

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole – Herstellungsmethoden und spektroskopische Charakterisierung¹⁾

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,

Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 24. April 1989

Key Words: Organoboranes, unsaturated / Organosilanes, unsaturated / Aminotriorganoborates / Cyclization / 2,5-Dihydro-organo-1,2,5-azasilaboroles

Die Verbindungen $(E)\text{-R}_2^2\text{R}^2\text{El}^{\text{IV}}\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{BR}_2^5$ [(E)-1a bis -g] stellt man aus $\text{Na}[\text{R}_2^3\text{BC}\equiv\text{CR}^3]$ mit $\text{ClEl}^{\text{IV}}\text{R}_2^2\text{R}^2$ [$\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$] oder aus $\text{R}_2^2\text{R}^2\text{SiC}\equiv\text{CR}^3$ mit BR_2^5 ($\text{R}^{4,5} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) her. Aus $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sind das substituierte Silol 1z, aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Autoklaven u. a. (Z/E)-1t zugänglich. – $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ (C) und $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ bilden (E)-1n. – (E)-1a bis (E)-1g bzw. (E)-1aGe und (E)-1aSn reagieren mit MNH_2 (M = Na, K) zu den Additionsverbindungen $\text{MNH}_2\text{-1}$, aus denen unter R^2H -Abspaltung die festen Alkalimetall-Heterocyklen M-2 gebildet werden. (E)-1a und (E)-1b liefern mit LiNH_2 (E)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CR}^4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (A, B). – Aus M-2a bis M-2g erhält man beim Erhitzen unter R^5H (C_2H_6)-Abspaltung glatt M-3, die mit CH_3I zu den Heterocyklen $\text{CH}_3\text{NSi}(\text{CH}_3, \text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{BR}^5$ (4a–f) reagieren. Die 1-Phenyl-Derivate 5a, b gewinnt man aus 4a, b mit Anilin. Aus M-2c, d sind mit HCl die Verbindungen 6c, d zugänglich, die unter C_2H_6 -Abspaltung 7c, d liefern. Aus der 5-Chlor-Verbindung 4i stellt man die Heterocyklen 4 mit $\text{R}^5 = \text{H, C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ her. – Sämtliche Verbindungen werden mit Multikern-NMR-Spektroskopie, die flüchtigen Verbindungen 1 und 4–7 auch massenspektrometrisch charakterisiert.

Organosubstituted 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaboroles – Methods of Preparation and Spectroscopic Characterisation¹⁾

The compounds $(E)\text{-R}_2^2\text{R}^2\text{El}^{\text{IV}}\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{BR}_2^5$ [(E)-1a to -g] are prepared from $\text{Na}[\text{R}_2^3\text{BC}\equiv\text{CR}^3]$ with $\text{ClEl}^{\text{IV}}\text{R}_2^2\text{R}^2$ [$\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$] or from $\text{R}_2^2\text{R}^2\text{SiC}\equiv\text{CR}^3$ with BR_2^5 ($\text{R}^{4,5} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). The substituted silol 1z is obtained from $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ and $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, the mixture of (Z/E)-1t from $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ and $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. – $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ (C) reacts with $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ to form $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (E)-1n. – (E)-1a to (E)-1g or (E)-1aGe and (E)-1aSn add MNH_2 (M = Na, K) to yield the compounds $\text{MNH}_2\text{-1}$, which react to the solid alkaline metal heterocycles M-2 after liberating R^2H . From (E)-1a or (E)-1b with LiNH_2 the compounds $(E)\text{-C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CR}^4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (A, B) are obtained. – On heating M-2a to M-2g eliminate R^5H (C_2H_6) and smoothly from the solid compounds M-3, from which the heterocycles $\text{CH}_3\text{NSi}(\text{CH}_3, \text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{BR}^5$ (4a–f) are prepared with CH_3I . The 1-phenyl derivatives 5a, b are obtained from 4a, b with aniline. M-2c, d react with HCl to give the compounds 6c, d from which 7c, d are formed after C_2H_6 elimination. The 5-chloro compound 4i is used for the preparation of the heterocycles 4 with $\text{R}^5 = \text{H, C}(\text{CH}_3)_3$, and $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. – All compounds 1–7 are characterized by multinuclear NMR spectroscopy, the volatile compounds 1 and 4–7 also by their mass spectra.

Die aus den substituierten Alkenen (E)-1 über die cyclischen Alkalimetall-Verbindungen M-2 und M-3 präparativ leicht zugänglichen, einfach ungesättigten Heterocyklen mit ElSiC_2B -Atomgruppierung [$\text{El} = \text{N}^{2,3}, \text{P}^4, \text{S}^5, \text{Se}^6$] sind cycloenantiotope und mit ungleichen Si-Substituenten ($\text{R}^2 \neq \text{R}^2$) cyclodiastereotope Verbindungen. Die η^4 -Verknüpfung der Ringverbindungen 4, 5 und 7 an einem Übergangsmetall-Fragment LM führt zu Racematen cycloenantiomere bzw. cyclodiastereomere π -Komplexe^{7,8)}.

4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-Derivate der Verbindungen $\text{LM-}\eta^4\text{-ElSiC}_2\text{B}$ und $\text{M}(\eta^4\text{-ElSiC}_2\text{B})_2$ mit $\text{El} = \text{S}^9, \text{Se}^6, \text{N}^{9-11}$ und P^{12} wurden bereits beschrieben. Unter Abwandlung der Substituenten R^2 bis R^5 haben wir jetzt verschiedene neue organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole vom Typ 4 und 5 hergestellt und berichten nachfolgend über die Ergebnisse, die auch die Herstellung der NH_2 - und NH -Verbindungen des Typs 6 und 7 einschließen. In der nachfolgenden Arbeit¹³⁾ werden die (Ligand)Übergangsmetall- η^4 -

Komplexe der neuen NSiC_2B -Cyclen beschrieben und NMR-spektroskopisch charakterisiert. An Hand von Kristallstrukturanalysen wird in einer weiteren Arbeit¹⁴⁾ auf die Cycloenantiomere der π -Komplexverbindungen eingegangen.

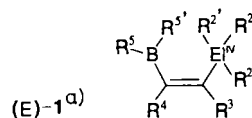
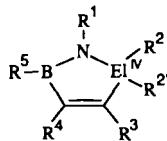
Organosubstituierte (E)-2-Boryl-1-silyllalkene (E)-1

Die isomerenreinen, organosubstituierten (E)-2-Boryl-1-silyllalkene (E)-1¹⁵⁻¹⁷⁾, beispielsweise die 2-Boryl-Derivate (E)-1a, b der Silyllalkene A und B, lassen sich nach der 1-Alkynylborat-Methode auf zwei verschiedenen Wegen herstellen.

Bei der seit langem bekannten Variante A¹⁸⁾ geht man von den Alkalimetall-1-alkynyltriorganoboraten aus, die nach Gl. (a) mit einem Halogen-triorganosilan umgesetzt werden.

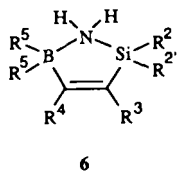
Die Variante B ist bisher nur zur Herstellung der zinnhaltigen Verbindungen (E)-1Sn erfolgreich angewandt worden¹⁹⁻²¹⁾. Aus Triorganoboran/1-Alkynyltriorganosilan-Ge-

mischen erhält man nach Gl. (b) die Verbindungen (E)-1. Die bei Variante A nach Gl. (a₂) entstehenden 1-Alkynyl-triorganosilane lassen sich so weiterverwenden.

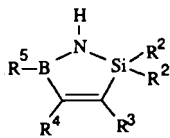


Nr. ^{a)}	R ¹	R ²	R ^{2'}	R ³	R ⁴	R ⁵
4a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4c	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4g	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
4h	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
4h'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O ₂ C ₂ H ₅
4h'b	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O ₂ C ₂ H ₅
4i	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl
4j	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂
4k	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
4l	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H
4aGe	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
5a	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(OC) ₃ Cr-η ⁶ -5a	(OC) ₃ CrC ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
5b	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
5h'	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O ₂

^{a)} El = Si, wenn kein Elementsymbol bei der Nummer steht.



6

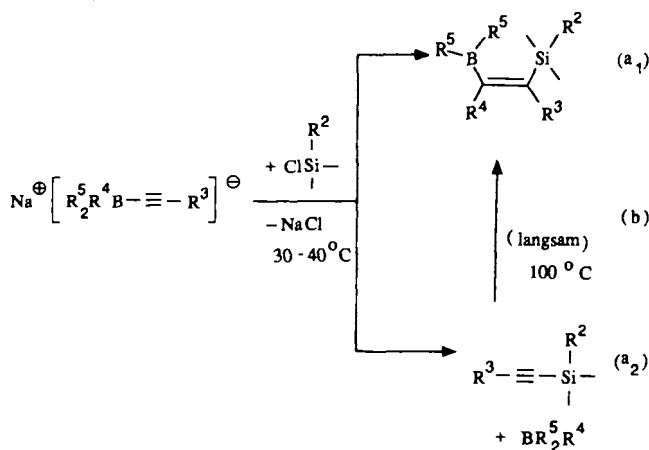


7

Nr.	R ²	R ^{2'}	R ³	R ⁴	R ⁵
6aCl ⁵	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl, C ₂ H ₅
6c	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂
6d	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂
7a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
7c	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
7d	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

Nr.	R ²	R ^{2'}	R ³	R ⁴	R ⁵	R ^{5'}
(E)-1a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1a'	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1a''	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1b	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1b'	CH ₃	CH ₃	CH=C(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1c	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1d	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1d'	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1e	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1e'	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1f	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1f'	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1g	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(E)-1g'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(Z/E)-1t	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1n	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂
(E)-1aGe	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(E)-1aSn	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1z	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

^{a)} El = Si, wenn kein Elementsymbol bei der Nummer steht.



Insgesamt siebzehn vor allem am Si- und am benachbarten C-Atom verschieden substituierte, größtenteils neue Verbindungen vom Typ (E)-1 (Tab. 11 und 12) haben wir hergestellt und spektroskopisch charakterisiert. Mit den Untersuchungen wollten wir vor allem die Vor- und Nachteile sowie die Grenzen der beiden Herstellungsverfahren kennenlernen.

Neun Verbindungen (E)-1 sind auf Weg A aus Natrium-1-alkynyltriorganoboraten (Organo-Rest: Methyl, Ethyl, 1-

Alkynyl) mit verschiedenen Chlororganosilanen $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}^2$ ($\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) oder $\text{ClSi}(\text{CH}_3)\text{R}_2^2$ ($\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in siedendem Diethylether gewonnen worden (s. Tab. 11). Natriumchlorid bildet sich bei den Umsetzungen nach Gl. (a) stets quantitativ. Die isomerenreinen Silicium-Verbindungen (*E*)-**1** erhält man nach Gl. (a₁) allerdings nur mit Ausbeuten von maximal 67% [(*E*)-**1c**]. In einer Parallelreaktion bilden sich nach Gl. (a₂) 1-Alkynyltrioorganosilane, die unter den Reaktionsbedingungen mit dem stöchiometrisch freigesetzten Triorganoboran nach Gl. (b) nicht weiterreagieren. Im Gegensatz zu den Silicium-Verbindungen lassen sich jedoch die Germanium-Verbindung (*E*)-**1aGe** und die Zinn-Verbindung (*E*)-**1aSn** nach Variante A mit Ausbeuten von $\geq 80\%$ herstellen (vgl. Tab. 11), denn Triorganoboran und 1-Alkynyltrioorganostannan reagieren nach Gl. (b) bereits bei relativ tiefer Temperatur^{16c}.

Wir fanden, daß sich 1-Alkynyltrioorganosilane zur Herstellung von (*E*)-**1** auf Weg B nach Gl. (b) gut eignen. Neun 1-Alkynyltrioorganosilane sowie Trimethyl-1-propinylgerman (vgl. Tab. 12) haben wir in überschüssigem, siedendem Triethylboran in einer extrem langsam verlaufenden Reaktion zu den isomerenfreien Verbindungen (*E*)-**1** mit 60 bis $> 90\%$ Ausbeute umgesetzt. Nebenprodukte bilden sich auch beim vielstündigen Erhitzen nicht.

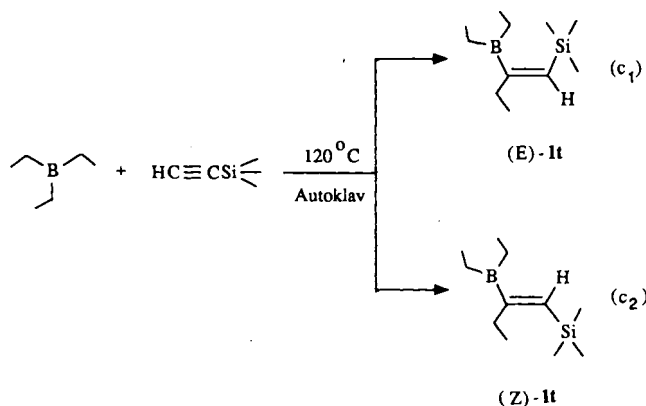
Die Variante B ist wegen der relativ hohen Reaktionstemperatur nur auf ganz bestimmte Trialkylborane anwendbar (s. u.). Die Variation der Organo-Reste am Silicium-Atom [$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$] oder am C³-Atom [$\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{13}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] hat keinen signifikanten Einfluß auf die Einheitlichkeit der Verbindungen vom Typ (*E*)-**1**.

Im einzelnen erhält man z. B. (*E*)-**1b** in siedendem Triethylboran nach 28 h mit 58%, (*E*)-**1b'** nach 33 h mit 84% Ausbeute. Die Reaktionsgeschwindigkeit nach Variante B hängt deutlich vom Ausgangssilan ab. (*E*)-**1d** bildet sich in siedendem Triethylboran nach 154 h mit nur 72% Ausbeute, (*E*)-**1c** und (*E*)-**1e** kann man dagegen bereits nach 34 bzw. 38 h mit jeweils 88% Ausbeute isolieren. — Falls die Umsetzung der 1-Alkynyltrioorganosilane mit Triethylboran in $T > 100^\circ\text{C}$ im Autoklaven durchgeführt wird, lassen sich die Ethene (*E*)-**1** ohne Entstehen von Nebenprodukten beschleunigt herstellen. Reines (*E*)-**1b** erhält man in 4 h bei 140°C , (*E*)-**1f** läßt sich bei ca. 150°C in 5 h quantitativ herstellen.

Alle Versuche, die Verbindungen des Typs (*E*)-**1** direkt aus einem Ethinyltrioorganosilan und Triethylboran zu erhalten, waren bisher nicht erfolgreich^{21a-d}). Ebenso erwies sich Bis(trimethylsilyl)ethin gegenüber Triethylboran als nicht reaktiv^{21d}). Lediglich im Fall des 1,2-Diethinyl-1,1,2,2-tetramethylidisilans wurde mit überschüssigem Triethylboran bei 100°C eine langsame Umsetzung zu einem 1,2-Dihydro-1,2,5-disilaborepin festgestellt^{16c}).

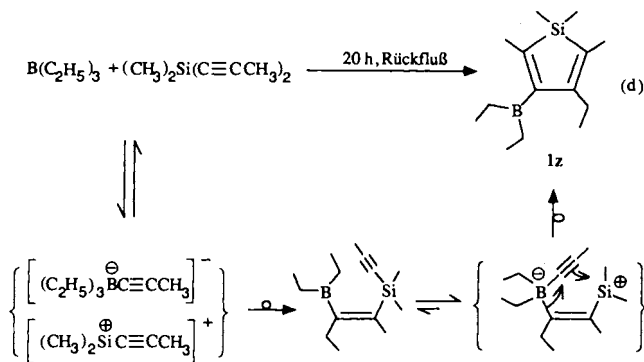
Nachdem Ethinyltrimethylsilan mit siedendem Triethylboran nicht reagiert^{16c,21a-d}), führt die Reaktion in ca. 24 h im Autoklaven bei ca. 120°C nach den Gl. (c₁) und (c₂) zu einem Gemisch aus (*Z/E*)-2-(Diethylboryl)-1-(trimethylsilyl)-1-buten [(*Z/E*)-**1t**] im Verhältnis ca. 2:1. Außerdem ent-

stehen massenspektroskopisch identifizierte Verbindungen mit den B₁-Molekülmassen 168, 196, 224 und 236.



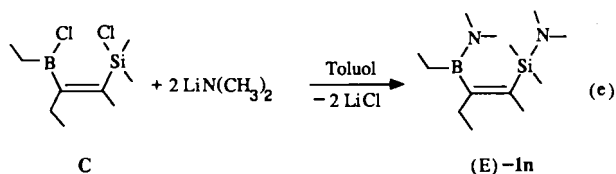
Ethinyltrimethylstannan reagiert (wie die meisten 1-Alkynyltrioorganostannane) mit Triethylboran bereits bei -20°C vollständig zu reinem (*E*)-**1Sn**^{21b}). In der Silicium-Reihe ist die hier beschriebene Reaktion von Ethinyltrimethylsilan zu (*Z/E*)-**1t** die erste Synthese einer Verbindung vom Typ **1** mit einer $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{H})=$ -Gruppe.

Dimethyldi-1-propinylsilan reagiert mit siedendem Triethylboran in über 20 h unter Bildung von 3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol (**1z**) mit ca. 86% Ausbeute. Die Synthese verläuft nach Gl. (d) unter intramolekularer Addition/Umlagerung über das zwischenzeitlich entstehende (*E*)-(3-Diethylboryl)-2-(dimethyl-1-propinylsilyl)-2-penten und somit analog zu der des Stannyln-substituierten Silols aus Bis(trimethylstannylethinyl)dimethylsilan und Triethylboran^{21a}). Bemerkenswert ist aber, daß Dimethyldi-1-propinylstannan mit überschüssigem Triethylboran nicht unter Bildung von **1zSn** reagiert, sondern daß (in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie) 3,4,5-Triethyl-1,1,2,6-tetramethyl-1-stanna-4-bora-2,5-cyclohexadien und 2,5-Bis(diethylboryl)-2,4-diethyl-1,1,3,5-tetramethylstannole gebildet werden^{21b,e}).



Setzt man ein 1-Alkynyltrioorganosilan nach Variante B mit Tripropylboran um, so wird z. B. aus (1-Ethenyl-1-methylethinyl)trimethylsilan nach Erhitzen auf 140°C (24 h) ein Produktgemisch aus Verbindungen ohne C=C-Bindung ge-

bildet. Die $C\equiv C$ - und die $C=C$ -Bindungen werden offensichtlich nach Dehydroborierung der *B*-Propyl-Gruppen^{16b,c)} vollständig hydroboriert (vgl. die Reaktion von Triisopropylboran mit 1,2-Diethinyltetramethyldisilan^{16c)}). Trialkylborane BR_3 mit $R \geq C_3$ können zur Herstellung der Verbindungen (*E*)-1 nach Variante B somit nur bei Einhaltung von $T < 120^\circ C$ verwendet werden.



Die unzersetzt destillierbare Verbindung (*E*)-1n ist präparativ mit ca. 70% Ausbeute aus dem Dichlorid **C**²²⁾ und Lithiumdimethylamid in Toluol unter $Cl/N(CH_3)_2$ -Substitution nach Gl. (e) zugänglich.

Reaktionen der (*E*)-Boryl-silyl-alkene (*E*)-1 mit Alkalimetallamiden

Additionsverbindungen MNH_2-1

Tropft man ein 2-Boryl-1-silylalken (*E*)-1 in eine auf 0 bis ca. $-30^\circ C$ gekühlte, gut gerührte Suspension eines Alkalimetallamids MNH_2 ($M = Li, Na, K$) in Toluol, so bildet sich sofort die 1:1-Additionsverbindung MNH_2-1 als voluminöses, unlösliches Produkt in praktisch quantitativer Ausbeute (vgl. Tab. 13). In Lösungen von MNH_2-1 (vgl. Tab. 13) in Tetrahydrofuran liegt ein von M abhängiges Gleichgewicht vor, in dem das Silicium-Atom auch pentakoordiniert auftritt. Dies haben insbesondere die ²⁹Si-NMR-Daten ($\delta^{29}Si$ bis -83 ; vgl. Tab. 8) ergeben, worüber bereits berichtet wurde²³⁾.

