

Substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole – Herstellung, Komplexierungen und Ringöffnung¹⁾

Roland Köster^{*a}, Günter Seidel^a, Roland Boese^b und Bernd Wrackmeyer^c

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^c,
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 10. September 1987

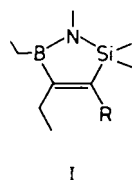
Die zwei 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1,2,5-oxasilaborole $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [**2a**: R = CH₃; **2b**: R = C(CH₃)=CH₂] werden aus $\text{CH}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [**1a**: R = CH₃; **1b**: R = C(CH₃)=CH₂] und Wasser über die Additionsverbindungen $\text{CH}_3\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CRSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [**MeNH}_2\text{-2a}** (Röntgenstrukturanalyse); **MeNH}_2\text{-2b}**] in Ausbeuten von ca. 90% hergestellt. **2a, b** erhält man auch unmittelbar aus **1a, b** mit Acetylaceton oder mit Eisessig. **1b** ist aus Natrium-triethylhydroborat (A) über Natrium-triethyl(3-methyl-3-buten-1-ynyl)borat (B), (Z)-4-(Diethylboryl)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien (C), Natrium-aminodiethyl[2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien-4-yl]borat (D), 4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-natrio-1,2,5-azoniasilaborat (E) und 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-natrio-1,2,5-azasilaborol (F) präparativ zugänglich. Das Verhalten von **2a, b** gegenüber Trimethylphosphan (TMP), γ -Picolin (Bildung von γ -Pic-**2a**), γ -Picolin-N-oxid (PNO-**2a**), Trimethylamin-N-oxid (**2'a, 4, 4'a**), Methylentriphenylphosphoran (MTPP-**2a**), Aluminiumtrichlorid (**2a-AlCl}_3**), Triethylaluminium [**(8a)**]₂, Trichlorboran (**3a**), Dichlorethylboran (**3b**), Phosphorpentachlorid (**3a, 3b**), Methanol (**6a**), Acetylaceton (**5a**), Propanol (**7a, 7c**) und gegenüber Eisessig (**7a, 9**) wird beschrieben. Aus **1a** läßt sich mit Dichlorethylboran leicht 5-Chlor-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborol (**1c**) gewinnen. η^4 -Komplexierungen von **2b** führen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu **10b**, mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu **11b** und **11'b**, mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu **12b**, mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zu **13b** und mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zu **14b** (MS- und NMR-Daten). Der Sauerstoffaustausch wird bei einigen Reaktionen mit Hilfe ¹⁷O-angereicherter Verbindungen (z. B. **2a***, Triethylboroxin*, Tetraethylidiboroxan*, Wasser*, Methanol*) ¹⁷O-NMR-spektroskopisch verfolgt.

In einer vorangegangenen Arbeit dieser Reihe²⁾ berichteten wir über die Herstellung einfach ungesättigter N-substituierter Ringverbindungen mit C₂SiNB-Atomgruppierung (I). Aus den N-Methyl-Derivaten der 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-1,2,5-azasilaborole mit Methylgruppe (**1a**) bzw. Isopropenylgruppe (**1b**) in 3-Stellung haben wir jetzt unter Austausch der N-Methylgruppe gegen das Sauerstoffatom die einfach ungesättigten Fünfringe **2a, b** mit C₂SiOB-Gruppierung vom Typ II präparativ gewonnen. Über die Reaktion von **1a** mit Wasser wurde bereits^{3,4)} kurz berichtet. Außer den Herstellungsvariationen von **2a** und **b** aus **1a** und **b** untersuchten wir die Reaktivität von **2a** und **b** ge-

Substituted 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboroles – Preparation, Complexations, and Ring-Opening

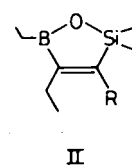
The two 4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1,2,5-oxasilaboroles $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [**2a**: R = CH₃; **2b**: R = C(CH₃)=CH₂] are prepared from $\text{CH}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [**1a**: R = CH₃; **1b**: R = C(CH₃)=CH₂] and water via the addition compounds $\text{CH}_3\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CRSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [**MeNH}_2\text{-2a}** (X-ray analysis); **MeNH}_2\text{-2b}**] in yields of about 90%. **2a, b** are also obtained directly from **1a, b** with acetylaceton or with dry acetic acid. **1b** can be prepared from sodium triethylhydroborate (A) via sodium triethyl(3-methyl-3-buten-1-ynyl)borate (B), (Z)-4-(diethylboryl)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadiene (C), sodium aminodiethyl[2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien-4-yl]borate (D), 4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-sodio-1,2,5-azoniasilaborate (E), and 4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-sodio-1,2,5-azasilaborole (F). The behaviour of **2a, b** towards trimethylphosphane (TMP), γ -picoline (formation of γ -Pic-**2a**), γ -picoline N-oxide (PNO-**2a**), trimethylamine N-oxide (**2'a, 4, 4'a**), methylene-triphenylphosphorane (MTPP-**2a**), aluminium trichloride (**2a-AlCl}_3**), triethylaluminium [**(8a)**]₂, trichloroborane (**3a**), dichloroethylborane (**3b**), phosphorus pentachloride (**3a, 3b**), methanol (**6a**), acetylaceton (**5a**), propanol (**7a, 7c**) and towards glacial acetic acid (**7a, 9**) is described. 5-Chloro-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborole (**1c**) is readily obtainable from **1a** and dichloroethylborane. η^4 -Complexations of **2b** give **10b** from $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, **11b** and **11'b** from $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, **12b** from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, **13b** from $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, and **14b** from $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (MS and NMR data). The O-exchange in several reactions was monitored by ¹⁷O NMR using ¹⁷O-enriched compounds (e. g. **2a***, triethylboroxin*, tetraethylidiboroxane*, water*, methanol*).

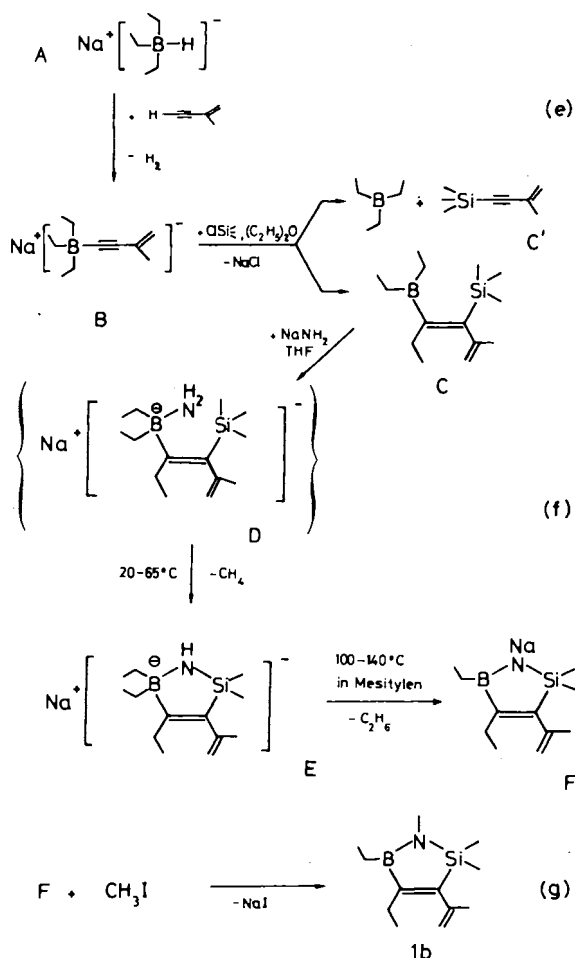
genüber verschiedenen Lewisäuren, Lewisbasen incl. einiger N-Basen-N-oxide sowie einigen Hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen. Mit Phosphorpentachlorid konnten offenkettige Dichlor-Verbindungen mit SiC=CB-Gruppierung gewonnen werden, die sich zur Herstellung weiterer Heterocyclen⁵⁾ eignen. Hierüber wird später berichtet.



R = CH₃ (a)

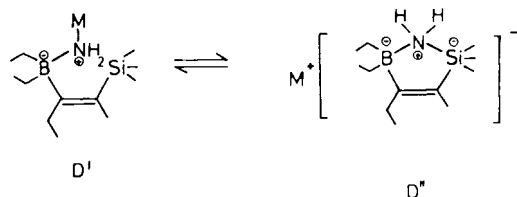
R = C(CH₃)=CH₂ (b)





die Natrium-Verbindung **F**, aus der mit Iodmethan unter Abspalten von NaI leicht **1b** gewonnen wird [Gl. (g)].

Die Borat-Zwischenstufe **D** läßt sich unterhalb ca. -10°C NMR-spektroskopisch nachweisen, z. B. durch das zwischenzeitlich auftretende, relativ stark abgeschirmte ^{11}B -Atom ($\delta^{11}\text{B}$: -8 ppm). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **D** besteht bei ca. -30°C aus zwei Sätzen von Signalen (vgl. Tab. 7) im ungefähren Verhältnis 2:1 (vgl. Experiment auf S. 611). Bei entsprechenden Borat-Zwischenstufen mit von **D** abweichenden Alkylsubstituenten ist dies ähnlich. Außerdem treten zwei ^{29}Si -NMR-Signale auf⁷⁾. Wir vermuten, daß ein Anion **D'** ohne SiN-Wechselwirkung und ein Anion **D''** vorliegen, das z. B. in Grenzstrukturen mit der $\text{KZ}_{\text{Si}} = 5$ ⁸⁾ dargestellt werden kann. Weitere Untersuchungen über die Alkan- bzw. Aren-Eliminierungen unter Variation der Substituenten am Silicium-Atom sind zur Klärung des Sachverhaltes notwendig.



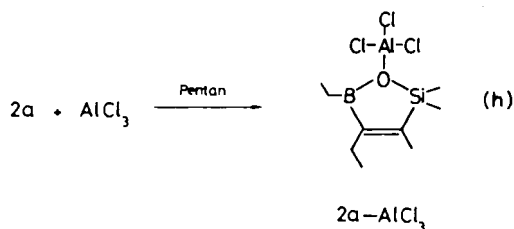
In Analogie zu **1a** erhält man aus **1b** mit Wasser das kristallisierte MeNH_2 -**2b**, aus dem in Ether mit Diethyl-

ether-Trifluorboran reines, farbloses, ohne Zersetzung destillierbares **2b** und festes $\text{MeNH}_2\text{-BF}_3$ gebildet werden [vgl. Gl. (b)].

Reaktionen der 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole (2)

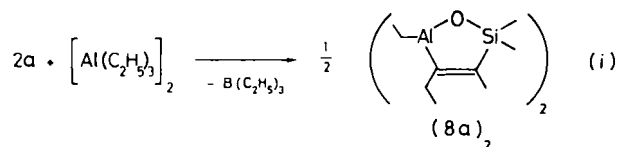
2a, b mit Lewisäuren

2a und in einigen Fällen auch **2b** haben wir mit verschiedenen Lewisäuren wie Aluminiumtrichlorid, Triethylaluminium, Trichlorboran, Dichlorethylboran und mit Alkyldiboranen(6) umgesetzt. Mit Aluminiumtrichlorid konnte aus **2a** in Pentan die kristallisierte 1:1-Additionsverbindung **2a-AlCl₃** nach Gl. (h) in hoher Ausbeute gewonnen werden.



2a-AlCl₃ ist im Gegensatz zur Tetraethylboroxan/Aluminiumchlorid-Verbindung⁹⁾ bis zum Schmelzpunkt (118°C) gegen Austausch von Chlor- und Sauerstoff-Substituent zwischen Aluminium und Bor-Atom stabil. Von Trichlorboran wird **2a** dagegen sehr leicht aufgespalten (s. u.).

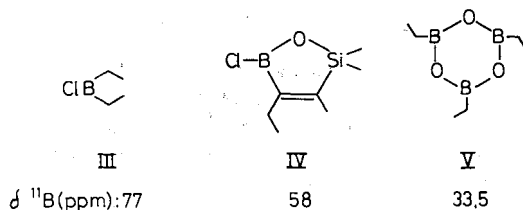
Den bekannten Austausch zwischen Alkyl-Resten am Aluminium-Atom und Sauerstoff-Funktionen am Bor-Atom¹⁰⁾ haben wir auch beim System **2a**/Triethylaluminium untersucht. 1 mol **2a** reagiert mit 1 mol dimerem Triethylaluminium ohne Lösungsmittel bei $100-120^\circ\text{C}$ unter vollständigem Austausch des Bor-Atoms gegen ein Aluminium-Atom im Fünfring. Nach Entfernen von Triethylboran erhält man zunächst eine farblose Flüssigkeit, aus der thermisch $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und **(8a)₂** abgespalten werden. Man gewinnt nach Gl. (i) **(8a)₂** mit ca. 30% Ausbeute.



Insgesamt verläuft die Reaktion von **2a** mit überschüssigem Triethylaluminium uneinheitlich. Als Rückstand fallen Produkte an, die wir nicht näher untersucht haben. Die Ausbeute an Triethylboran nach Gl. (i) erreicht nahezu 90%. Wir vermuten, daß außer dem Ethyl/Sauerstoff-Austausch zwischen Aluminium- und Bor-Atom teilweise auch ein Substituentenaustausch zwischen Aluminium- und Silicium-Atom erfolgt.

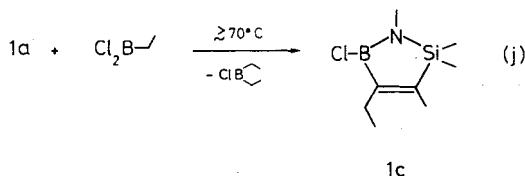
Der Halogen/Sauerstoff-Austausch zwischen Boranen ist bekannt¹¹⁾. Die Einwirkung der äquimolaren Menge Trichlorboran auf **2a** bei -10 bis $+20^\circ\text{C}$ in Methylpentan führt nach Abtrennen fester Anteile (Chlorboroxin?) und der leicht flüchtigen Chlorethylborane mit $>73\%$ Ausbeute zum farblosen, flüssigen, im Vakuum unzersetzt destillier-

baren **3a** (siehe a. S. 601). Im Überschuß von Trichlorboran verläuft die Reaktion wenig einheitlich. Außer den Ethyl/Chlor- und Ethyl/Silyloxy-Austauschvorgängen am Bor-Atom treten Austauschreaktionen an der Borvinyl-Bindung ein. Aus etwa gleichen Eduktmengen erhält man neben **3a** ($\delta^{11}\text{B} = 70$) vermutlich die Produkte III–V (^{11}B -NMR).



Äquimolare Mengen **2a** und Dichloretylboran reagieren in Hexan bei Raumtemp. in 24 h zu einem Verbindungsgemisch mit ^{11}B -NMR-Signalen bei ca. 70 (**3a**) und 33,5 ppm (**V**) sowie mit intensitätsschwachen Resonanzen bei ca. 77 (**III**) und 58 ppm (**IV**). Nach 3 h Erhitzen auf 60°C sind die Signale dieser Nebenbestandteile weiter zurückgegangen, die Signale der Hauptprodukte jedoch kaum verändert.

1a reagiert mit der äquimolaren Menge Dichloretylboran bei ca. 70°C glatt nach Gl. (j) unter Bildung von Chlor-diethylboran (**III**, ca. 93%) und Verbindung **1c** (ca. 90%).



Somit erfolgt am Bor-Atom von **1a** ausschließlich Ethyl/Chlor-Austausch, ohne daß vermutlich das Bor-Atom ausgetauscht wird.

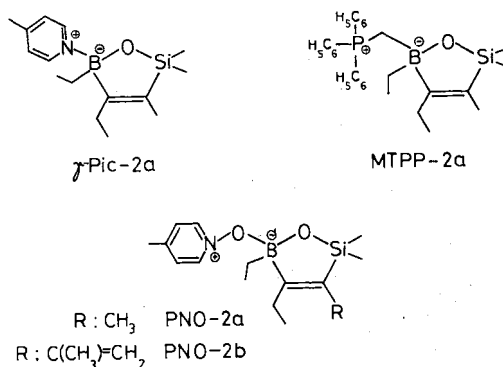
2b läßt sich mit der äquimolaren Menge Dichloretylboran in siedendem Hexan mit 78% Ausbeute ins farblose **3b** überführen. Außerdem bildet sich Triethylboroxin.

2a, b mit Organodiboranen(6)

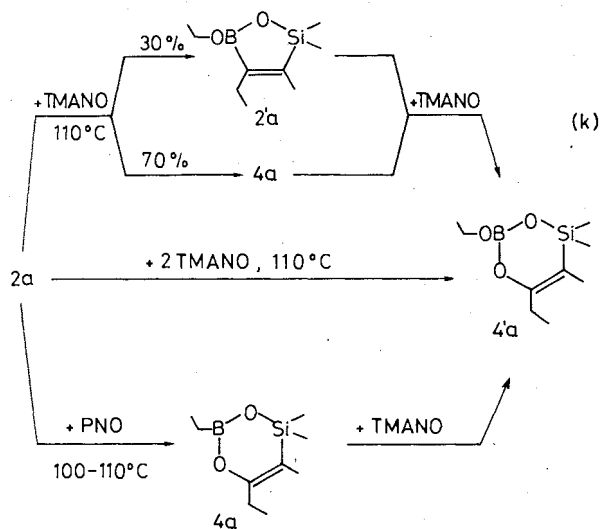
2a oder **2b** verbrauchen bei der Reaktion mit überschüssigem Tetrapropyldiboran(6) bzw. mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) bei Raumtemperatur und bei ca. 130°C unterschiedliche >BH -Boran-Mengen¹²⁾. **2a** reagiert bis ca. 40°C mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) überhaupt nicht: $\text{HB}_{\text{BBN}}^{40} = 0$ (vgl. Tab. 12). Während **2a** aber bei 130°C mit jeweils 1 Moläquivalent >BH -Boran reagiert, verbraucht **2b** mit Propyldiboran(6) zwei, mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) in Mesitylen auch bei 130°C nur etwa ein >BH -Boran-Äquivalent. Dabei wird vermutlich nur die exocyclische C=C-Bindung hydroboriert, da die vierfach substituierte C=C-Bindung im Ring nach Hydroborierung sterisch blockiert ist. Falls an der Seitenkette kein >BH -Boran addiert wird (**2a**), ist jedoch die C=C-Bindung im Ring hydroborierbar.

