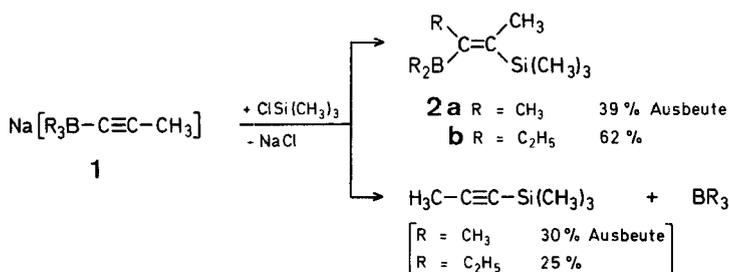


**2-cis-Silylierte Vinylborane**

Paul BINGER und Roland KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-433 Mülheim-Ruhr

Aus Alkalimetall-trialkyl-1-alkinylboraten, z. B.  $M[R_3B-C\equiv C-CH_3]$  (**1**)<sup>1</sup>, erhält man mit Alkylierungsmitteln infolge einer Additions/Umlagerungsreaktion *Z/E*-isomere Boryltrialkyläthylene<sup>2</sup>. Mit Chloro-dialkylboranen werden dagegen einheitliche vicinale Bis-[dialkylboryl]-dialkyl-*Z*-äthylene gebildet<sup>2</sup>. Wir fanden, daß Chlorotrimethylsilan mit **1** [z. B.  $R = CH_3$  (**1a**);  $R = C_2H_5$  (**1b**)] in 40–60% Ausbeute die sterisch einheitlichen (<sup>1</sup>H-N.M.R.-Spektrum) 1-Trimethylsilyl-2-dialkylboryl-dialkyl-*E*-äthylene **2a** bzw. **2b** mit *cis*-ständigen Silyl- und Boryl-Resten bildet. Außerdem erhält man in 25–30% Ausbeute 1-Propinyl-trimethylsilan neben Trialkylboran (Schema A).

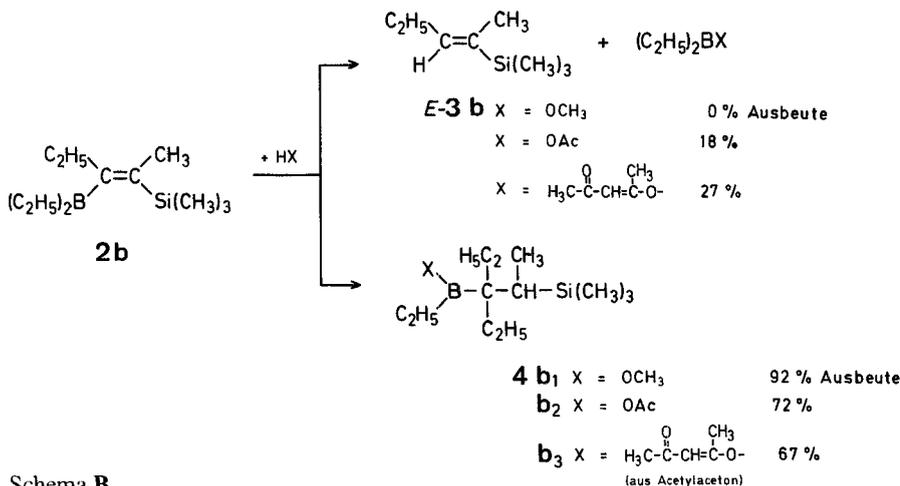


Schema A

Zusammensetzung und Struktur der farblosen, im Vakuum unzersetz destillierbaren Verbindungen **2** sind durch ihre Massen-, I.R.- und  $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektren gesichert. Die Reaktionen von **2** mit protolytischen Agentien unterscheiden sich charakteristisch von denen anderer 1-Alkenylborane<sup>3,4</sup>. Die B—C(alkenyl)-Bindung von **2b** wird beispielsweise in siedendem Methanol überhaupt nicht, in Eisessig oder Acetylaceton nur teilweise unter Bildung von **3b** gespalten. Man isoliert hauptsächlich die vicinalen Trimethylsilylalkylborane **4b**, die sich infolge Addition des Protolysemittels an das B- und  $\beta$ -C-Atom und infolge Wanderung einer Äthyl-Gruppe vom B- zum  $\alpha$ -C-Atom bilden (Schema B).