Die Verbindungen MNH_2-1 zersetzen sich beim Schmelzen, lassen sich aber in festem Zustand unterhalb $0^\circ C$ unverändert aufbewahren. Einige Additionsverbindungen sind jedoch bereits in Lösung (THF) oder in Suspension (Kohlenwasserstoff) oberhalb $0^\circ C$ nicht stabil. ¹¹B-NMR-Spektren zeigen (vgl. Tab. 14), daß sich die festen Verbindungen MNH_2-1 mit $M = Na, K$ unterschiedlich rasch in **M-2** umwandeln. Die Natrium- und Kaliumamid-Derivate aus demselben (*E*)-1 zeigen allerdings keinen signifikanten Stabilitätsunterschied.

Verbindungen **M-2** aus MNH_2-1 ($M = Na, K$)

Das thermische Verhalten der Verbindungen MNH_2-1 mit $M = Na, K$ wurde in trockenem Zustand, in THF und in Toluol untersucht (vgl. Tab. 15, 16).

Beim Erhitzen der trockenen, festen Verbindungen MNH_2-1 (Tab. 15, links) werden unterschiedlich rasch verschiedene Mengen Gas abgespalten. $NaNH_2-1a$, KNH_2-1a , $NaNH_2-1c$ und KNH_2-1c eliminieren bereits oberhalb von ca. $40^\circ C$ 1 Mol-Äquivalent Methan unter Bildung der einheitlichen Verbindungen **K-2a**, **Na-2c** und **K-2c** (vgl. ¹¹B-NMR-Daten in Tab. 15). Das nach 1 Stunde erhaltene Na-

2a enthält ca. 10% $NaNH_2-1a$. $NaNH_2-1e$, $NaNH_2-1f$ und $NaNH_2-1aSn$ spalten erst bei etwas erhöhter Temperatur reines Methan ab. Aus den trockenen $NaNH_2-1b$ oder $NaNH_2-1g$ bildet sich beim Erhitzen mehr als 1 Mol-Äquivalent Gas. Die Verbindungen **M-1** lassen sich im Produktgemisch nur in kleinen Anteilen ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisen.

Trockenes $NaNH_2-1g$ reagiert bei $75^\circ C$ in ca. 1 Stunde unter Freisetzen von 1.32 Mol-Äquivalenten Methan. Man erhält ein Gemisch von **M-2g** und **M-3g**. Aus $NaNH_2-1b$ bildet sich beim trockenen Erhitzen auf $140^\circ C$ ein Methan/Ethan-Gemisch (ca. 9:1).

In siedendem THF reagieren die Verbindungen MNH_2-1a , $NaNH_2-1b$, MNH_2-1c , $NaNH_2-1e$, $NaNH_2-1f$ und $NaNH_2-1aGe$ nach Abspalten von 1 Mol-Äquivalent Methan unter Bildung der analysereinen **M-2** (vgl. Tab. 15, mittlere Rubrik). Die Permethylen-Verbindung $NaNH_2-1g$ reagiert demgegenüber deutlich langsamer. Die Herstellung von **Na-2g** ist unter bestimmten Bedingungen präparativ möglich, obwohl die Reaktion zu **Na-3g** (vgl. Tab. 15) leicht eintritt. Aus KNH_2-1aGe erhält man in siedendem THF bei schleppender Methan-Abspaltung kein einheitliches Produkt. Die Verbindungen MNH_2-1aSn reagieren in THF beim Erhitzen wenig übersichtlich.

In heißem Toluol lassen sich aus den Additionsverbindungen MNH_2-1a , $NaNH_2-1b$, MNH_2-1c , $NaNH_2-1f$ und MNH_2-1aSn unter CH_4 -Abspaltung die analysereinen Verbindungen **M-2** herstellen (Tab. 15, rechte Rubrik). $NaNH_2-1e$ reagiert vergleichsweise langsam, so daß im Produkt neben **Na-2e** auch **Na-3e** anfällt. Beim Erhitzen von $NaNH_2-1g$ läßt sich die Stufe **Na-2g** nicht ohne weiteres abfangen. Die Verbindung $NaNH_2-1aGe$ reagiert in siedendem Toluol ebenfalls uneinheitlich. Das zweite Mol-Äquivalent Gas wird ähnlich rasch freigesetzt wie das erste Mol-Äquivalent. Aus KNH_2-1aGe kann jedoch **K-2aGe** mit 90proz. Reinheit gewonnen werden.

Die Reaktionen der Verbindungen (*E*)-1a' [(CH_3)₂SiH-Gruppe] und (*E*)-1d' [(CH_3)₂SiCH₂CH=CH₂-Gruppe] mit äquimolaren Mengen $NaNH_2$ bzw. KNH_2 wurden von uns in THF und in Toluol bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Außer der Gasabspaltung registrierte man ¹¹B-NMR-spektroskopisch die in Tab. 16 aufgeführten Produktgemische.

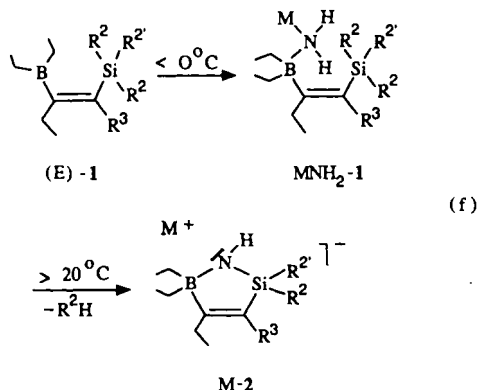
• (*E*)-1a' reagiert in THF oder in Toluol mit Alkalimetallamid bereits ab $-20^\circ C$ unter Abspaltung von reinem H_2 (MS). Beim Erhitzen in siedendem Toluol wird auch Ethan freigesetzt, so daß dann neben der Verbindung **M-2a** auch **M-3a** ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachzuweisen ist.

Äquimolare Mengen (*E*)-1d' und MNH_2 spalten in siedendem THF ausschließlich Propen ab. In siedendem Toluol werden außerdem Ethan und Methan freigesetzt. In THF erhält man reines **M-2a**, während in Toluol auch **M-3a** gebildet wird.

Verbindungen **M-2** ($M = Na, K$) aus (*E*)-1/ MNH_2 -Gemischen

Die präparative Gewinnung der Natrium- und Kalium-Verbindungen **M-2** nach Gl. (f) erfolgt am besten aus den

Verbindungen (*E*)-**1** mit wenig überschüssigem Alkalimetallamid MNH_2 ($M = Na, K$) in THF.



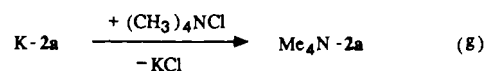
Man vereinigt die beiden Komponenten im Lösungsmittel bei -30°C bis maximal 0°C . Die Art des Vereinigens hat auf das Ergebnis der Ringbildung keinen Einfluß. Das Gemisch erwärmt sich unter Bildung von MNH_2-1 . Die klare Lösung wird anschließend mit dem ungelösten, überschüssigen MNH_2 langsam bis zum THF-Rückfluß erhitzt, wobei Methan (vgl. Tab. 17) freigesetzt wird. Nach 1–3stündigem Erhitzen sind 1 Mol-Äquivalent Gas und **M-2** quantitativ entstanden.

Bemerkenswert ist, daß sich die Bildung der Verbindung **K-2a** aus (*E*)-**1a** und KNH_2 nach Zusatz einer äquimolaren Menge 18-Krone-6 in THF verlangsamt, in Toluol aber deutlich beschleunigen läßt. Vermutlich wird das Kalium-Ion im apolaren Lösungsmittel durch die Kronenether-Komplexierung effizient vom Anion abgezogen, das dann als Zwischenstufe mit 5fach koordiniertem Element^{IV} leichter unter Ringschluß weiterreagiert. Nach der Gasabspaltung filtriert man vom überschüssigen MNH_2 ab und erhält nach Einengen im Vakuum unmittelbar die analysereinen Heterocyclen **M-2** mit Ausbeuten von ca. 90% (vgl. Tab. 17). Auch (*E*)-**1a**Sn reagiert mit $NaNH_2$ unter Bildung einer 1:1-Additionsverbindung $NaNH_2-1aSn$, aus der beim Erwärmen in Toluol auf $35-65^\circ\text{C}$ in 2 Stunden die stöchiometrische Menge Methan abgespalten und mit 95% Ausbeute reines **Na-2a**Sn erhalten wird. Die Verbindung $M-2El^{IV}$ mit $El^{IV} = Si, Ge$ und Sn lassen sich praktisch unabhängig vom Element El^{IV} herstellen.

Rascher als Methan werden mit $NaNH_2$ aus (*E*)-**1a''** und aus (*E*)-**1d** Benzol oder aus (*E*)-**1a'** Wasserstoff abspalten. Man gewinnt z. B. aus (*E*)-**1d** mit $NaNH_2$ in Toluol analysereines **Na-2d** mit 89% Ausbeute. Demgegenüber reagiert (*E*)-**1d'** mit $NaNH_2$ in Toluol erst ab ca. 65°C unter Freisetzen von Propen (vgl. Tab. 16). Folgende halbquantitative Reihe der Abspaltgeschwindigkeit wurde ermittelt: $C_6H_6 > H_2 > CH_4 \approx C_2H_6 > C_3H_8$. Die Konkurrenz von Methan- und Ethan-Abspaltung hängt offensichtlich auch vom Alkalimetall ab. Während aus äquimolaren Mengen (*E*)-**1c** und $NaNH_2$ in siedendem THF unter Bildung von reinem Methan **Na-2c** mit 90% Ausbeute entsteht (Tab. 17), reagiert (*E*)-**1c** mit KNH_2 in THF bereits bei $0-20^\circ\text{C}$ nach

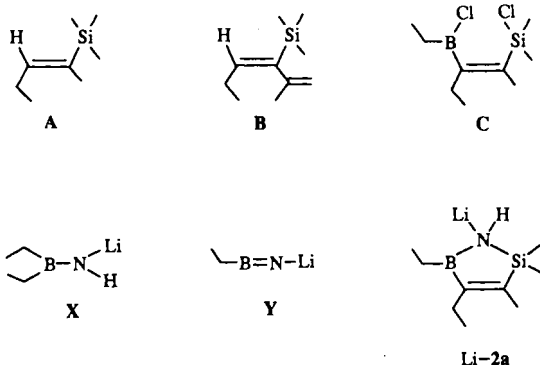
Abspaltung von Methan und Ethan (2:1) zum festen **K-2a**/**K-2c**-Gemisch.

Die Verbindungen des Typs **M-2** sind ionisch aufgebaut. Das Alkalimetall-Ion läßt sich leicht gegen ein Ammonium-Ion austauschen. **K-2a** bildet beispielsweise mit Tetramethylammonium-chlorid analysereines Me_4N-2a mit $> 90\%$ Ausbeute nach Gl. (g).



(*E*)-**1** und Lithiumamid

(*E*)-**1a** reagiert mit Lithiumamid nach Bildung der Additionsverbindung $LiNH_2-1a$ nicht einheitlich, im Gegensatz zur Umsetzung mit Natrium- oder Kaliumamid. Erhitzt man (*E*)-**1a** und $LiNH_2$ in Toluol, Mesitylen oder Paraffinöl, entweicht nur wenig Methan. Unter BC-Protolyse wird mit 86% Ausbeute (*E*)-2-(Trimethylsilyl)-2-penten (**A**) gebildet, das isoliert und identifiziert wurde. Das feste Produktgemisch enthält u. a. Diethyl(lithioamino)boran (**X**), das beim weiteren Erhitzen auf $> 120^\circ\text{C}$ unter Ethan-Abspaltung in festes, vollkommen unlösliches Ethyl(lithioimino)boran (**Y**) übergeht.

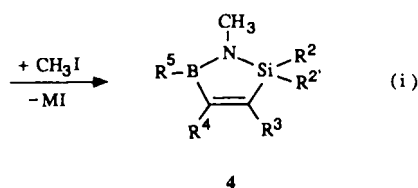
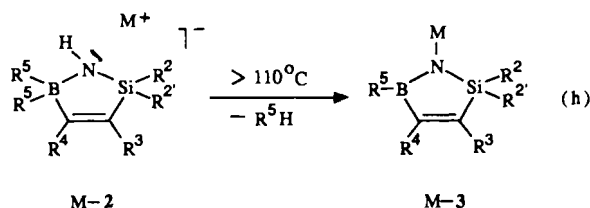


Aus (*E*)-**1b** ist mit $LiNH_2$ in Paraffinöl (*E*)-(1-Isopropenyl-1-butenyl)trimethylsilan (**B**) mit ca. 60% Ausbeute präparativ zugänglich.

Natrium- und Kalium-Verbindungen **M-3**

Beim Erhitzen der Natrium-Verbindungen **Na-2c**, **Na-2d**, **Na-2e**, **Na-2f** und **Na-2a**Ge in Mesitylen auf $110-140^\circ\text{C}$ (vgl. Tab. 18) wird in 1–2 Stunden praktisch quantitativ 1 Mol-Äquivalent Ethan abgespalten. Die neuen Verbindungen **M-3** verhalten sich wie die bereits beschriebenen Verbindungen **Na-3a**²³⁾ und **Na-3b**²²⁾. **K-2a** reagiert im trockenen Zustand bei $120-150^\circ\text{C}$ unter Ethan-Eliminierung. Die Permethyl-Verbindung **Na-2g** spaltet in heißem Toluol schon bei $70-90^\circ\text{C}$ quantitativ Methan ab. Aus der Zinn-Verbindung **Na-2a**Sn läßt sich im Gegensatz zur Silicium-Verbindung **Na-2a** und zur Germanium-Verbindung **Na-2a**Ge beim Erhitzen in Mesitylen auf $> 100^\circ\text{C}$ Methan und nur wenig Ethan freisetzen. Man erhält ein nicht iden-

tifiziertes, dunkelbraunes, viskoses Produkt mit ^{11}B -NMR-Signal bei 42 ppm. Die thermische Ethan-Abspaltung aus den Verbindungen M-2 führt nach Gl. (h) mit hohen Ausbeuten zu den reinen, weißen Verbindungen K-3a (97%), Na-3c (88%), Na-3d (80%), Na-3e (93%), Na-3f (86%) und Na-3aGe (88%) (vgl. Tab. 18). Na-3g bildet sich unter Methanabspaltung mit 94% Ausbeute.



Sämtliche Heterocyclen M-3 sind fest. Na-3c, Na-3d, Na-3e und Na-3aGe schmelzen unterhalb 200°C unzersetzt. Bei Na-3f und Na-3g konnten wir keinen definierten Schmelzpunkt ermitteln. Die Kalium-Verbindung K-3a schmilzt deutlich höher als die bereits bekannte Natrium-Verbindung Na-3a³⁾ (vgl. Tab. 18). Sämtliche Verbindungen M-3 sind in Aliphaten praktisch nicht, in Arenen nur wenig löslich, lösen sich aber ohne weiteres in THF, in dem sie sich leicht weiter umsetzen lassen.

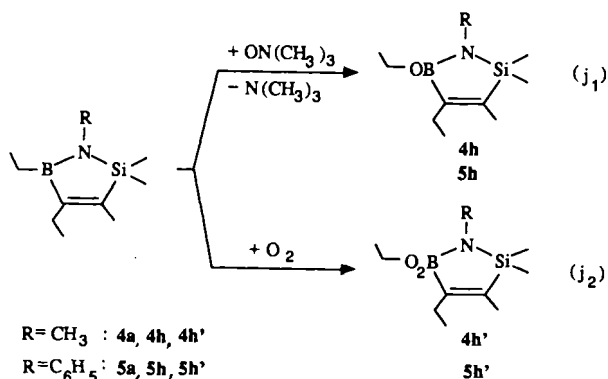
2,5-Dihydro-1-methyl(phenyl)-pentaorgano-1H-1,2,5-azasilaborole 4 und 5

Aus den Natrium- bzw. Kalium-Verbindungen M-3 sind mit Elektrophilen die N-substituierten, alkalimetallfreien, organosubstituierten 2,5-Dihydro-1-methyl-1H-1,2,5-azasilaborole (4) präparativ leicht zugänglich. Außer 4a³⁾ und 4b²²⁾ haben wir aus M-3c bis M-3g mit Iodmethan die Heterocyclen 4c–g nach Gl. (i) hergestellt.

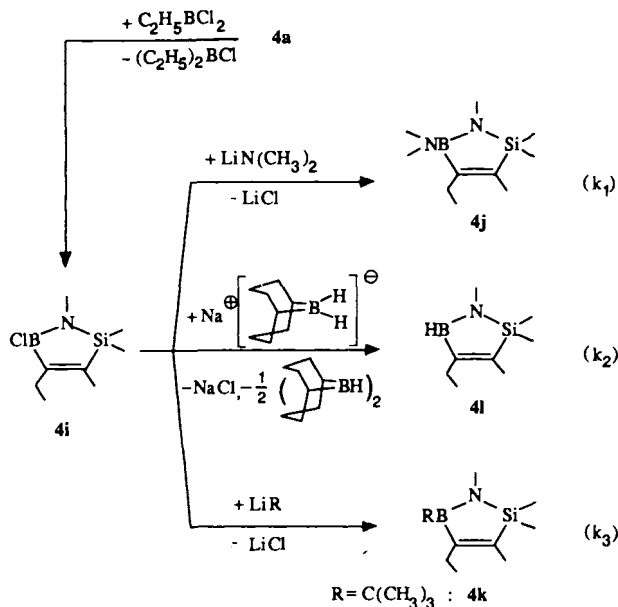
Na-3c und Na-3d reagieren mit Iodmethan in siedendem THF mit ca. 80 bzw. 88% Ausbeute unter Bildung der cycloidiastereotopen 2-Ethyl- bzw. 2-Phenyl-Verbindungen 4c,d. Die in 3-Stellung unterschiedlich substituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole 4e (3-Ethyl-Gruppe) und 4f (3-Phenyl-Gruppe) lassen sich analog mit $\geq 85\%$ Ausbeute aus Na-3e bzw. Na-3f gewinnen. Die Permethyle-Verbindung 4g (79% Ausbeute) und das organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-azagermaborol 4aGe (96%) erhält man ebenso nach Gl. (i).

Die Substituenten am Bor-Atom der Verbindungen 4 lassen sich relativ leicht abwandeln. Die regioselektive Oxidation von 4a mit der äquimolaren Menge wasserfreiem Trimethylamin-N-oxid führt nach Gl. (j₁) mit 88% Ausbeute

zur reinen 5-Ethoxy-Verbindung 4h²⁴⁾. Mit trockenem, molekularem Sauerstoff reagiert 4a nach Gl. (j₂) unter Bildung der einheitlichen 5-Ethylperoxy-Verbindung 4h'²⁴⁾.



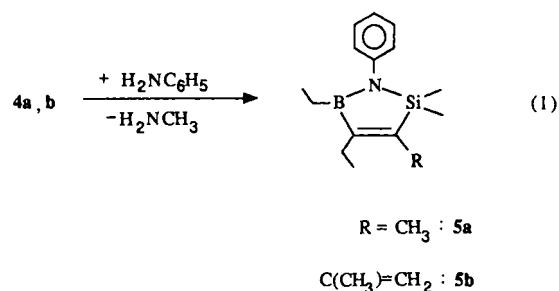
Die 5-Ethyl-Gruppe von 4a läßt sich mit Dichlorethylboran glatt gegen ein Chlor-Atom austauschen. Mit 90% Ausbeute erhält man 4i²²⁾, das zur Herstellung von in 5-Stellung substituierten Organo-2,5-dihydro-1,2,5-azasilaborolen gut geeignet ist. Aus 4i ist beispielsweise mit Lithiumdimethylamid in siedendem Diethylether nach Gl. (k₁) die farblose, unzersetzt destillierbare 5-Dimethylamino-Verbindung 4j mit 85% Ausbeute präparativ zugänglich. 4i reagiert mit *tert*-Butyllithium in Hexan bei $60\text{--}70^\circ\text{C}$ nach Gl. (k₂) mit 88% Ausbeute unter Bildung der farblosen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren 5-*tert*-Butyl-Verbindung 4k.



