2 MHz), $\delta^{11}\text{B} = 0$ für (C₂H₅)₂O—BF₃ extern. — ¹³C-NMR²³⁾: Bruker AC 200 (50.2 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — ¹⁷O-NMR: Bruker WH 400 (50.8 MHz), reines H₂O extern. — ²⁹Si-NMR (39.8 MHz) (refokussierte INEPT-Pulssequenz)²⁴⁾: Bruker AC 300 (59.7 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — Angaben zur Kristallstrukturanalyse²⁵⁾: Tab. 5.

Ausgangsverbindungen: **A–D**²⁾, die ¹⁷O-angereicherten **A*** und **B*** ($\delta^{17}\text{O} = 24.8$, $h_{1/2} \approx 325$ Hz)²⁾ sowie [(CH₃)₂NCH₂]Br²⁶⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. — Gekauft wurde ClP(C₆H₅)₂ (Ventron). — Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Pentan, Neohexan, [D₆]Benzol, Toluol, CDCl₃, CD₂Cl₂, Ether, THF, [D₈]THF) wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon aufbewahrt. Ether = Diethylether.

Bicyclische Verbindungen **1** mit CBOSiCCN -Gerüst

*rac-1,7,7-Triethyl-3,3,4,6,6-pentamethyl-2-oxa-6-azonia-3-sila-1-boratabicyclo[2.2.1]heptan (**1a**)*: Nach Vereinigen der Lösungen aus 5.04 g (20 mmol) **A** in 40 ml THF und 3.26 g (24 mmol) [(CH₃)₂NCH₂]Br in 40 ml THF erhitzt man 4.5 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von 2.4 g verunreinigtem KBr engt man i. Vak. (12 Torr) ein und erhält nach dem Trocknen bei 50°C/0.001 Torr 4.29 g (79%) **1a** mit Schmp. 56.5°C (aus Pentan oder Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050\text{--}2750$ cm⁻¹ (CH), 1470 (NB), 1375 (CCH₃), 1285 (OB), 1260, 1250 [Si(CH₃)₂], 1210, 1170, 1140, 1110 (SiO), 1060, 1030, 980, 910, 880 [Si(CH₃)₂], 840, 785, 770 (OSiC), 685, 510. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3. — Kristallstrukturanalyse: Abb. 1, Tab. 4–6.

C₁₄H₃₂BNOSi (269.3)

Ber. C 62.46 H 11.99 B 4.01 N 5.20 Si 10.43

Gef. C 62.44 H 11.99 B 4.29 N 5.11 Si 10.28

¹⁷O-Angereichertes **1a*** ($\delta^{17}\text{O} = 75$, $h_{1/2} \approx 800$ Hz) wird aus **A*²⁾** mit [(CH₃)₂NCH₂]Br in THF entsprechend hergestellt.

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse²⁵⁾ von **1a**

Formel $C_{14}H_{32}BNOSi$, Molmasse 269.3,
 Kristall: $0.47 \times 0.50 \times 0.14$ mm, farblos;
 monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (14), $Z = 4$;
 $a = 9.263(1)$, $b = 11.540(1)$, $c = 15.738(1)$ Å,
 $\beta = 95.17(1)^\circ$, $V = 1675.5$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.07$ g·cm⁻³,
 $\mu = 11.32$ cm⁻¹, $\lambda = 1.54178$ Å, $F(000) = 600$ e,
 Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode ω -2 θ ,
 $Cu-K_{\alpha}$, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.63$ Å⁻¹, $T = 20^\circ\text{C}$,
 gemessene Reflexe 4799 ($\pm h, \pm k, \pm l$), unabhängige 3433,
 $R_{\text{int}} = 0.04$, davon beobachtet 2622 [$I > 2\sigma(I)$],
 verfeinerte Parameter 291, Schweratom-Methode;
 Positionen der H-Atome lokalisiert, isotrop verfeinert;
 $R = 0.048$, $R_w = 0.062$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$],
 max. Restelektronendichte 0.24 eÅ⁻³

Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²] von **1a**²⁵⁾. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \hat{a}_i \hat{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si	0.9055(1)	0.7869(1)	0.8693(1)	0.047(1)
O	0.8691(2)	0.7237(1)	0.7763(1)	0.045(1)
N	0.8117(2)	0.9100(2)	0.6973(1)	0.057(1)
C(1)	1.0752(2)	0.8572(2)	0.7495(1)	0.048(1)
C(2)	0.9944(2)	0.9173(2)	0.8230(1)	0.047(1)
C(3)	0.8694(3)	0.9831(2)	0.7731(2)	0.059(1)
C(4)	0.6560(3)	0.8784(3)	0.7031(2)	0.077(2)
C(5)	0.8173(5)	0.9753(3)	0.6152(2)	0.084(2)
C(6)	0.9104(3)	0.7210(2)	0.6183(2)	0.060(2)
C(7)	0.9990(4)	0.6104(3)	0.6179(2)	0.072(2)
C(8)	0.7389(3)	0.8222(3)	0.9241(2)	0.067(2)
C(9)	1.0147(4)	0.6979(3)	0.9509(2)	0.070(2)
C(10)	1.0755(4)	1.0039(3)	0.8835(2)	0.066(2)
C(12)	1.1564(4)	0.9503(3)	0.7009(2)	0.067(2)
C(13)	1.2137(6)	0.9099(4)	0.6169(3)	0.096(3)
C(14)	1.1879(3)	0.7637(2)	0.7791(2)	0.058(2)
C(15)	1.3181(4)	0.7967(4)	0.8419(3)	0.088(3)
B	0.9255(3)	0.7921(2)	0.7064(2)	0.047(1)

Diastereomere 1,exo/endo-3,7,7-Tetraethyl-endo/exo-3,4,6,6-tetramethyl-2-oxa-6-azonia-3-sila-1-boratabicyclo[2.2.1]heptane (1b/1b'): Eine Lösung aus 2.68 g (10.1 mmol) **B** in 15 ml THF tropft man in 20 min zur Suspension aus 1.61 g (11.7 mmol) $[(CH_3)_2NCH_2]Br$ in 25 ml THF (Temperaturanstieg auf ca. 30°C), erhitzt 5 h unter Rückfluß, filtriert von 1.42 g Feststoff (ber. 1.2 g KBr) ab, engt i. Vak. (14 Torr; Bad $\leq 40^\circ\text{C}$) ein und erhält 2.53 g (88%) gelbliches, viskoses Rohprodukt, von dem sich 2.02 g (70%) Gemisch aus (GC) 58.0% **1b** (oder **1b'**) und 42.0% **1b'** (oder **1b**) mit Sdp. $62^\circ\text{C}/0.001$ Torr abdestillieren lassen. Trennung der Diastereomeren (42:58) **1b/1b'** = *exo*-3-Ethyl (quasiäquatorial = e') und *endo*-3-Ethyl (quasi axial = a') mit Hilfe von GC und Unterscheidbarkeit durch NMR (¹H, ¹³C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

$C_{15}H_{34}BNOSi$ (283.3)

Ber. C 63.59 H 12.09 B 3.82 N 4.94 Si 9.91

Gef. C 62.99 H 12.32 B 3.91 N 4.79 Si 9.76

¹⁷O-Angereicherte **1b/1b'**: $\delta^{17}\text{O} = 45.4$ mit $h_{1/2} \approx 1600$ Hz (20°C).

Diastereomere 1,7,7-Triethyl-exo/endo-3,4,6,6-tetramethyl-endo/exo-3-phenyl-2-oxa-6-azonia-3-sila-1-boratabicyclo[2.2.1]heptane (1c/1c'): 5.70 g (18.3 mmol) **C** in 25 ml THF tropft man in 15 min zu 2.52 g (18.3 mmol) $[(CH_3)_3NCH_2]Br$ in 60 ml THF (Tempera-

turanstieg auf 30°C), erhitzt 4.5 h unter Rückfluß, filtriert von 2.2 g Feststoff (ber. 2.2 g KBr) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 5.20 g (87%) farbloses, viskoses Gemisch aus (GC) 84% **1c** (**1c'**) und 16% **1c'** (**1c**) mit Sdp. $97-101^\circ\text{C}/0.001$ Torr. — ¹¹B-NMR: $\delta = 16.5$ ($h_{1/2} > 300$ Hz). — MS- und ¹H-NMR-Daten: Tab. 1 und 2.