2a, b mit Lewisbasen

Diorgano-oxy-borane bilden mit Stickstoffbasen¹³⁾ bekanntlich 1:1-Additionsverbindungen und mit Amin- oder Imin-*N*-oxiden¹⁴⁾ zwitterionische Verbindungen. **2a** und teilweise auch **2b** haben wir mit γ -Picolin (γ -Pic), Trimethylphosphan (TMP), γ -Picolin-*N*-oxid (PNO), Trimethylamin-*N*-oxid (TMANO) und Methyltriphenylphosphoran (MTPP) zu Additionsverbindungen (vgl. Übersicht) umgesetzt. Während TMP von **2a** nach ^{11}B -NMR-spektroskopischen Befunden nicht komplexiert wird, erhält man aus **2a** mit γ -Pic sowie mit MTPP in jeweils hoher Ausbeute feste, kristallisierte 1:1-Additionsverbindungen. Zwischen **2a** und PNO läßt sich in CH_2Cl_2 -Lösung NMR-spektroskopisch eine schwache Wechselwirkung nachweisen [vgl. $\Delta(^{11}\text{B})$ in Tab. 6]. Verbindung PNO-**2a** konnte jedoch nicht isoliert werden. Aus **2b** ist dagegen mit PNO das feste zwitterionische PNO-**2b** glatt zugänglich.

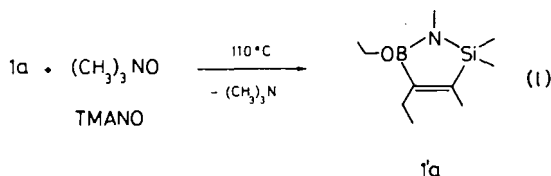


Beim Erwärmen von **2a, b** mit den Amin- bzw. Imin-*N*-oxiden erfolgt *N*-Oxid-Oxidation der BC-Bindungen¹⁵⁾. TMANO und PNO reagieren mit den BC-Bindungen von **2a** in siedendem Toluol. Abhängig von den Bedingungen erhält man im Gegensatz zu **1a** verschiedene Fünf- und Sechsring-Verbindungen [vgl. Gl. (k)]. **2a** reagiert z. B. mit PNO bei 100–110°C einheitlich unter Bildung von **4a** [vgl. Gl. (k)]. Demgegenüber wird **2a** mit der äquimolaren Menge TMANO bei 110°C nicht regioselektiv oxidiert. Man erhält ca. 70% **4a** und ca. 30% **2'a** [vgl. Gl. (k)]. Läßt man **2a**



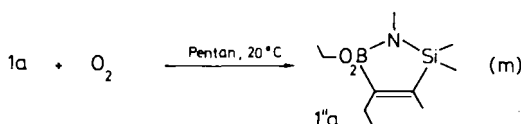
aber mit der doppelten Menge TMANO reagieren, wird als einziges Produkt quantitativ **4'a** gebildet [vgl. Gl. (k)].

1a reagiert dagegen mit überschüssigem TMANO in Toluol bei 110°C nach Gl. (l) in hoher Ausbeute zum flüssigen, im Vakuum unzerstört (Sdp. 27°C/0.001 Torr) destillierbaren 5-Ethoxy-Derivat **1'a**⁶⁾. Die BC_{vinyl}-Bindung wird dabei nicht oxidiert. Gegenüber PNO ist **1a** bis 110°C stabil.



Oxidation mit molekularem Sauerstoff

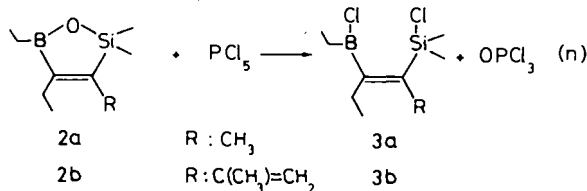
1a reagiert in Heptan mit genau einem Äquivalent molekularen Sauerstoffs. Bei 0–20°C erhält man nach Gl. (m) unter vollkommen einheitlich verlaufender Autoxidation der exocyclischen Ethylgruppe am Bor-Atom mit ca. 93% Ausbeute das farblose 4-Ethyl-5-(ethylperoxy)-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborol (**1'a**)⁶⁾, das im Vakuum unzerstört destilliert werden kann und als Flüssigkeit unterhalb ca. –20°C praktisch unbegrenzt haltbar ist. Oberhalb dieser Temperatur reagiert **1'a** langsam unter Oxidation weiterer BC-Bindungen mit der Ethylperoxy-Gruppierung. Dabei treten Dunkelfärbungen auf.



2a reagiert mit molekularem Sauerstoff deutlich rascher als **1a**. Bereits bei –78°C wird 1 Moläquivalent O₂ aufgenommen. Dabei bildet sich jedoch keine thermisch stabile Verbindung. Die Primärprodukte reagieren offensichtlich mit den vorhandenen BC-Bindungen unter O–O-Spaltung¹⁶⁾. Die Reaktionsprodukte wurden nicht untersucht.

Chlorierung von **2a, b** mit Phosphorpentachlorid

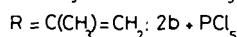
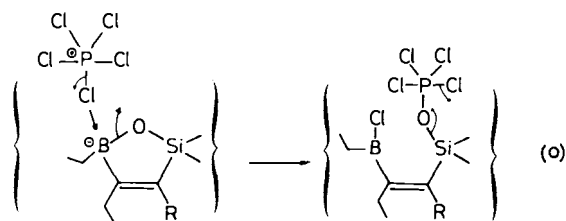
BOB-Gruppierungen reagieren bekanntlich mit Phosphorpentahalogeniden unter Bildung von Halogenbor-Verbindungen¹⁷⁾. Läßt man äquimolare Mengen **2a** und Phosphorpentachlorid in siedendem Hexan aufeinander einwirken, so erhält man nach ca. 3 h entsprechend Gl. (n) Verbindung **3a** mit >90% Ausbeute.



3a wurde als ein Produkt der Reaktion von 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol mit HCl in Diethylether bereits früher erwähnt²⁾.

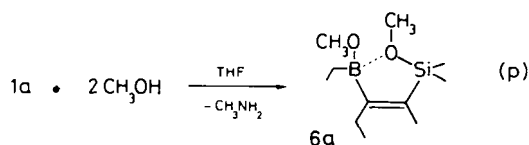
2b reagiert mit Phosphorpentachlorid unter Bildung von **3b** mit nur 40–50% Ausbeute. Infolge Polymerisation an der exocyclischen C=C-Bindung bilden sich viskose Nebenprodukte. In Ausbeuten bis zu ca. 80% kann **3b** aber aus **2b** mit Dichlorethylboran hergestellt werden (vgl. S. 600).

Die ringspaltenden Chlorierungen von **2a, b** mit PCl₅ werden vermutlich nach initialer PCB-Zwitterionenbildung unter Cl/O-Austausch zwischen Bor/Phosphor- bzw. Silicium/Phosphor-Bindung eingeleitet [vgl. Gl. (o)].

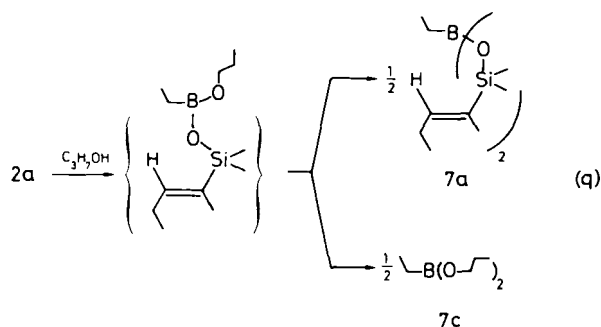


Reaktionen von **1a** und **2a, b** mit protonenhaltigen Verbindungen

BN-Bindungen werden von Alkoholen im allgemeinen leicht gespalten¹⁸⁾. **1a** reagiert mit der doppelten Menge Methanol entsprechend: In siedendem THF wird Methylamin quantitativ freigesetzt. Unter Spaltung von BN- und SiN-Bindung erhält man nach Gl. (p) mit >90% Ausbeute farbloses, bei Raumtemp. flüssiges **6a**. Die i. Vak. unzerstört destillierbare Verbindung **6a** ist intramolekular schwach assoziiert (vgl. ¹¹B-NMR in Tab. 6).

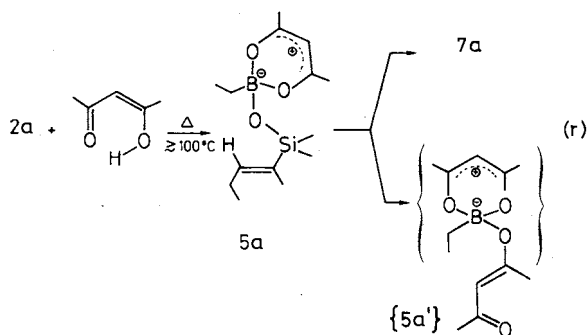


2a bleibt im Gegensatz zu **1a** auch nach 10 h Erhitzen in siedendem Methanol unverändert. Erhitzt man **2a** aber mit einem Alkohol auf über 100°C, wird die BC_{vinyl}-Bindung protolytisch gespalten. Mit der äquimolaren Menge Propanol erhält man so **7a** und **7c** als Folgeprodukte des primär gebildeten, nicht nachgewiesenen Ethylprooxy(dimethyl-penten-2-ylsilyloxy)borans [vgl. Gl. (q)].

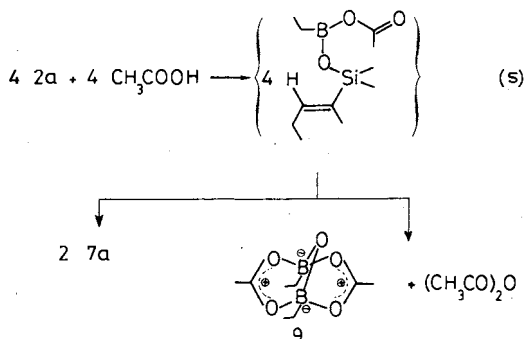


Die BC_{vinyl}-Bindung von **2a** wird oberhalb ca. 100°C auch von Acetylaceton vollständig protolytisch gespalten. Aus äquimolaren

Mengen **2a** und Acetylaceton gewinnt man mit ca. 90% Ausbeute gelbes, im Vakuum unzersetzt destillierbares **5a**, das unter Dismutation der Substituenten am Bor-Atom zu **7a** und temperaturempfindlichem, im Destillationsrückstand verbliebenem, nicht näher identifiziertem Bis(acetylacetonato)ethylboran (**5a'**) weiterreagiert [vgl. Gl. (r)].



2a reagiert auch mit Eisessig, wobei die Spaltung der BC_{vinyl} -Bindung oberhalb 30°C exotherm erfolgt. Nach Gl. (s) erhält man **7a** und das intramolekular assoziierte 1,3-Diacetoxy-1,3-diethylidiboroxan (**9**).

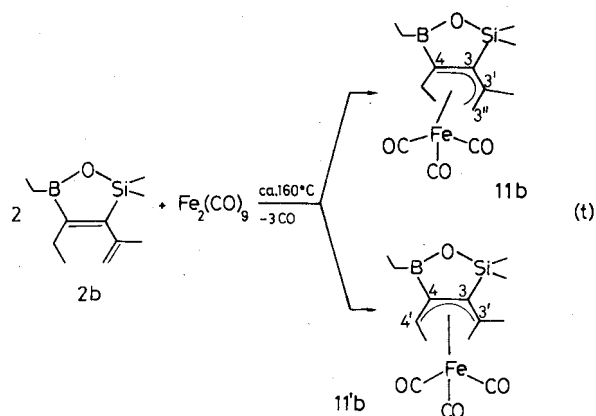


η^4 -Komplexierungen von **2b**

BO-Bindungen lassen sich bekanntlich nicht an die Koordinationszentren von Übergangsmetallen binden¹⁹. **2a** wäre daher im Gegensatz zu **1a** ein potentieller η^2 -Komplexligand. Das doppelt ungesättigte **2b** ist aber ein möglicher η^4 -Ligand, den wir erfolgreich mit Ligand-Übergangsmetall-Verbindungen umsetzen. **2b** reagiert mit Tris(acetonitril)tricarbonsylchrom in Dioxan bei ca. 80°C nach Freisetzen des Acetonitrils unter π -Komplexierung an die Carbonylchrom-Spezies. Massenspektrometrisch lassen sich im Gemisch die Massenzahlen m/z 344, 316, 288 und 260 nachweisen. Wir vermuten, daß es sich um den $18e$ - π -Komplex Tetracarbonylchrom-**2b** mit η^4 -gebundenem **2b** und der Massenzahl 372 handelt. Außerdem bildet sich bei der Reaktion Hexacarbonylchrom.

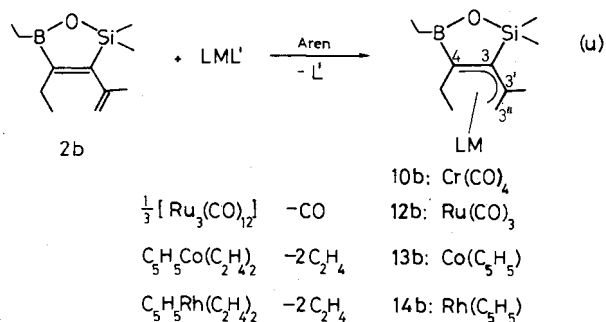
Bei Einwirken von Nonacarbonyldieisen auf Verbindung **2b** in siedendem Mesitylen erhält man nach 3–4 h unter der ab ca. 115°C eintretenden CO-Abspaltung eine rotbraune Lösung. Wenig elementares Eisen wird abgeschieden. Im Vakuum gewinnt man ein z. T. kristallisierendes Gemisch der isomeren η^4 -Komplexe **11b** und **11'b** im Verhältnis ca. 4:1 ($^1\text{H-NMR}$) [vgl. Gl. (t)].

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert mit **2b** in Mesitylen bei 150 – 160°C nach Freisetzen von CO unter Bildung von



orange-gelbem **12b** mit am Ruthenium-Atom η^4 -gebundenem **2b** mit ca. 40% Ausbeute. Bei Raumtemp. wird **12b** wachsartig fest [vgl. Gl. (u)].

Läßt man **2b** in Toluol bei 80°C 2–3 Stunden auf (Cyclopentadienyl)bis(ethen)cobalt einwirken, so werden ca. 72% Ethen freigesetzt. Nach Einengen und Aufarbeiten läßt sich **13b** mit ca. 75% Ausbeute in Form rotschwarzer, bei Raumtemp. zerfließender Kristalle isolieren [vgl. Gl. (u)]. Entsprechend ist **14b** als (Cyclopentadienyl)rhodium- η^4 -(**2b**)-Komplex mit 74% Ausbeute zugänglich [vgl. Gl. (u)].









Charakterisierung der 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole **2a, b** und der Verbindungen **1'a, 1'a, 1b, 1c, 3–9** sowie **11b–14b**

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren: Die Absorptionsbanden der C=C-Bindung in der offenkettigen $\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$ -Gruppierung (1570 – 1590 cm^{-1}) von **3a, b** und **6a** liegen im Vergleich mit der C=C-Bande der Fünfringe von **2a, b** (1535 – 1560 cm^{-1}) kurzweilig verschoben (vgl. Tab. 1).

Die exocyclische C=C-Bindung der 3-Isopropenylgruppe findet man bei 1615 (F)– 1625 cm^{-1} (**2b, 3b**). In **4a** und **4'a** tritt die C=C-Valenzschwingung der $\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ -Gruppierung im Sechsring bei 1620 cm^{-1} auf. — Im Vergleich mit den ungesättigten C_2SiNB -Ringen (**1a**: 1560 ; **1b**: 1540 cm^{-1}) ist die Absorptionsbande der C=C-Bindung bei den C_2SiOB -Ringen (**2a**: 1550 ; **2b**: 1535 cm^{-1}) wenig langweilig verschoben. Bei MeNH_2 -**2a** (1560) und MeNH_2 -**2b** (1540 cm^{-1}) beobachtet man im Vergleich zu **2a** und **b** eine kurzweilige Verschiebung der C=C-Absorptionsbande. Die CO-Banden von **1b** liegen bei 2030 und 1970 cm^{-1} , von **11'b** bei 2050 , 1985 und 1970 cm^{-1} .

Tab. 1. Charakteristische Absorptionsbanden der Verbindungen C, E, F und 1–7

Verbindung Nr.	Absorptionsbanden (cm ⁻¹)				
	NH	 (offenkettig)	 (5-Ring)		 (6-Ring)
C	–	1560 (w)	–	1620 (m)	–
E	3455, 3395(s)	–	1535 (w)	1620 (m)	–
F	–	–	1540 (w)	1615 (m)	–
1a	–	–	1560 ²⁾ (w)	–	–
1b	–	–	1540 (w)	1620 (m)	–
2a	–	–	1550 (w)	–	–
2b	–	–	1535 (w)	1625 (m)	–
MeNH ₂ -2a	3320, 3120(s)	–	1560 (w)	–	–
MeNH ₂ -2b	3300 (s)	–	1540 (w)	1620 (m)	–
3a	–	1590 (w)	–	–	–
3b	–	1570 (w)	–	1625 (m)	–
4a	–	–	–	–	1620 (w)
4'a	–	–	–	–	1620 (w)
5a	–	1620 ( (s) Si H)	–	–	–
6a	–	1585 (w)	–	–	–
7a	–	1620 ( (s) Si H)	–	–	–

Massenspektrometrische Messungen: Tab. 2 bringt Auszüge aus den Massenspektren von C, 1–14b sowie von MeNH₂-BF₃.