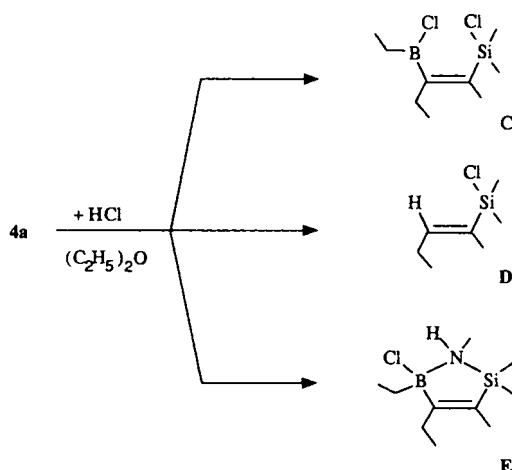
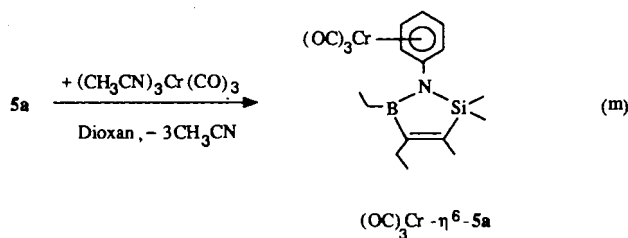
Läßt man auf 4i bei Raumtemperatur Tetraethyl- bzw. Tetrapropyldiboran(6) einwirken, so wird die C=C-Bindung hydroboriert und das Chlorid gegen Hydrid ausgetauscht²⁵⁾. Die präparative Umwandlung von 4i in die 5-

Hydro-Verbindung **4l** gelingt mit dem nucleophilen Reagens Natrium-1,5-cyclooctandiyldihydroborat. In Diethylether erhält man bei 20–30°C unter Bildung von (9-BBN)₂ und NaCl nach Gl. (k₂) mit 72% Ausbeute das farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare **4l**. Die unverdünnte Verbindung kristallisiert nach mehrtägigem Stehenlassen bei ca. –20°C als Dimer (**4l**)₂ mit Schmp. 34°C.

Aus den 1-Methyl-pentaorgano-Verbindungen vom Typ **4** sind mit primären Arylaminen bekanntlich^{3,26}) die 1-Arylpentaorgano-Derivate **5** leicht zugänglich. Aus **4b** und Anilin erhält man beim 7stdg. Erhitzen auf 170°C nach Gl. (l) **5b** mit 75% Ausbeute.



Der (OC)₃Cr-Ligand läßt sich an der Phenyl-Gruppe von **5a** komplexieren. Erhitzt man **5a** und (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in Dioxan auf 80°C, so erhält man unter Freisetzen von Acetonitril eine dunkelbraune Lösung, aus der sich die orangegelbe, durch Kristallstrukturanalyse¹⁴⁾ identifizierte Komplexverbindung (OC)₃Cr-η⁶-**5a** nach Gl. (m) mit ca. 20% Ausbeute isolieren läßt.



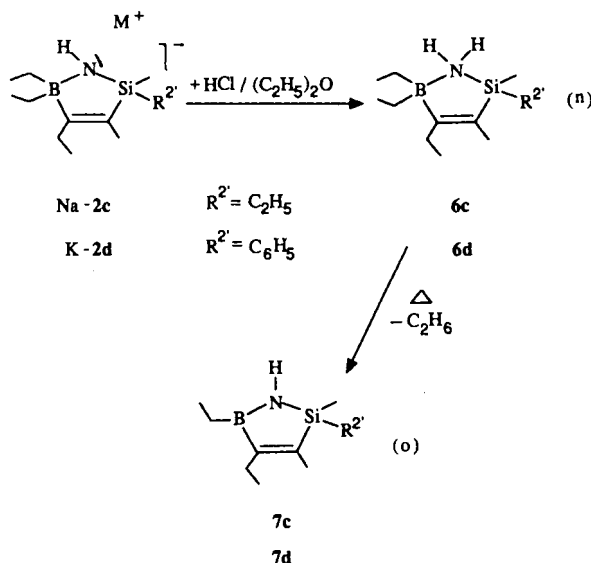
Die Autoxidation von **5a** in Hexan führt bei 20–40°C unter Aufnahme von 1 Mol-Äquivalent molekularen Sauerstoffs nach Gl. (j₂) mit 79% Ausbeute zu der im Vakuum unzersetzt destillierbaren 5-Peroxy-Verbindung **5h'**.

Die Verbindungen von Typ **4** und **5** reagieren mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Diethylether unter Spaltung der BN-, SiN- und der BC_{vinyl}-Bindung. Aus **4a** erhält man mit HCl/(C₂H₅)₂O bei Raumtemperatur ein Gemisch aus Verbindung **C**, 2-(Chlordimethylsilyl)-2-penten (**D**), 5-Chlor-4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azoniasilaboratol (**E**) sowie anderen nicht identifizierten Verbindungen.

Organosubstituierte 1,2,5-Azoniasilaboratole **6** und 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-azasilaborole **7**

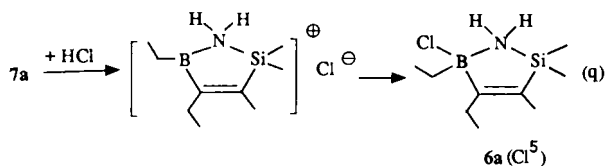
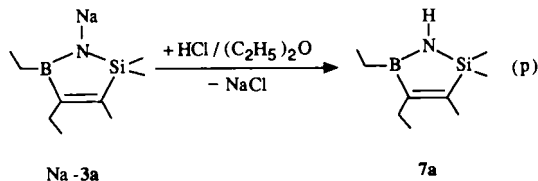
Verbindungen vom Typ **6** werden aus **M-2** mit HCl in etherischer Lösung oder mit (CH₃)₃NHCl in THF hergestellt³⁾. Aus äquimolaren Mengen **K-2a** und Trimethylammonium-chlorid erhält man unter Abspalten von Trimethylamin Verbindung **6a**, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann.

Na-2c reagiert mit der äquimolaren Menge Chlorwasserstoff in siedendem Diethylether nach Gl. (n) mit 88% Ausbeute zum farblosen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren 2,4,5,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1H-1,2,5-azoniasilaboratol (**6c**). Das 2-Phenyl-Derivat **6d** ist aus **K-2d** und der stöchiometrischen Menge HCl in siedendem Diethylether mit 86% Ausbeute präparativ zugänglich. Im Überschuß von etherischer HCl erfolgt Ringspaltung unter Bildung von Ammonium-chlorid.



Einen präparativen Zugang zu den NH-Verbindungen vom Typ **7** bietet die Pyrolyse der Verbindungen des Typs **6**. So spalten **6c** und **6d** beim mehrstündigen Erhitzen auf etwa 200°C jeweils quantitativ 1 Mol-Äquivalent Ethan ab. Die reinen, einfach ungesättigten Fünfring-Verbindungen **7c** bzw. **7d** gewinnt man nach Gl. (o) mit ≥90% Ausbeute als leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten.

Die monomeren NH-Verbindungen des Typs 7 sind auch aus den Natrium- bzw. Kalium-Verbindungen M-3 mit etherischem Hydrogenchlorid präparativ zugänglich³⁾. Das im Vakuum unzersetzt destillierbare, farblose 7a bildet sich aus Na-3a mit der äquimolaren Menge HCl in Diethylether nach 3stündigem Sieden mit 78% Ausbeute nach Gl. (p).



Die Verbindungen vom Typ 6 können auch durch HCl-Addition an die 2,2,3,4,5-Pentaorgano-2,5-dihydro-1,2,5-azasilaborole vom Typ 7 hergestellt werden. Läßt man beispielsweise auf 7a³⁾ bei Raumtemperatur kurzfristig etherischen Chlorwasserstoff einwirken, kann aus der Lösung das feste cyclische Amin-Boran 6a(Cl⁵) mit 75% Ausbeute nach Gl. (q) isoliert werden. Wir vermuten, daß zunächst das 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniasilaboratol(1+)-chlorid in Analogie zur Reaktion der am Stickstoff dimethylierten Ringverbindung²⁷⁾ gebildet wird. Aus 7a werden mit HCl im Überschuß das ringgeöffnete 2-(Chlordimethylsilyl)-3-(chlorethylboryl)-2-penten²²⁾ (C) und Ammonium-chlorid gebildet.

Charakterisierung der organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole

IR-Spektren

Die C=C-Absorptionsbanden im IR-Spektrum von A und B findet man bei 1615 bzw. bei 1600 und 1625 cm⁻¹. Die tetrasubstituierten C=C-Bindungen der Verbindungen (E)-1 und MNH₂-1 absorbieren im Bereich von 1585 bis 1600 cm⁻¹. Die IR-Bande der C=C-Bindung der Isopropenyl-Gruppe von NaNH₂-1b liegt bei etwa 1610 cm⁻¹. Die Verbindungen des Typs 4 haben C=C-Absorptionsbanden bei ca. 1550 cm⁻¹. Die IR-Bande der C=C-Bindung von 6 und 7 findet man bei 1530–1550 cm⁻¹. – Die NH₂-Gruppe von MNH₂-1 absorbiert im Bereich von 3650 (NaNH₂-1g) bis ca. 3200 cm⁻¹ (NaNH₂-1b). Die Verbindungen vom Typ 6 und 7 haben NH-Absorptionsbanden bei 3200–3350 (6) bzw. um 3450 cm⁻¹ (7). – Die BH-Bindung von 4l tritt bei 2480 cm⁻¹ auf.

Massenspektren

In Tab. 1 findet man Auszüge aus den Massenspektren der Verbindungen (E)-1, die als Trimethylsilyl-Derivate die Basismasse *m/z* 73 [(E)-1a, b, b', e–g'] haben. Bei (E)-1a',

(E)-1c und (E)-1d' tritt die Hauptbruchstückmasse *m/z* 87 von C₂H₅Si(CH₃)₂ auf. (E)-1d hat die Basismasse *m/z* 197 von CH₃Si(C₆H₅)₂. Ansonsten sind die Fragmente *m/z* [M – 15]⁺ und [M – 29]⁺ charakteristisch. Bei (E)-1n und bei dem cyclischen 1z ist [M – 29]⁺ die Basismasse (*m/z* 225 bzw. 205). Im Massenspektrum von 1z tritt außerdem eine

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren von A, B, (E)-1 und 1z

Verbindung	Mol-masse	Gef. <i>m/z</i> (% rel. Intensität) ^{a)}		
		M ⁺	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
A	142.3	142(18)	73	127(78), 99(20), 87(24), 59(17)
B	168.3	168(17)	73	153(17), 99(15), 59(13)
(E)-1a	210.2	210(5)	73	195(1), 181(6), 153(4), 136(3), 111(6), 108(6), 101(7), 87(38), 59(17), 28(22)
(E)-1a'	196.2	196(<1)	87	181(1), 167(97), 139(15), 125(27), 111(68), 101(25), 97(41), 73(28)
(E)-1a''	272.4	272(1)	135	253(<1), 243(30), 149(18)
(E)-1b	236.3	–	73	207(12), 151(4), 133(12), 123(27), 87(18)
(E)-1b'	250.3	250(4)	73	235(<1), 221(3), 176(1), 147(7), 127(7), 113(18), 95(17)
(E)-1c	224.3	224(4)	87	209(1), 195(21), 167(10), 125(17), 101(50), 73(33), 59(39)
(E)-1d	334.4	–	197	319(3), 305(18), 149(B ₀ , 17), 135(B ₀ , 8), 121(B ₀ , 10), 105(B ₀ , 7)
(E)-1d'	236.3	236(<1)	87	207(4), 195(20), 101(51), 73(52), 59(83), 41(34)
(E)-1e	224.3	224(4)	73	209(B ₁ , 1), 195(B ₁ , 4), 167(B ₁ , 3), 122(19), 87(43)
(E)-1e'	280.4	280(4)	73	265(<1), 251(<1), 206(6), 178(4), 136(11), 87(13)
(E)-1f	272.2	272(3)	73	257(1), 243(32), 149(23), 135(37), 87(24)
(E)-1f'	278.4	278(11)	73	263(1), 249(<1), 204(24), 175(62), 147(35), 134(27), 87(15)
(E)-1g	168.2	168(7)	73	153(B ₁ , 9), 115(1), 97(7)
(E)-1g'	354.4	354(15)	73	239(5), 280(84), 165(51), 135(42)
(E)-1n	254.3	–	225	239(3), 210(32), 182(35), 102(35), 59(41)
(E)-1aGe	254.8	256(6)	119	241(26), 227(4), 171(30), 147(29), 133(52)
(E)-1aSn	300.8	–	41	287(5), 189(14), 165(11), 135(10), 69(45)
1z	234.3	234(46)	205	219(17), 191(8), 177(72), 149(23), 111(23), 109(25), 97(46), 73(44), 59(44)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ²⁸Si, ⁷⁴Ge und ¹²⁰Sn.

Tab. 2. Auszüge aus den Massenspektren der Verbindungen 4–7

Verbindung	Molmasse	Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
		M^+	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
4a ^{b)}	195.2	195(38)	166	180(51), 152(54), 138(21)
4aGe	239.6	241(32)	226	212(42), 158(42), 144(39), 130(72), 89(41)
4b ^{c)}	221.2	221(100)	221	206(82), 192(84), 137(73), 59(39)
4c	209.2	209(14)	180	194(6), 164(7), 152(61), 83(17)
4d	257.3	257(59)	228	242(39), 214(38), 173(39), 105(27)
4e	209.2	209(19)	180	194(34), 166(42), 152(26), 138(31), 125(20), 97(19), 59(19)
4f	257.3	257(61)	228	242(28), 164(38), 173(39), 145(17)
4g	167.1	167(21)	152	148(16), 97(21)
4h	211.2	211(45)	196	152(18), 114(17), 59(25), 29(17)
4j	210.2	210(65)	195	181(8), 166(13), 152(31), 127(24)
4k	223.2	223(14)	166	152(16), 138(17)
4l	167.1	167(44)	152	138(29), 97(43)
5a	257.3	257(100)	257	242(59), 228(82), 214(38)
(OC) ₃ Cr- η^6 -5a	393.3	393(10)	309	337(6), 52(73)
5b	283.3	283(100)	283	268(57), 254(56), 151(20), 137(54), 59(34)
5h'	289.3	289(68)	176	274(10), 273(25), 258(38), 257(29), 244(51), 228(40), 214(38), 202(59)
6a	211.2	—	182	196(3), 166(21), 154(62), 152(29), 138(19), 112(31)
6c	225.3	—	196	210(1), 168(62), 140(14), 138(15)
6d	273.3	—	244	258(1), 216(21), 166(43), 138(40)
7a	181.2	181(47)	166	152(93), 138(99), 84(90), 43(79)
7c	195.2	195(28)	166	180(7), 138(40)
7d	243.2	243(62)	214	228(90), 200(69), 174(43), 146(34)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ⁵²Cr und ⁷⁴Ge. — ^{b)} Vgl. Lit.³⁾. — ^{c)} Vgl. Lit.²²⁾.

intensive Bruchstückmasse m/z 177 von $[M - 29 - 28]^+$ auf.

Die charakteristischen Massen m/z der Verbindungen vom Typ 4, 5, 6 und 7 sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sämtliche Verbindungen, ausgenommen das cyclische Amin-Boran 6c, liefern ein Molekül-Ion M^+ , das bei 4b, 5a und 5b auch Basismasse ist. Die Zerfälle der Moleküle im

Massenspektrometer erfolgen bevorzugt unter Abspaltung der Neutralmasse 15 (Methyl aus 4aGe, 4g, h, j, l und 7a), 29 (Ethyl aus 4a, c, d, e, f, 6c, d und 7c, d) oder 57 (*tert*-Butyl aus 4k). Aus dem π -Komplex (OC)₃Cr- η^6 -5a mit M^+ m/z 393 werden zunächst bis zu 3 CO-Moleküle abgespalten, wobei die Basismasse m/z 309 gebildet wird.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von A, B, (E)-1 und 1z (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	Nr.	δ ¹ H (ppm)				
		LM	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵
A		CDCl ₃ (400 MHz)	0.04	1.66	5.69 2.09 0.97	—
B		CDCl ₃	0.06	4.82; 4.38 1.74	5.64 2.07 0.95	—
(E)-1a		CDCl ₃	0.01	1.76	2.03 0.95	1.29 0.98
(E)-1a'		CDCl ₃	0.07 3.51	1.62	2.02 0.86	1.15 0.88
(E)-1a''		CD ₂ Cl ₂	0.37 7.45	1.83	2.16	1.06
(E)-1b		CDCl ₃	-0.04	4.84; 4.39 1.71	2.02 0.82	1.24 0.93
(E)-1b'		CDCl ₃	-0.09	5.63 1.73; 1.50	1.96 0.80	1.27 0.92
(E)-1c		CDCl ₃	-0.09 0.49 0.88	1.70	1.98 0.90	1.23 0.93
(E)-1d		CD ₂ Cl ₂	0.61 7.67; 7.45	1.87	2.26 1.08	0.93
(E)-1d'		CDCl ₃	-0.05 1.48 5.74 4.85; 4.68	1.67	1.95 0.82	1.15 0.85
(E)-1e		CDCl ₃	0.0	2.07; 2.21 0.94; 1.00	1.29 0.98	
(E)-1e'		CDCl ₃	0.0	2.07 1.35 0.93	2.19 0.93	1.29 0.98
(E)-1f		CD ₂ Cl ₂	0.03	7.26; 7.03	1.92 0.80	1.42 1.15
(E)-1f'		CDCl ₃	-0.03	2.56 1.67-1.21	1.90 0.90	≈1.4 0.92
(E)-1g		CDCl ₃	-0.04	1.49	1.60	0.80
(E)-1g'		CD ₂ Cl ₂	0.0	1.91	7.96; 7.76; 7.2 4 : 6 : 5	
(E)-1n		CDCl ₃	-0.01; -0.02 2.38	1.67	2.27; 2.00 0.92	0.83 2.65
		C ₆ D ₆	0.07; -0.06 ^{a)} 2.40	1.75	2.30; 2.06 0.94	0.9 2.55; 2.50
(E)-1t		CDCl ₃	-0.03	5.53	2.03 0.98	1.29 0.97
(E)-1aGe		CDCl ₃	0.09	1.75	1.99 0.9	1.22 0.9
(E)-1aSn		CDCl ₃	0.05	1.93	2.18 0.7	1.5 0.7
1z		CDCl ₃	0.07	1.65	2.04 0.87	1.34 0.95

^{a)} Treten bei ca. 80°C als ein breites Signal auf.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen

NMR-Spektren für eine große Zahl verschiedener Derivate von **4a** mit unterschiedlichen Substituenten in 1-Stellung (am Stickstoff-Atom) wurden bereits ausführlich diskutiert³⁾. Die Mehrzahl der vorliegenden Argumente gilt auch für die verschiedenen substituierten Verbindungen **4**, **5** und **7**. Außerdem sind jetzt die Ausgangsverbindungen (*E*)-**1** sowie die Zwischenverbindungen MNH₂-**1**, M-**2**, M-**3** und **6** eingehend untersucht worden.

¹H-NMR

Alle δ¹H-Werte, Aufspaltungsmuster und relative Signalintensitäten der Verbindungen (*E*)-**1** (Tab. 3), MNH₂-**1** (Tab. 4), M-**2** und M-**3** (Tab. 5) sowie **4** (Tab. 6) unterstützen die Strukturvorschläge.

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der Additionsverbindungen MNH₂-**1** in [D₈]THF

Verbindung Nr.	δ ¹ H (ppm) bei 200 MHz und ca. 0°C				
	H _N ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵
NaNH ₂ - 1a	-0.42	0.10	1.71	2.15 0.81	0.61 0.36
-70°C	n.b.	-0.17	1.52	1.95 0.73	0.0 0.53
KNH ₂ - 1a	-0.41 ^{a)}	-0.07	1.61	2.07 0.80	0.60 ≈0.0
NaNH ₂ - 1b	-0.41	0.10	4.63; 4.21 1.69	2.03 0.87	0.66 0.40
NaNH ₂ - 1c	-0.4 ^{a)}	0.09 0.93; 0.6	1.72	2.16 0.82	0.64 ≈0.0
KNH ₂ - 1c	-0.4 ^{a)}	-0.07 0.92; 0.51	1.64	2.09 0.81	0.62 ≈0.1
NaNH ₂ - 1e	-0.35 ^{a)}	0.11	2.10 oder 2.20 1.03		0.70 0.2
NaNH ₂ - 1f	≈ 0	-0.10	7.06; 6.80	1.86 0.59	0.74 0.42
NaNH ₂ - 1g	-0.60	0.09	1.58 oder 1.60		-0.50
NaNH ₂ - 1g'	-0.10	-0.36	1.47	7.51; 7.00; 6.86; 6.72	
KNH ₂ - 1g'	-0.32	-0.21	1.60	7.67; 7.12; 6.94	
NaNH ₂ - 1aGe	-0.41	0.22	1.78	2.13 0.82	0.61; 0.49 0.2
KNH ₂ - 1aGe	-0.69(br)	0.20	1.76	2.14 0.82	0.63; -0.25 0.22
NaNH ₂ - 1aSn	-0.57	-0.27	1.77	2.08 0.83	0.57 0.02
KNH ₂ - 1aSn	-0.60	-0.29	1.77	2.09 0.84	0.58 ≈0.0

^{a)} Bei 80 MHz gemessen.