Gew.: 172). Der 50%-Anteil konnte als 3-Äthyl-2-trimethylsilyl-2-penten (**5**) ( $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektrum) sicher identifiziert werden. Bei den beiden anderen Alkenylsilanen dürfte es sich um die 3-Äthyl-4-trimethylsilyl-*Z/E*-2-pentene (vgl. Schema C) handeln.

Das Ummetallierungsprodukt von **2b** mit Triäthylalan lieferte nach anschließender Hydrolyse (Schema D) in 60% Ausbeute ein Gemisch von 6 isomeren Alkenylsilanen (gef. Mol.-Gew.: 142). Das eigentlich zu erwartende *E*-**3b** (Anteil: 3%), das *Z*-**3b** (48%) sowie das *Z*-**6b** (36%) konnten sicher identifiziert werden (gas-chromatographisch und durch



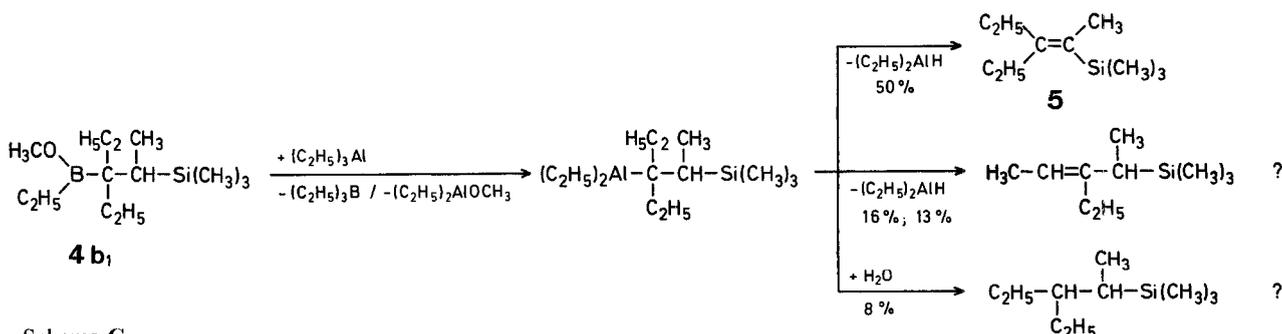
Schema B

Die farblosen, flüssigen Verbindungen **4** sind im Vakuum unzersetz destillierbar. Die Zusammensetzung von **4** ergibt sich eindeutig aus den spektrometrischen Daten (Massen-, I.R.-,  $^1\text{H-N.M.R.}$ - und  $^{11}\text{B-N.M.R.}$ -Spektren).

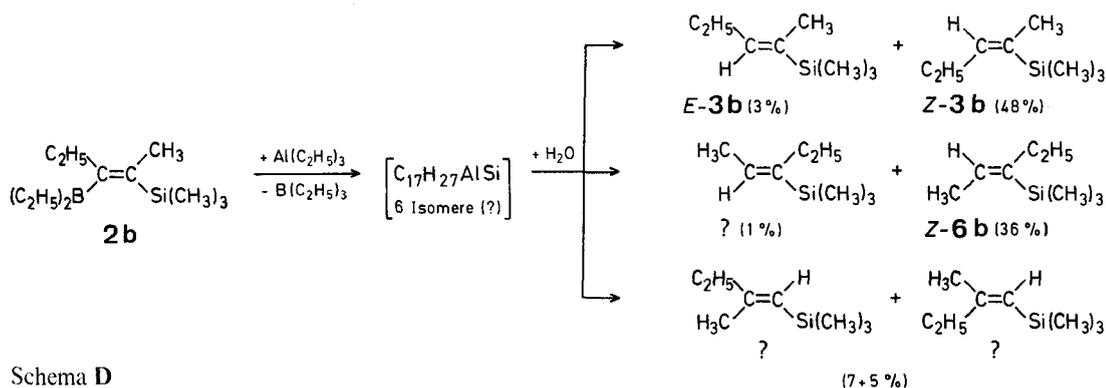
Die genaue Struktur der silylierten Alkyl-Gruppe am Bor in **4** konnte nur mit Hilfe chemischer Reaktionen ermittelt werden. Aus **4b<sub>1</sub>** (X = OCH<sub>3</sub>) gewinnt man nämlich nach Ummetallieren mit Triäthylalan und anschließender Hydrolyse (Schema C) in 92% Ausbeute ein Gemisch von drei isomeren Alkenylsilanen (50%; 16% und 13%; gef. Mol.-Gew.: 170) sowie von einem Alkylsilan (8%; gef. Mol.-

$^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektrum). *E*- und *Z*-**3b** wurden aufgrund der Signallagen des olefinischen Protons (*E*-**3b**:  $\delta = 5.72$  ppm; *Z*-**3b**:  $\delta = 5.77$  ppm) im Vergleich mit Literaturangaben<sup>5,6</sup> zugeordnet.