$C_{19}H_{34}BNOSi$ (331.4)

Ber. C 68.86 H 10.35 B 3.26 N 4.22 Si 8.48

Gef. C 68.74 H 10.50 B 3.46 N 4.10 Si 8.60

rac-1,7,7-Triethyl-3,3,6,6-tetramethyl-4-phenyl-2-oxa-6-azonia-3-sila-1-boratabicyclo[2.2.1]heptan (**1d**), $(CH_3)_2NC_3H_7$ und 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (**3d**) im Verhältnis ca. 1:4: 4.16 g (13.3 mmol) **D** in 30 ml THF tropft man rasch zu 1.84 g (13.3 mmol) $[(CH_3)_2NCH_2]Br$ in 30 ml THF, erhitzt 5 h unter Rückfluß, filtriert von 1.72 g Feststoff (ber. KBr: 1.58 g) ab und engt i. Vak. (14 Torr) ein. Im Destillat läßt sich $(CH_3)_2NC_3H_7$ nachweisen [GC/MS: m/z (%): 87 [M^+] (7), 71 (1), 58 (100)]. Von 3.40 g Rohprodukt [$\delta^{11}\text{B} = 51.3$ (80% **3d**), 11.5 (20% **1d**)] destillieren 2.02 g (62%) **3d**³⁾ mit Sdp. $61-63^\circ\text{C}/0.001$ Torr.

$C_{14}H_{21}BOSi$ (244.3) Ber. C 68.85 H 8.68 B 4.42 Si 11.50

Gef. C 68.84 H 8.60 B 4.36 Si 11.66

Außerdem erhält man 0.3 g (7%) farbloses **1d** mit Sdp. ca. $105^\circ\text{C}/0.001$ Torr und Schmp. $84-85^\circ\text{C}$ (aus Pentan). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

$C_{19}H_{34}BNOSi$ (331.4)

Ber. C 68.86 H 10.35 B 3.26 N 4.22 Si 8.48

Gef. C 67.59 H 10.71 B 3.43 N 4.31 Si 8.91

Monocyclische Verbindungen **2** mit $\overline{OPBC} = \overline{C}Si$ -Gerüst

3,3,4-Triethyl-5,6,6-trimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-sila-3-borata-4-cyclohexen (**2a**): 5.36 g (24 mmol) $ClP(C_6H_5)_2$ in 10 ml Ether tropft man in 25 min zu 6.22 g (25 mmol) **A** in 50 ml Ether (Temperaturanstieg bis ca. 29°C), erhitzt 4.5 h unter Rückfluß, filtriert von 1.62 g (90%) KCl ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (12 Torr) und erhält nach Trocknen des Rückstands ($50^\circ\text{C}/0.001$ Torr) 8.35 g (87%) viskoses **2a**, das langsam kristallisiert; Schmp. 47°C . — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1540$ cm⁻¹ (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

$C_{23}H_{34}BOPSi$ (396.5) Ber. C 69.68 H 8.65 P 7.82

Gef. C 69.61 H 8.66 P 7.77

3,3,4,6-Tetraethyl-5,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-sila-3-borata-4-cyclohexen (**2b**): Die Lösung aus 1.74 g (7.9 mmol) $ClP(C_6H_5)_2$ in 20 ml Ether tropft man in 15 min zu 2.09 g (7.9 mmol) **B** in 20 ml Ether (leichter Temperaturanstieg), erhitzt 3.5 h unter Rückfluß, filtriert von 0.64 g Feststoff (ber. 0.59 g KCl) ab, engt i. Vak. (14 Torr/Bad $\leq 40^\circ\text{C}$) ein und erhält 3.16 g (97%) milchig-trübes, hochviskoses **2b**. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

$C_{24}H_{36}BOPSi$ (410.4)

Ber. C 70.24 H 8.84 B 2.63 P 7.55 Si 6.84

Gef. C 70.02 H 8.51 B 2.76 P 7.95 Si 6.98

3,3,4-Triethyl-5,6-dimethyl-2,2,6-triphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-sila-3-borata-4-cyclohexen (**2c**): 2.54 g (11.5 mmol) $ClP(C_6H_5)_2$ und 3.59 g (11.5 mmol) **C** in 60 ml Ether erwärmt man 6 h unter Rückfluß und filtriert anschließend von 1.1 g Feststoff (ber. 0.86 g KCl) ab. Nach Einengen bei 14 Torr verbleiben 4.65 g (88%) kristallines **2c** mit Schmp. 113.5°C . — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1590$ cm⁻¹ (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

$C_{28}H_{36}BOPSi$ (458.5)

Ber. C 73.35 H 7.92 B 2.36 P 6.76 Si 6.13

Gef. C 73.31 H 7.81 B 2.38 P 6.69 Si 6.23

3,3,4-Triethyl-6,6-dimethyl-2,2,5-triphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-sila-3-borata-4-cyclohexen (**2d**): 5.68 g (26 mmol) CIP(C₆H₅)₂ in 20 ml Ether tropft man in 20 min zu 7.91 g (25 mmol) **D** in 120 ml Ether (Temperaturanstieg um 4°C), erhitzt 4 h unter Rückfluß, filtriert vom Niederschlag ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (14 Torr) und trocknet den festen Rückstand bei 0.001 Torr: 10.35 g (89%) weißes **2d** mit Schmp. 86°C. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1595 cm⁻¹ (C₆H₅), 1530 (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