Tab. 5. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen M-**2** und M-**3**

Verbindung Nr.	δ ¹ H (ppm) bei 200 MHz ²J _{SnH} (Hz)>				
	H ¹ ^{a)} LM ^{b)}	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵
Na- 2a	-1.39, A	-0.18	1.41	1.41	-0.6
K- 2a	-1.45, A	-0.1	1.52	2.0 0.65	-0.1 0.65
Me ₄ N- 2a	3.38, A (NMe ₄)	0.01	1.64	2.06	
K- 3a	-, A	-0.18	1.62	2.05 0.70	0.89
Na- 2c	-1.37, A	0.09(s) 0.93; 0.44 (t) (q)	1.59	2.01 0.83	0.19; 0.10 0.63; 0.60
Na- 3c	-, A	0.10(s) 0.86; 0.45; 1.08 (dq) (dq) (t)	2.11	2.55 1.20	1.03
Na- 2d	-0.46 ^{c,d)} , A	0.30 7.55; 7.18	1.76	2.15 0.93	0.27; -0.04 0.69; 0.67
K- 2d	-0.67, A	0.27 7.57; 7.18	1.63	2.15 0.93	0.12 0.70; 0.68
Na- 3d	-, A	0.22 7.40; 7.15	1.64	2.21 0.88	0.87
Na- 2e	-1.14, A	0.01	2.04 oder 2.15 0.95 oder 0.86		0.65 ≈0.2
Na- 3e	-, B	0.04	2.47 oder 2.44 1.18 oder 1.12		0.89
Na- 2f	-0.89, A	0.00	7.1 6.9	2.04 0.74	0.33; -0.03 0.75
Na- 3f	-, A	0.02	7.06	2.18 0.87	1.02
Na- 2g	-1.39, A	-0.18	1.41	1.41	-0.6
Na- 3g	-, A	-0.11	1.65 oder 1.70		0.29
Na- 2aGe	-1.60 ^{b,c)} , A	0.17	1.72	2.02 0.85	0.20; -0.12 0.61
Na- 3aGe	-, B	0.24	2.13	2.50 1.20	1.02
Na- 2aSn	0.62 <42.8> oder: -1.81, A	0.0 <48.0>	1.85	2.07 0.82	0.18; -0.17 0.58

^{a)} LM: A = [D₈]THF; B = [D₆]Benzol. — ^{b)} δ¹H(N) ist von Lösungsmittel und Konzentration stark abhängig. — ^{c)} Bei 200 MHz wird das Signal nicht beobachtet. — ^{d)} Bei 80 MHz gemessen.

Das in CDCl₃ oder C₆D₆ gelöste (*Z*)-**1n** hat zwei ¹H-NMR-Signale für die enantiotopen Protonen der beiden CH₃(Si)-Gruppen (Koaleszenz bei ca. 80°C) und für die CH₂-Protonen der 4-Ethyl-Gruppe. In C₆D₆ sind bei Raumtemperatur auch die CH₃-Signale der beiden Ethylbor-Gruppen aufgespalten (vgl. Tab. 3). Die Phänomene sind — analog vergleichbarer Zinn-Verbindungen²⁸⁾ — auf die gehinderte Rotation um die BN- und die BC_{vinyl}-Bindung zurückzuführen.

Für M-**2a** finden sich die charakteristischen breiten ¹H(NH)-Resonanzen bei hohem Feld (δ¹H ca. -0.5 bis

Tab. 6. ^1H -NMR-Daten von 4–7 (LM = Lösungsmittel)

Verbin- dung	δ ^1H (ppm)					Verbin- dung	δ ^1H (ppm)				
	H ¹ LM (MHz)	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵		H ¹ LM (MHz)	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵
4a	2.61 C ₆ D ₆ (80)	0.02	1.69	2.12 0.80	0.86	5a	7.41; 7.09 CD ₂ Cl ₂ (80)	0.32	2.02	2.46 1.14	1.02
4aGe	2.78 CDCl ₃ (200)	0.34	1.85	2.20 0.89	0.93	(OC) ₃ Cr- η^6 -5a	4.92 o 4.51 m 4.37 p C ₆ D ₆ (400)	0.43	1.74	2.30 1.01	1.08 0.87
4b	2.62 C ₆ D ₆ (80)	0.18	4.95; 4.70 1.85	2.44 1.09	1.09	5b	7.29; 7.01 CD ₂ Cl ₂ (80)	0.27	4.95; 4.63 1.93	2.40 1.08	=0.9
4c	2.71 CDCl ₃ (200)	0.83 0.61; 0.08	1.79	2.23 0.89	0.95	5h'	7.20(m) CD ₂ Cl ₂ (80)	0.27	1.94	2.31 1.08	3.94 0.94
4d	2.70 CDCl ₃ (200)	0.45	1.77 7.47; 7.37	2.29	1.01 0.94	6a	2.04 CDCl ₃ (80) =0.7 C ₆ D ₆ (80)	0.27 -0.06	1.63 1.65	2.04 2.27 1.06	=0.65 =0.75 0.62
4e	2.71 CDCl ₃ (200)	0.14	2.31 oder 1.03 oder	2.22 0.95	0.90	6aCl ⁵	n.b. C ₆ D ₆ (80)	0.04	1.67(br)	2.41 1.14	0.98
4f	2.84 CD ₂ Cl ₂ (200)	0.26	7.36 o 7.24 m 7.13 p	2.30 1.02	1.1	6c	=0.8(br) C ₆ D ₆ (200)	-0.04 0.42(q) 0.79(t)	1.68	2.27 1.08	0.53 0.85
4g	2.71 CDCl ₃ (200)	0.12	1.80 oder	1.78	0.43	6d	2.15 CD ₂ Cl ₂ (200)	0.64 7.60; 7.46	1.74	2.20 1.00	0.37; 0.33 0.74; 0.64
4h	2.60 CDCl ₃ (80)	0.9	1.74	2.19 0.90	4.18 1.24	7a	3.73(br) CDCl ₃ (80)	0.13	1.76	2.16 0.87	0.96(br)
4i	2.71 CDCl ₃ (80)	0.18	1.81	2.22	- 0.92	7c	3.47(br) C ₆ D ₆ (200)	0.10(s) 0.56(q); 0.90(t)	1.82 1.82	2.31 2.31	1.10 1.10
4j	2.60 C ₆ D ₆ (80)	0.10	1.76	2.34 0.97	2.67	7d	=4.0(br) CD ₂ Cl ₂ (80)	0.60 7.63; 7.48	1.89	2.38 1.06	1.15
4k	2.89 CDCl ₃ (200)	0.13	1.85	2.43 0.94	1.16						
4l	2.78 C ₆ D ₆ (200)	0.05	1.75	2.27 1.04	n.b.						

-1.5). Im Fall von Na-2aSn läßt sich auch $^2J(^{119}\text{SnN}^1\text{H}) = 42.8$ Hz beobachten. Dieser Parameter hat bei Zinn-Stickstoff-Verbindungen bisher wenig Beachtung gefunden²⁹⁾, kann jedoch in Zukunft, ähnlich wie andere geminale ^{119}Sn -X-Kopplungen³⁰⁾, für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse eine Rolle spielen. Gegenüber M-2 und auch gegenüber der Zwischenverbindung MNH₂-1²³⁾ wird die $^1\text{H}(\text{NH})$ -Resonanz in 6 zu höheren Frequenzen ($\delta^1\text{H}$ ca. 0.8) verschoben und findet sich dann bei den Derivaten 7 im typischen Bereich für Aminborane ($\delta^1\text{H}$ ca. 3.5–4.5). Auch beim Übergang von M-2 zu M-3 bzw. 4 ändern sich die $^1\text{H}(\text{BEt})$ -Resonanzen genau in der für den Wechsel von $\text{KZ}_\text{B} = 4$ zu $\text{KZ}_\text{B} = 3$ bekannten³¹⁾ Weise, also entgegengesetzt wie von 1 nach M-2, z. B.:

	(E)-1a	K-2a	K-3a	4a
$\delta^1\text{H}(\text{BEt})$	1.29 (CH ₂)	-0.1 (CH ₂)	0.89 (C ₂ H ₅)	0.86 (C ₂ H ₅)
	0.98 (CH ₃)	0.65 (CH ₃)		

In einigen ^1H -NMR-Spektren von M-2 (z. B. von Na-2aSn) wird die Diastereotopie der BCH₂-Protonen an Hand von $^2J(\text{HCH}) = 11.8$ Hz beobachtet. Die Größe der Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H}) = 48.0$ und $^3J(^{119}\text{SnCC}^1\text{H}) = 61.4$ Hz in Na-2aSn entspricht den ^{13}C -NMR-Befunden bezüglich $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ mit $n = 1, 2$. Die Änderungen der übrigen $\delta^1\text{H}$ -Werte sind nicht charakteristisch.

^{11}B -NMR

Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie dient zur Unterscheidung der Bor-Verbindungen mit $\text{KZ}_\text{B} = 3$ [(E)-1 (Tab. 7), M-3 (Tab. 9), 4, 5 und 7 (Tab. 10)] und $\text{KZ}_\text{B} = 4$ [MNH₂-1 (Tab. 8), M-2 (Tab. 9) und 6 (Tab. 10)]. Ebenso lassen sich Änderungen der Substituenten am Bor-Atom überprüfen³¹⁾. Der Ablauf der Reaktion von 2 zum Produkt 4 kann mittels ^{11}B -NMR gut verfolgt werden, z. B.:

	(E)-1a	KNH ₂ -1a ²³⁾	K-2a	K-3a	4a
$\delta^{11}\text{B}$	+82.6	-7.9	-2.8	+48.0	+44.8

Tab. 7. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der A, B, (E)-1 und von 1z

Verbindung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{c,d}$ (ppm) 64.2 MHz CDCl_3	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] bei 50.3 MHz				$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) 39.8 MHz CDCl_3	Verbindung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{c,d}$ (ppm) 64.2 MHz CDCl_3	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] bei 50.3 MHz				$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) 39.8 MHz CDCl_3
		C^2 LM ($^\circ\text{C}$)	C^3 C^3' C^3''	C^4 [br] C^4'	C^5 [br] C^5'				C^2 LM ($^\circ\text{C}$)	C^3 C^3' C^3''	C^4 [br] C^4'	C^5 [br] C^5'	
A	-	-2.03 CDCl_3 25.2 MHz	135.6 14.2	141.6 21.8 13.8	-	-4.3	(E)-1e'	82.0 ^d	0.0[50.4] CD_2Cl_2 (-50)	135.2[68.9] ^b 22.4 32.5; 31.6 31.1; 30.8 14.1	161.8 23.5 14.7	21.7 9.7	-6.4
B	-	-1.4[51.7] CDCl_3	146.2 145.6 110.1	140.9 23.3 14.4	-	-6.2	(E)-1f	79 ^d	-0.5[51.1] CDCl_3 (+20)	140.5[64.1] 144.6 i 128.6 o 127.8 m 124.8 p	163 24.5 13.4	21.6 9.2	-7.7
(E)-1a	82.6 ^d	-0.9[50.6] CDCl_3 (+20)	130.2[70.2] 15.3	161 22.4 12.8	21.1 9.3	-6.1	(E)-1f'	78.7 ^d	2.6[50.0] CD_2Cl_2 (-50)	141.0[69.3] 42.5; 33.7 27.7; 26.9	161.1 21.6 14.4	20.5 10.3	-6.3
(E)-1a'	81.2 ^c	-3.7[49.7] CD_2Cl_2 (-50)	127.0[71.4] ^b 13.8[6.5]	165.1 23.0[8.7] 13.3	21.4 10.1	-13.9	(E)-1g	81.0 ^c	-0.4[50.6] CDCl_3 (20)	130.5 14.5	157.7 16.0	14.3	-6.0
(E)-1b ^a	84.3 ^c	-0.3[51.0] C_7D_8 (+20)	141.6[n.b.] 148.0 110.8 25.2	161.1 24.7 14.3	21.9 9.2	-9.2	(E)-1g'	66.1 ^{d,e}	0.5[50.9] CD_2Cl_2 (-50)	141.3 20.2	159.1 141.1 i 139.0 o 128.0 m 132.0 p	141.1 i 139.0 o 128.0 m 132.0 p	-4.0 ^h
(E)-1b'	83.7 ^d	-0.5[50.9] CD_2Cl_2 (-50)	136.1[68.0] 125.8 131.5 25.7; 19.8	163.3 24.9 13.2	22.2 10.1	-7.3	(E)-1n	44.9 ^d	-2.8[56.2] 38.4 CDCl_3 -2.25; -2.29 38.6 C_6D_6 (+20)	133.3[78.0] 15.3 134.0 15.5 13.0	159.4 25.3 12.7 n.b. 25.7 13.0	12.1 10.0 n.b. 10.4 41.6; 38.1	-0.8 41.5 38.1
(E)-1c	82.7 ^c	-3.2[49.9] 7.3; 7.6 CDCl_3 (+20)	129.3 15.4	162.2 22.2 12.7	21.0 9.2	-3.1	(E)-1t	84.4	0.0 CDCl_3 (+20)	124.5[69.7]	171 30.6 12.7	21.5 8.9	n.g. ¹⁾
(E)-1d	81.7 ^d	-2.6[52.9] 137.2 i 135.6 o 127.7 m 129.1 p CDCl_3 (+20)	126.6 16.8	167 22.7 12.7	20.6 9.1	-12.2	1z	87.5 ^c	-4.6[47.2] CD_2Cl_2 (-50)	135.3[64.8] 130.6[68.9] 16.2 12.9	154.5 24.3 14.0	166.3[br] 22.8 9.5	+6.3
(E)-1d'	81.9 ^c	-3.2[51.3] 23.9[46.1] 136.1 112.9 CD_2Cl_2 (-50)	128.4[70.9] 15.6	163.2 22.6 13.1	21.4 9.9	-5.7	(E)1aGe	83.5 ^c	-1.2 CDCl_3 (+20)	131.8 16.5	159 22.5 13.1	21.3 9.1	-
(E)-1e	83.5 ^a	0.0[49.9] CDCl_3 (+20)	137.0[70.2] 22.0 13.7	161.5 23.4 15.5	21.3 9.1	-6.8	(E)1aSn ^b	83.3	-8.6 <320.0> CDCl_3 (+20)	133.5<540.0> 19.7<66.0> %%	163.0 23.1<83.0> 13.6	22.8 9.9	-51.4 ($\delta^{119}\text{Sn}$)

^a Vgl. Lit.³⁾. - ^b Vgl. Lit.¹⁹⁾, $\langle \rangle = {}^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (Hz). - ^c Halbhöhenbreite $h_{1/2} = 200 - 600$ Hz. - ^d $h_{1/2} = 600 - 1000$ Hz. - ^e In CD_2Cl_2 gemessen. - ^f ${}^1J(^{13}\text{C} = ^{13}\text{C}) = 56.1$ Hz. - ^g ${}^1J(^{13}\text{C} = ^{13}\text{C}) = 57.2$ Hz. - ^h In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gemessen. - ⁱ n.g. = nicht gemessen.

Für die Alkene (E)-1 (vgl. Tab. 7) liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte zwischen ca. 79 und 87. Die geringe Abschirmung der ^{11}B -Kerne (ca. 5–13 ppm geringer als in $\text{Me}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ³¹⁾) zeigt an, daß die $\text{BC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen schwach sind und daß sich die BC_2 -Ebene der Dialkylboryl-Gruppe wegen sterischer Faktoren bevorzugt senkrecht zur $\text{C}=\text{C}-\text{B}$ -Ebene einstellt. Bei Derivaten des Typs 1aSn und 1aPb^{32a)} mit der BiPr_2 -Einheit ist dies auch NMR-spektroskopisch

zu beweisen^{32b)}. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert (66.1) für (E)-1g' (mit der BPh_2 -Einheit) entspricht dem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert für Triphenylboran ($\delta^{11}\text{B} = 68.0$ ³³⁾), in dem die Phenyl-Gruppen um 54.4° gegen die BC_3 -Ebene verdrillt sind³⁴⁾.

Andere Substituenten als die Ethyl-Gruppe am Bor-Atom in 4 (vgl. Tab. 10) beeinflussen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte in analoger Weise zu den nichtcyclischen vergleichbaren Aminoboranden:

	4a	4k	4l	4i	4h	4j
Substituent in 5-Stellung	Et	tBu	H	Cl	OEt	NMe ₂
$\delta^{11}\text{B}$	44.8	45.5	43.1	38.5	29.6	31.8
$\delta^{11}\text{B}^{31)}$	45.0 ³⁵⁾	47.5 ³⁵⁾	42.8	38.5	31.8	33.5
[MeB(X)NMe ₂]						

¹³C-NMR

Wegen der z. T. komplexen ¹H-NMR-Spektren ist die Information aus den ¹³C-NMR-Messungen für die Strukturvorschläge wichtig. Die Zuordnung der ¹³C-Resonanzen gelingt nach den üblichen Methoden³⁶⁾. Zusätzlich sind die breiten ¹³C-Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoff-Atome^{31a,c)} sowie die beobachteten ²⁹Si- bzw. ^{117/119}Sn-Satellitensignale hilfreich. Man findet z. B. für **1a** im Olefinbereich ein scharfes ¹³C-Resonanzsignal mit ²⁹Si-Satelliten entsprechend ¹J(²⁹Si¹³C) = 70.2 Hz und ein breites ¹³C-Resonanzsignal, typisch für den borgebundenen Kohlenstoff. Daraus folgt zwingend das Strukturelement B–C=C–Si.

Weitere Überlegungen unter Einbeziehung bekannter Substituenteneffekte³⁶⁾ lassen zuverlässig auf die Verteilung und die jeweilige Stellung der übrigen Substituenten an der C=C-Bindung schließen. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **1z** (welches völlig den ¹³C-NMR-Spektren entsprechender Stannacyclopentadiene entspricht³⁷⁾) folgt dessen Struktur. – Beim in C₆D₆ gelösten (*E*)-**1n** treten bei Raumtemperatur zwei getrennte ¹³C-NMR-Signale für die enantiotopen CH₃-Gruppen am Silicium-Atom (vgl. Tab. 7) auf. Auch die ¹³C-Resonanzen der *N*-Methyl-Gruppen am Bor-Atom sind verdoppelt, unabhängig vom Lösungsmittel. Die Aufspaltungen sind auf die gehinderte Rotation um die BN-Bindung zurückzuführen (vgl. ¹H-NMR-Diskussion)²⁸⁾.

Von (*E*)-**1a'** und (*E*)-**1e'** haben wir auch die Kopplungskonstanten ¹J(¹³C⁼¹³C⁴) = 56.1 und 57.2 Hz bestimmt. Die Werte liegen deutlich niedriger als für Olefine ohne organometallische Substituenten [z. B. CH₂=CH₂: ¹J(¹³C=¹³C) = 67.6 Hz³⁸⁾] und erfüllen damit die Erwartungen über den Einfluß elektropositiver Substituenten auf ¹J(¹³C=¹³C)³⁹⁾.