Die Zusammensetzung der Verbindungen wird jeweils durch die Moleküllionen M⁺ [1a, 1'a, 1''a, 1b, 1c, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4'a, 7a, 7c, (8a)₂, 11b–14b] oder durch charakteristische Bruchstückmassen (5a, 6a) bestätigt. In den Massenspektren der Additionsverbindungen 2a-AlCl₃, MeNH₂-2a und MeNH₂-2b findet man lediglich m/z von 2a bzw. 2b.

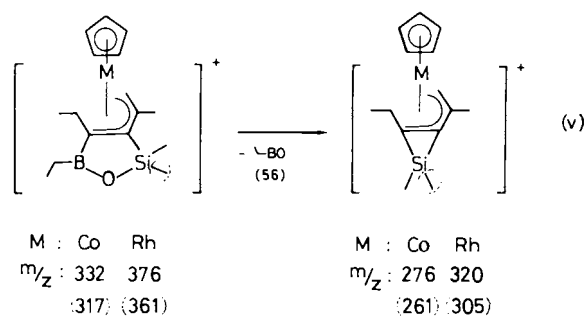
Die Bruchstückmassen [M – 15]⁺ und [M – 29]⁺ von 2a, b sind von mittlerer Intensität, die borfreien Massen [M – 71]⁺ bei 2a (m/z 111) und 2b (m/z 137) treten jeweils als Basismasse auf. 3a hat einen äußerst intensitätsschwachen Peak [M – 15]⁺ und einen intensiven [M – 29]⁺. 4a besitzt einen intensiven Peak M⁺, bei 4'a tritt M⁺ als Basismasse auf. 6a mit der Basismasse [M – 29]⁺ hat kein M⁺. Bei (8a)₂ beobachtet man ein intensitätsschwaches M⁺, Basismasse ist [M – 29]⁺.

11b–14b haben ein M⁺ von jeweils verschiedener relativer Intensität. In den EI-Massenspektren der drei Carbonyl-Verbindungen von 2b (10b, 11b, 12b) tritt [M – CO]⁺ auf, 11b hat die Basismasse [M – 3CO]⁺. Die C₅H₅-Verbindungen 13b und 14b sind u. a. durch borfreie Bruchstückmassen (13b: 276; 14b: 320) gekennzeichnet, die auf die Abspaltung von C₂H₅BO (56) aus M⁺ (13b: 332; 14b: 376) hinweisen [vgl. Gl. (v)]. Die borfreien Basismassen (13b: 261; 14b: 305) stammen offensichtlich ebenfalls aus der Abspaltung von C₂H₅BO (56) aus den [M – 15]⁺-Bruchstückmassen. Die C₂H₅BO-Abspaltungen legen nahe, daß die BO-Gruppierung von 2b nicht an das Übergangsmetall gebunden ist.

Tab. 2. Massenspektren der Produkte und Vergleichsverbindungen

Verbindung Nr.	Chem. Molmasse	m ⁺ b)	Gef. m/z (rel. Intensität) ^{a)}	
			Basismasse ^{b)}	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
C	236.3	–	73	207 (B ₁ , 12), 151 (4), 133 (12), 123 (27), 87 (18)
1a ²⁾	195.2	195 (38)	166 (B ₁)	180 (B ₁ , 51), 152 (B ₁ , 54), 138 (B ₁ , 21)
1'a ^{7a)}	211.2	211 (45)	196	152 (18), 114 (17), 59 (25), 29 (17)
1''a	227.2	227 (30)	114	212 (30), 152 (24), 59 (73)
1b	221.2	221 (100)	221	206 (82), 192 (84), 137 (73), 59 (39)
1c	201.6	201 (42)	186	158 (17), 117 (17), 93 (28)
2a	182.1	182 (65)	111	167 (B ₁ , 20), 153 (B ₁ , 19), 140 (39), 126 (62), 97 (59), 59 (46)
2b	208.2	208 (27)	137 (B ₀)	193 (B ₁ , 11), 179 (B ₁ , 26), 166 (B ₁ , 12), 152 (41), 123 (30)
2a-AlCl ₃	315.4	–	111	182 (64), 167 (20), 153 (20), 140 (46), 126 (61), 97 (41), 36 (69)
MeNH ₂ -2a	213.2	–	111	182 (69), 167 (21), 153 (24), 140 (48), 126 (62), 97 (61), 31 (49)
MeNH ₂ -2b	239.2	–	137 (B ₀)	208 (B ₁ , 46), 193 (B ₁ , 9), 179 (B ₁ , 26), 152 (47), 123 (30), 31 (21)
MeNH ₂ -BF ₃	98.9	–	80	49 (21), 30 (63)
3a	237.1	–	55	221 (<1), 207 (57), 201 (4), 131 (18), 117 (27), 93 (59), 79 (32), 41 (30)
3b	263.1	262 (10)	93	247 (4), 233 (64), 152 (22), 137 (44), 105 (79)
4a	198.1	198 (56)	127	183 (69), 155 (81), 113 (65)
4'a	214.1	214 (100)	214	199 (63), 185 (21)
5a	282.2	–	253	211 (B ₀ , 68), 157 (B ₀ , 77)
6a	228.2	–	199	213 (5), 153 (12), 111 (26), 105 (26), 59 (38), 43 (24)
7a	326.4	326 (7)	133	311 (22), 297 (71), 269 (17), 255 (72), 227 (28), 215 (28), 201 (28), 185 (69), 73 (46)
7c	158.1	158 (<1)	43	130 (32), 88 (75)
(8a) ₂	396.6	396 (2)	367	381 (2), 339 (21)
10b	372.2	–	52	344 (3), 316 (7), 288 (8), 260 (77)
11b	348.1	348 (1)	264	320 (16), 292 (40), 249 (12), 236 (41), 56 (18)
12b	393.3	394 (11)	336	366 (69), 306 (69), 137 (B ₀ , 95)
13b	332.3	332 (56)	261 (B ₀)	317 (3), 303 (1), 276 (B ₀ , 38), 124 (22), 59 (12)
14b	376.2	376 (37)	305 (B ₀)	361 (1), 347 (6), 320 (B ₀ , 15), 168 (22)

a) EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁴N und ²⁸Si. —
b) Bei sämtlichen Ionen mit B-Zahlangebe folgt diese aus dem natürlichen ¹⁰B/¹¹B-Verhältnis. Bei Ionen ohne diese Angabe ist die B-Zahl aus dem EI-MS nicht einwandfrei zu entnehmen.



Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Spektren: In Tab. 3 sind die Signale der C₂SiNB-Cyclen (1a–c) und C₂SiOB-Verbindungen [2a, der Additionsverbindungen von 2a, von 2'a und 3a–(8a)₂] mit 3-Methylgruppe (a-Reihe) zusammengestellt.

In Tab. 4 findet man die ¹H-Resonanzen der Verbindungen mit 3-Isopropenyl-Rest (b-Reihe).

Die Zuordnungen der ¹H-NMR-Signale sämtlicher Verbindungen sind eindeutig, vgl. Tab. 3–5. Die beiden Resonanzen der Methylgruppen am Si-Atom von MeNH₂-2a treten bei –60°C getrennt auf. Die Addition von AlCl₃ an

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1a–(8a)₂

Nr.	Lösungs- mittel (MHz) ^{a)}	δ ¹ H (ppm)				
		H ^{2'}	H ^{3'}	H ^{4'} H ^{4''}	H ^{5'} H ^{5''}	H ^X
<u>1a</u> ²⁾	COCl ₂	0.12	1.85	2.36 1.01	1.12	2.68 (NCH ₃)
<u>1'a</u> ^{7a)}	COCl ₂	0.09	1.74	2.19 0.90	4.18 (OCH ₂) 1.24	2.60 (NCH ₃)
<u>1''a</u> ^{7a)}	COCl ₂	0.09	1.70	2.06 0.85	4.08 (O ₂ CH ₂) 1.21	2.7 (NCH ₃)
<u>1c</u>	COCl ₂	0.18	1.81	2.22 0.92	–	2.71 (NCH ₃)
	C ₆ D ₆	0.03	1.72	2.39 1.07	–	2.62 (NCH ₃)
<u>2a</u>	COCl ₂	0.13	1.69	2.07 0.78	0.9	–
	C ₆ D ₆	0.16	1.75	2.25 0.96	1.20	–
<u>2'a</u>	COCl ₂	0.11	1.66	1.94 1.10	3.87 (OCH ₃) n.b.	–
<u>2a-AlCl₃</u>	C ₆ D ₆	0.35	1.32	1.89 0.67	1.63 1.02	–
<u>MeNH₂-2a</u>	C ₆ D ₆ +75°C (400 MHz)	0.17	1.77	2.09 1.07	0.69 0.94	1.83 [br] (NH) 1.30 (NCH ₃)
	+20°C	0.29	1.70	2.01 1.04	0.39 0.99	3.90 [br] (NH) 1.88 (NCH ₃)
	-60°C (400 MHz)	0.41	1.59	2.30 0.38	0.31 1.11	7.0 [br] (NH) 2.02 (NCH ₃)
<u>γ-Pic-2a</u>	CD ₂ Cl ₂	0.20	1.78	2.16 0.84	0.90	8.55, 7.23 (H ^{AR}) 2.36 (CH ₃ ^{AR})
<u>PNO-2a</u>	CD ₂ Cl ₂	0.14	1.78	2.19 0.90	0.92	8.09, 7.12 (H ^{AR}) 2.29 (CH ₃ ^{AR})
<u>MIPP-2a</u>	C ₆ D ₆ (200 MHz)	0.09 [br]	1.92	2.34 1.28	0.63 1.22	7.53, 7.0 (H ^{AR}) 1.89 (OCH ₂ P) ^{b)}
<u>3a</u>	COCl ₂	0.46	1.74	2.14 0.97	1.38 1.02	–
<u>4a</u>	COCl ₂	0.19	1.50	2.13 1.01	0.85	–
<u>4'a</u>	COCl ₂	0.15	1.48	2.12 0.99	3.83 (OCH ₂) 1.13	–
<u>5a</u>	COCl ₂	0.05	1.61 ^{c)}	5.72 (H ⁴) ^{d)} 2.03 0.93	0.39 0.72	5.58 (-CH) 2.07 (-OCH ₃)
<u>6a</u>	COCl ₂	0.08	1.60	2.05 0.89	0.61	3.31 (OCH ₃) 3.27 (OCH ₃)
<u>7a</u>	COCl ₂ (200 MHz)	0.16	1.65 ^{c)}	5.80 (H ⁴) ^{d)} 2.09 0.96	0.62 0.86	–
<u>(8a)₂</u>	C ₆ D ₆ (200 MHz)	0.23	1.68	2.29 1.09	0.11 1.23	–

^{a)} Bei 80 MHz, falls nicht anders vermerkt. – ^{b)} ^{d)} ²J_{PH} = 15.8 Hz. – ^{c)} ⁴J_{H^{3'},H^{4'}} = -1.8 Hz; ⁵J_{H^{3'},H^{4'}} = 0.9 Hz. – ^{d)} ³J_{H^{4'},H^{4''}} = 6.6 Hz.

das O-Atom von **2a** führt in **2a-AlCl₃** im Vergleich mit **2a** zu stärker abgeschirmten 3-Methyl- und 4-Methylenprotonen.

NMR-Spektren der Gerüstatoome (Tab. 5–8)

Die Aza-Verbindungen²⁾ bieten viel Vergleichsmaterial (vgl. Tab. 5) für die Diskussion der NMR-Spektren. Bei der

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der 3-Isopropenyl-Derivate **B–E**, **1b–3b** und **11b–14b**

Nr.	Lösungs- mittel (MHz) ^{a)}	δ ¹ H (ppm)				
		H ^{2'}	H ^{3'} H ^{3''} H ^{3'''}	H ^{4'} H ^{4''}	H ^{5'} H ^{5''}	H ^X
B	[D ₈]THF	–	4.68; 4.62 1.70	–	0.0 0.78	–
C	COCl ₂	-0.04	4.84; 4.39 1.71	2.02 0.82	1.24 0.93	–
E	[D ₈]THF	-0.10	4.45; 4.17 1.63	1.97 0.80	0.0 0.59	-1.30 [br] (NH)
F	[D ₈]THF	-0.06	4.53; 4.17 1.66	2.12 0.81	0.89	–
<u>1b</u>	C ₆ D ₆	0.18	4.95; 4.70 1.85	2.44 1.09	1.09	2.62 (NCH ₃)
	COCl ₂	0.12	4.82; 4.50 1.82	2.26 0.93	0.96	2.71 (NCH ₃)
<u>2b</u>	COCl ₂	0.27	4.84; 4.49 1.79	2.22 0.94	1.03	–
	C ₆ D ₆	0.22	4.93; 4.68 1.79	2.35 1.02	1.20	–
<u>MeNH₂-2b</u>	C ₆ D ₆	0.34	5.01; 4.76 1.73	2.12 1.00	0.40 1.07	3.74 [br] (NH) 1.94 (NCH ₃)
<u>PNO-2b</u>	CD ₂ Cl ₂	0.11	4.81; 4.46 1.76	2.19 0.96	0.86	8.10, 7.13 (H ^{AR}) 2.29 (CH ₃ ^{AR})
<u>3b</u>	COCl ₂	0.46	4.98; 4.55 1.80	2.20 0.95	1.44 1.07	–
	C ₆ D ₆	0.36	4.86; 4.52 1.63	2.18 0.92	1.43 1.15	–
<u>11b</u>	C ₆ D ₆ (400 MHz)	0.44 0.29	1.71 ^{b)} ; 1.76 ^{b)} 1.83	1.98; 1.10 0.62	1.26 1.20	–
<u>11'b</u>	C ₆ D ₆ (400 MHz)	0.47 0.26	1.11 1.34	2.41 1.38	1.26 1.20	–
<u>12b</u>	C ₆ D ₆ (200 MHz)	0.34 0.24	1.94 ^{c)} ; 1.84 ^{c)} 1.85	1.93; 1.36 0.64	1.22	–
<u>13b</u>	C ₆ D ₆ (400 MHz)	0.63 0.41	2.14 ^{d)} ; 1.04 ^{d)} 2.02	1.13; 0.72 0.91	1.32 1.21	4.53 (C ₅ H ₅)
<u>14b</u>	C ₆ D ₆	0.43 0.37	2.67 ^{d)} [0.8] ^{e)} 1.70 ^{d)} [2.4] ^{e)}	ca. 1.45 0.88	1.23	4.96 [0.5] ^{e)} (C ₅ H ₅)

^{a)} Bei 80 MHz, falls nicht anders vermerkt. – ^{b)} ⁴J_{H^{3'},H^{3''}} = 2.5 Hz. – ^{c)} ⁴J_{H^{3'},H^{3'''}} = 3.1 Hz. – ^{d)} ⁴J_{H^{3'},H^{3'''}} = 1.8 Hz. – ^{e)} J_{RH} (Hz).

Addition am Bor-Atom (z.B. MeNH₂-**2a**) werden die erwarteten Effekte²⁰⁾ gefunden, während der Einfluß der Koordination am Sauerstoff-Atom (**2a-AlCl₃**) auf die NMR-Parameter der Gerüstatoome bisher nicht beschrieben wurde. Dies gilt auch für die NMR-Daten [einschließlich der δ(⁵⁹Co)- und δ(¹⁰³Rh)-Werte] von **10b–14b**, in denen ein organometallisch substituiertes Dien-System als π-gebundener η⁴-Ligand vorliegt. Die kombinierte Anwendung verschiedener NMR-Techniken ist außerdem zur Analyse von Gemischen (z.B. Oxidation von **2a**) geeignet. Hierfür ist auch die gezielte ¹⁷O-Isotopenmarkierung vorteilhaft.

¹¹B-Chemische Verschiebungen: Die δ(¹¹B)-Werte der untersuchten Verbindungen sind charakteristisch²⁰⁾ für die Koordinationszahl des Bor-Atoms (vgl. z.B. **2a** und MeNH₂-**2a**) und für die Umgebung des trigonal planaren Bor-Atoms, entsprechend der Struktureinheiten C₂BO (z.B. **2a, b**), CBO₂ (**2'a, 4a**), BO₃ (**4'a**) (vgl. Tab. 6). Im Fall von γ-Pic-**2a** und PNO-**2a** wird die lockere Adduktbildung bereits durch die Lage der ¹¹B-Resonanzen und deren Temperaturabhängigkeit angezeigt [vgl. auch δ(¹¹B) von MeNH₂-**2a** bei 20°C = 7.4 und bei 100°C = 19.3].

Tab. 5. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der 2,5-Dihydro-3-methyl-1,2,5-azasilaborole

Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm), [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)]					$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{17}\text{O}$ (ppm)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)
		C^1	C^2	C^3 $\text{C}^{3'}$	C^4 $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	C^5 $\text{C}^{5'}$			
<u>1a</u> ²⁾ (Neohexan)	44.8	27.9	-4.0 [52.0]	149.3 [76.0] 12.7	159.0 [br] 22.2 14.2	6.8 [br] 8.1	-290	-	13.6
<u>1'a</u> (Neohexan)	29.6	27.1	-3.5 [53.7]	150.5 [75.1] 13.1	155.6 [br] 22.1 14.4	60.1 ^{7b)} 18.4	-323	71	9.7
<u>1''a</u> (CDCl_3)	30.0	28.4	-3.6 [53.7]	150.5 [73.2] 13.1	154.5 [br] 22.0 14.3	71.5 ^{7b)} 13.2	-325	235.4 (OB) 263.3 (OC)	13.0
<u>1c</u> (Neohexan)	38.5	28.2	-4.2 [54.0]	152.1 [74.7] 13.4	155.4 ^{b)} 22.0 14.1	-	-292	-	13.3

a) ^{11}B -NMR-Signale: $h_{1/2} = 100 - 200$ Hz. – b) $J_{\text{CB}} = 90 \pm 5$ Hz, bestimmt bei 80°C in [D_8]Toluol.