C₂₈H₃₆BOPSi (458.5)

Ber. C 73.35 H 7.92 B 2.36 P 6.75 Si 6.13

Gef. C 73.48 H 7.99 B 2.36 P 6.89 Si 6.19

CAS-Registry-Nummern

1a (Chelat): 132021-13-7 / **1a** [B(III)]: 132020-96-3 / **1a*** (Chelat): 132021-12-6 / **1a*** [B(III)]: 132020-97-4 / **1b** (Chelat): 132152-07-9 / **1b'** (Chelat): 132046-40-3 / **1b** [B(III)]: 132021-04-6 / **1b*** (Chelat): 132076-66-5 / **1b*** [B(III)]: 132021-15-9 / **1b*** [B(III)]: 132021-05-7 / **1c** (Chelat): 132021-14-8 / **1c'** (Chelat): 132152-06-8 / **1c** [B(III)]: 132021-06-8 / **1d** (Chelat): 132021-11-5 / **1d** [B(III)]: 132020-98-5 / **2a** (Chelat): 132021-10-4 / **2a** [B(III)]: 132021-00-2 / **2b** (Chelat): 132021-09-1 / **2b** [B(III)]: 132021-01-3 / **2c** (Chelat): 132021-08-0 / **2c** [B(III)]: 132021-02-4 / **2d** (Chelat): 132021-07-9 / **2d** [B(III)]: 132021-03-5 / **3d**: 132020-99-6 / **A**: 125901-95-3 / **A***: 132125-20-3 / **B**: 125878-71-9 / **C**: 125878-72-0 / **D**: 125878-73-1

¹⁾ ^{1a)} Herrn Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet. 99. Mitteilung über Borverbindungen. — 98. Mitteilung: s. Lit.³⁾ — ^{1b)} Jetzige Adresse von G. M.: Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Universitätsstraße 10, W-7750 Konstanz 1.

²⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1253.

³⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1003, voranstehend.

⁴⁾ R. Köster, Amin — Diorgano-oxyborane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 542–558, Thieme, Stuttgart 1983.

⁵⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Lewisbase-Organobor-Sauerstoff-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 541, Thieme, Stuttgart 1984.

⁶⁾ ^{6a)} S. Masamune, B. M. Kim, J. S. Petersen, T. Sato, S. J. Veenstra, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4549. — ^{6b)} R. P. Short, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1892.

⁷⁾ ^{7a)} H. Möhrle, C. Müller, *Pharm. Acta Helv.* **54** (1979) 1 [*Chem. Abstr.* **91** (1979) 20273]. — ^{7b)} H. Möhrle, E. Züge, *Arch. Pharm.* **314** (1981) 580. — ^{7c)} G. Zinner, W. Ritter, *Angew. Chem.* **74** (1962) 217.

⁸⁾ R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.

⁹⁾ R. Köster, Phosphan — Triorganoborane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 466–472, Thieme, Stuttgart 1983.

¹⁰⁾ ^{10a)} P. Binger, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 205. —

^{10b)} A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 163; engl. 151 [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 75627].

¹¹⁾ G. B. Butler, G. L. Statton, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5045.

¹²⁾ S. Kersch, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 49.

¹³⁾ R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1381.

¹⁴⁾ A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, O. A. Erastov, B. A. Arbuzov, Yu. Ya. Efremov, V. M. Nekhoroskov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1989**, 1674; engl. 1536 [*Chem. Abstr.* **112** (1990) 139156].

¹⁵⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Lewisbase-Triorganobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c, S. 526, Thieme, Stuttgart 1984.

¹⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.

¹⁷⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, Tables of ¹¹B-NMR Data, in *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, NMR Basic Principles and Progress* No. 14 (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), S. 299f., 345, Springer, Berlin–Heidelberg–New York 1978.

¹⁸⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597; dort S. 606.

¹⁹⁾ S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 1288.

²⁰⁾ S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 2139.

²¹⁾ S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 958.

²²⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

²³⁾ NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

²⁴⁾ ²⁹Si-NMR: Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, danken wir für die Messungen.

²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **1a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55045, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

²⁶⁾ H. Böhme, M. Hilp, L. Koch, E. Ritter, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2018.

[348/90]