Tab. 8. ¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten der Additionsverbindungen MNH₂-**1** aus (*E*)-**1** und MNH₂ in [D₈]THF

Verbindung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{a-c)}$ (ppm) 64.2 MHz	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) bei 75.3 bzw. 50.4 MHz				$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) 39.8 MHz (°C)	Verbindung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{a-c)}$ (ppm) 64.2 MHz	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) bei 75.3 bzw. 50.4 MHz				$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) 39.8 MHz (°C)
		¹ J(²⁹ Si ¹³ C (Hz) < ^{117/119} Sn ¹³ C (Hz)>							¹ J(²⁹ Si ¹³ C (Hz) < ^{117/119} Sn ¹³ C (Hz)>				
		C ² Temp.(°C)	C ³	C ⁴	C ⁵				C ² Temp.(°C)	C ³	C ⁴	C ⁵	
NaNH ₂ - 1a	-7.9 ^{a)} -6.8 (-30)	12.9 (-60)	131.1 19.0	179.7[br] 25.6 14.6	18.5[br] 12.0	-12.5(+20) -74(-30)	NaNH ₂ - 1g	-10.0 ^{a)}	9.5[br] (-50)	125.8[br] 20.4; 19.7	179.8[br]	14.5[br]	-45.6(-30) -56.6(-45) -65.3(-60)
KNH ₂ - 1a	-7.9 ^{a)} -7.0 (-30)	13.2 (-60)	131.5[81.0] 19.0	179.1[br] 25.5 14.6	18.6[br] 12.0	-81(-60)	KNH ₂ - 1g	-8.9 ^{a)}	12.6[br] (-70)	129.0[br] 19.3; 18.5	176.7[br]	14.2[br]	
NaNH ₂ - 1b	-7.8 ^{b)} (-10)	8.4[br] (-30)	141.2[br]; 107.8 155.9 28.0	182[br] 25.5 17.6	20.5[br] 11.8	-17.3(+20)	NaNH ₂ - 1g'	-5.7 ^{a)}	2.5[51.5] (-30)	163.7 22.7	178.8[br] 130.4 i, 127.9 o 127.1 m, 122.9 p	156.3 i 135.0 o 126.8 m 123.6 p	-8.9(-30)
KNH ₂ - 1b	-8.1	4.7 (-30) (C ₇ D ₈)	138.6; 109.2 153.8 27.5	184.4[br] 30.0 18.0	21.0[br] 12.1	-15.4(+25) ^{d)} -15.3(-30) ^{d)} -15.2(-50) ^{d)} -83.6(-70) ^{e)}	KNH ₂ - 1g'	-5.7 ^{a)}	3.5[51.0] (-30)	156.7 22.8	179.5[br] 130.8 i, 127.6 o, 127.5 m, 126.6 m	164.4 i 135.1 o 126.6 m 123.3 p	-10.5(-30)
NaNH ₂ - 1c	-7.4 ^{b)}	8.0(CH ₃) 17.5; 10.3 (-40)	128.8 19.9	182[br] 26.7 14.5	19.5[br] 12.2	n.b. ^{f)}	NaNH ₂ - 1aGe	-7.7 ^{a)}	4.8[br] (-30)	126.7 21.0	172.6[br] 27.4 14.4	19.7[br] 12.3	-
KNH ₂ - 1c	-7.7 ^{a)}	11.1(CH ₃) 20.2; 11.2 (-30)	130.5 19.6	181[br] 25.7 14.8	18.9[br] 12.2	-66.8(-30)	KNH ₂ - 1aGe	-7.7 ^{a)}	5.6 (-30)	124.9 20.9	180[br] 27.8 14.6	20.8[br] 12.5	-
NaNH ₂ - 1e	-7.4 ^{b)}	9.5[br] (-30)	136.4 16.2 18.3	180[br] 25.7 26.1	20.1[br] 12.0	n.g. ^{g)}	NaNH ₂ - 1aSn	-8.4 ^{a)}	0.8<314.3> (-30)	136.2<861.9> 20.5<136.2>	175.1 [J _{CB} = 52] 25.4<128.0> 14.9<16.8>	19.2[br] 11.9	-175.2 (¹¹⁹ Sn)
NaNH ₂ - 1f	-7.5 ^{b)}	8.6[br] (-30)	141.2 154.4 i, 130.7 o 127.0 m, 122.7 p	184[br] 28.4 15.5	20.7[br] 12.1	-15.1	KNH ₂ - 1aSn	-8.4 ^{a)}	1.0<314.3> (-30)	131.4<866.7> 20.6<137.3>	175 25.5<128.2> 15.0<17.3>	20.0[br] 12.0	-175.4 (¹¹⁹ Sn)

a-c) Halbhohlenbreiten $h_{1/2}$: a) Bis 150 Hz. – b) 160–300 Hz. – c) > 300 Hz. – d) In [D₈]Toluol gemessen. – e) In [D₈]THF gemessen. – f) n. b. = nicht beobachtetes, vermutlich zu breites Signal. – g) n. g. = nicht gemessen.

Tab. 9. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen M-2 und M-3

Verbin- dung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ (ppm) 64.2 MHz	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) bei 50.4 MHz				$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) 39.8MHz [D ₈]THF	Verbin- dung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ (ppm) 64.2 MHz	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) bei 50.4 MHz				$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) 39.8MHz [D ₈]THF
		$^{1}\text{J}^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)	$\langle ^{a}\text{J}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C} \rangle$ (Hz)	C^2 (LM) ^d	C^3 $\text{C}^{3'}$				C^4 [br] $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	C^5 [br] $\text{C}^{5'}$	$^{1}\text{J}^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)	$\langle ^{a}\text{J}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C} \rangle$ (Hz)	
K-2a	-2.8 ^{a)}	2.8[47.8] A	129.1 13.0	183.1 24.2 14.3	20.1 11.8	3.5	Na-2e	-2.7 ^{a)}	4.1[46.8] A	138.1 22.6 15.0	182 24.1	20.0 11.5 16.7	7.7
K-3a	48 ^{a)}	0.52, A	153.7 13.5	164 23.2 15.1	14.3 11.9	4.4	Na-3e	46.7 ^{c)}	2.1[48.8] A	162.3[70.2] 23.1 15.8	162.2 22.5 15.6	14.4 11.7	7.7
Na-2b	-2.3	3.3[48.8] T	143.0 150.9; 106.6 25.9	183.2 25.6 15.4	20.4 11.5	8.0	Na-2f	-2.3 ^{a)}	3.1[49.8] A	141.5 148.5 i 129.1 o 127.8 m 123.3 p	185 25.2 14.8	20.4 11.6	8.7
Na-3b	45.3	1.2, T	163.9 149.3; 106.4 24.9	163.1 24.8 16.4	14.8 11.5 16.4	8.0	Na-3f	45.6 ^{c)}	1.0[49.6] A	161.6 146.5 i 127.2 o 128.2 m 124.3 p	165.2 24.5 16.4	14.8 11.6	8.9
Na-2c	-2.2 ^{a)}	0.2[48.1] 11.8; 8.8 A	129.1 13.8	183.2 24.2 14.2	20.5 19.8 11.7 11.6	10.7	Na-2g	-5.2 ^{a)}	2.7[46.8] A	126.9 13.1	179.3 ≈14 15.5	≈14 15.5	6.5
Na-3c	44.8 ^{c)}	-1.5[47.8] 10.0[50.9] 8.6, B	155.0[70.2] 14.6	163.9 23.0 15.2	14.5 11.7	10.7 (C ₆ D ₆)	Na-3g	≈45 ^{c)}	0.6[48.8] A	155.2[70.2] 14.0	156.8 15.5	6.1	6.0
Na-2d	-1.6 ^{a)}	0.0[50.2] 145.9 i[60.3] 135.0 o, A 127.9 m 128.3 p	127.8[81.0] 13.4	185.5 24.5 14.3	20.3 11.9; 11.8	3.7 -362.5 ($\delta^{15}\text{N}$)	Na2aGe	-1.7 ^{a)}	1.7, A	129.5 14.5 14.3	179 24.0	20.8 11.5	-
K-2d	-2.3 ^{a)}	0.5[49.8] 147.9 i, A 134.6 o 127.9 m 127.8 p	127.0 13.5	186.2 24.4 14.4	20.3 12.1; 12.0	-0.9	Na3aGe	46.4 ^{c)}	0.7, B	154.7 15.3	160.4 23.7 15.6	14.7 12.3	-
Na-3d	46.8 ^{c)}	-2.1[50.2] 145.3 i, A 134.7 o 128.0 m 128.1 p	153.6 13.7	165.6 23.4 15.2	15.1 11.5	2.1	Na2aSn	-1.7 ^{b)}	-4.9<257.2> 257.2, A	130.6<652.8> 18.9<180.8>	183 24.6 <121.0> 14.5 <14.7>	21.5 11.4 <53.0> (^{15}N) $J_{\text{NH}}=55.3$	+89.3 (^{119}Sn) -377.1 <53.0> (^{15}N) $J_{\text{NH}}=55.3$

^{a-c)} Halbhöhenbreiten $h_{1/2}$: ^{a)} Bis 150 Hz. - ^{b)} 160-300 Hz. - ^{c)} > 300 Hz. - ^{d)} LM: A = [D₈]THF; B = [D₆]Benzol; T = [D₈]Toluol.

Die Werte $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)$ für (E)-1 (Tab. 7) liegen im engen Bereich von ca. 50 ± 1 Hz und sind charakteristisch für eine derartige Umgebung des Silicium-Atoms⁴⁰⁾. Die Werte $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)$ und $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^{2,5})$ (in 1z) nehmen dagegen einen größeren Bereich ein (ca. 64-72 Hz). Dies reflektiert den Einfluß elektropositiver Substituenten auf die Natur des σ -Bindungsgerüsts der C=C-Einheit.

Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren der Zwischenverbindungen MNH₂-1 (Tab. 8) ist infolge der extremen Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Resonanzen problematisch. Die Ursache liegt in dem Gleichgewicht zwischen MNH₂-1 und [NH₂-1]⁻ M⁺, wobei in der ionischen Spezies das Silicium-Atom die Koordinationszahl 5 annehmen kann²³⁾.

Zwei ^{13}C -NMR-Signale für jeweils ein C-Atom treten für die Silicium-Verbindungen MNH₂-1 stets dann auf, wenn auch die Lage der ^{29}Si -NMR-Signale (vgl. Tab. 8) bei Temperatur- oder Konzentrationsänderung auf das Gleichgewicht extrem empfindlich anspricht. Die Temperaturabhängigkeit ist bei den Kalium-Verbindungen wegen deutlicher Bevorzugung der ionischen Spezies stets geringer als bei den Natrium-Verbindungen.

Änderungen der magnetischen Abschirmung des Kohlenstoff-Atoms C³ in 4 sind bekanntlich³⁾ auch eine Funktion der elektronischen Struktur des Bor-Atoms. Dies läßt sich hier unter Berücksichtigung von Derivaten mit $KZ_{\text{B}} = 3$ und 4 (vgl. Tab. 9) demonstrieren.

	K-2a	K-3a	4a	4a-AlCl ₃	Na-2d	7d	6d
$\delta^{13}\text{C}^3$	129.1	153.7	149.3	164.8	127.8	150.2	122.3
KZ _B	4	3	3	3	4	3	4

In den Heterocyclen mit KZ_B = 3 liegt die ¹³C³-Resonanz stets bei signifikant höheren Frequenzen als mit KZ_B = 4. Die Abschirmung der ¹³C²-Kerne in den Heterocyclen M-3

Tab. 10. ¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen 4-7

Verbin- dung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{a-c)}$ (ppm) 64.2 MHz (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] 50.3 MHz					$\delta^{14}\text{N}$ $\delta^{17}\text{O}$ $\delta^{29}\text{Si}$ LM ^{g)}	Verbin- dung Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{a-c)}$ (ppm) 64.2 MHz (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] 50.3 MHz					$\delta^{14}\text{N}$ $\delta^{17}\text{O}$ $\delta^{29}\text{Si}$ LM ^{g)}
		C ¹	C ²	C ³ C ^{3'} C ^{3''} C ^{3'''}	C ⁴ [br] C ^{4'} C ^{4''}	C ⁵ [br]				C ¹	C ²	C ³ C ^{3'} C ^{3''} C ^{3'''}	C ⁴ [br] C ^{4'} C ^{4''}	C ⁵ [br]	
4a	44.8 ^{b)} (C ₆ H ₁₄)	27.9 CDCl ₃	-4.0[52.0]	149.3[76.0] 12.7	159.0 22.2 14.2	6.8 8.1	-290 -	4l	43.1 ^{d)} (CDCl ₃)	32.8 CDCl ₃	-3.6[52.9]	150.0 13.1	159 23.7 14.2	-	-290 -
4a-AlCl ₃	60.8 104(²⁷ Al) (C ₇ D ₈)	22.4 C ₇ D ₈	-0.9 -2.3	164.8 14.5	163.3 22.4 14.0	12.3 7.2	-320 -	4aGe	44.5 ^{b)}	30.4 C ₆ D ₆	-2.9	148.3 14.7	157.9 22.9 14.9	7.4 9.1	n.g. -
4b	46.9 ^{b)} (CDCl ₃)	28.2 CDCl ₃	-3.0[53.2]	157.3[75.4] 145.3	158.9 24.5 8.5	7.5	-287 -	4aSn ^{e,f)}	44.5 ^{b)} (C ₆ D ₆)	33.1 <16.5> C ₆ D ₆	-7.1 <319.2>	151.9 <619.3> 19.7 <110.0>	161.6 23.7 <87.7> 14.9 <15.3>	8.1 9.3	-285 -
4c	46.6 ^{b)} (CDCl ₃)	28.9 CD ₂ Cl ₂ (-50)	-5.1[51.8] 5.5[55.8] 7.2	148.6[76.0] 13.9	160.1 22.7 15.4	7.6 9.1	n.g. -	5a	47.3 (CDCl ₃)	146.1 i 127.2 o 129.2 m 124.4 p C ₇ D ₈	-2.7[53.4]	152.1[76.3] 13.2	159.2 22.5 14.6	8.5 8.9	-248 -
4d	47.2 ^{c)} (CDCl ₃)	29.1 CD ₂ Cl ₂ (-50)	-5.8[54.3]	148.9[79.3] 13.9	161.1 23.2 15.3	7.7 9.2	n.g. -	(OC) ₃ Cr -1 ⁶ -5a (C ₆ D ₆)	47.7 93.5 89.5 92.9 p C ₆ D ₆	122.1 i 93.5 92.9 p C ₆ D ₆	-1.8[n.b.]	154.8[n.b.] 13.3	158.2 22.2 14.5	8.7 8.3	n.g. 234.4(CO) 17.5
4e	46.4 ^{b)} (CDCl ₃)	28.7 CD ₂ Cl ₂ (-50)	-2.0[52.2]	156.9[76.6] 23.0	158.4 22.6 15.6	7.4 9.2	n.g. -	5b	45.5 ^{c)} (C ₆ H ₁₄)	145.8 i 127.4 o 129.2 m 124.5 p CD ₂ Cl ₂ (-50)	-2.0[54.5]	159.4[73.6] 145.2 110.7 24.5	158.7 24.3 15.7	8.5 8.8	-248 -
4f	46.6 ^{b)} (CD ₂ Cl ₂)	29.1 CD ₂ Cl ₂ (-50)	-1.9[53.2]	154.5[75.4] 142.0 i 128.1 o 129.9 m 126.3 p	161.1 24.6 16.1	7.7 9.3	n.g. -	5h'	30.1 ^{b)} (C ₆ H ₁₄)		n.g.				-269 -
4g	46.5 ^{b)} (CDCl ₃)	28.6 CD ₂ Cl ₂ (-50)	-3.7[52.5]	149.7[77.5] 13.3	153.2 15.1	-1.0	-292 -	6d	3.4 ^{b)} (CDCl ₃)		-3.2[53.9]	122.3[86.5] 135.0 i 134.5 o 128.3 m 130.7 p	185 23.7 13.2	15.9 10.54 10.50	n.g. -
4h	29.6 ^{a)} (C ₆ H ₁₄)	27.1 CDCl ₃	-3.5[53.5]	150.5[75.1] 13.1	155.6 22.1 14.4	60.1 18.4	-323 71 9.7	7c	49.1 ^{b)} (CDCl ₃)		-3.3[51.8]	150.3[75.7] (CH ₃) 13.3	159.0 21.8 14.3	10.3 8.6	-294.3 ^{k)} -
4h'	30.2 ^{a)} (CDCl ₃)	28.4 CDCl ₃	-3.6[53.7]	150.5[73.2] 13.1	154.5 22.0 14.3	71.5 13.2	-325 235;263 ^{h)} 13.0	7d	49.7 (CDCl ₃)		-4.3[55.4]	150.2[78.8] 136.8 i [69.6] 133.9 o 127.9 m 129.5 p	160.0 22.0 14.2	10.5 8.5	-292.7 ^{l)} -
4i	38.5 (C ₆ H ₁₄)	28.2 C ₇ D ₈	-4.2[54.0]	152.1[74.7] 13.4	155.4 22.0 14.1	-	-292 -				7.0[54.9] (CH ₂)	14.3		12.6 ⁱ⁾	
4j	31.8 (C ₆ D ₆)	30.1 C ₆ D ₆	-2.8[53.9]	150.4 13.4	158.0 23.2 14.5	40.4	n.g. -							2.4 ⁱ⁾	
4k	45.5 ^{b)} (CDCl ₃)	30.4 CDCl ₃ (-50)	-3.6[52.5]	151.3[76.4] 13.3	160.2 22.9	23.3 29.4	n.g. -								

a-c) Halbhöhenbreiten des ¹¹B-Signals: a) Bis 150 Hz. - b) 160-300 Hz. - c) > 300 Hz. - d) $J_{\text{BH}} = 110.5$ Hz. - e) Vgl. Lit.⁴¹⁾ - f) $J^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}$ (Hz) in <>. - g) LM = [D₆]Toluol, falls nicht anders vermerkt. - h) Zuordnung der ¹⁷O-NMR-Signale vgl. Lit.¹⁰⁾ - i) In CDCl₃ gemessen. - j) In [D₆]Benzol gemessen. - k) $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 78.3$ Hz. - l) $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 78.8$ Hz.

(Tab. 9), **4**, **5**, **6** und **7** (Tab. 10) ist stets merklich größer als in den Vorstufen **M-2** (Tab. 9). Die ^{13}C -Resonanz des *ipso*-Kohlenstoff-Atoms $C(i)$ der 2-Phenyl-Gruppe ist in **Na-2d** gegenüber dem von **6d** oder **7d** um ca. 10 ppm verschoben:

	Na-2d	6d	7d	Na-2c	7c
$\delta^{13}\text{C}^{(i)}$	145.9	135.0	136.8	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$ 11.8	7.0
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$	0.0	-3.2	-4.3	0.2	-3.3

Die Kopplungskonstanten (J in Hz) $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ und $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$ nehmen in Gegenwart von *Si*-Alkyl-Gruppen beim Übergang von **M-2** zu den Heterocyclen **4** bzw. **7** zu. Falls eine *Si*-Phenyl-Einheit vorliegt (**Na-2d**, **4d**, **7d**), trifft dies für $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$ nicht zu; vgl.:

	K-2a	4a	7a ³⁾	Na-2c	4c	7c	Na-2d	4d	7d
$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)$	47.8	52.0	53.7	48.1	51.8	51.8	50.2	54.3	55.4
CH_3									
$\text{CH}_2; C(i)$	-	-	-	50.9	55.8	54.9	60.3	n.g.	69.6
$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)$	n.g.	76.0	76.0	n.g.	76.0	75.7	81.0	79.3	78.8

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von **Na-2aSn** und **4aSn**⁴¹⁾ ändern sich wie bei den Silicium-Homologen. Für $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^2)|$ wird eine Zunahme beobachtet (257.2 und 319.2 Hz in **Na-2aSn** bzw. **4aSn**), $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)|$ nimmt ab (652.8 und 619.3 Hz in **Na-2aSn** bzw. **4aSn**). Dies läßt auf den Einfluß gegenläufiger Effekte schließen. Einer Änderung der Bindungswinkel am Zinn-Atom als Folge von KZ_B und KZ_N kommt große Bedeutung zu, was durch die im Trend mit $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)|$ übereinstimmende Änderung der $|^{2,3}J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)|$ -Werte in **Na-2aSn** und **4aSn**⁴¹⁾ gestützt wird.

¹⁴N-, ¹⁵N-NMR

¹⁴N-NMR-Messungen von Bor-Stickstoff-Verbindungen lassen sich routinemäßig durchführen^{31,42)} und dienen vor allem der Ermittlung der δN -Werte mit einer Genauigkeit von ca. ± 1 bis ± 4 ppm, abhängig von der Linienbreite der ¹⁴N-Resonanzen (¹⁴N, $I = 1$) und diversen experimentellen Bedingungen bei der Spektrenaufnahme. Infolge der geringen natürlichen Häufigkeit (0.35%) und der Verbreiterung der ¹⁵N-Resonanzen aufgrund skalarer ¹⁵N-¹¹B-Wechselwirkungen sind bisher nur wenige ¹⁵N-NMR-Messungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen ausgeführt worden^{3,4,3)}. Für Derivate mit einer N-H-Gruppierung läßt sich jedoch die INEPT-Pulssequenz⁴⁴⁾ sehr vorteilhaft einsetzen. Auch bei verbreiterten (ca. 10–40 Hz) ¹⁵N-Resonanzen ist der Bedarf an Meßzeit nicht übermäßig groß; bei ca. 10–20proz. Lösungen in Röhren mit 5 mm Durchmesser werden ca. 15 min bis 8 h benötigt, je nach Linienbreite und gewünschter Information. Die δN -Werte lassen sich präzise angeben, auch die $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ -Werte sind zu erhalten. Bisweilen gelingt auch die Bestimmung von $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ [für **Na-2aSn** (Tab. 9): 55.0 Hz⁴⁵⁾]. Für $^1J(^{29}\text{Si}^{15}\text{N})$ war weder über die ²⁹Si-Satelliten im ¹⁵N-NMR-Spektrum noch über die ¹⁵N-Satelliten im ²⁹Si-NMR-Spektrum^{46,47)} ein Wert zu ermitteln. Für die Heterocyclen **M-2** (**Na-2d**), **4**, **6** (**6a**) und **7** (**7a**, **7d**) gilt daher $|^1J(^{29}\text{Si}^{15}\text{N})| < 10$ Hz.