Im Vergleich zu den Aza-Derivaten **1a, b** findet man die ^{11}B -Resonanzen von **2a, b** bei höheren Frequenzen, im Einklang mit Befunden für andere Borane mit den Struktureinheiten C_2BN und $\text{C}_2\text{BO}^{20\text{a}}$. Dagegen bestehen kaum Unterschiede in den $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten für **2'a, 4a** und **1'a** (vgl. Tab. 5 und 6). Die (O–Al)-Koordination in **2a-AlCl₃** bedingt eine verminderte Abschirmung des ^{11}B -Kerns [$\Delta(^{11}\text{B})$ 4.9], die wesentlich geringer ist als in den entsprechenden Aza-Derivaten²⁾ [$\Delta(^{11}\text{B})$ 16.0]. – In den Metallkomplexen **11b–14b** ändert sich die Abschirmung der ^{11}B -Kerne nur wenig [**11b/11'b** $\Delta(^{11}\text{B})$ –4 und in **12b, 13b, 14b** $\Delta(^{11}\text{B})$ 1.4–1.6]. Damit wird angezeigt, daß nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen dem Metallfragment und dem trigonalen Bor-Atom bestehen.

^{13}C -Chemische Verschiebungen: Zusätzlich zu den üblichen Kriterien^{21–23)} dienen für die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen (vgl. Tab. 6–8) deren Linienbreite bei borgebundenen Kohlenstoff-Atomen [z. B. C^4, C^5 ; skalare Relaxation 2. Art infolge $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})^{24–26)}$] sowie deren ^{29}Si -Satellitensignale [$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$]. Für die Untersuchung von Gemischen helfen selektive Tripelresonanzexperimente $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}^{25)}$ bei der Zuordnung (z. B. C^5 in **4a**). Falls die Linienbreite der ^{13}C -Resonanzen die Beobachtung der Spin-Spin-Kopplung zu anderen Kernen verhindert, wird z. B. wie im Fall von **14b** bei Anwendung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Experiments das $^{13}\text{C}^4$ -Signal infolge von $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C})$ als Dublett beobachtet, während es sonst als breites Singulett erscheint.

Die $\delta(^{13}\text{C}^3)$ -Werte sind für die Diskussion der Bindungsverhältnisse von Bedeutung, da sie mögliche $\text{BC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen in den 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborolen anzeigen. So bestätigt der Vergleich der $\delta(^{13}\text{C}^3)$ -Werte von **1a, b** (vgl. Tab. 5, 7) und **2a, b** (vgl. Tab. 6, 7) die größere π -Akzeptorstärke des Bor-Atoms in **2**. In dem Komplex **2a-AlCl₃** wird relativ zu **2a** eine weitere Entschirmung des $^{13}\text{C}^3$ -Kerns beobachtet, die jedoch [ebenso wie bei den entsprechenden $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten] insgesamt geringer ausfällt [$\Delta(^{13}\text{C}^3)$ 5.6] als bei **1a/1a-AlCl₃** [$\Delta(^{13}\text{C}^3)$ 15.5].

Für die Addukte MeNH_2 -**2a** und MeNH_2 -**2b** erkennt man die Abwesenheit von $\text{BC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen an der

merklich erhöhten Abschirmung der $^{13}\text{C}^3$ -Kerne [$\Delta(^{13}\text{C}^3)$ –18.1], in Übereinstimmung mit Befunden für andere Alkenylborane²⁵⁾. Noch ausgeprägter sind die Unterschiede beim Übergang von **2a** zu **MTPP-2a** mit $\Delta(^{13}\text{C}^3)$ –23.5 und $\Delta(^{13}\text{C}^4)$ +16.7.

In den Verbindungen **11b–14b** (Tab. 8) sind die Verschiebungen der olefinischen ^{13}C -Resonanzen indikativ für die Komplexbildung^{21,22)}. Die beiden Isomeren **11b** und **11'b** lassen sich im Gemisch charakterisieren. Es fällt auf, daß $\Sigma\Delta(^{13}\text{C}^{3,4}) > \Sigma\Delta(^{13}\text{C}^{3,3'})$ für die Komplexe **11b, 13b** und **14b** sind. Wir führen dies zurück auf die Rehybridisierung in Richtung sp^3 an den $\text{C}^{3,4}$ -Atomen als Folge der Komplexbildung. Dadurch nehmen die Heteroatome Bor und Silicium einen anderen Einfluß auf die Abschirmung der $^{13}\text{C}^{3,4}$ -Kerne, der besonders für den $^{13}\text{C}^3$ -Kern einen Abschirmungsgewinn bringen kann (α -ständiges Silicium-^{22b)} und β -ständiges trigonales Bor-Atom²⁵⁾).

Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}), ^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$: Die Breite der ^{13}C -Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoff-Atome (C^4, C^5) hängt in bekannter Weise von der Quadrupolrelaxation des ^{11}B -Kerns²⁶⁾ und von den Meßbedingungen ab. Im Fall von **1c** und **2a** läßt sich für die C^4 -Resonanzen bei 80°C ein partiell relaxiertes Quartett erkennen, aus dem man die Größe von $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ ablesen kann (**1c**: 90 Hz; **2a**: 85 Hz; ± 5 Hz). Die Werte liegen im Erwartungsbereich.

Die Werte $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ für die Kohlenstoff-Atome C^2, C^3 werden entweder über die ^{29}Si -Satellitensignale im ^{13}C -NMR-Spektrum oder aus den ^{13}C -Satelliten im ^{29}Si -NMR-Spektrum ermittelt. Letztere Methode ist besonders für $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)$ zu bevorzugen, da die longitudinale Relaxationszeit T_1 des Kohlenstoff-Atoms $^{13}\text{C}^3$ oft relativ lang ist, und zudem infolge unvollständig ausgemittelter Kopplung $^2J(^{13}\text{C}^{3,11}\text{B})^{27)}$ ein etwas verbreitertes $^{13}\text{C}^3$ -Resonanzsignal auftreten kann.

Die Kopplungskonstanten $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$ in **2a, b** (73.2 Hz) sind kleiner als in **1a, b**. Während die Werte $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ beim Ersatz der NR-Gruppe gegen das Sauerstoff-Atom erwartungsgemäß^{28–30)} zunehmen, überrascht der Trend für $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$. Eine Erklärung bietet sich an, wenn man an-

Tab. 6. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen **2a**–(**8a**)₂^{x)}

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ a-c) (ppm) (LM)	^{13}C (ppm) [^{29}Si ^{13}C (Hz)]					$\delta^{17}\text{O}$ (ppm) [$h_{1/2}$] (LM)	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm) (LM)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) [J_{SiC} (Hz)] (LM)	δX (ppm) (LM)
		$\text{C}^{2'}$ (LM)	C^3 $\text{C}^{3'}$	C^4 $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ $\text{C}^{5''}$	C^{X} (Zuordnung)				
2a	50.6 ^{b)} (CDCl_3)	-2.1 [57.4] (CDCl_3)	159.2 [73.2] 13.0	158.8 [br] ^{d)} 21.8 14.3	11.3 [br] 7.5	-	136.5 [50] (CDCl_3)	-	26.8 [73.2; 57.4] (CDCl_3)	-
2'a	29.7 ^{b)} (C_6D_6)	-1.8 [58.7] (C_6D_6)	157.0 [74.5] 14.2	154.4 [br] 21.3 13.9	59.2 (OCH_2) 17.5	-	n.b.	-	19.8 (C_6D_6)	-
2a-AlCl₃	55.5 ^{c)} (C_6D_6)	-0.9 [61] (C_6D_6)	164.5 [n.b.] 13.2	156.3 [br] 21.2 13.9	12.3 [br] 6.8	-	128.2 [60] (C_6D_6)	97.8 ^{e)} (C_6D_6)	47.4 [n.m.] (C_6D_6)	-
MeNH₂-2a	20°C: 7.4 ^{c)} (C_6D_6) 100°C: 19.2 (C_6D_6)	+0.9 [55.0] (C_6D_6)	141.1 [79.5] 12.8	165.7 [br] 22.7 13.8	13.6 [br] 9.8	26.0 (CH_3N)	44.8 (C_6D_6)	-	16.3 [79.5; 55.6] (C_6D_6)	-360 (^{13}N) (C_6D_6)
r-Pic-2a	21 - 32 ^{b)} (CD_2Cl_2)	-0.9 [56.1] (CDCl_3)	149.6 [n.b.] 12.8	162.9 [br] 21.6 13.8	12.4 [br] 8.1	146.8 (o) 125.0 (m) 149.2 (p) 21.0 (CH_3 , p)	45 [450] (CDCl_3)	-	21.2 (CDCl_3)	-
MIPP-2a	+3.1 ^{b)} (C_6D_6)	+1.5 [br] (C_6D_6)	135.7 [n.b.] 13.3	175.5 [br] 23.7 14.6	n.b. 11.2	126.4 (i) [83.2] ^{f)} 134.2 (o) [9.7] ^{f)} 128.9 (m) [12.0] ^{f)} 132.5 (p) [2.4] ^{f)} 15.8 (CH_2 , p) [22.5] ^{f)}	-	-	12.1 (C_6D_6)	30.7 (^{31}P) (C_6D_6)
PND-2a	43.2 ^{c)} (CD_2Cl_2)	-1.6 (CD_2Cl_2)	156.9 [n.b.] 13.1	160 [br] 21.9 14.2	11.5 [br] 7.7	139.4 (o) 127.0 (m) 138.6 (p) 20.4 (CH_3 , p)	99 [250] (CD_2Cl_2)	-	25 [br] (C_6D_6)	-
3a	70.5 ^{b)} (CDCl_3)	+2.2 [57.0] (CDCl_3)	133.5 [78.3] 15.1	160.6 [br] 23.5 12.8	22.7 [br] 9.1	-	-	-	20.0 (C_6D_6)	-
4a	31.1 ^{b)} (Nohexan)	-0.3 [61.0] (CDCl_3)	102.2 [70.4] 12.1	162.1 24.8 11.6	8.5 [br] 7.7	-	n.b.	-	1.8 (C_6D_6)	-
4'a	17.0 ^{a)} (Nohexan)	-0.4 [n.b.] (CDCl_3)	109.5 [n.b.] 11.9	162.2 21.4 13.2	58.9 (OCH_2) 17.5	-	n.b.	-	7.2 (C_6D_6)	-
5a	7.3 ^{a)} (CDCl_3)	-0.4 [59] (C_6D_6)	136.6 [n.b.] 13.5	140.6 21.4 13.7	ca. 13 [br] 8.5	189.3 ($-\text{OCH}_2-$) 99.8 ($-\text{CH}-$) 24.2 (CH_3O)	49.7 (C_6D_6)	-	-6.4 (CDCl_3)	-
6a	51.8; 35.9 ^{b)} ca. 1 : 9 (5%ig in CDCl_3)	-3.0 [56.0] (CDCl_3)	131.8 [82.4] 12.9	161.8 [br] 23.1 12.6	ca. 13 [br] 8.6	52.6 (OCH_2) 48.5 (OCH_3)	54.7; -16.9 (C_6D_6)	-	16.3 [83.0; 56.1] (CDCl_3)	-
7a	30.1 ^{b)} (CDCl_3)	-0.9 [61.0] (CDCl_3)	134.5 [79.3] 13.6	142.3 21.5 13.6	ca. 10 [br] 8.5 ^{e)}	-	n.b.	-	0.6 (CDCl_3)	-
(8a)₂	-	-0.2 [n.b.] (C_6D_6)	150.6 [n.b.] 14.4	172.3 25.7 16.2	1.2 8.7	-	42.3 (C_6D_6)	n.b.	n.b.	-

^{x)} n.b. = nicht beobachtet; n.m. = nicht meßbar. — ^{a-c)} Halbhöhenbreiten der ^{11}B -NMR-Signale bei 20°C: ^{a)} 50–150 Hz; ^{b)} 160–300 Hz; ^{c)} > 300 Hz. — ^{d)} $^1J_{\text{CB}} = 85 \pm 5$ Hz bei 80°C in C_7D_8 . — ^{e)} $h_{1/2} = 250$ Hz bei 20°C. — ^{f)} $^1J_{\text{PC}}$ (Hz).

nimmt, daß der endocyclische Bindungswinkel OSiC^3 infolge der kürzeren B–O-Bindung (im Vergleich zur B–N-Bindung in **1a, b**) in **2** kleiner ist als in **1**. Dieses Argument stützt sich auf die $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$ -Werte in den Addukten

MeNH₂-2a, b [79.5 Hz; vgl. mit $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$ -Werten für **2a, b**: 73.2 Hz, und für die Aza-Derivate in Tab. 5: 73.2 bis 76.0 Hz], wo die B–O-Bindung aufgeweitet ist. In den Metallkomplexen **11b–14b** ändern sich die $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$ - und

Tab. 7. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der 3-Isopropenyl-Derivate **B–F** und **1b–3b**

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ a-c (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)]						$\delta^{17}\text{O}$ (ppm) (LM)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm) (LM)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) (J_{SiC} (Hz)) (LM)
		LM	$\text{C}^{2'}$	C^3 $\text{C}^{3'}$ $\text{C}^{3''}$ $\text{C}^{3'''}$	C^4 $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ $\text{C}^{5''}$	C^X			
B	-17.9 ^a (THF)	[D ₈]THF	-	96.0 131.8 113.6 25.8	125.4	17.3 12.0	-	-	-	-
C	84.3 ^c (CDCl ₃)	C ₇ D ₈	-0.3 [51.0]	141.6 [n.b.] 148.0 110.8 25.2	161.1 [br] 24.7 14.3	21.9 [br] 9.2	-	-	-	-9.2 (CDCl ₃)
D	-8 ^b (THF, -10°C)	[D ₈]THF (-30°C)	8.4; 3.4	141.2; 142.8 155.9; 150.9 107.8; 106.9 28.0; 26.3	182; 181 25.5; 28.7 17.6; 15.8	20.5; 21.0 11.8; 12.1	-	-	n.b.	n.b. vgl. 5)
[Signale der gleichen ^{13}C -Atome jeweils in ca.-Verh. 2:1]										
E	-2.3 ^a [D ₈]THF	C ₇ D ₈	3.3 [48.8]	143.0 [n.b.] 150.9 106.6 25.9	183.2 [br] 25.6 15.4	20.4 [br] 11.5	-	-	n.b.	8.0 ([D ₈]THF)
F	45.3 ^c [D ₈]THF	C ₇ D ₈	1.2 [n.b.]	163.9 [n.b.] 149.3 106.4 24.9	163.1 [br] 24.8 16.4	14.8 [br] 11.5	-	-	n.b.	8.0 ([D ₈]THF)
1b	46.9 ^b (CDCl ₃)	CDCl ₃	-3.0 [53.2]	157.3 [75.4] 145.3 110.4 24.5	158.9 [br] 24.5 15.7	7.5 [br] 8.5	28.2 (CH ₃ N)	-	-287 (C ₇ D ₈)	14.1 (C ₇ D ₈)
2b	50.6 ^b (Nechexan)	C ₆ D ₆	-1.3 [57.4]	165.1 [73.2] 144.4 111.1 23.9	158.2 [br] 23.4 15.4	11.5 [br] 7.5	-	139.0 CDCl ₃	-	25.4 [73.2; 57.4] (CDCl ₃)
MeNH₂-2b	7.0 ^b (C ₆ H ₆)	CD ₂ Cl ₂	1.6 [55.6]	147.0 [79.5] 151.7 109.1 24.1	166.1 [br] 24.9 14.8	14.0 [br] 7.5	25.9 (CH ₃ N)	34.2 br [D ₈]THF	-335 (C ₆ D ₆)	16.0 [79.5; 55.6] (C ₇ D ₈)
PhO-2b	41.9 ^c (CD ₂ Cl ₂)							-	-	22.7 [br]
3b	71.8 ^c (CHCl ₃)	C ₆ D ₆	2.6 [59.0]	143.6 [n.b.] 145.4 113.3 24.5	161.0 [br] 25.9 14.5	23.7 [br] 9.5	-	-	-	16.8 (CDCl ₃)

^a ^{11}B -NMR-Signale mit Halbhöhenbreiten $h_{1/2} = 45-100$ Hz. – ^b ^{11}B -NMR: $h_{1/2} = 200-300$ Hz. – ^c ^{11}B -NMR: $h_{1/2} > 300$ Hz.

$|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ -Werte nur wenig gegenüber **2b**. Auffällig sind die Unterschiede (ca. 3–5 Hz) zwischen den Wertepaaren $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$.

^{14}N -Chemische Verschiebungen: Die Substitution der Ethyl- durch eine Ethoxy- bzw. eine Ethylperoxy-Gruppe am Bor-Atom in den Verbindungspaaren **1a/1'a** bzw. **1a/1'a** bedingt eine Verschiebung der ^{14}N -Resonanzen zu niedrigeren Frequenzen [$\Delta(^{14}\text{N}) - 33$ bzw. $- 35$] (vgl. Tab. 5). Dies läßt sich im Sinne einer Minderung der BN(pp) π -Wechselwirkung interpretieren³¹). Wie bei anderen Aminoboranen³²) ändert der Ersatz der *B*-Ethylgruppe durch ein Chlor-Atom die Lage der ^{14}N -Resonanzen kaum [$\delta(^{14}\text{N})$ von **1a**: $- 290$ im Vergleich zu **1c**: $- 292$]. Der $\delta(^{14}\text{N})$ -Wert für MeNH₂-**2a**

(vgl. Tab. 6) findet sich im typischen Bereich für „Ammonium“-Stickstoff-Atome und Amin-Boran-Addukte³³).