Während für die Bildung von *Z*-**3b** aus **2b** nur die *Z/E*-Isomerisierung an der C=C-Doppelbindung notwendig ist, verlangt die Bildung von *Z*-**6b** zusätzlich noch einen Platzwechsel der Trimethylsilyl- und Diäthylaluminium-Gruppe. Bisher sind nur *Z/E*-Isomerisierungen bei 1-Alkenyl-alanen<sup>7</sup> bzw. geminal silylierten Vinylalanen<sup>8</sup> als Folge von AlH-Additionen und -Eliminierungen beschrieben worden. Der



Schema C



Schema D

Mechanismus der bei der Umwandlung von **2b** entsprechend Schema **D** erfolgenden, offensichtlich viel weiterreichenden Isomerisierungen wird zur Zeit untersucht.

### 3-Diäthylboryl-2-trimethylsilyl-*E*-2-penten (**2b**):

Zu einer Lösung von Natrium-propinyltriäthylborat (**1b**; 91 g, 0.57 mol) in Äther (200 ml) läßt man innerhalb von 2 Stunden bei 0–10° Chlorotrimethylsilan (61.5 g, 0.57 mol) tropfen. Man erhitzt das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluß und filtriert dann von Natriumchlorid (37.7 g) ab. Die Destillation des Filtrates über eine 60-cm-Füllkörper-Kolonnen (Glaswendeln, 1 mm Ø) ergibt:

1. Äther
2. 40.8 g einer Fraktion bis Kp: 45°/12 torr. Gas-chromatographische Analyse: 30.4% Äther; 39% Propinyltrimethylsilan entsprechend ~16 g (25% Ausbeute); 25.6% Triäthylboran entsprechend ~11 g (19%); 5% sonstige Produkte (5 Peaks).
3. 73.6 g (62%) **2b**; Kp: 45°/0.5 torr; Reinheit (gas-chromatographisch: 99%).
 

$C_{12}H_{27}BSi$	ber.	B 5.14
(210.2)	gef.	5.06

Massen-Spektrum:  $M^+$ ,  $m/e = 210$  ( $B_1$ ).  
I.R. (unverdünnt):  $\nu_{C=C} = 1585 \text{ cm}^{-1}$
4. 3.2 g Rückstand.

### *Z*-2-Trimethylsilyl-2-penten (**Z-3b**) und *Z*-3-Trimethylsilyl-2-penten (**Z-6b**) aus **2b** und Triäthylalan:

Aus einer Lösung von **2b** (21 g, 0.1 mol) in Triäthylalan (45 g, 0.4 mol) wird 8 Stunden lang bei 12 torr Triäthylboran (8.3 g, 85%) abgezogen und anschließend das überschüssige Triäthylalan (37 g, ber.: 34 g) abdestilliert (Kp: 43–45°/0.001 torr). Der rotbraune, flüssige Rückstand (20.6 g) wird in Äther (30 ml) gelöst. Zu dieser Lösung läßt man bei Raumtemperatur vorsichtig 5 *N* Schwefelsäure (30 ml) zutropfen. Es entweichen 3.5 ml Gas (Massen-Spektrum: 92.6%  $C_2H_6$ , 7.4%  $C_4H_{10}$ ). Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Man erhält 8.4 g (59%) Gemisch mit Kp: bis 30°/12 torr; Zusammensetzung (Massen-Spektrum/Gas-Chromatogramm): 1.6% Äther; 7.0% (gef. MG: 142); 5.2% (gef. MG: 142); 1.7% *E*-**3b**; 43.8% *Z*-**3b** (gef. MG: 142); 1.1% (gef. MG: 142); 32.6% *Z*-**6b** (gef. MG: 142); 7% weitere Produkte (~12 Peaks). Durch gas-chromatographische Trennung wurden je ~0.1 g reines *Z*-**3b** und *Z*-**6b** gewonnen, die durch ihre  $^1H$ -N.M.R.-Spektren identifiziert wurden.