Die δN -Werte von **4** und **7** (Tab. 10) fallen in den charakteristischen Bereich für Aminodiorganoborane^{21,42)}. Die N-Resonanzen von **M-2** (Tab. 9) und **6** (Tab. 10) sind ge-

genüber **4** und **7** zu niedrigen Frequenzen verschoben, typisch für Silylamine, Amin-Boran-Addukte oder Ammonium-Salze⁴⁷⁾, z. B.:

	7c	7d	Na-2d	Na-2aSn	6a	6aSn ⁴⁸⁾
$\delta^{15}\text{N}$ (ppm)	-294.3	-292.7	-361.2	-375.7	-354.4	-366.6
$^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ [Hz]	78.8	79.7	59.2	53.0	66.2	67.0

Die sp^2 -Hybridisierung der Stickstoff- und Bor-Atome in **7** bedingt die relativ großen $|^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})|$ -Werte. Bemerkenswert ist, daß in den Derivaten **Na-2d** und **Na-2aSn** die bisher kleinsten bekannten $|^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})|$ -Werte auftreten, was auf die Häufung elektropositiver Substituenten an den Stickstoff-Atomen zurückzuführen sein sollte.

²⁹Si-NMR

Die ²⁹Si-NMR-Spektren lassen sich mittels der refokussierten INEPT-Pulssequenz^{44a,b)} und ¹H-Entkopplung auch von verdünnten Lösungen leicht aufnehmen. Daß es sich bei **1z** um einen anderen Verbindungstyp handeln muß im Vergleich zu den Alkenen (*E*)-**1** (Tab. 7), wird bereits aufgrund des $\delta^{29}\text{Si}$ -Wertes deutlich, der im Trend den $\delta^{29}\text{Si}$ -Werten anderer Silacyclopentadiene entspricht⁴⁹⁾.

Der Übergang von (*E*)-**1** (Tab. 7) zu **M-2** (Tab. 9) führt zur ²⁹Si-Entschirmung ($\Delta^{29}\text{Si}$ ca. +3 bis +10), die gegenüber der Zwischenverbindung **MNH₂-1** mit 5fach koordiniertem Silicium-Atom (Tab. 8)²³⁾ besonders drastisch ausgeprägt ist. Für **M-3** (Tab. 9) sind die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte nur wenig von **M-2** verschieden, während in **4** oder **7** (Tab. 10) meist (abhängig von Substituenten in 1- und 2-Stellung) eine weitere Entschirmung der ²⁹Si-Kerne erfolgt.

	(<i>E</i>)-1a	$\text{KNH}_2\text{-1a}^{23)}$	K-2a	K-3a	4a	Na-2d	7d	6d
$\delta^{29}\text{Si}$	-6.1	ca. -80	3.5	4.4	13.6	3.7	2.4	12.7
$\delta^{119}\text{Sn}$	-51.4	-175	89.3		73.2			116.0
	(<i>E</i>)-1aSn	$\text{NaNH}_2\text{-1aSn}^{23)}$	Na-2aSn		4aSn ⁴¹⁾			6aSn ⁴⁸⁾

Beim Vergleich der ²⁹Si-Resonanzen von **M-2** und **6** fällt der ²⁹Si-Abschirmungsverlust für **6** auf. Wichtig ist offensichtlich, ob ein „Amid“- oder ein „Ammonium“-Stickstoff-Atom vorliegt. Die Nachbarschaft zum „Ammonium“-Stickstoff-Atom führt zur Entschirmung des ²⁹Si-Kerns, wie dies auch für kationische Silicium-Stickstoff-Cyclen gefunden wurde⁵⁰⁾.

Man beobachtet keine gute Übereinstimmung im Trend der $\delta^{119}\text{Sn}$ - und $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte, abgesehen vom Einfluß der Erhöhung der KZ_Sn und KZ_Si in **MNH₂-1**²³⁾ und von der Entschirmung in **6Sn** und **6**. Für **4aSn**⁴¹⁾ wird die ¹¹⁹Sn-Resonanz bei niedrigeren Frequenzen gefunden als für **Na-2aSn**. Da auch bei den ²⁹Si-Resonanzen kein einheitlicher Trend besteht (vgl. $\delta^{29}\text{Si}$ für **Na-2d** und **7d**), sind wiederum strukturspezifische Einflüsse, z. B. Bindungswinkel am Zinn- und Silicium-Atom, hierfür heranzuziehen [vgl. die Diskussion der Kopplungskonstanten $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)$].

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen führte man bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durch. Die C-, H-, B-, Cl-, Cr-, Ge-, K-, N-, Na-, Si- und

Sn-Werte wurden bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr, ermittelt.

Geräte: IR: Perkin-Elmer 297. — Raman^{51a)}: Coderg LRT-800. — DSC: DuPont 1090. — Massenspektren^{51b)}: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen und Zerfallspektren flüssiger und fester Verbindungen bzw. Verbindungsgemische; EI-MS-Gasanalysen mit CEC-103. — ¹H-NMR-Spektren^{51c)}: Bruker WP 80 und AM 200; TMS extern. — ¹¹B-NMR-Spektren^{51c)}: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz), Bruker AC 200 (64.2 MHz), (C₂H₅)₂O–BF₃ extern. — ¹³C-NMR-Spektren^{51c)}: Bruker AM 200 und AC 200 (50.3 MHz) und WM 300 (75.4 MHz), TMS extern. — ¹⁴N-NMR-(14.5 MHz)- und ¹⁵N-NMR-(20.3 MHz)-Spektren⁵²⁾, reines CH₃NO₂ extern, ¹⁷O-NMR-Spektren (¹⁷O-angereichert)^{51c)}: Bruker WH 400 (50.8 MHz) und Bruker WP 200 (25.4 MHz), reines H₂O extern. — ²⁹Si-NMR-(39.8 MHz)-Spektren⁵²⁾: Bruker WP 200 und AC 200, refokussierte INEPT-Pulsfrequenz und ¹H-Entkopplung, TMS extern. — ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren⁵²⁾: Bruker WP 200 (74.5 MHz), (CH₃)₄Sn extern.

Edukte: KNH₂⁵³⁾, B(C₂H₅)₃⁵⁴⁾, B(C₆H₅)₃⁵⁵⁾, LiNHCH₃⁵⁶⁾, LiN(CH₃)₂⁵⁶⁾, (CH₃)₂C₂H₅SiCl⁵⁷⁾, (CH₃)₂SiC≡CR⁵⁷⁾, (CH₃)₂Si(C₂H₅)C≡CCH₃⁵⁷⁾, (CH₃)₂C₆H₅SiC≡CCH₃⁵⁷⁾, CH₃(C₆H₅)₂SiC≡CCH₃⁵⁷⁾, (CH₃)₃SiC≡CC₆H₅⁵⁷⁾, (CH₃)₃El^{IV}C≡CCH₃ (El^{IV} = Ge^{58a)}, Sn^{57,58b)}, C²²⁾, (E)-(C₂H₅)₂BC(C₂H₅)=C(CH₃)Si(CH₃)₃ [(E)-1a]^{15,59)}, (E)-(C₂H₅)₂BC(C₂H₅)=C[C(CH₃)=CH₂]Si(CH₃)₃ [(E)-1b]^{15,59)}, Na[(CH₃)₃BC≡CCH₃]⁶⁰⁾, Na[(C₂H₅)₂BC≡CCH₃]⁶⁰⁾, Na[C₆H₅–BH₂]⁶¹⁾, ON(CH₃)₃ (wasserfrei)⁶²⁾ und (CH₃CN)₃Cr(CO)₃⁶³⁾ sind nach Literaturvorschrift hergestellt worden. Außerdem setzte man die Verbindungen 4a³⁾, 4b³⁾, 4i²²⁾, 5a³⁾ und 7a³⁾ ein.

Bezogen wurden LiNH₂ (Chemetall), NaNH₂ (Degussa), CH₃–(C₆H₅)₂SiCl, (CH₃)₂(CH₂=CHCH₂)SiCl, (CH₃)₂Si(H)Cl, (CH₃)₃Si–C≡CH (Fluka), (CH₃)₃GeCl (Ventron), (CH₃)₃SnCl (Aldrich), (CH₃)₃SiCl, C₆H₅NH₂ (Bayer), CH₃I (Schuchardt) und HCl-Gas (BASF). Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Pentan, Hexan, Toluol, Mesitylen, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon auf.

Herstellung der Verbindungen (E)-1 nach Variante A

(E)-2-(Diorganoboryl)-1-(triorganoelemento)-1,2-diorganoethene (E)-1 aus Na[R^{4,5}BC≡CR³] und R₃El^{IV}SiCl (allgemeine Arbeitsweise; vgl. Tab. 11): 0.4 mol Triorganoelement-chlorid (El = Si, Ge, Sn) tropft man in ca. 1 h zu 0.4 mol Natrium-1-alkynyltrialkylborat in ca. 500 ml Diethylether. Unter Temperaturanstieg bis zum Ether-Rückfluß fällt NaCl aus. Nach weiterem Erhitzen unter Rückfluß (4–5 h) wird filtriert und das Lösungsmittel bei Normaldruck weitgehend abdestilliert. Man entfernt alle leichtflüchtigen Verbindungen bei 14 Torr (Bad <70°C) und destilliert farbloses, leicht bewegliches (E)-1 bei 0.001 Torr ab.

(E)-3-(Diethylboryl)-2-(dimethylphenylsilyl)-2-penten [(E)-1a^m]: Eine Lösung von 12.4 g (72.6 mmol) (CH₃)₂C₆H₅SiCl in 20 ml (C₂H₅)₂O tropft man in 20 min zu 11.63 g (72.6 mmol) Na[(C₂H₅)₃BC≡CCH₃] in 100 ml (C₂H₅)₂O (Temperaturanstieg auf 30°C). NaCl fällt aus. Nach Rückflußerhitzen (4.5 h) filtriert man von 3.98 g Feststoff ab (ber. 4.25 g NaCl) und engt bei 14 Torr ein [(C₂H₅)₂O, B(C₂H₅)₃]. 5.3 g (42%) (CH₃)₂(C₆H₅)SiC≡CCH₃ [¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.79, 7.55, 2.08, 0.54] mit Sdp. 38°C/0.001 Torr und 8.35 g (42%) (E)-1a^m mit Sdp. 94°C/0.001 Torr destillieren

Tab. 11. Herstellung von (E)-1 aus Na[R^{4,5}BC≡CR³] und R₃El^{IV}Cl (El^{IV} = Si, Ge, Sn) nach Variante A

Ausgangsverbindungen			Bedingungen		(E)-R ⁵ B(R ⁴)C=C(R ³)El ^{IV} R ₃ ² [(E)-1] ^{a)} El ^{IV} = Si, Ge, Sn					
Na[R ^{4,5} BC≡CR ³] R ^{4,5} R ³ g (mmol)	R ₃ El ^{IV} Cl R ₃ El ^{IV} g (mmol)	ml Et ₂ O-Rückfl. (h)	Nr.	Ausbeute ^{b)} g (%)	Sdp.(°C/0.001 Torr) Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber. C	H	B	El ^{IV}
C ₂ H ₅ CH ₃ 39.2 (245)	(CH ₃) ₂ HSi 23.15 (245)	300 (4.5)	(E)-1a' [n.b.]	16.71 (35)	28	C ₁₁ H ₂₅ BSi (196.2)	67.33 67.11	12.84 12.39	5.50 5.64	14.32 14.86
C ₂ H ₅ CH ₃ 75.6 (472)	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ Si 58.18 (474)	400 (5)	(E)-1c [96.1]	71.1 (67)	42	C ₁₃ H ₂₉ BSi (224.3)	69.61 69.49	13.03 12.91	4.82 4.96	12.52 12.64
C ₂ H ₅ CH ₃ 71.5 (447)	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Si 105.2 (448)	700 (22)	(E)-1d [n.b.]	91.6 (61)	>0 ^{b)}	C ₂₂ H ₃₁ BSi (334.4)	79.01 79.10	9.33 9.39	3.23 3.12	8.40 8.35
C ₂ H ₅ CH ₃ 25.3 (158)	(CH ₃) ₂ C ₃ H ₅ Si 21.30 (158)	250 (4)	(E)-1d' [n.b.]	19.19 (52)	53	C ₁₄ H ₂₉ BSi (236.3)	71.18 71.30	12.36 12.50	4.57 4.39	11.89 11.81
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ 107.7 (620)	(CH ₃) ₃ Si 69 (640)	600 (5)	(E)-1e [98.6]	58.7 (41)	38	C ₁₃ H ₂₉ BSi (224.3)	69.61 69.99	13.03 13.45	4.82 4.71	12.52 11.85
C ₂ H ₅ C ₆ H ₅ 105.6 (475)	(CH ₃) ₃ Si 53 (488)	600 (5)	(E)-1f [96.3]	35.4 (34)	68	C ₁₇ H ₂₉ BSi (272.2)	75.02 74.86	10.72 10.80	3.96 3.90	10.32 10.40
CH ₃ CH ₃ 50.7 (430)	(CH ₃) ₃ Si 46.7 (430)	300 (3)	(E)-1g [95.4]	27.5 (39)	57 ^{c)}	C ₉ H ₂₁ BSi (168.2)	64.27 64.35	12.60 12.54	6.43 6.40	16.70 16.61
C ₂ H ₅ CH ₃ 24.5 (153)	(CH ₃) ₃ Ge 23.37 (153)	200 (4)	(E)-1aGe [99.1]	30.7 (79)	40	C ₁₂ H ₂₇ BGe (254.8)	56.55 56.51	10.68 10.71	4.24 4.20	28.49 28.60
C ₂ H ₅ CH ₃ 15.0 (94)	(CH ₃) ₃ Sn 18.8 (94)	250 (3)	(E)-1aSn [n.b.]	23.3 (83)	46	C ₁₂ H ₂₇ B ^{d)} Sn ^{d)} (300.8)	47.91	9.05	3.59	39.45 n.b. ^{d)}

^{a)} MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 7. — ^{b)} Aus Pentan bei ca. 0°C kristallisiert. — ^{c)} Sdp. 57°C/14 Torr. — ^{d)} Hergestellt aus B(C₂H₅)₃ mit (CH₃)₃SnC≡CCH₃ nach Variante B; vgl. Lit.^{19,20)}

ab. — ^{11}B -NMR: $\delta = 81.7$ ($h_{1/2} = \approx 700$ Hz). — MS- und ^1H -NMR-Daten s. Tab. 1 und 3.

(*E*)-4-(Diethylboryl)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien [(*E*)-1b]: Herstellung vgl. Lit.²² — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1, 3 und 7.

(*E*)-5-(Diethylboryl)-2-methyl-4-(trimethylsilyl)-2,4-heptadien [(*E*)-1b']: 11.8 g (109 mmol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ tropft man zur Lösung aus 22.7 g (114 mmol) $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ in 100 ml Diethylether (leichte Erwärmung). Nach Erhitzen unter Rückfluß (3 h) filtriert man von 6.3 g (99%) NaCl ab, destilliert den Ether bei Normaldruck weitgehend ab und gewinnt i. Vak. nach 38.3 g Zwischenlauf vom Sdp. $\leq 20-29^\circ\text{C}/12$ Torr [GC: 53% ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 20.1% (79 mmol) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 25.6% (65 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] 2.3 g (15 mmol) 94.1proz. (GC) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ mit Sdp. $22^\circ\text{C}/0.001$ Torr sowie 3.1 g 98.7proz. (GC) (*E*)-1b' (11%) mit Sdp. $45^\circ\text{C}/0.001$ Torr (Analysewerte s. Tab. 12).

(*E*)-1-Derivate nach Variante B

(*E*)-2-(Diorganoboryl)-1-(triorganoelement)-1,2-diorganoethene und (*E*)-4-(Diorganoboryl)-3-(triorganoelement)-2-methyl-1,3-hexadiene (*E*)-1 bis (*E*)-1g' aus $\text{BR}_3^{4,5}$ und $\text{R}_2^3\text{R}^2\text{El}^{\text{IV}}\text{C}\equiv\text{CR}^1$ ($\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$) (allgemeine Arbeitsweise vgl. Tab. 12): 1 mol $\text{R}_2^3\text{R}^2\text{El}^{\text{IV}}\text{C}\equiv\text{CR}^1$ ($\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge}$) und 1.5–6 mol Triethylboran (oder 0.5 mol Triphenylboran) erhitzt man zusammen mehrere h unter intensivem Rückfluß auf $100-110^\circ\text{C}$. Wenn ^1H -NMR-spektro-

skopisch kein Alkin mehr nachzuweisen ist, entfernt man das überschüssige $\text{BR}_3^{4,5}$ mit dem nicht umgesetzten Alkin bei 14 Torr/Bad/ $\leq 60^\circ\text{C}$ und destilliert (0.001 Torr) das Produkt ab bzw. kristallisiert um [z. B. (*E*)-1g' aus Pentan bei -50°C].

(*E*)-1b aus (1-Ethenyl-1-methylethinyl)trimethylsilan und Triethylboran bei 140°C : 4.79 g (35 mmol) Silan und 17.71 g (181 mmol) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ werden im 100-ml-Rührautoklaven 4 h auf 140°C erhitzt (^1H -NMR: ca. 40% Ausgangsilan). Nach weiteren 20 h bei 140°C erhält man 8.2 g (100%) reines (^1H -NMR) (*E*)-1b; MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 7.

(*E*)-2-(Diethylboryl)-1-phenyl-1-(trimethylsilyl)-1-buten [(*E*)-1f] im Autoklaven bei $\leq 150^\circ\text{C}$: Das Gemisch aus 4.87 g (28 mmol) Trimethyl-1-(phenylethinyl)silan und 13.27 g (135 mmol) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wird im 100-ml-Schüttelautoklaven 16 h auf 125°C erhitzt (^1H -NMR: 90% Umsatz). Nach weiteren 5 h bei ca. 150°C erhält man quantitativ reines (*E*)-1f (^1H -NMR). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3, 7; Analysendaten s. Tab. 12.