^{17}O -Chemische Verschiebungen: Bei den untersuchten kleinen Molekülen sind die geringe natürliche Häufigkeit des ^{17}O -Kerns (0.03%) und sein Quadrupolmoment ($I = 5/2$) kein entscheidender Nachteil³⁴⁻³⁶). Zudem ist in vielen Fällen die gezielte Anreicherung mit ^{17}O präparativ leicht lösbar [z.B. von **1'a*** aus **1a**^{6a}) mit ^{17}O -angereichertem (ca. 19%) O₂ oder **2a*** aus **1a** mit H₂¹⁷O], was für die Untersuchung von mechanistischen Problemen sehr nützlich ist. Die Peroxid-Gruppe in **1'a*** läßt sich mittels ^{17}O -NMR bei $B_0 = 9.4$ T anhand zwei getrennter ^{17}O -Resonanzen nachweisen [$\delta(^{17}\text{O})$ 263.3 (BO), 235.3 (OET)]. Die Zuordnung erfolgte

Tab. 8. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten^{a)} der Ligand-Übergangsmetall-**2b**- π -Komplexe

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm), [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)]					$\delta^{17}\text{O}$ (ppm)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)
		$\text{C}^{2'}$	C^3 $\text{C}^{3'}$ $\text{C}^{3''}$ $\text{C}^{3'''}$	C^4 $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ $\text{C}^{5''}$	Sonstige		
11b	46.6	-0.2 [58.0] 0.3 [61.7]	100.2 [71.4] 112.2 47.4 23.8	75.1 [br] 22.8 19.6	11.1 [br] 8.0	211.1 [br] (FeCO)	-	24.8
11^ab	46.6	-0.3 [55.4] 1.9 [60.3]	100.9 [71.4] 76.9 33.6 21.6	96.0 [br] 63.5 19.4	14.4 [br] 7.8	213.1 (FeCO)	-	28.0
12b	52.2	-0.4 [n.b.] 1.2 [n.b.]	101.7 [n.b.] 117.0 41.7 24.3	69.0 [br] 22.6 20.7	11.1 [br] 8.3	201.3 195.4 (RuCO)	n.b.	23.9
13b^{b)}	52.2	1.0 [60.6] 1.1 [57.2]	91.1 [73.4] 102.6 38.4 24.4	61.1 [br] 21.6 17.2	12.1 [br] 7.9	80.7 (C_5H_5)	127.0	22.2
14b^{c)}	52.0	0.6 [56.6] 1.6 [61.5]	91.9 [73.0] (7.9) ^{d)} 101.4 (5.3) ^{d)} 40.4 (16.7) ^{d)} 24.3	68.8 [br] (15.5) ^{e)} 20.9 18.4 (1.5) ^{d)}	11.7 [br] 8.1	84.2 (4.9) ^{d)} (C_5H_5)	124.5	21.8 (1.1) ^{f)}

^{a)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, ca. 10proz.; Referenz-Verbindung jeweils extern. — $\delta^{11}\text{B}$ gegen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{BF}_3$; $\delta^{13}\text{C}$ bezogen auf ^{13}C von D_3C in $[\text{D}_8]\text{Toluol} = 20.4$ rel. zu $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; $\delta^{17}\text{O}$ gegen H_2^{17}O ; $\delta^{29}\text{Si}$ gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. — Kopplungskonstanten: ± 1 Hz. — ^{b)} $\delta^{29}\text{Co}$: -900 ± 50 ppm. — ^{c)} $\delta^{103}\text{Rh}$: -804 ppm; aus $^1\text{H}\{^{103}\text{Rh}\}$ relativ zu $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3.16$ MHz. — ^{d)} $J^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}$. — ^{e)} $J^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}$ aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$. — ^{f)} $J^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}$.

aufgrund des $\Delta(^{17}\text{O})$ -Wertes (-34 ppm) relativ zu $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{O}_2$, entsprechend dem Ersatz einer *tert*-Butyl- durch eine Ethylgruppe [vgl. $\delta(^{17}\text{O})(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5) = -22.5$; $\delta(^{17}\text{O})(\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3) = 8.5$; $\Delta(^{17}\text{O}) = -31$]³⁵⁾.

$\text{BO}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen können mit den $\delta(^{17}\text{O})$ -Werten gut demonstriert werden³⁴⁾. Ebenso wie für andere cyclische Bor-Sauerstoff-Verbindungen^{34b)} sind die ^{17}O -Kerne in **2a**, **b** relativ zu offenkettigen Derivaten mit der Struktureinheit $\text{C}_2\text{BOC}^{34a)}$ oder $\text{C}_2\text{BOSi}^{34b)}$ entschirmt. In dem Addukt $\text{MeNH}_2\text{-2a}$ hingegen nimmt die ^{17}O -Abschirmung um ca. 100 ppm zu. Der $\delta(^{17}\text{O})$ -Wert findet sich somit in einem Bereich anderer vergleichbarer Alkoxyasilane³⁷⁾. Für $\delta(^{17}\text{O})$ -Werte von Oxonium-Verbindungen gibt es bisher nur wenig Beispiele³⁸⁾. Es treten z. B. bei der Protonierung keine drastischen Änderungen der $\delta(^{17}\text{O})$ -Werte auf, wenn H_2O in H_3O^+ bzw. CH_3OH in CH_3OH_2^+ übergeführt wird³⁸⁾ [$\Delta(^{17}\text{O})$ ca. 10 bzw. 25 ppm]. So findet man $\delta(^{17}\text{O})$ von **2a**- AlCl_3 nur wenig verändert gegenüber **2a** [$\Delta(^{17}\text{O}) = -8.6$]. Auch in den Metallkomplexen **13b**, **14b** sind die $\delta(^{17}\text{O})$ -Werte (Tab. 8) wenig verschieden von **2a**, **b**, wie es die kaum veränderte Art der B—O-Bindung fordert.

Zum ^{11}B - und ^{17}O -NMR-spektroskopischen Verfolgen einiger Reaktionen von **2a** wurden ^{17}O -markierte Verbindungen [$\delta(^{17}\text{O})$] eingesetzt: **2a*** [136.5], Triethylboroxin* (**V***) [146.0], Tetraethylboroxan* [224.0], Wasser* [0, reines H_2O] und Methanol* [-32.0].

2a* mit **2b**: **2a*** und **2b** ($\delta^{11}\text{B}$: 50.6) tauschen bei ca. 100°C ihre O-Atome vollständig aus. Man erhält ein 1:1-Gemisch

von **2a*** (136.5) und **2b*** (139.0) mit teilweise überlappten ^{17}O -NMR-Signalen (54.2-MHz-Spektrum). **2a*** ($\delta^{17}\text{O}$: 136.5) reagiert bei ca. 20°C mit der äquimolaren Menge Tetraethylboroxan von natürlichem ^{17}O -Gehalt unter O-Austausch ($\delta^{17}\text{O}$: 136.5; 224.0) zu einem Gemisch mit nicht aufgespaltenem ^{11}B -NMR-Signal bei 50–53 ppm.

Aus 1 mol **2a*** erhält man mit 2 mol Diethylhydroboran ($\delta^{11}\text{B}$: 27.5) in C_6D_6 bei 20°C eine Verbindung mit ^{17}O -Resonanz bei 152 ppm ($h_{1/2} = 100$ Hz) neben dem intensitätsschwachen Edukt signal (136.5). Aus **2a*** und Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (1:1) erhält man eine neue Verbindung mit ^{17}O -Resonanz bei 170 ppm ($h_{1/2} = 120$ Hz) neben **2a*** (Hauptsignal). Die >BH -Boran-verbrauchende Reaktion¹²⁾ (Hydroborierung) von **2a*** mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) erfolgt bei 20°C in C_6D_6 deutlich langsamer als mit Tetraethylboran(6) (vgl. Tab. 12). Die ^{11}B -NMR-Spektren weisen auf Austauschreaktionen hin, die zusätzlich zur Hydroborierung ablaufen.

2a* mit Trichlorboran: Äquimolare Mengen **2a*** und BCl_3 liefern in C_6D_6 bei 20°C ein Gemisch mit zwei ^{17}O -NMR-Hauptsignalen (146, 126) sowie zwei intensitätsschwächeren Signalen (140, 104). Hauptprodukt des Gemischs ist **3a*** ($\delta^{11}\text{B}$: 70.5).

2a* mit Tribromboran: Im ^{17}O -NMR-Spektrum des äquimolaren Gemischs von **2a*** und BBr_3 treten bei ca. 20°C intensitätsstarke Resonanzen bei 158, 151, 136.5 und 125 (?) ppm sowie intensitätsschwache Signale bei 226.6, 142 und 107 ppm auf. Das ^{11}B -NMR-Spektrum enthält im Orga-

nobor-Brom-Bereich Signale bei 72 [BrB(C₂H₅)C=C] und 64.9 ppm (Br₂BR).

Der 2a*-Ring wird von beiden Trihalogenboranen aufgespalten. Mit Trichlorboran bilden sich offensichtlich Chlor-ethyl-boroxine ($\delta^{17}\text{O}$: 146, 126) sowie am Bor- und Silicium-Atom chlorierte, ringgeöffnete Derivate der Verbindung 3a*. Analog, aber langsamer verläuft die Bromboranalyse von 2a*. Man erhält Brom-ethyl-boroxine ($\delta^{17}\text{O}$: 158, 151) neben 2a* (136.5) und wenig Brom-ethyl-diboroxanen (242, 226) sowie einer nicht zugeordneten Verbindung ($\delta^{17}\text{O}$: 107 ppm).

¹⁷O-Angereichertes Triethylboroxin* (V*) (146) und 2a reagieren bei 20°C unter O-Austausch. Das ¹⁷O-NMR-Spektrum eines äquimolaren Gemischs beider Verbindungen ($\delta^{11}\text{B}$: 50.6; 33) besteht aus zwei schmalen ($h_{1/2}$ = 30–80 Hz) Signalen (146, 136.5) im ca. 5:1-Verhältnis. Bei ca. 130°C wird der Gleichgewichtszustand (3:1) rasch erreicht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum verändert sich praktisch nicht. Auch 2b reagiert so mit ¹⁷O-angereichertem V* unter Gleichgewichtsverteilung (3:1) der O-Atome (146, 139.0). Das ¹¹B-NMR-Spektrum besteht aus zwei Signalen bei 51.2 (2b)* und 33 (V*) ppm.

Die Methylamino-Gruppe von 1a wird gegen die O-Atome von V* (146) auch bei ca. 130°C nicht ausgetauscht, was durch das ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B}$: 46.2, 32 im Verhältnis ca. 1:3) bestätigt wird.

2a* und Wasser: Gleiche Mengen von 2a* ($\delta^{17}\text{O}$: 136.5) und Wasser in [D₂]THF (–16) liefern bei Raumtemp. ein Gemisch mit zwei intensiven ¹⁷O-NMR-Signalen (136.5; –16) im Verhältnis ca. 1:2.5. Intensitätsschwache Signale beobachtet man bei ca. 81 und ca. 16 ppm. Im ¹¹B-NMR-Spektrum tritt ein sehr intensives Signal bei 44.6 ppm [C₂H₅B(OH)C(C₂H₅)=C(CH₃)Si(CH₃)₂OH] [$\delta^{17}\text{O}(\text{BO})$ = 81.0; $\delta^{17}\text{O}(\text{SiO})$ = 15.7] und eine Resonanz geringer Intensität bei 26.2 ppm [RB(OH)₂] auf.

2a* und Acetylaceton: Gleiche Mengen 2a* und Acetylaceton bilden bei Raumtemperatur ein Gemisch mit ¹⁷O-NMR-Signalen bei 136.5 ($h_{1/2}$ = 70 Hz) und ca. 50 ppm ($h_{1/2}$ = 300 Hz) im Verhältnis ca. 1: <1, das sich beim Erwärmen bis auf 130°C nur wenig ändert (1: >1), aber mit zusätzlicher intensitätsschwacher Resonanz bei 97 ppm. Das ¹⁷O-NMR-Signal bei ca. 50 ppm ist dem O-Atom der >SiOB<-Gruppierung von 5a* ($\delta^{11}\text{B}$: gef. 7.3 ppm) zuzuordnen (vgl. Tab. 6).

1a und ¹⁷O-angereichertes Methanol*: 1 mol 1a reagiert mit der dreifachen Menge ¹⁷O-angereichertem Methanol* (–32) zu einem Gemisch mit intensitätsgleichen Resonanzen bei 54.7 und –16.9 ppm, die den beiden O-Atomen von 6a* zuzuordnen sind (vgl. Tab. 6). Im ¹¹B-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs treten zwei Hauptsignale bei 38.5 (6a-HOCH₃) und 6 ppm (>N-6a) auf.

²⁹Si-Chemische Verschiebungen: Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte in 1 und 2 ändern sich gleichsinnig mit der Substitution am trigonalen Bor-Atom (vgl. 1a, 1'a mit 2a, 2'a). Auffällig ist die Verschiebung der ²⁹Si-Resonanzen zu niedrigen Frequenzen, wenn das Bor-Atom die Koordinationszahl vier erreicht [z. B. 2a, b gegen MeNH₂-2a, b: $\Delta^{29}\text{Si}$ = –10.5 bzw. –9.4]. Genau entgegengesetzt ist der Trend, wenn eine Oxonium-

bzw. Ammonium-Einheit dem Silicium-Atom benachbart ist [z. B. 2a-AlCl₃ und 1a-AlCl₃; $\Delta^{29}\text{Si}$ = +20.6 bzw. +11.9²¹]. Noch größere Effekte (in gleicher Richtung) als für 2a/2a-AlCl₃ werden für Trimethylsilyloxonium-Ionen beobachtet: (CH₃)₃Si–OCH₃/(CH₃)₃Si–O(CH₃)₂⁺ [$\delta^{29}\text{Si}$ = 19.1/52.3; $\Delta^{29}\text{Si}$ = +33.2]³⁹.

In den Komplexen 11b–14b ändern sich die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte gegenüber 2b nur wenig. Dies läßt darauf schließen, daß die Ringstruktur von der Komplexbildung kaum beeinflusst wird, in Übereinstimmung mit den Schlüssen aus $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{17}\text{O}$ -Daten.

Metall-chemische Verschiebungen $\delta^{59}\text{Co}$ und $\delta^{103}\text{Rh}$: Im Vergleich zu anderen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co-Dien-Komplexen^{40,41} ist die ⁵⁹Co-Resonanz von 13b [$\delta^{59}\text{Co}$ –900 ± 50] um ca. 200–300 ppm zu höheren Frequenzen verschoben. Auch die ¹⁰³Rh-Resonanz von 14b [$\delta^{103}\text{Rh}$ –804] findet sich im Bereich der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Rh-Dien-Komplexe⁴² bei hohen Frequenzen. Somit haben die Heteroatome Bor und Silicium nur wenig Einfluß auf die Metall-Dien- π -Bindung.

Kristallstrukturanalyse von MeNH₂-2a

Die Röntgenstrukturanalyse eines aus THF gewonnenen Kristalls der Verbindung MeNH₂-2a ergab, daß ein nahezu ebener C₂SiOB-Fünfring mit einem vierfach koordinierten Bor-Atom vorliegt, das exocyclisch an je eine nahezu isostere Ethyl- und Methylamin-Gruppierung gebunden ist. In Abb. 1^{43a} sind sämtliche Atome von zwei MeNH₂-2a-Molekülen mit Ausnahme der H-Atome eingezeichnet.

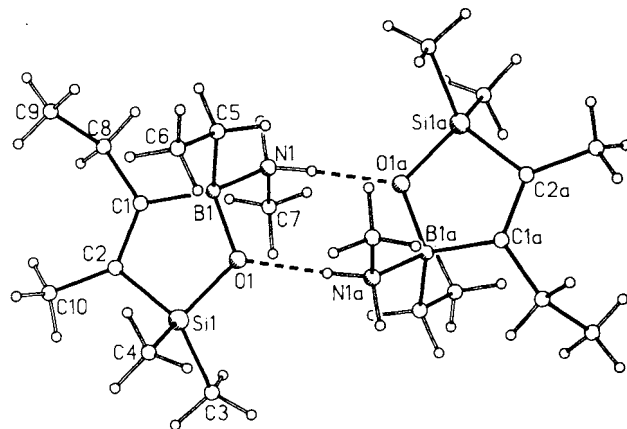


Abb. 1. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von 5-Methylamin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol) [MeNH₂-2a], Darstellung der Anordnung zweier Moleküle mit O...H–N-Kontakten im Kristall

Die Methylgruppen der B-Ethylgruppe und am N-Atom sind zur Ringmitte orientiert, so daß sich um das Inversionszentrum jeweils zwei Moleküle mit zwei N–H...O-Brücken ausbilden können. Die O...H-Abstände betragen d = 1.874 Å und die O...H–N-Winkel \angle = 173.3° (vgl. Abb. 1).