*E*-2-Trimethylsilyl-2-penten (**E-3b**) und 3-(Acetylacetonatoäthylboryl)-3-äthyl-2-trimethylsilylpentan (**4b<sub>3</sub>**) aus **2b** und Acetylaceton: Zu 3-Diäthylboryl-2-trimethylsilyl-*E*-2-penten (**2b**; 25.6 g, 0.12 mol) läßt man innerhalb 30 min bei maximal 35° unter Rühren Acetylaceton (11.5 g, 0.11 mol) tropfen. Anschließend wird die gelbe Lösung fraktionierend destilliert. Man erhält drei Fraktionen:

1. 4.5 g (27%) *E*-**3b**; Kp: 29°/15 torr; Reinheit: 98%.  
Massen-Spektrum:  $M^+$ ,  $m/e = 142$ .  
I.R. (unverdünnt):  $\nu_{C=C} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ .

2. 5.4 g Diäthylboryl-acetylacetonat; Reinheit (gas-chromatographisch): 88%.
3. 25 g (67%) gelbes **4b<sub>3</sub>**; Kp: 88–90°/0.001 torr  

$C_{17}H_{33}BO_2Si$	ber.	B 3.48	$B_C$ 2.32
(310.4)	gef.	3.36	2.27 <sup>9</sup>

### 3-Äthyl-3-äthylmethoxyboryl-2-trimethylsilylpentan (**4b<sub>1</sub>**) aus **2b** und Methanol:

Ein Gemisch von **2b** (21 g, 0.1 mol) und absolutem Methanol (30 ml) wird 5 Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend destilliert. Nach Methanol und 3.5 g einer Zwischenfraktion (Kp: bis 30°/12 torr) erhält man **4b<sub>1</sub>**; Ausbeute: 22.2 g (92%); Kp: 70°/0.5 torr; Reinheit (gas-chromatographisch): 96%.

$C_{13}H_{31}BOSi$	ber.	$B_C$ 2.98
(242.3)	gef.	2.91 <sup>9</sup>

Massen-Spektrum:  $M^+$ ,  $m/e = 242$  ( $B_1$ ).

### 3-Äthyl-2-trimethylsilyl-2-penten (**5**) und Isomere aus **4b<sub>1</sub>** und Triäthylalan:

Man erwärmt ein Gemisch von **4b<sub>1</sub>** (12.1 g, 0.05 mol) und Triäthylalan (11.4 g, 0.1 mol) auf maximal 50° und zieht bei 12 torr das entstehende Triäthylboran (4.9 g, 100%) ab; es bleiben 17.3 g gelbe Flüssigkeit zurück [I.R. (rein):  $\nu_{AlH} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ ]. Man nimmt die Flüssigkeit in Äther (50 ml) auf und läßt bei Raumtemperatur unter Rühren 5 *N* Schwefelsäure (40 ml) vorsichtig dazutropfen (Gasentwicklung!). Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert; Ausbeute: 5.7 g (70%) farblose Flüssigkeit; Kp: 63–68°/14 torr; Zusammensetzung (Gas-chromatographie/Massenspektrum): 15.9% (gef. MG: 170), 8.4% (gef. MG: 172), 12.8% (gef. MG: 170), 49.3% **5** (gef. MG: 170), 13.6% weitere Produkte (~18 Peaks). Durch gas-chromatographische Trennung wurde ~0.1 g **5** isoliert, das durch sein  $^1H$ -N.M.R.-Spektrum charakterisiert wurde.

Eingang: 13. März 1973

- 1 P. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermund, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 21 (1968).
- 2 P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901.
- 3 H.C. Brown, G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 1512 (1959).
- 4 M. Graßberger, *Organische Borverbindungen*, Chemische Taschenbücher **15**, dort S. 31, 115, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- 5 D. Seyferth, L. Vaughan, *J. Organomet. Chem.* **1**, 138 (1963).
- 6 R.T. Hobgood, R.E. Mayo, J.M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **39**, 2501 (1963).
- 7 J.J. Eisch, W.C. Kaska, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2213 (1966).
- 8 J.J. Eisch, M.W. Foxton, *J. Organomet. Chem.* **11**, P24 (1968).
- 9 R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 70 (1967).