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol (1z): Man erhitzt die Lösung aus 5.27 g (39 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ in 15.3 g (156 mmol) Triethylboran 21 h auf ca. 100°C unter Rückfluß. Nach Entfernen von allen leichtflüchtigen Substanzen destilliert man i. Vak. 7.8 g (86%) 97.4proz. (GC) 1z mit Sdp. $40^\circ\text{C}/0.001$ Torr ab. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 7.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BSi}$ (234.3) Ber. C 71.64 H 11.51 B 4.70 Si 12.15
Gef. C 71.79 H 11.61 B 4.61 Si 11.99

Tab. 12. Herstellung der Verbindungen (*E*)-1 aus $\text{BR}_3^{4,5} + \text{R}^3\text{C}\equiv\text{CEl}^{\text{IV}}\text{R}_2^3$ ($\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge}$) nach Variante B

Ausgangsverbindungen				Bedingungen	(E)- $\text{R}_2^5\text{B}(\text{R}^4)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{El}^{\text{IV}}\text{R}_2^3$ [(E)-1] ^a $\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge}$								
$\text{BR}_3^{4,5}$	$\text{R}^3\text{C}\equiv\text{CEl}^{\text{IV}}\text{R}_2^3$				ca. °C	Nr.	Ausbeute ^b	Sdp. (°C)	Summenformel	Ber. C	H	B	El^{IV}
$\text{R}_3^{4,5}$	g	R^3	$\text{El}^{\text{IV}}\text{R}_2^3$	(h)	(%GC)	g (%)	0.001 Torr Schmp. [°C]	(Molmasse)	Gef.				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	160 (1632)	CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	123.2 (1097)	100 (60)	(E)-1a (97.8)	196 (85)	33	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BSi}^{\text{c}}$ (210.2)	68.55 68.39	12.94 12.80	5.14 5.24	13.36 13.49
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	13.22 (135)	$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	3.56 (28)	100 (126)	(E)-1b (96.4)	3.66 (58)	47	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{BSi}^{\text{d}}$ (236.3)	71.16 71.25	12.37 12.41	4.56 4.50	11.89 11.77
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7.72 (79)	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	4.97 (33)	100 (60)	(E)-1b' (97.4)	6.84 (84)	50	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{BSi}$ (250.3)	71.68 71.99	12.31 12.47	4.50 4.31	11.50 11.23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7.30 (74)	CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	4.80 (38)	100 (58)	(E)-1c (96.0)	7.51 (88)	55	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BSi}$ (224.3)	69.63 69.59	13.10 13.02	4.89 4.81	12.38 12.53
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	12.64 (128)	CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	10.01 (42)	100 (154)	(E)-1d (95.9)	10.22 (72)	118	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BSi}$ (334.4)	78.80 79.01	9.12 9.33	3.09 3.23	8.99 8.40
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	9.56 (98)	C_6H_{13}	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	6.23 (34)	100 (60)	(E)-1e' (93.5)	8.47 (88)	78	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BSi}$ (280.4)	72.56 72.82	13.41 13.30	3.70 3.85	10.35 10.02
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	11.96 (132)	C_6H_5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	4.31 (25)	100 (78)	(E)-1f (96.0)	4.77 (71)	65	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BSi}$ (272.2)	74.84 75.02	10.69 10.73	3.79 3.97	10.68 10.32
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8.17 (83)	cC_6H_{11}	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5.98 (33)	100 (30)	(E)-1f' (94.9)	7.38 (80)	60	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BSi}$ (278.4)	73.70 73.35	12.81 12.68	3.60 3.88	9.91 10.09
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	16.01 (66)	CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1589 (142)	130 (78)	(E)-1g' (—)	19.61 (84) ^e	[97–99]	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{BSi}$ (354.4)	80.80 81.35	7.88 7.67	3.11 3.05	8.16 7.93
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	12.51 (128)	CH_3	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	13.32 (85)	100 (4) ^f	(E)-1aGe (98.2)	19.61 (91)	35	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BGe}$ (254.8)	56.45 56.55	10.81 10.68	4.10 4.24	28.68 28.50

^a) MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 7. — ^b) Ausbeute an destilliertem Produkt; Verfolgen der Reaktion mit ^1H -NMR [C^3CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. — ^c) Analysen s. Lit.³⁾, dort S. 679. — ^d) Analysen s. Verbindung C in Lit.²²⁾, dort S. 611. — ^e) Ausbeute an kristallisiertem 1g'. — ^f) Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. 63% Umsatz von $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_3$ [^1H -NMR: C^3CH_3 , GeCH_3].

Tab. 13. Herstellung der Verbindungen MNH₂-1 aus (E)-1 und NaNH₂ bzw. KNH₂ in Toluol bei -30 bis 0°C

Ausgangsverbindungen			Bedin- gungen	M ⁺ [R ₂ ⁵ B(NH ₂)CR ⁴ =CR ³ El ^{IV} R ₃ ²] ⁻ [MNH ₂ -1]								
R ₂ ⁵ BCR ⁴ =CR ³ El ^{IV} R ₃ ² Nr.	g (mmol)	MNH ₂ M g (mmol)	Toluol 0°C ml	Nr. (Schmp. u. Zers. °C)	Aus- beute g (%)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. C Gef.	H	B	N	M	El ^{IV}
(E)-1a	8.93 (43)	Na 1.62 (42)	50	NaNH ₂ -1a (62-63)	8.86 (86)	C ₁₂ H ₂₉ BNNaSi (249.2)	57.83 57.99	11.73 11.86	4.33 4.12	5.62 5.71	9.22 9.20	11.27 11.14
(E)-1a	6.33 (30)	K 1.66 (30)	80	KNH ₂ -1a (43)	7.08 (88)	C ₁₂ H ₂₉ BKNSi (265.4)	54.30 54.55	11.01 10.80	4.07 4.04	5.27 5.18	14.73 14.64	10.58 10.84
(E)-1b	5.70 (24)	Na 0.94 (24)	50 (-30°C)	NaNH ₂ -1b (>125)	6.17 (85)	C ₁₄ H ₃₁ BNNaSi (275.3)	61.10 61.35	11.30 11.39	3.92 3.99	5.09 5.10	8.35 8.10	10.21 10.05
(E)-1c	6.49 (29)	Na 1.13 (29)	60	NaNH ₂ -1c (46-47)	7.32 (96)	C ₁₃ H ₃₁ BNNaSi (263.3)	59.30 59.30	11.87 11.71	4.11 4.31	5.32 5.38	8.73 8.62	10.67 10.73
(E)-1c	7.24 (32)	K 1.78 (32)	60	KNH ₂ -1c (=35)	8.96 (99)	C ₁₃ H ₃₁ BNNaSi (279.4)	55.80 55.53	11.18 10.83	3.86 4.03	5.01 5.21	13.99 13.70	10.05 10.51
(E)-1e	3.77 (17)	Na 0.69 (17)	60	NaNH ₂ -1e (99-101)	4.18 (94)	C ₁₃ H ₃₁ BNNaSi (263.3)	59.30 59.04	11.87 11.60	4.11 4.29	5.32 5.14	8.73 8.90	10.67 11.00
(E)-1f	8.06 (30)	Na 1.15 (30)	60	NaNH ₂ -1f (=95)	8.79 (96)	C ₁₇ H ₃₁ BNNaSi (311.3)	65.59 65.54	10.04 9.83	3.47 3.68	4.50 4.62	7.39 7.64	9.02 9.55
(E)-1g	22.9 (136)	Na 5.30 (136)	100	NaNH ₂ -1g (86-88)	25.7 (91)	C ₉ H ₂₃ BNNaSi (207.2)	52.17 51.98	11.18 11.09	5.21 5.35	6.76 6.60	11.09 11.21	13.55 13.77
(E)-1aGe	12.52 (49)	Na 1.91 (49)	60	NaNH ₂ -1aGe (91-94)	13.5 (94)	C ₁₂ H ₂₉ BGeNNa (293.8)	49.06 49.22	9.95 10.10	3.67 3.69	4.76 4.72	7.82 7.76	24.71 24.65
(E)-1aGe	9.18 (36)	K 1.98 (36)	60	KNH ₂ -1aGe (85-86)	10.56 (95)	C ₁₂ H ₂₉ BGeKN (309.9)	46.51 46.84	9.43 9.65	3.48 3.59	4.51 4.42	12.61 12.73	22.43 22.61
(E)-1aSn	66.3 (220)	Na 8.60 (220)	350	NaNH ₂ -1aSn (81-82)	72.9 (97)	C ₁₂ H ₂₉ BNNaSn (339.9)	42.39 42.26	8.59 8.66	3.18 3.10	4.12 4.04	6.77 6.84	34.92 35.10
(E)-1aSn	4.1 (14)	K 0.75 (14)	60	KNH ₂ -1aSn (87-89)	4.71 (97)	C ₁₂ H ₂₉ BKNSn (356.0)	40.48 40.13	8.20 8.11	3.03 3.06	3.93 3.91	10.98 11.01	33.34 33.21

Tripropylboran und (1-Ethenyl-1-methylethinyl)trimethylsilan: Nach 24stdg. Erhitzen von 5.35 g (39 mmol) Silan und 29 g (207 mmol) B(C₂H₅)₃ im Autoklaven auf 140°C sind keine exocyclische C=C-Bindungen nachzuweisen (IR, ¹H-NMR).

(Z/E)-2-(Diethylboryl)-1-(trimethylsilyl)-1-buten (Z/E)-1t aus Ethinyltrimethylsilan und Triethylboran (im Autoklaven):

a) Man erhitzt 4.24 g (43 mmol) Ethinyltrimethylsilan und 9.9 g (101 mmol) B(C₂H₅)₃ im Autoklaven 66 h auf ca. 100°C. Nach Abkühlen und Entfernen des überschüssigen B(C₂H₅)₃ i. Vak. (14 Torr) erhält man 5.9 g (70%) farbloses Gemisch (Sdp. ≤ 30°C/0.001 Torr) aus (GC/MS) 4% mit Molmasse 168 (B₁), 1.6% mit 196 (B₁), 11.2% mit 196 [(Z)-1t], 77.1% mit 196 [(E)-1t] und 6% mit Molmasse 224 (B₁). – NMR-Daten von (E)-1t vgl. Tab. 3 und 7.

b) Aus 9.7 g (99 mmol) Ethinyltrimethylsilan und 21.2 g (216 mmol) B(C₂H₅)₃ erhält man nach 24stdg. Erhitzen auf ca. 120°C (im Autoklaven) und Entfernen von B(C₂H₅)₃ 13.05 g (67%) farbloses Destillat (Sdp. ≤ 30°C/0.001 Torr), bestehend aus (GC/MS) 3.1% mit Molmasse 168 (B₁), 2.8% mit 196 (B₁), 24.5% (Z)-1t, 48.8% (E)-1t, 8% mit Molmasse 224 (B₁) und 12.8% mit 236 (B₁).

(E)-[(Dimethylamino)dimethylsilyl]-3-[(dimethylamino)ethylboryl]-2-penten [(E)-1n]: 3.3 g (13.9 mmol) C²² tropft man in 35 min zu 1.43 g (28 mmol) LiN(CH₃)₂ in 50 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 38°C). Nach 5stdg. Rühren bei 60°C filtriert man von 1.35 g Feststoff (ber. 1.19 g LiCl) ab, engt bei 14 Torr ein und

Tab. 14. Umwandlung der festen Verbindungen MNH₂-1 in M-2 beim ständigen Aufbewahren bei 20°C (¹¹B-NMR in THF)

Edukt	Produktgemisch nach 8 d in % [δ ¹¹ B (ppm)] ^{a)}	
	% MNH ₂ -1	% M-2
NaNH ₂ -1a	0 [-7.9]	100 [-2.2]
KNH ₂ -1a	6 [-7.9]	94 [-2.8]
NaNH ₂ -1b	0 [-7.8]	100 [-2.3]
NaNH ₂ -1c	9 [-7.4]	91 [-2.2]
KNH ₂ -1c	0 [-7.7]	100 [-3.2]
NaNH ₂ -1f	0 [-7.5]	100 [-2.3]
NaNH ₂ -1g	100 [-10.0]	0 [-5.2]
NaNH ₂ -1aGe	100 [-7.7]	0 [-1.7]
KNH ₂ -1aGe	100 [-7.7]	0 [-1.7]
NaNH ₂ -1aSn	95 [-8.4]	5 [-1.7]
KNH ₂ -1aSn	100 [-8.4]	0 [-1.7]

a) Weitere NMR-Daten vgl. Tab. 8 und 9.

erhält beim Destillieren 2.47 g (70%). (*E*)-**1n** mit Sdp. 52°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1, 3 und 7.

$C_{13}H_{31}BN_2Si$ (254.3)

Ber. C 61.39 H 12.29 B 4.25 N 11.02 Si 11.05

Gef. C 61.22 H 12.64 B 4.15 N 11.10 Si 10.78

(Alkalimetallammonio)diorganof-2-(triorganoelement)-1,2-dio-*ganoethenyl*borate: MNH_2 -**1** (allgemeine Arbeitsvorschrift; vgl. Tab. 13): 14–220 mmol **1** tropft man bei 0 bzw. –30°C zur gut gerührten Suspension von 14–220 mmol MNH_2 ($M = Na, K$) in 50–350 ml Toluol. MNH_2 -**1** fällt voluminös aus. Man rührt noch ca. 3 h bei maximal 0°C, entfernt das Lösungsmittel bei ≤0°C/0.001 Torr und erhält farbloses, festes, reines MNH_2 -**1**, das ≤0°C aufbewahrt werden muß, mit Ausbeuten von ≥85% (vgl. Tab. 13). — NMR-Daten s. Tab. 4 und 8.

Dimethyl[1-methyl-2-(trimethylsilyl)-1-propenyl](natrioammonio)borat ($NaNH_2$ -**1g**): Bei ca. 0°C tropft man zur gerührten Suspension von 5.3 g (136 mmol) $NaNH_2$ in 100 ml Toluol 22.9 g (136 mmol) **1g**. Das Amid geht in Lösung. Nach wenigen min fällt ein voluminöser Niederschlag von $NaNH_2$ -**1g** aus. Man rührt noch ca.

3 h bei maximal 0°C, entfernt das Lösungsmittel bei ≤0°C/0.001 Torr und erhält 25.7 g (91%) farbloses, festes $NaNH_2$ -**1g**, das bei ≤0°C aufbewahrt wird; Schmp. 88°C (Zers.). — NMR-Daten vgl. Tab. 4 und 8.

$C_9H_{23}BNNaSi$ (207.2)

Ber. C 52.17 H 11.18 B 5.21 N 6.76 Na 11.09 Si 13.55

Gef. C 51.98 H 11.09 B 5.35 N 6.60 Na 11.21 Si 13.77

MNH_2 -**1**/*M*-**2**-Gemische aus festem MNH_2 -**1** nach 8tägigem Aufbewahren bei 20°C: Messung der Umwandlung nach Lösen in THF mit ^{11}B -NMR (vgl. Tab. 14).

Erhitzen von MNH_2 -**1** unter verschiedenen Bedingungen vgl. Tab. 15.

Menge und Art des Gases aus (*E*)-**1a'** bzw. (*E*)-**1d'** und MNH_2 ($M = Na, K$) vgl. Tab. 16.

Herstellung von **Na-2** und **K-2**

Natrium- und Kalium-2,2,3,4,5,5-hexaorgano-1*H*-1,2,5-azasilabotole (**M-2**) aus (*E*)-**1** mit MNH_2 ($M = Na, K$) (allgemeine Arbeitsweise, vgl. Tab. 17): 0.10 mol (*E*)-**1** tropft man unter Rühren bei –30 bis maximal 0°C zu ca. 0.11 mol MNH_2 ($M = Na, K$) in

Tab. 15. Gasabspaltung aus MNH_2 -**1** beim Erhitzen unter verschiedenen Bedingungen (analytischer Maßstab)

Verbindung	MNH_2 - 1 Trockenes Erhitzen					MNH_2 - 1 In THF				MNH_2 - 1 In Toluol				
	Nr.	g (mmol)	°C (min)	CH_4 Edukt	Produkt $\delta^{11}B$ % (ppm)	g (mmol) [ml THF]	°C (min)	CH_4 Edukt	Produkt $\delta^{11}B$ % (ppm)	g (mmol) [ml Toluol]	°C (min)	CH_4 Edukt	Produkt $\delta^{11}B$ % (ppm)	
$NaNH_2$ - 1a	0.87 (3.49)	55–90 (60)	0.85	–2.4 –7.9	90 10	0.83 (3.3) [15]	30–65 (90)	0.89	–2.2	0.77 (3.09) [15]	40–80 (90)	0.88	–2.4 –7.9	<5
KNH_2 - 1a	0.84 (3.1)	40–60 (40)	1.03	–3.0		1.21 (4.56) [15]	20–65 (45)	0.98	–2.9	1.21 (4.56) [20]	40–110 (180)	0.97	–3.0	
$NaNH_2$ - 1b	0.58 (2.1)	60–140 (90)	1.66 ^{a)}	48.1 –0.2 –7.3 –18.1	95 ≈5	0.50 (1.81) [15]	25–65 (120)	0.92	–2.3	0.53 (1.9) [10]	20–100 (120)	0.89 ^{b)}	–2.4	
$NaNH_2$ - 1c	0.80 (3.0)	45–60 (15)	0.89	–2.6		0.93 (3.53) [15]	20–65 (90)	0.92	–2.5	0.96 (3.6) [15]	40–70 (60)	0.92	–2.5	
KNH_2 - 1c	0.95 (3.4)	35–70 (40)	0.90	–3.1		0.89 (3.18) [15]	25–65 (150)	0.92	–3.0	1.17 (4.2) [15]	40–110 (60)	0.92	–3.0	
$NaNH_2$ - 1e	0.55 (2.10)	60–70 ⁸⁾ (60)	0.93	–2.8		0.32 (1.2) [5]	65 (40)	1.0	–2.8	0.82 (3.1) [20]	40–110 (120)	1.04 ^{d)}	46.8 –2.8	15 85
$NaNH_2$ - 1f	0.68 (2.2)	90–95 ^{b)} (30)	0.93	–2.0		0.92 (3.0) [15]	40–65 (240)	0.81	–2.0	1.25 (4.0) [15]	45–75 (150)	0.78	–2.0	
$NaNH_2$ - 1g	0.44 (2.12)	75 (≈1)	1.32	45.3 36.5 –5.6	60 30 10	0.91 (4.4) [15]	65 ⁱ⁾ (600)	1.68	46.9 35.2 –0.3	0.7 (3.4) [15]	60–70 (150)	1.46	45.8 37.3	sh
$NaNH_2$ - 1aGe	0.95 (3.2)	<140 ^{j)} (150)	0.0	46.2 ^{f)}		1.06 (3.6) [10]	65 (780)	0.81	–2.2	0.80 (2.7) [10]	bis 110 (60)	0.26	46.2 ^{g)} 37.4 –5.1	<5
KNH_2 - 1aGe	0.87 (2.8)	80–85 (90)	0.9 ^{b)}	44.4 34.7 –5.2	17 83	1.13 (3.64) [10]	65 (120)	0.18	≈44 –2.3 –8.0	1.14 (3.7) [10]	70–110 (180)	0.84 ^{e)}	44.3 –2.3	10 90
$NaNH_2$ - 1aSn	1.89 (5.6)	85–90 (45)	0.95	≈45 –2.0	br,15 85	2.09 (6.1) [15]	65 (300)	0.22	–1.9 –8.3 –14.4	4.83 (14.2) [40]	55–65 (120) ^{k)}	0.96	–2.0	
KNH_2 - 1aSn	0.71 (1.99)	80–100 (150)	1.86 ^{c)}	35.6 –14.5	<5	0.83 (2.33) [10]	65 (120)	0.0	–8.6 –14.3	1.04 (2.92) [15]	70–100 (45)	0.95	–2.0	

^{a)} MS: 88% CH_4 , 12% C_2H_6 . — ^{b)} MS: 94% CH_4 , 6% C_2H_6 . — ^{c)} MS: 96% CH_4 , 4% C_2H_6 . — ^{d)} MS: 85% CH_4 , 15% C_2H_6 . — ^{e)} MS: 97% CH_4 , 3% C_2H_6 . — ^{f)} Halbhöhenbreite $h_{1/2} = 680$ Hz. — ^{g)} Die Temperatur beim Erhitzen von $NaNH_2$ -**1e** muß genau eingehalten werden, da bei leicht erhöhter Temperatur auch Ethan frei wird (nicht quantitativ). — ^{h)} Beim Erhitzen von $NaNH_2$ -**1f** auf >95°C bilden sich ca. 1.4 mmol Gas (MS: 84% CH_4 , 16% C_2H_6) pro mmol $NaNH_2$ -**1f**. — ⁱ⁾ Nach Bildung von 1 mmol Gas pro mmol $NaNH_2$ -**1g** färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbgrün. Bricht man das Erhitzen mit Beginn der Grünfärbung ab, erhält man einheitliches **Na-2g**; s. präp. Versuchsbeschreibung in Tab. 17. — ^{j)} Siehe auch Herstellung von **Na-2aGe** aus $NaNH_2$ -**1aGe** in THF, vgl. Tab. 17. — ^{k)} Bei 85–90°C entsteht aus $NaNH_2$ -**1aSn** ein zusätzliches Mol CH_4 und rotbraunes Produkt mit $\delta^{11}B = 42.3$ (sbr) und wenig Substanz mit $\delta^{11}B = 1.6$ ppm.