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur findet man in Tab. 9^{43b}). Atomkoordinaten und die isotropen bzw. äquivalenten thermischen Parameter von MeNH₂-2a enthält Tab. 10. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tab. 9. Daten zur Kristallstrukturanalyse von MeNH₂-2a

Formel C ₁₀ H ₂₄ BNOSi, Molmasse 213,3
Kristallgröße 0,24 x 0,19 x 0,13 mm, farblos
a = 941,2(2), b = 1217,8(4), c = 1232,1(3) pm; β = 95,31(2)°
v = 14061(6) · 10 ⁶ pm ³ , d _x = 1,0025 g/cm ³ , Raumgruppe P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4
μ(Mo-K _α , Graphitmonochromator) = 1,36 cm ⁻¹ , λ = 71,069 pm, F ₀₀₀ = 472, T = 25°C
Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer, ω-scan Datensammlung von 1562 unabhängigen Intensitäten (2θ _{max} = 45°), davon 1320 beobachtet [F ₀ > 3.5σ(F)]
Lösung mit direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskadenmethode (154 Parameter) und Darstellung mit dem SHELXTL-Programmsystem ^{43b} auf NOVA 3/12-Rechner von Data General
R = 0,0385, R _w = 0,0420, w ⁻¹ = σ ² (F _o) + 0,0005 · F ²
max. Restelektronendichte 0,16 e pm ⁻³ · 10 ⁶

Tab. 10. Atomkoordinaten (× 10⁴) und thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von MeNH₂-2a

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Si(1)	7231(1)	1593(1)	4143(1)	55(1)*
O(1)	8707(1)	867(1)	4283(1)	52(1)*
B(1)	8736(3)	6(2)	3424(2)	53(1)*
C(1)	7182(3)	-7(2)	2760(2)	57(1)*
C(2)	6284(2)	789(2)	3032(2)	58(1)*
C(3)	6358(3)	1628(3)	5426(2)	89(1)*
C(4)	7619(3)	3027(2)	3780(3)	82(1)*
C(5)	10089(3)	127(2)	2727(2)	70(1)*
C(6)	10226(3)	1243(3)	2183(3)	92(1)*
N(1)	8996(2)	-1146(2)	4093(2)	59(1)*
C(7)	7831(3)	-1541(3)	4706(3)	86(1)*
C(8)	6778(3)	-847(2)	1870(3)	82(1)*
C(9)	6961(4)	-434(3)	742(2)	124(2)*
C(10)	4771(3)	973(3)	2534(3)	82(1)*

* Äquivalente isotrope U, berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Tab. 11. Bindungslängen und Winkel von MeNH₂-2a

Bindung	Länge (pm)	Winkel (°)
		O(1)-Si(1)-C(2) 97,8(1)
		C(2)-Si(1)-C(3) 115,1(1)
		C(2)-Si(1)-C(4) 114,6(1)
		Si(1)-O(1)-B(1) 112,1(1)
Si(1)-O(1)	164,6(1)	O(1)-B(1)-C(5) 112,4(2)
Si(1)-C(3)	185,0(3)	O(1)-B(1)-N(1) 105,1(2)
O(1)-B(1)	149,4(3)	C(5)-B(1)-N(1) 105,0(2)
B(1)-C(5)	160,9(4)	B(1)-C(1)-C(8) 121,8(2)
C(1)-C(2)	135,2(3)	Si(1)-C(2)-C(1) 107,3(2)
C(2)-C(10)	151,6(3)	C(1)-C(2)-C(10) 126,4(2)
N(1)-C(7)	147,1(4)	B(1)-N(1)-C(7) 117,2(2)
Si(1)-C(2)	184,7(2)	O(1)-Si(1)-C(3) 111,2(1)
Si(1)-C(4)	185,4(3)	O(1)-Si(1)-C(4) 110,6(1)
B(1)-C(1)	161,1(3)	C(3)-Si(1)-C(4) 107,4(2)
B(1)-N(1)	163,8(3)	O(1)-B(1)-C(1) 106,9(2)
C(1)-C(8)	152,5(4)	C(1)-B(1)-C(5) 117,2(2)
C(5)-C(6)	153,0(4)	C(1)-B(1)-N(1) 109,5(2)
C(8)-C(9)	150,4(4)	B(1)-C(1)-C(2) 115,3(2)
		C(2)-C(1)-C(8) 122,9(2)
		Si(1)-C(2)-C(10) 126,3(2)
		B(1)-C(5)-C(6) 114,8(2)
		C(1)-C(8)-C(9) 113,4(3)

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die Bestimmungen der C-, H-, B-, Cl-, Co-, Fe-, N-, Rh-, Ru- und Si-Werte erfolgten bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 mit einer neu angefertigten Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren^{44a}: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen flüssiger und fester Proben, EI-MS-Gasanalysen mit CEC-103. — ¹H-NMR-Spektren^{44b}: Bruker WP 80 oder AM 200. — ¹¹B-NMR-Spektren^{44b}: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32,1 MHz), (C₂H₅)₂O-BF₃ als externer Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (25,2 MHz)^{44b}, Bruker WP 200 (50,3 MHz) und WM 300 (75,6 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — ¹⁴N-NMR-Spektren⁴⁵: Bruker WP 200 (14,5 MHz), NaNO₃ gesättigt in H₂O extern. — ¹⁷O-NMR-Spektren: Bruker WH 400 (50,8 MHz)^{44b} und Bruker WP 200 (25,4 MHz)⁴⁵, reines H₂O extern. — ²⁷Al-NMR-Spektren^{44b}: Bruker WH 400 (104,2 MHz), Al(acac)₃ extern. — ²⁹Si-NMR-Spektren⁴⁵ (refokussierte INEPT-Pulsfrequenz)⁴⁶: Bruker WP 200 (39,8 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — ³¹P-NMR-Spektren^{44b}: Bruker WP 80 FT (32,4 MHz), H₃PO₄ (85proz. in H₂O) extern. — ⁵⁹Co-NMR-Spektren⁴⁵: Bruker WP 200 (47,2 MHz), K₃[Co(CN)₆] in H₂O extern. — ¹⁰³Rh-NMR-Spektren aus ¹H{¹⁰³Rh}-Experimenten⁴⁷: Modifiziertes JEOL FX 90 Q; $\nu_{103Rh} = 3,16$ MHz.

Edukte: **1a**² [Schmp. -29°C (DSC)], Natrium-triethylhydroborat (A)⁴⁸, Tetraethylboran(6)⁴⁹, Tetrapropyldiboran(6)⁴⁹, Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)⁴⁹, 2-Methyl-1-buten-3-in⁵⁰, Dichlorethylboran⁵¹, ¹⁷O/¹⁸O-angereichertes Tetraethylboroxan⁵², ¹⁷O/¹⁸O-angereichertes Triethylboroxin⁵³, Trimethylamin-N-oxid (TMANO)⁵⁴, Trimethylphosphan (TMP)⁵⁵, Methylentriphenylphosphoran (MTPP)⁵⁶, (CH₃CN)₃Cr(CO)₃⁵⁷, η²-C₅H₅Co(C₂H₄)₂⁵⁸ und η⁵-C₅H₅-Rh(C₂H₄)₂⁵⁹ wurden nach Literaturangaben hergestellt. — Bezogen wurden ¹⁷O-angereichertes Wasser (Ventron), CH₃I (Schuchardt), Diethylether-Trifluorboran und ClSi(CH₃)₃ (BASF), NaNH₂ (Degussa), γ-Picolin (Fluka), Acetylaceton (Wacker-Chemie), γ-Picolin-N-oxid PNO (Schmp. 182–185°C) (Weyl), PCl₅, AlCl₃ und Eisessig (Riedel de Haën), Fe₂(CO)₉ und Ru₃(CO)₁₂ (Ventron), Cr(CO)₆ (Fluka), [Al(C₂H₅)₃]₂ (Schering), BCl₃ (Messer-Griesheim) und BBr₃ (Fluka). — ¹⁷O/¹⁸O-Angereichertes Methanol (ca. 5% ¹⁷O) wurde aus ¹⁷O/¹⁸O-angereichertem Tetraethylboroxan⁵² (ca. 20% ¹⁷O) mit Orthoameisensäure-trimethylester unter Zusatz von wenig CH₃SO₃H und anschließender >BH-Boran-Reduktion hergestellt⁶⁰. — Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Pentan, Hexan, 2-Methylpentan, Toluol, Mesitylen, Methanol, Propanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Eisessig) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

(CH₃CN)₃Cr(CO)₃⁵⁷: Die farblose Suspension von 27,7 g (126 mmol) Cr(CO)₆ in 150 ml Acetonitril (Sdp. 82°C) erhitzt man zum Sieden, wobei sich in ca. 3 d unter CO-Abspaltung eine intensiv gelbe Suspension bildet. Nach Entfernen des Acetonitrils i. Vak. (0,001 Torr) isoliert man 22,9 g gelbes Pulver (gef. 20,85% Cr) der Zusammensetzung C₉H₉CrN₃O₃ (259,2) (ber. 20,06% Cr).

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1,2,5-azasilaborol (**1b**) aus **A** über **B**—F

Natrium-triethyl(3-methyl-3-buten-1-ynyl)borat (**B**): Zu 293 g (2,4 mol) **A**⁴⁸ in 1 l getrocknetem Toluol tropft man in 3 h bei ca. 20°C 170 g (2,58 mol) 2-Methyl-1-buten-3-in⁵⁰. Unter Temperaturanstieg bis ca. 40°C entwickelt sich spontan H₂ (MS). Nach insgesamt 4 h

Rühren sind 52.7 l (98%) H₂ freigesetzt. Vom langsam auskristallisierten **B** wird bei ca. –20°C die überstehende Lösung abgehebert. Nach Waschen mit kaltem (ca. –20°C) Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man 395.2 g (89%) farbloses **B** vom Schmp. 96°C. – NMR-Daten vgl. Tab. 4 und 7.

C₁₁H₂₀BNa (186.1) Ber. C 70.98 H 10.85 B 5.80 Na 12.35
Gef. C 70.86 H 10.80 B 5.91 Na 12.40

(*Z*)-4-(Diethylboroyl)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien (C)⁶¹⁾: 175.3 g (1.62 mol) Chlortrimethylsilan tropft man in ca. 1.5 h zu 300.1 g (1.61 mol) **B** in 1 l Diethylether. Der Ether kommt zum Sieden. Man erhitzt ca. 4.5 h unter Rückfluß, filtriert vom NaCl ab und engt bei Atmosphärendruck (Bad ≤90°C) weitgehend ein. Nach Entfernen von Triethylboran und (3-Methyl-3-buten-1-ynyl)-trimethylsilan (C') bei 14 Torr/Bad ≤70°C erhält man 164.3 g (43%) farbloses **C** (GC: 97.6proz.) vom Sdp. 35°C/0.001 Torr. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 7.

C₁₄H₂₉BSi (236.3) Ber. C 71.16 H 12.37 B 4.57 Si 11.89
Gef. C 71.25 H 12.41 B 4.50 Si 11.77

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-natrio-1,2,5-azasilaborol (**E**) und Nachweis von **D**: Zu 15 g (399 mmol) NaNH₂ in 600 ml THF tropft man in 2 h bei ≤0°C 91.3 g (386 mmol) **C**. NaNH₂ geht unter Bildung von **D** in Lösung (vgl. ¹³C-NMR in Tab. 7). Nach ca. 1 h Rühren bei ca. 0°C (δ¹³C: –8 von **D**) wird langsam auf etwa 20°C und schließlich bis zum THF-Rückfluß erwärmt. In ca. 4 h werden bei 25–65°C 8.2 l (95%) CH₄ (MS) frei. Nach Filtrieren von wenig Festem engt man die blaßgelbe Lösung (δ¹¹B: –2.3 von **E**) bei 14 Torr ein, trocknet bei ca. 60°C (0.001 Torr) und erhält 97.7 g (98%) beigefarbenes **E** vom Schmp. 130°C (Zers.). – IR- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 4 und 7.

C₁₃H₂₇BNNaSi (259.3) Ber. C 60.24 H 10.49 B 4.19 N 5.40 Na 8.87 Si 10.84
Gef. C 60.49 H 10.48 B 4.20 N 5.32 Na 8.80 Si 10.89

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-natrio-1,2,5-azasilaborol (**F**): Die farblose Lösung von 44.3 g (171 mmol) **E** in 250 ml Mesitylen spaltet in 4 h bei 100–140°C unter Braunfärbung 3.53 l (92%) C₂H₆ (MS) ab. Man engt i. Vak. (0.001 Torr) ein, trocknet bei ca. 60°C/0.001 Torr und erhält 34.3 g (87%) beigefarbenes **F** vom Schmp. 160–162°C. – IR- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 4 und 7.

C₁₁H₂₁BNNaSi (229.2) Ber. C 57.64 H 9.25 B 4.71 N 6.11 Na 10.03 Si 12.25
Gef. C 57.32 H 9.36 B 4.91 N 6.18 Na 9.88 Si 11.96

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1,2,5-azasilaborol (**1b**): Man tropft 21.3 g (150 mmol) Iodmethan in 20 ml THF in ca. 0.5 h zur Lösung von 30.4 g (133 mmol) **F** in 200 ml THF. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß filtriert man von NaI ab, engt das Filtrat bei 14 Torr ein und erhält 26.4 g (90%) farbloses **1b** vom Sdp. 34°C/0.001 Torr. – GC-Trennung von Begleitstoffen in KS mit SE-54 [Temp. der Einpritzblocks 150–200°C, Säulentemperatur 60–250°C]²⁴⁾. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 7.

C₁₂H₂₄BNSi (221.2) Ber. C 65.14 H 10.94 B 4.88 N 6.33 Si 12.70
Gef. C 65.41 H 10.43 B 4.79 N 6.31 Si 12.84

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-organo-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborole **2a** und **b**

2a aus **1a** mit Wasser über MeNH₂-**2a**

5-Methylamin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol) (MeNH₂-**2a**): Zur Lösung von 83.4 g (428 mmol) **1a** in 150 ml THF tropft man in ca. 2 h ein Gemisch von 7.7 g (428 mmol)

Wasser und ca. 30 ml THF (Temperaturanstieg bis ca. 35°C). Nach 2 h Rühren und Einengen der farblosen Lösung bei 12 Torr/Bad ≤40°C erhält man 85.7 g (94%) feinkristallines, weißes MeNH₂-**2a** vom Schmp. 138°C; Dissoziation >155°C (DSC); Subl.-P. (0.001 Torr) ca. +20°C. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6. – Molekülstruktur s. Abb. 1.

C₁₀H₂₄BNOSi (213.2) Ber. C 56.34 H 11.35 B 5.07 N 6.57 Si 13.18
Gef. C 56.25 H 11.40 B 5.12 N 6.55 Si 13.24

¹⁷O-Angereichertes MeNH₂-**2a***: Aus 1.03 g (54 mmol) ¹⁷O-angereichertem Wasser (ca. 20% ¹⁷O) in 20 ml THF und 10.25 g (53 mmol) **1a** in 50 ml THF erhält man 10.6 g (94%) MeNH₂-**2a***; δ¹⁷O: 44.8 ppm.

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol (**2a**): Zu 125.6 g (589 mmol) MeNH₂-**2a** in 500 ml Diethylether tropft man in ca. 45 min 83.6 g (589 mmol) (C₂H₅)₂O–BF₃. Nach 2 h Rückflußkochen entfernt man den Ether i. Vak. und erhält beim Destillieren i. Vak. 102.7 g (96%) farbloses, extrem autoxidationsempfindliches **2a** vom Sdp. 33°C/0.001 Torr; Schmp. ca. –43°C, erstarrt <–50°C (DSC); GC-Trennung in KS mit Dexsil 300. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 6.

C₉H₁₉BOSi (182.1) Ber. C 59.36 H 10.54 B 5.93 Si 15.43
Gef. C 59.40 H 10.46 B 5.80 Si 15.66

Der Rückstand besteht aus 56 g (96%) festem, blaßgelbem MeNH₂–BF₃ [δ¹¹B: –0.6 ppm (h_{1/2} = 30 Hz)]; MS vgl. Tab. 2.

¹⁷O-Angereichertes **2a***: Aus 9.27 g (43 mmol) MeNH₂-**2a*** in 50 ml (C₂H₅)₂O und 6.10 g (43 mmol) (C₂H₅)₂O–BF₃ in 20 ml (C₂H₅)₂O erhält man nach 2 h Erwärmen unter Rückfluß beim Aufarbeiten 7.72 g (98%) farbloses **2a*** (δ¹⁷O: 136.5, h_{1/2} = 50 Hz) vom Sdp. 28°C/0.001 Torr.

2a aus **1a** mit Acetylaceton

4-(Methylamino)-3-penten-2-on und **2a**: Zu 6.12 g (31.4 mmol) **1a** in 15 ml Pentan tropft man bei ca. 20°C in ca. 15 min 3.14 g (31.4 mmol) Acetylaceton in 5 ml Pentan. Unter Temperaturanstieg auf ca. 35°C wird die Lösung gelb. Nach ca. 1 h Rühren bei ca. 25°C erhält man beim langsamen Abkühlen auf –78°C, nach Abhebern und Waschen mit kaltem Pentan 3.28 g (92%) farbloses 4-(Methylamino)-3-penten-2-on (GC: 99.8proz.) vom Schmp.⁶²⁾ 44–46°C (DSC: 44°C). – IR (Nujol): 3150 cm^{–1} (breit), 1615, 1585. – MS^{63a)} (70 eV): m/z (%) 113 (M⁺, 64), 98 (Basismasse), 56 (97). – ¹H-NMR^{63b)} (80 MHz, CDCl₃): δ = 10.67 (br, 1H), 4.87 (s, 1H), 2.81 (d, J = 4.3 Hz, 3H), 1.87 (s, 3H), 1.80 (s, 3H).

Aus dem Filtrat gewinnt man i. Vak. (14 Torr) 5.29 g (92%) **2a** vom Sdp. 30°C/0.001 Torr.

2a aus **1a** mit Eisessig

N-Methylacetamid und **2a**: 1.46 g (24.3 mmol) Eisessig in 5 ml Pentan tropft man in ca. 10 min zu 4.76 g (24.4 mmol) **1a** in 20 ml Pentan (Temp. bis ca. 30°C). Nach 1 h Rühren bei ca. 20°C engt man die farblose Lösung bei 12 Torr bis zur Zweiphasenbildung ein und kühlt auf –78°C ab. Nach Abhebern der Pentanlösung von **2a** erhält man aus der hydrophilen Phase beim Einengen und Trocknen i. Vak. (12 Torr) 1.45 g (82%) mit **2a** verunreinigtes, festflüssiges *N*-Methylacetamid (Schmp. 30°C⁶⁴⁾, IR, MS, ¹H-NMR). Nach Einengen der Pentan-Lösung destillieren i. Vak. 3.57 g (81%) **2a** mit Sdp. 30°C/0.001 Torr; fest/flüssiger Rückstand (δ¹¹B: +5.5).

2b aus **1b** mit Wasser über MeNH₂-**2b**

5-Methylamin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol) (MeNH₂-**2b**): Zu 90.43 g (4.09 mmol) **1b** in 200 ml THF tropft man bei ca. 20°C in ca. 70 min 7.37 g (409 mmol) Wasser in 20 ml THF. Die Temperatur steigt bis ca. 50°C

an. Nach 1 h Rühren bei 20°C entfernt man das Lösungsmittel bei 14 Torr und gewinnt 92.8 g (95%) weißes feinkristallines MeNH₂-**2b** vom Schmp. 108–109°C (ohne Zers.), das bei 0.001 Torr sublimiert (Bad ca. 40°C). – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 7.

C₁₂H₂₅BNOSi (239.2)

Ber. C 60.26 H 10.54 B 4.52 N 5.86 Si 11.74

Gef. C 59.96 H 10.56 B 4.57 N 5.70 Si 11.49

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol (2b): Zu 84.1 g (352 mmol) MeNH₂-**2b** in 250 ml Diethylether tropft man bei ca. 20°C in 45 min 49.9 g (352 mmol) (C₂H₅)₂O–BF₃ und erwärmt dann 3.5 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Ethers bei 14 Torr erhält man beim Destillieren i. Vak. 68.2 g (93%) farbloses **2b** vom Sdp. 40°C/0.001 Torr; Zers. ≥265°C/760 Torr (DSC). – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 7.

C₁₁H₂₁BOSi (208.2) Ber. C 63.45 H 10.18 B 5.19 Si 13.50

Gef. C 63.36 H 10.25 B 5.17 Si 13.39

33.5 g pastenartiger Rückstand bestehen vor allem aus MeNH₂–BF₃.

2a mit Aluminium-Verbindungen

(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol)-Trichloraluminium(O–Al) (2a–AlCl₃): Zu 1.33 g (10 mmol) AlCl₃ in 10 ml Hexan tropft man in ca. 25 min eine Lösung von 1.93 g (10.6 mmol) **2a** in 20 ml Hexan und filtriert nach ca. 3 h Rühren bei 20–30°C vom voluminösen Niederschlag ab. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 2.55 g (81%) festes **2a–AlCl₃** vom Schmp. 118°C [ohne Zers. (DSC)]. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3 und 6.

C₉H₁₉AlBCl₃OSi (315.4)

Ber. C 34.27 H 6.09 Al 8.56 B 3.42 Cl 33.73 Si 8.91

Gef. C 34.18 H 6.10 Al 8.41 B 3.40 Cl 33.79 Si 8.80

(8a)₂ aus 2a mit Triethylaluminium: Zu 4.71 g (26 mmol) **2a** tropft man bei 20°C in ca. 50 min 5.91 g (52 mmol) Al(C₂H₅)₃, wobei ca. 50°C erreicht werden. Nach 3 h Rühren bei etwa 120°C entfernt man bei 14 Torr 1.02 g Triethylboran (¹¹B-NMR) und erhält 2.42 g verunreinigtes Al(C₂H₅)₃ vom Sdp. 30–58°C/0.001 Torr sowie 1.6 g (30%) farbloses **(8a)₂** vom Sdp. 85–90°C/0.001 Torr neben 3.13 g wachsartigen Rückstand.

2a mit Al(C₂H₅)₃ im Überschuß: Zu 18.4 g (162 mmol) Al(C₂H₅)₃ werden 2.6 g (14 mmol) **2a** getropft. Dann wird 5 h auf 120°C erhitzt. Bei 14 bis 0.001 Torr/Bad <60°C destilliert man 1.23 g (88%) Triethylboran (¹H-NMR), dann 15.3 g (134 mmol) Al(C₂H₅)₃ (¹H-NMR) mit Sdp. 51–59°C/0.001 Torr und 2 g [¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 3.5, 2.4–1.9, 1.6; 1.3–0.8; 0.6–0.0; jeweils breite Signalensembles] mit Sdp. 102–118°C/0.001 Torr ab; wenig hochviskoser Rückstand.

2a und b mit Organodiboranen(6)¹²⁾: In Tab. 12 ist der >BH-Boran-Verbrauch von **2a** und **b** mit Propyldiboran(6) (HB²⁰, HZ)^{12b)} sowie mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) in Mesitylen (HB²⁰_{BBN}, HZ_{BBN})^{12b)} bei ca. 20°C und beim Erhitzen auf 130°C zusammengestellt.

1c aus 1a bzw. 3a, b aus 2a, b mit Chlorboranen

5-Chlor-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborol (1c) aus 1a mit Dichlorethylboran: Zu 18.62 g (95 mmol) **1a** tropft man bei 20–30°C in 25 min 10.61 g (96 mmol) Dichlorethylboran. Nach 3.5 h Rühren bei 70°C entfernt man 9.2 g (93%) Chlordiethylboran (¹¹B-NMR) bei 14 Torr/Bad ≤50°C und destilliert über eine 40-cm-Drehbandkolonne, wobei 17.2 g (90%) farbloses **1c** vom

Tab. 12. Bestimmung der Kennzahlen^{12a)} von **1a** und **2a, b**

Verbindung	Reagenz		Bedingungen		Nicht verb. >BH-Boran mol	(HB ²⁰) HZ	(HB ²⁰ _{BBN}) HZ _{BBN}				
	Nr.	mg	mmol	Art ^{a)}				% >BH	mg	mmol	Min
1a	207.0	1.06	BBN	8.26	510.3	4.21	90	130	3.16	–	1
2a	325.1	1.78	Pr	8.78	588.8	5.17	120	20	3.43	(1)	–
2a	279.8	1.54	BBN	8.26	674.9	5.57	120	<40	5.56	–	(0)
2a	360.5	1.98	Pr	8.51	628.8	5.35	120	130	3.35	1	–
2a	267.6	1.47	BBN	8.26	574.4	4.74	180	130	3.28	–	1
2b	334.3	1.61	Pr	8.78	668.6	5.87	120	20	3.21	(1.7)	–
2b	312.4	1.50	BBN	8.26	699.7	5.78	120	<40	4.32	–	(1)
2b	284.2	1.37	Pr	8.51	620.0	5.27	120	130	2.50	2	–
2b	261.9	1.26	BBN	8.26	609.8	5.03	120	130	3.69	–	1.1

a) Pr = Propyldiboran(6) unverdünnt; BBN = Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) in Mesitylen.

Sdp. 74–76°C/14 Torr anfallen; erstarrt <–100°C glasartig (DSC). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3 und 5.

C₈H₁₇BClNSi (201.6)

Ber. C 47.67 H 8.48 B 5.36 Cl 17.61 N 6.94 Si 13.94

Gef. C 47.15 H 8.28 B 5.51 Cl 17.83 N 7.03 Si 14.20

2a mit Trichlorboran: Zu 9.86 g (84.1 mmol) BCl₃ in ca. 60 ml 2-Methylpentan tropft man bei –10°C in 45 min eine Lösung von 15.26 g (83.9 mmol) **2a** in 20 ml Methylpentan. Unter Temperaturanstieg auf ca. 0°C fällt ein flockiger Niederschlag aus. Nach ca. 20 h bei 20°C entfernt man etwa die Hälfte des Methylpentans bei 12 Torr, filtriert und erhält nach Trocknen i. Vak. 1.73 g Festprodukt. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Einengen bei 12 Torr und Destillieren 14.55 g (73%) farbloses **3a** (δ¹¹B: 70, gef. Cl 28.90) vom Sdp. 35–40°C/0.001 Torr. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

2a mit Dichlorethylboran (NMR-analytischer Versuch): 530 mg (2.9 mmol) **2a** (δ¹¹B: 50.6) und 340 mg (3.0 mmol) Cl₂BC₂H₅ (δ¹¹B: 63.9) werden in 3 ml Hexan 24 h bei ca. 20°C gerührt. Danach sind ¹¹B-NMR-Hauptsignale bei 70.2 (**3a**) und 33.5 ppm (Triethylboroxin V) sowie Nebensignale bei 77.7 (Et₂BCl) und 58.7 (?) ppm nachzuweisen.

3-(Chlordimethylsilyl)-4-(chlorethylboryl)-2-methyl-1,3-hexadien (3b) aus 2b mit Dichlorethylboran: Zu 29.83 g (143 mmol) **2b** in 100 ml Hexan gibt man bei 20°C in ca. 1 h eine Lösung von 15.74 g (142 mmol) Dichlorethylboran in 50 ml Hexan. Nach 2 h Hexan-Rückfluß entfernt man i. Vak. (12 Torr) das Lösungsmittel und gewinnt beim Destillieren 29.4 g (78%) farbloses **3b** vom Sdp. 46–50°C/0.001 Torr. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 7.

C₁₁H₂₁BCl₂Si (263.1)

Ber. C 50.21 H 8.06 B 4.10 Cl 26.95 Si 10.68

Gef. C 50.23 H 8.10 B 4.05 Cl 26.85 Si 10.83

2a, b mit Lewisbasen

γ-Picolin-2a: 1.18 (12.7 mmol) γ-Picolin in 5 ml Pentan gibt man zu 2.32 g (12.7 mmol) **2a** in 10 ml Pentan. Beim langsamen Abkühlen auf –78°C kristallisiert γ-Pic-**2a** aus. Nach Abheben der überstehenden Lösung, wiederholtem Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man 3.20 g (91%) farbloses, feinkristallines γ-Pic-**2a** mit Schmp. 60–61°C; sublimiert bei ca. 30°C/0.001 Torr.

C₁₅H₂₆BNOSi (275.3)

Ber. C 65.46 H 9.52 B 3.92 N 5.09 Si 10.20

Gef. C 65.29 H 9.59 B 3.85 N 5.16 Si 10.09

γ -Picolin-N-oxid (PNO) und **2a**: 1.16 g (6.4 mmol) **2a** gibt man zu 0.69 g (6.3 mmol) PNO in 30 ml Toluol (oder CH_2Cl_2). Den feinen weißen Niederschlag rührt man 3 h bei ca. 20°C und entfernt das Toluol vollständig bei 0.001 Torr. 0.61 g PNO mit Schmp. 178–183°C (Fluka-Katalog: 182–184°C) werden zurückerhalten.

γ -Picolin-N-oxid-**2b**: 0.63 g (5.8 mmol) PNO werden rasch zu 1.20 g (5.8 mmol) **2b** in 25 ml Toluol gegeben. Das PNO geht vollständig in Lösung. Nach ca. 30 min Rühren bei ca. 20°C fällt ein feiner, weißer Niederschlag aus. Das Toluol wird nach ca. 3 h Rühren bei 0.001 Torr quantitativ entfernt. Man erhält 1.50 g (82%) festes, farbloses PNO-**2b** mit Schmp. 157°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BNO}_2\text{Si}$ (317.3)

Ber. C 64.36 H 8.89 B 3.40 N 4.41 Si 8.86

Gef. C 64.16 H 8.76 B 3.54 N 4.22 Si 8.99

Methyltriphenylphosphoran-**2a**: Zu 3.42 g (12.4 mmol) MTPP in 40 ml Toluol tropft man in 20 min 2.26 g (12.4 mmol) **2a** in 10 ml Toluol. Unter leichtem Temperaturanstieg hellt sich die intensive gelbe Lösung auf. Nach 2 h Rühren bei ca. 20°C entfernt man das Lösungsmittel bei 0.001 Torr und erhält 5 g (88%) blaßgelbes MTPP-**2a** mit Schmp. 128°C.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BOPSi}$ (458.2)

Ber. C 73.36 H 7.91 B 2.35 P 6.75 Si 6.12

Gef. C 73.33 H 7.87 B 2.30 P 6.65 Si 6.34

2'a, **4a** und **4'a** aus **2a** mit N-Oxiden

2,6-Diethyl-4,4,5-trimethyl-4H-1,3,4,2-dioxasilaborin (**4a**) aus **2a** mit PNO: 2.35 g (12.9 mmol) **2a** und 1.42 g (13 mmol) PNO erhitzt man ca. 5 h in 7 ml siedendem Toluol. Nach Einengen bei 14 Torr/Bad $\leq 60^\circ\text{C}$ erhält man 2.3 g (90%) farbloses, flüssiges **4a** vom Sdp. 25°C/0.001 Torr. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}_2\text{Si}$ (198.1) Ber. C 54.57 H 9.69 B 5.45 Si 14.18

Gef. C 54.60 H 9.81 B 5.31 Si 14.29

5-Ethoxy-4-ethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol (**2'a**) und **4a** aus **2a** mit TMANO (1:1): In 20 ml Toluol erhitzt man 2.6 g (14.3 mmol) **2a** und 1.08 g (14.4 mmol) Trimethylamin-N-oxid (TMANO) 1.5 h unter Rückfluß. Nach Freisetzen von 14 mmol (98%) Trimethylamin (Vorlage 1 N H_2SO_4) wird bei 12 Torr eingengt, und 2.6 g (92%) Gemisch (^{29}Si -NMR, vgl. Tab. 6) aus **2'a** (30%) und **4a** (70%) vom Sdp. 30–35°C/0.001 Torr werden abdestilliert.

2-Ethoxy-6-ethyl-4,4,5-trimethyl-4H-1,3,4,2-dioxasilaborin (**4'a**) aus **2a** mit TMANO (1:2): Man erhitzt 2.56 g (14 mmol) **2a** in ca. 5 ml Toluol und 2.11 g (28 mmol) TMANO 3 h auf 100–110°C. 27.3 mmol (97.5%) Trimethylamin (1 N H_2SO_4) werden freigesetzt. Nach Einengen bei 14 Torr/Bad $< 40^\circ\text{C}$ gewinnt man 2.61 g (87%) farbloses, flüssiges **4'a** vom Sdp. 35–40°C/0.001 Torr. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}_3\text{Si}$ (214.1) Ber. C 50.49 H 8.97 B 5.04 Si 13.12

Gef. C 50.30 H 8.81 B 5.16 Si 13.21

3a, **b** aus **2a**, **b** mit Phosphorpentachlorid

2-(Chlordimethylsilyl)-3-(chlorethylboryl)-2-penten (**3a**) aus **2a** mit PCl_5 : 62.1 g (341 mmol) **2a** tropft man in 3 h bei 60–70°C zu 71.3 g (342 mmol) PCl_5 in 600 ml Hexan. Nach 3 h Rühren bei ca. 65°C entfernt man das Lösungsmittel zusammen mit OPCl_3 bei 12 Torr/Bad $< 60^\circ\text{C}$ und erhält 73.5 (91%) farbloses **3a** vom Sdp. 46°C/0.001 Torr; Sdp. 222°C/760 Torr ohne Zers. (DSC); erstarrt glasartig (DSC). – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BCl}_2\text{Si}$ (237.1)

Ber. C 45.59 H 8.10 B 4.56 Cl 29.95 Si 11.85

Gef. C 45.69 H 8.00 B 4.49 Cl 29.90 Si 12.01

3-(Chlordimethylsilyl)-4-(chlorethylboryl)-2-methyl-1,3-hexadien (**3b**) aus **2b** und PCl_5 : Zu 18.51 g (89 mmol) PCl_5 in 150 ml Hexan tropft man bei ca. 50°C in 40 min 18.5 g (89 mmol) **2b**. Nach 2 h Rühren bei ca. 60°C entfernt man bei 14 Torr/Bad $< 40^\circ\text{C}$ Lösungsmittel und OPCl_3 . Man destilliert anschließend 10.2 g (44%) farbloses **3b** vom Sdp. 46–48°C/0.001 Torr; erstarrt glasartig (DSC); hochviskoser Rückstand. – **3b**: IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, 4 und 7.

5a, **6a**, **7a** und **9** aus **1a** bzw. **2a** mit protonenhaltigen Verbindungen

2-(Dimethylmethoxysilyl)-3-(ethylmethoxyboryl)-2-penten (**6a**) aus **1a** mit Methanol: Man erhitzt das Gemisch aus 4.37 g (22 mmol) **1a** und 1.43 g (45 mmol) Methanol in 10 ml THF 6 h unter Rückfluß, wobei 20.3 mmol (91%) Methylamin frei werden (1 N H_2SO_4). Nach Entfernen des THF bei 12 Torr destillieren 4.62 g (90%) farbloses (GC: 97proz.) **6a** vom Sdp. 42°C/0.001 Torr; Schmp. –43°C, erstarrt bei –52°C (DSC). – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BO}_2\text{Si}$ (228.2) Ber. C 57.89 H 11.04 B 4.73 Si 12.32

Gef. C 57.80 H 11.24 B 4.81 Si 12.09

Ethylbis(dimethyl(2-penten-2-yl)silyloxy)boran (**7a**) und Ethyldipropoxyboran (**7c**) aus **2a** mit Propanol: 2.53 g (14 mmol) **2a** und 0.85 g (14 mmol) Propanol werden ca. 4 h auf 100°C erhitzt. Bei 0.001 Torr entfernt man anschließend bei ca. 20°C 0.90 g (90%) **7c** sowie 2.0 g (88%) farbloses **7a** vom Sdp. 60°C/0.001 Torr. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{BO}_2\text{Si}_2$ (326.4) Ber. C 58.88 H 10.81 B 3.31 Si 17.22

Gef. C 58.92 H 10.93 B 3.10 Si 17.70

1,3-Diacetoxy-1,3-diethylidiboroxan (**9**) und **7a** aus **2a** mit Eisessig: Man vermischt 3.63 g (20 mmol) **2a** in 10 ml Pentan mit 1.2 g (20 mmol) Eisessig (Temperaturanstieg) und erhitzt ca. 5 h unter Rückfluß. Beim langsamen Abkühlen auf –78°C kristallisiert farbloses **9** aus, von dem nach Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit gekühltem (–30°C) Pentan und Trocknen i. Vak. 0.97 g (90%) **9** mit Schmp. 105–107°C isoliert werden; Sublimation bei 50–60°C/0.001 Torr; Sdp. 126–127°C/25 Torr⁶⁵. – MS: m/z (%) = 185 (B_2 , 24), 143 (54), 43 (Basismasse). – ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.16 (6H), 0.80 (6H), 0.44 (4H). – ^{11}B -NMR (64.2 MHz, CDCl_3): δ = 7.7. – ^{13}C -NMR (75.6 MHz, CDCl_3): δ = 183.1 (CO), 22.3 (CH_3), 10.0 (BCH_2 , br), 7.2 (BCH_2CH_3). – ^{17}O -NMR (50.8 MHz, C_6D_6): δ = 252 ($h_{1/2}$ = 400 Hz), 37 (220) im Verhältnis 4:1.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2\text{O}_5$ (213.8) Ber. C 44.95 H 7.53 B 10.10

Gef. C 44.43 H 7.41 B 10.23

Nach Einengen der Mutterlauge bei 14 Torr gewinnt man beim Destillieren 2.95 g (90%) **7a** vom Sdp. 54°C/0.001 Torr.

(Acetylacetonato)ethyl(dimethyl-(E)-2-penten-2-ylsilyloxy)boran (**5a**) aus **2a** mit Acetylaceton: Das Gemisch aus 4.66 g (25.6 mmol) **2a** und 2.66 g (26.6 mmol) Acetylaceton wird 7 h auf 100–110°C erhitzt. Beim Destillieren der gelben Lösung i. Vak. erhält man nach 0.66 g Vorlauf (**2a**, Acetylaceton) vom Sdp. 22°C/0.001 Torr 6.4 g gelbes **5a** vom Sdp. 74°C/0.001 Torr, das ca. 20% **7a** (^1H -, ^{11}B -NMR) enthält. – IR-, MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3 und 6.

7a und „Bis(acetylacetonato)ethylboran (**5a'**) aus **5a**: Nach 6 h Erhitzen von **5a** (mit ca. 20% **7a**) auf 130–140°C bildet sich ein Destillat von ca. 56% **7a** und 44% **5a'** (^1H - und ^{11}B -NMR). „**5a'**“ verbleibt als dunkelbrauner, hochviskoser Destillationsrückstand.

(Ligand) Übergangsmetall- π -Komplexe **10b**–**14b** aus **2b**

Tetracarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol)chrom (**10b**): Man erhitzt 0.76 g (3.7 mmol)

2b mit 0.65 g (2.5 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom 2 h in Dioxan auf ca. 80 °C und entfernt bei 0.01 Torr alles Flüchtige. Den Rückstand nimmt man in Pentan auf, filtriert vom Unlöslichen ab und engt das Filtrat bei 0.1 Torr ein. Es verbleibt wenig viskoser Rückstand, in dem sich massenspektrometrisch **10b** nachweisen läßt; vgl. MS-Daten in Tab. 2.

Tricarbonyl(4-3''-η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol)eisen (11b) und (3'-4'-η⁴)-Isomer (11'b): In 30 ml siedendem Mesitylen werden 1.82 g (5.0 mmol) Fe₂(CO)₉ und 2.92 g (14 mmol) **2b** 3.5 h erhitzt. 373 ml CO spalten sich ab. Nach Abfiltrieren von wenig Fe und Einengen bei 0.001 Torr/Bad <40 °C erhält man 1.7 g (49%) rotbraune, viskose Flüssigkeit vom Sdp. 67 °C/0.001 Torr, die beim Stehenlassen bei 20 °C teilweise kristallisiert, bestehend aus 82% **11b** und 18% **11'b** (¹H-, ¹³C-NMR). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3, und 8.



Ber. C 48.32 H 6.09 B 3.10 Fe 16.03 Si 8.07

Gef. C 48.86 H 6.22 B 2.93 Fe 15.77 Si 7.88

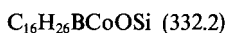
Tricarbonyl(4-3''-η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol)ruthenium (12b): Man erhitzt 0.84 g (1.31 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 1.16 g (5.57 mmol) **2b** 30 h in 30 ml Mesitylen auf 150–160 °C und erhält 66.4 ml CO. Nach Filtrieren der roten Lösung von 0.32 g (0.50 mmol) Ru₃(CO)₁₂ (Schmp. 150 °C) und Einengen bei 0.001 Torr/Bad <40 °C erhält man 0.62 g (40%) orangegelbes **12b** vom Sdp. 60–70 °C/0.001 Torr, die wachsartig fest werden. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3 und 8.



Ber. C 42.77 H 5.39 B 2.75 Ru 25.71 Si 7.14

Gef. C 43.01 H 5.49 B 2.75 Ru 25.18 Si 7.08

(η⁵-Cyclopentadienyl)(4-3''-η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol)cobalt (13b): In 20 ml Toluol werden 0.58 g (3.2 mmol) C₅H₅Co(C₂H₄)₂ und 0.91 g (4.4 mmol) **2b** auf 40–80 °C erwärmt. In ca. 2.5 h sind 103 ml (72%) Ethen freigesetzt. Nach Filtrieren von wenig Festem, Einengen des Filtrats bei 12 Torr und Destillation von 0.26 g (1.2 mmol) **2b** bei 0.001 Torr/Bad <40 °C wird der Rückstand in Pentan aufgenommen. Abkühlen auf –78 °C liefert rotschwarzes, kristallines, bei 20 °C zerfließendes **13b**, von denen 0.80 g (75%) isoliert werden. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3 und 8.



Ber. C 57.86 H 7.89 B 3.25 Co 17.73 Si 8.46

Gef. C 58.10 H 7.99 B 3.09 Co 17.36 Si 8.14

(η⁵-Cyclopentadienyl)(4-3''-η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol)rhodium (14b): Beim 6stdg. Erhitzen von 0.53 g (2.37 mmol) C₅H₅Rh(C₂H₄)₂ und 0.63 g (3.03 mmol) **2b** in 15 ml Toluol auf 110 °C werden 104 ml (98%) Ethen frei. Die anfangs gelbe Lösung wird dunkelrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr und von **2b** (0.001 Torr) destillieren 0.66 g (74%) dunkelrotes **14b** vom Sdp. ca. 90 °C/0.001 Torr, das bei 20 °C langsam wachsartig fest wird. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3 und 8.



Ber. C 51.09 H 6.96 B 2.87 Rh 27.35 Si 7.47

Gef. C 51.16 H 6.85 B 2.99 Rh 27.01 Si 7.60

88636-33-3 / **2b**: 111869-78-4 / MeNH₂-**2b**: 111849-38-8 / PNO-**2b**: 111849-44-6 / **3a**: 107098-30-6 / **3b**: 111869-84-2 / **4a**: 88636-32-2 / **4'a**: 111869-85-3 / **5a** [B(III)]: 111869-90-0 / **5a** (Chelat): 111849-47-9 / **5a'** [B(III)]: 111869-91-1 / **5a'** (Chelat): 111849-48-0 / **6a**: 111869-86-4 / **7a**: 111869-87-5 / **7c**: 111902-82-0 / **8a**: 111869-82-0 / **9** [B(III)]: 111869-89-7 / **9** (Chelat): 111849-46-8 / **10b**: 111869-93-3 / **11b**: 111869-94-4 / **11'b**: 111849-49-1 / **12b**: 111849-50-4 / **13b**: 111849-51-5 / **14b**: 111869-92-2 / **A**: 17979-81-6 / **B**: 111849-39-9 / **C**: 111869-79-5 / **D**: 111868-64-5 / **E**: 111849-40-2 / **F**: 111869-80-8 / **BBN**: 21205-91-4 / **MTPP**: 3487-44-3 / **γ-Pic**: 108-89-4 / **PNO**: 1003-67-4 / **Pr**: 22784-01-6 / **TMANO**: 1184-78-7 / **Cr(CO)₆**: 13007-92-6 / **(CH₃CN)₃Cr(CO)₃**: 16800-46-7 / **CISi(CH₃)₃**: 75-77-4 / **AlCl₃**: 7446-70-0 / **Al(C₂H₅)₃**: 97-93-8 / **BCl₃**: 10294-34-5 / **PCl₃**: 10026-13-8 / **CH₃OH**: 67-56-1 / **C₃H₇OH**: 71-23-8 / **CH₃-CO₂H**: 64-19-7 / **Fe₂(CO)₉**: 15321-51-4 / **Ru₃(CO)₁₂**: 15243-33-1 / **C₅H₅Co(C₂H₄)₂**: 69393-67-5 / **C₅H₅Rh(C₂H₄)₂**: 12211-95-9 / **2-Methyl-1-buten-3-in**: 78-80-8 / **Acetylaceton**: 123-54-6 / **4-(Methylamino)-3-penten-2-on**: 14092-14-9 / **Dichlorethylboran**: 1739-53-3

- ¹⁾ 79. Mitteilung über Borverbindungen: 78. Mitteilung: M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **121** (1988) 287.
- ²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669, dort weitere einschlägige Literatur.
- ³⁾ R. Köster, Organobor-Verbindungen I, in *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 553, Thieme, Stuttgart 1983.
- ⁴⁾ R. Köster, Organobor-Verbindungen II, in *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 601, Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁵⁾ ^{5a)} R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 907. — ^{5b)} R. Köster, *VI. IMEBORON*, BECHYNE bei Tabor (CSSR), Juni 1987; *Abstr. of Papers*, S. 7.
- ⁶⁾ ^{6a)} R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 155. — ^{6b)} Vgl. Lit.³⁾, S. 195.
- ⁷⁾ ^{7a)} R. Köster, G. Seidel, unveröffentlichte Versuche: Beim all-Methyl-Derivat von **D** treten um –30 °C in Toluol zwei intensitätsgleiche ²⁹Si-NMR-Signale [–11 (schmal) und –16.9 (breit)] auf. — ^{7b)} Zur gesteigerten Reaktivität der SiH-Bindung am 5fach koordinierten Si-Atom vgl. Lit.^{8b)}
- ⁸⁾ ^{8a)} J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) 13. — ^{8b)} J. Boyer, C. Breliere, R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) C 39.
- ⁹⁾ R. Köster, Y.-H. Tsay, C. Krüger, J. Serwatowski, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1174.
- ¹⁰⁾ Vgl. Lit.⁴⁾, S. 109–112.
- ¹¹⁾ ^{11a)} Vgl. Lit.⁴⁾, S. 472–473; S. 418–419. — ^{11b)} Vgl. Lit.⁴⁾, S. 423.
- ¹²⁾ ^{12a)} R. Köster, W. Schüßler, bisher unveröffentlichte Versuche. — ^{12b)} Zur Definition des >BH-Boran-Verbrauchs bei ca. 20 °C (**HB**²⁰, **HB**_{BBN}²⁰) bzw. ca. 130 °C (Kennzahlen **HZ** und **HZ**_{BBN}) s. R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2850, dort S. 2862.
- ¹³⁾ Vgl. Lit.³⁾, S. 542 ff.
- ¹⁴⁾ Vgl. Lit.³⁾, S. 733 f.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704** (1967) 70. — ^{15b)} Vgl. Lit.⁴⁾, S. 507, 659–660.
- ¹⁶⁾ R. Köster, Umwandlung von Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 329–331, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁷⁾ Vgl. Lit.⁴⁾, S. 419–421, 470–473.
- ¹⁸⁾ Vgl. Lit.³⁾, S. 769.
- ¹⁹⁾ G. Schmid, R. Köster, Organobor-Übergangsmetall-π-Komplexe, in *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 54, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁰⁾ ^{20a)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR: Basic Principles and Progress*, Bd. 14 (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Ed.), Springer Verlag Berlin 1978. — ^{20b)} Vgl. Lit.²⁴⁾, S. 465, 539.
- ²¹⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²²⁾ ^{22a)} P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 257. — ^{22b)} B. E. Mann, B. F. Taylor, ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1981.
- ²³⁾ R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) 305.

CAS-Registry-Nummern

1a: 79483-05-9 / **1'a**: 88636-31-1 / **1'a***: 111869-88-6 / **1b**: 81620-70-4 / **1c**: 111869-83-1 / **2a**: 88636-30-0 / **2a***: 111869-81-9 / **2a-AlCl₃**: 111849-42-4 / **MeNH₂-2a**: 111849-37-7 / **MeNH₂-2a***: 111849-41-3 / **MTPP-2a**: 111849-45-7 / **γ-Pic-2a**: 111849-43-5 / **2'a**:

- ²⁴⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3c, (R. Köster, Ed.), S. 405, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁵⁾ B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **12** (1979) 227.
- ²⁶⁾ A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, S. 264, Oxford University Press, London 1961.
- ²⁷⁾ B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **5** (1986) 1709.
- ²⁸⁾ ^{28a)} H. Marsmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results, in *NMR: Basic Principles and Progress*, Bd. 17 (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Ed.), Springer Verlag Berlin 1981. — ^{28b)} R. K. Harris, in *NMR and the Periodic Table* (R. K. Harris, B. E. Mann, Ed.), S. 310–340, Academic Press, New York 1978.
- ²⁹⁾ Wie im Fall NSiCH₃ in **1a** ist auch bei der Gruppe OSiCH₃ die Kopplungskonstante ¹J(²⁹Si¹³CH₃) in **2a** kleiner, als man sie für die Umgebung des ²⁹Si-Kerns erwarten sollte; vgl. z.B. ¹J(²⁹Si¹³CH₃) in 9-(Trimethylsilyloxy)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan: 59.8 Hz³⁰⁾.
- ³⁰⁾ R. Köster, B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Messungen.
- ³¹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1145.
- ³²⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2883.
- ³³⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3070.
- ³⁴⁾ ^{34a)} W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **113** (1980) 333. — ^{34b)} B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2022.
- ³⁵⁾ J. P. Kintzinger, Oxygen NMR, in *NMR: Basic Principles and Progress*, Bd. 17, (R. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Ed.), Springer Verlag Berlin 1981.
- ³⁶⁾ Vgl. Lit.²⁴⁾, S. 472ff.
- ³⁷⁾ E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 167.
- ³⁸⁾ G. A. Olah, A. L. Berrier, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2373.
- ³⁹⁾ G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, S. Frohlich, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4847.
- ⁴⁰⁾ P. Galow, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 253.
- ⁴¹⁾ H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Myntott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231.
- ⁴²⁾ ^{42a)} W. von Philipsborn, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 513. — ^{42b)} R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **98** (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 861.
- ⁴³⁾ ^{43a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von MeNH₂-**2a** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52751, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. — ^{43b)} G. M. Sheldrick, *SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Univ. Göttingen 1981.
- ⁴⁴⁾ ^{44a)} MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{44b)} NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁴⁵⁾ Messungen am Gerät im Anorganisch-Chemischen Institut der Univ. München.
- ⁴⁶⁾ ^{46a)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185. — ^{46b)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163.
- ⁴⁷⁾ Messungen durchgeführt von I. J. Colquhoun und W. McFarlane, City of London Polytechnic.
- ⁴⁸⁾ ^{48a)} P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 137. — ^{48b)} P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 21. — ^{48c)} Vgl. Lit.³⁾, S. 806.
- ⁴⁹⁾ ^{49a)} R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 142, 147. — ^{49b)} Vgl. Lit.⁴⁾, S. 330, 333.
- ⁵⁰⁾ ^{50a)} E. D. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 1218. — ^{50b)} H. Neunhoeffer, W. K. Franke, Konjugierte En-ine, in *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1d, S. 644, Thieme, Stuttgart 1972.
- ⁵¹⁾ R. Köster, M. A. Graßberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719** (1968) 169.
- ⁵²⁾ ^{52a)} W. Fenzl, R. Köster, *Inorg. Synth.* **22** (1983) 188. — ^{52b)} Vgl. Lit.⁴⁾, S. 814.
- ⁵³⁾ ^{53a)} R. Köster, P. Idelmann, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 83. — ^{53b)} R. Köster, J. Serwatowski, G. Seidel, M. Yalpani, *Organomet. Synth.* **4** (1988), im Druck. — ^{53c)} Vgl. Lit.⁴⁾, S. 838, 848.
- ⁵⁴⁾ R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704** (1967) 70.
- ⁵⁵⁾ H. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1974) 149.
- ⁵⁶⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1084.
- ⁵⁷⁾ S. W. Kirtley, Chromium Compounds with η¹-Carbon Ligands, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, S. 818–819, Pergamon Press Oxford 1982.
- ⁵⁸⁾ ^{58a)} K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 97. — ^{58b)} D. Habermann, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1980.
- ⁵⁹⁾ R. B. King, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 528.
- ⁶⁰⁾ J. Serwatowski, R. Köster, unveröffentlicht.
- ⁶¹⁾ ^{61a)} Vgl. P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901. — ^{61b)} Vgl. Lit.³⁾, S. 783.
- ⁶²⁾ H. F. Holtzclaw jr., J. P. Collman, R. M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1100 (Schmp. 40–41°C).
- ⁶³⁾ ^{63a)} H. J. Jakobsen, S.-O. Lawesson, J. T. B. Marshall, G. Schroll, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 940 (MS). — ^{63b)} H. B. Singh, J. P. Tandon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **8** (1978) 265 (¹H-NMR).
- ⁶⁴⁾ ^{64a)} J. Bello, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 1341. — ^{64b)} Vgl. Beilstein E IV, **4**, 177.
- ⁶⁵⁾ B. M. Michailow, T. A. Shchegoleva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1959**, 1393; engl. 1345 [*Chem. Abstr.* **54** (1960) 1266]; vgl. Lit.⁴⁾, S. 828.

[248/87]