Tab. 16. Menge und Art des Gases bei der Umsetzung von (E)-1a' bzw. (E)-1d' mit MNH₂ (M = Na, K) in THF oder Toluol

Ausgangsverbindungen				Gas				Produktgemisch	
Boran	MNH ₂	LM	Art	%	Menge	Gasabspaltung		δ ¹¹ B ^{a)}	
g	mmol	M g	(=10ml)	(MS-Analyse)	mmol(%)	T _{min}	T _{max} (°C)	(64 MHz, THF)	
		(mmol)				(°C)	Dauer (h)	δ ¹¹ B (%)	
(E)-1a'									
0.76	3.87	Na 0.15 (3.84)	THF	H ₂	2.31 (66)	0	65 (1.5)	-2.6(67) -11.6(33)	
0.60	3.07	K 0.17 (3.08)	THF	H ₂	2.19 (71)	-20	+20 (1)	-3.2(73) -10.6(27)	
0.86	4.38	Na 0.16 (4.1)	Toluol	H ₂ C ₂ H ₆	99 1	3.45 (84)	0	80 (2)	-2.6
0.68	3.4	Na 0.13 (3.3)	Toluol	H ₂ C ₂ H ₆ CH ₄	63 36 1	4.84(146)	0	110 (2.5)	+46.5(83) -2.7(17)
0.86	4.38	K 0.23 (4.17)	Toluol	H ₂	3.02 (72)	-20	+20 (0.4)	-3.0(90) -11.4(10)	
(E)-1d'									
1.19	5.0	Na 0.19 (4.87)	THF	C ₃ H ₆	4.38 (90)	65	65 (0.4)	-2.7	
1.11	4.6	K 0.25 (4.53)	THF	C ₃ H ₆	4.30 (95)	20	65 (2)	-2.3	
0.90	3.8	Na 0.15 (3.84)	Toluol	C ₃ H ₆ C ₂ H ₆ CH ₄	75 24 1	3.78 (98)	60	110 (2.5)	+46.0(60) -2.8(40)
1.11	4.6	K 0.26 (4.71)	Toluol	C ₃ H ₆ C ₂ H ₆ CH ₄	93 5 2	4.76(103)	60	110 (2)	-2.5

^{a)} Die Produkte M-2a und M-2d (δ¹¹B: -2 bis -3 ppm) bzw. M-3a und M-3d (δ¹¹B: 46-48 ppm) wurden ¹¹B-NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 9) nachgewiesen.

ca. 100 ml THF. Das gesamte MNH₂ geht in Lösung. Nach weiterem 1stdg. Rühren bei -30 bis 0°C (Abspalten von 0.1 mol H₂, C₃H₆, C₂H₆) bzw. nach langsamem Erwärmen bis zum Rückfluß (0.1 mol CH₄, C₂H₆) filtriert man vom überschüssigen MNH₂ ab, engt bei 14 Torr ein und trocknet bei 0.001 Torr (Bad ≤ 60°C). Man erhält farblose bis beigefarbene Verbindungen M-2 mit Ausbeuten von 84-95%.

K-2a aus (E)-1a und KNH₂ in THF unter Zusatz von 18-Krone-6: 1.56 g (6.5 mmol) (E)-1a vereinigt man bei ca. 0°C mit 0.36 g (6.5 mmol) KNH₂ in 40 ml THF, rührt 1 h bei 0°C und fügt zur trüben Lösung (δ¹¹B = -7.9) eine Lösung von 1.72 g (6.5 mmol) 18-Krone-6 in 15 ml THF. Beim Erwärmen auf 50-65°C werden in 3 h 128.2 ml (88%) CH₄ (MS) abgespalten. Nach Filtrieren von wenig Schwebstoffen, Einengen i. Vak. (14 Torr) und Trocknen (0.001 Torr; Bad < 60°C) verbleibt hellgraues K-2a (δ¹¹B = -3.0).

K-2a aus (E)-1a und KNH₂ in Toluol unter Zusatz von 18-Krone-6: 1.22 g (5.8 mmol) (E)-1a gibt man bei 0°C rasch zu 0.32 g (5.8 mmol) KNH₂ in 20 ml Toluol. Nach Rühren (1 h) werden bei 0°C 1.54 g (5.8 mmol) 18-Krone-6 zugefügt. Es bildet sich eine voluminöse Suspension, die beim Erwärmen auf 50-70°C in 25 min

116 ml (89%) CH₄ (MS) abspaltet. Nach Einengen der Lösung bei 0.001 Torr bleibt festes K-2a zurück (δ¹¹B = -3.5).

Kalium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaboratol (K-2a) aus (E)-1a' und KNH₂ in THF: 2.82 g (10.4 mmol) (E)-1a' in 10 ml THF tropft man in 10 min zu 0.60 g (10.9 mmol) KNH₂ in 20 ml THF (Temperaturanstieg bis ca. 40°C; kein Gas). Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man von wenig ungelöstem Material, destilliert alle flüchtigen Verbindungen bei 14 bzw. 0.001 Torr (Bad ≤ 50°C) ab und erhält 14.4 g Destillat [GC: 95.2% THF, 4.8% Benzol = 0.7 g (94%)] sowie 2.23 g (87%) wachsartiges K-2a. NMR-Daten vgl. Tab. 5 und 9.

NMe₄-2a aus K-2a mit Tetramethylammonium-chlorid: Die Lösung aus 2.14 g (8.5 mmol) K-2a und 1.03 g (9.4 mmol) (CH₃)₄NCl in 50 ml THF wird ca. 30 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtriert man vom KCl ab, engt i. Vak. ein und erhält 2.2 g (91%) Me₄N-2a mit Schmp. ca. 80°C (Zers.). - IR (Paraffin): $\tilde{\nu}$ = 3360 cm⁻¹, 3300, 3270 (NH), 1550 (C=C). - ¹H-NMR-Daten vgl. Tab. 5. - ¹¹B-NMR (THF): δ¹¹B = -1.1 (h_{1/2} = 210 Hz).

C₁₅H₃₇BN₂Si (284.4) Ber. C 63.34 H 13.11 N 9.85
Gef. C 62.96 H 13.06 N 10.05

Natrium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1H-1,2,5-azasilaboratol (Na-2b): Herstellung vgl. Lit.²²⁾. - NMR-Daten s. Tab. 9.

K-2a/K-2c-Gemisch aus (E)-1c und KNH₂ in THF: 9.25 g (41.2 mmol) (E)-1c tropft man in 15 min bei ≤ 0°C zu 2.47 g (44.8 mmol) KNH₂ in 75 ml THF. Man rührt 1 h bei ca. 0°C (KNH₂ geht in Lösung) und läßt dann die Temperatur ansteigen, wobei ab ca. 20°C langsame Gasentwicklung einsetzt. Nachdem 2 h bei 20-65°C gerührt wurde, sind 876 ml (95%) Gas (MS: 62% CH₄, 38% C₂H₆) entstanden. Man filtriert vom KNH₂ ab, engt bei 14 Torr ein und erhält nach Trocknen bei 60°C/0.001 Torr 9.97 g festes Gemisch (δ¹¹B = -1.9) aus K-2a und K-2c. - NMR-Daten von K-2a vgl. Tab. 5 und 9.

Natrium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaboratol (Na-2d): 5.91 g (17.7 mmol) (E)-1d und 0.69 g (17.7 mmol) NaNH₂ werden bei -30°C in 60 ml Toluol vereinigt. Dann wird ca. 25 h gerührt (GC: Benzol). Nach Verdünnen der Suspension mit tiefgekühltem Pentan (ca. 50 ml) wird bei -30°C vom voluminösen Na-2d abfiltriert. Man wäscht das feste Na-2d mit kaltem Pentan, trocknet bei 0.001 Torr/-30°C und erhält 4.65 g (89%) weißes Na-2d mit Schmp. 128°C (Zers.). - NMR-Daten s. Tab. 5 und 9.

C₁₆H₂₇BNNaSi (295.3)

Ber. C 65.07 H 9.21 B 3.66 N 4.74 Na 7.79 Si 9.52
Gef. C 65.10 H 9.38 B 3.56 N 4.59 Na 8.01 Si 9.32

Kalium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaboratol (K-2d): Das Gemisch aus 0.57 g (10.4 mmol) KNH₂ und 3.48 g (10.4 mmol) (E)-1d in 30 ml Toluol rührt man bei -30°C etwa 2.5 h und entfernt dann von der voluminösen Suspension bei 0.001 Torr/-30°C das Lösungsmittel. Der Rückstand [δ¹¹B: -2.2 (THF)] wird in ca. 15 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren vom Niederschlag, Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man 2.65 g (82%) hellgraues K-2d mit Schmp. 96°C (Zers.). - NMR-Daten vgl. Tab. 5 und 9.

C₁₆H₂₇BKNSi (311.4)

Ber. C 61.71 H 8.74 B 3.47 K 12.56 N 4.50 Si 9.02
Gef. C 61.33 H 8.83 B 3.56 K 12.40 N 4.48 Si 9.22

Natrium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azastannaboratol (Na-2aSn) aus NaNH₂-1aSn: Beim Erhitzen der farblosen Lösung von 39.92 g (117 mmol) NaNH₂-1aSn in 150 ml To-

Tab. 17. Herstellung von M-2 aus (E)-1 mit MNH_2 [über $\text{MNH}_2\text{-1}$] in THF unter Methan-Abspaltung

Ausgangsverbindungen		Bedingungen		Produkte ^{a)}									
Nr. g (mmol)	MNH_2 g (mmol)	THF ml	t_{max} °C Zeit (=h)	Verbindung M-2									
				CH_4 mmol (%)	Nr. Schmp. (°C)	g (%)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. C Gef.	H	B	N	M	El ^{IV}
(E)-1a 6.9 (33)	KNH_2 1.9 (35)	60	10–25 (1)	33 (100)	K-2a (76)	7.7 (94)	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BKNSi}$ (249.3)	52.99 53.30	10.11 10.02	4.33 4.21	5.62 5.73	15.68 15.48	11.27 11.26
(E)-1c 27.9 (124)	NaNH_2 5.24 (134)	150	25–65 (2)	121 (97)	Na-2c (>67)	27.6 (90)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BNNaSi}$ (247.2)	58.29 58.38	11.00 10.74	4.37 4.46	5.66 5.56	9.30 9.46	11.36 11.24
(E)-1e 32.3 (147)	NaNH_2 7.2 (199)	120	40–65 (3)	123 (84)	Na-2e (108)	33.8 (93)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BNNaSi}$ (247.2)	58.29 58.30	11.00 10.83	4.37 4.54	5.66 5.95	9.30 9.19	11.36 11.45
(E)-1f 39.5 (145)	NaNH_2 7.0 (180)	150	30–65 (3)	133 (92)	Na-2f (154)	36.2 (84)	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BNNaSi}$ (295.3)	65.07 64.80	9.21 9.40	3.66 3.52	4.74 4.51	7.79 7.79	9.52 9.31
(E)-1g 11.1 (66)	NaNH_2 2.8 (72)	100	40–65 (3)	64 (97)	Na-2g (>250)	11.5 (91)	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{BNNaSi}$ (191.1)	50.29 50.18	10.05 9.91	5.65 5.72	7.33 7.13	12.04 12.30	14.70 14.76
(E)-1aGe 30.7 (121)	NaNH_2 5.26 (135)	150	50–65 (3)	117 (97)	Na-2aGe (123)	29.42 (88)	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BGeNNa}$ (277.7)	47.57 47.48	9.07 8.95	3.89 3.72	5.04 5.20	8.28 8.19	26.19 26.29

^{a)} NMR-Daten vgl. Tab. 5 und 9.

Tab. 18. Herstellung von M-3 aus M-2 durch trockenes Erhitzen und im Lösungsmittel

Ausgangs- verbindung		Bedingungen		Produkte ^{a)}								
M-2 Nr. g (mmol)	LM ^{b)}	Temp. int. °C Zeit (=h)	Gas Art (MS) mmol (%)	Verbindung M-3								
				Nr. Schmp. (°C)	g (%)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. C Gef.	H	B	N	M	El ^{IV}
K-2a 3.64 (14.6)	O	120–150 (1.5)	C_2H_6 15.1 (100)	K-3a (262)	3.11 ^{c)} (97)	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BKNSi}$ (219.3)	49.29 49.41	8.73 8.50	4.93 4.89	6.39 6.39	17.83 17.84	12.81 12.76
Na-2c 7.20 (29.0)	M	110–140 (1.25)	C_2H_6 28 (97)	Na-3c (68–70)	5.54 ^{d)} (88)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BNNaSi}$ (217.2)	55.30 55.18	9.76 9.75	4.97 5.01	6.45 6.54	10.58 10.67	12.94 12.78
Na-2d 13.47 (46.0)	M	110–140 (2.5)	C_2H_6 43 (95)	Na-3d (140–143)	9.8 ^{d)} (80)	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BNNaSi}$ (265.2)	63.42 63.75	7.99 7.82	4.07 3.84	5.28 5.10	8.67 8.51	10.60 10.11
Na-2e 15.6 (63)	M	110–140 (1.25)	C_2H_6 55 (98)	Na-3e (146–147)	12.7 (93)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BNNaSi}$ (217.2)	55.30 54.12	9.76 9.98	4.97 5.01	6.45 6.74	10.58 10.66	12.94 13.49
Na-2f 12.0 (41)	M	115–120 (0.3)	C_2H_6 41 (100)	Na-3f (>190, Z.)	9.31 (86)	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BNNaSi}$ (265.2)	63.42 63.25	7.99 7.64	4.07 4.27	5.28 5.65	8.67 8.57	10.60 10.62
Na-2g 4.2 (22)	T	70–90 (1.5)	CH_4 22 (100)	Na-3g (>210)	3.6 (94)	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BNNaSi}$ (175.1)	48.02 48.39	8.62 8.79	6.17 6.10	8.00 7.89	13.13 13.40	16.05 15.51
Na-2aGe 3.66 (13.1)	M	115–135 (1)	C_2H_6 12.9 (99)	Na-3aGe (164–167)	2.85 (88)	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BGeNNa}$ (247.5)	43.68 43.49	7.74 7.94	4.37 4.32	5.66 5.56	9.29 9.54	29.33 29.30

^{a)} NMR-Daten s. Tab. 5 und 9. – ^{b)} Lösungsmittel: O = ohne; M = Mesitylen; T = Toluol. – ^{c)} Nach Entfernen des LM bei 0.001 Torr wird in Hexan aufgenommen und vom Niederschlag abfiltriert.

luol auf 35–65 °C werden in ca. 2 h 2.60 Ni (99%) CH_4 (MS) frei. Man erhält aus der voluminösen Suspension nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0.001 Torr (Bad ≤ 60 °C) 36.24 g (95%) weißes Na-2aSn mit Schmp. 130–132 °C (Zers.). – NMR-Daten vgl. Tab. 5 und 9.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BNNaSn}$ (323.8)

Ber. C 40.80 H 7.78 B 3.34 N 4.33 Na 7.10 Sn 36.67

Gef. C 40.78 H 7.67 B 3.47 N 4.30 Na 7.20 Sn 36.65

Produkte aus Lithiumamid und (E)-1

(E)-2-(Trimethylsilyl)-2-penten (A) und Hinweis auf Diethyl(lithioamino)boran (X) aus LiNH_2 und (E)-1a in THF (analytischer Maßstab): 30.9 mg (1.35 mmol) LiNH_2 vereinigt man bei Raumtemp. mit 290 mg (1.38 mmol) (E)-1a in 2 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$. Zunächst bildet sich ein voluminöser Niederschlag ($\text{LiNH}_2\text{-1a}$). Man rührt 1 h bei Raumtemp. und erhält eine farblose Lösung mit (¹H-NMR) 25% A ($\delta^1\text{H}$: 5.69) im Verbindungsgemisch (verschiedene CH_3Si ,

CH_3C^3 - und CH_2C^4 -Signale). ^{11}B -NMR: ca. 7% **X** (48.3 ppm), ca. 53% **Li-2a**; ca. 24% unbekanntes Borat (-7.3), 17% unbekannt (-10.3 ppm). — Nach 4 h bei 65°C sind 32% **A**, ca. 9% **X**, 65% **Li-2a** und 9% unbekanntes Borat ($\delta^{11}\text{B}$: -7.7) bzw. 18% unbekanntes Borat ($\delta^{11}\text{B}$: -10.3) vorhanden.

A und Ethyl(lithioimino)boran (**Y**) aus (**E**)-**1a** und LiNH_2 in Mesitylen: 1.32 g (58 mmol) LiNH_2 und 11.32 g (54 mmol) (**E**)-**1a** in 50 ml Mesitylen entwickeln in 13 h beim Erhitzen auf 120–160°C 1.05 l (87%) Ethan (MS), die farblose Suspension wird orangerot. Nach Filtrieren, wiederholtem Waschen mit Pentan und mehrstündigem Trocknen bei 0.001 Torr/Bad 60°C erhält man 3.60 g (ber. 3.27 g) orangefarbenes, stark verunreinigtes (äußerst oxidationsempfindliches) **Y**.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{BLiN}$ (60.8)

Ber. C 39.47 H 8.22 B 17.76 Li 11.34 N 23.03

Gef. C 33.69 H 6.71 B 15.14 Li 14.46 N 21.85

Aus dem Filtrat gewinnt man nach Pentan beim Destillieren über eine Drehbandkolonne 6.6 g (86%) 96proz. (GC) **A** mit Sdp. 135°C. — IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1615\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1, 3 und 7.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Si}$ (142.3) Ber. C 67.51 H 12.75 Si 19.74

Gef. C 67.18 H 12.77 Si 19.37

(**E**)-2-Methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien (**B**) und **Y** aus (**E**)-**1b** und LiNH_2 : Das Gemisch aus 1.28 g (56 mmol) LiNH_2 und 13.02 g (55 mmol) (**E**)-**1b** in 50 ml Paraffinöl entwickelt bei 115–160°C in ca. 12 h 980 ml (80%) Gas (MS: 93% C_2H_6 , 6% CH_4 , 1% H_2). Die farblose Suspension wird orangegelb. Bei 0.001 Torr entfernt man 7.81 g rohes **B** und erhält nach Redestillieren 6.46 g (ca. 60%) 86proz. (GC) **B** mit Sdp. 48°C/12 Torr. — IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1600, 1625\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1, 3 und 7.

Der Destillationsrückstand wird in ca. 30 ml Hexan aufgenommen und die Lösung 1 h auf ca. 80°C erhitzt. Nach Filtrieren vom voluminösen Feststoff, wiederholtem Waschen mit Hexan und Trocknen bei 0.001 Torr erhält man 3.40 g hellgelbes, stark verunreinigtes (sehr oxidationsempfindliches) festes **Y**.

Verbindungen vom Typ Na-3 und K-3

1-Natrio- und 1-Kalio-2,5-dihydro-2,2,3,4,5-pentaorgano-1H-1,2,5-azasilaborole (**M-3**) aus **M-2** (**M** = Na, K) durch Erhitzen (allgemeine Arbeitsweise; vgl. Tab. 18): Beim trockenen Erhitzen von **M-2** auf 70–140°C wird Alkan praktisch quantitativ freigesetzt. Man erhält hochschmelzendes **M-3** mit Ausbeuten von 80–97%.

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-natrio-1H-1,2,5-azasilaborol (**Na-3b**): Herstellung vgl. Lit.²²⁾ — NMR-Daten s. Tab. 9.

Erhitzen von **Na-2aSn**: Man erhitzt die Lösung von 0.99 g (3.05 mmol) **Na-2aSn** in 15 ml Mesitylen 2 h auf ca. 110°C. 86.3 ml (3.85 mmol) Gas (MS: 96% CH_4 , 4% C_2H_6) werden freigesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen dunkelbraunen, hochviskosen Rückstand [^{11}B -NMR: $\delta = 42$ (br)].

Verbindungen vom Typ 4

2,5-Dihydro-1-methyl-2,2,3,4,5-pentaorgano-1,2,5-azasilaborole (**IV**)borole (**4-EI^{IV}**) (allgemeine Arbeitsweise): 55 mmol Iodmethan in 10 ml THF tropft man in ca. 30 min zu 50 mmol **M-3EI^{IV}** in 100 ml THF (exotherme Reaktion, MI fällt z. T. aus). Man erhitzt 4–5 h unter Rückfluß, filtriert vom MI ab, engt bei 14 Torr ein und destilliert bei 0.001 Torr farbloses, leicht bewegliches, sehr hydrolyseempfindliches **4-EI^{IV}** in Ausbeuten von 79–96% ab; Ausbeute, Sdp. und Analyse bei den Einzelverbindungen.

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4a**): Herstellung vgl. Lit.³⁾ — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

Mit etherischer HCl: Zu 2.70 g (13.8 mmol) **4a** in Diethylether tropft man bei 0°C die ca. 5fache Menge HCl in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Unter Temperaturanstieg auf ca. 20°C fällt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ aus. Es wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, dann filtriert und bei 12 Torr eingengt. Man erhält 1.74 g farbloses Destillat mit Sdp. 25–30°C/0.001 Torr und 0.6 g violettfarbenen, viskosen Rückstand. — Destillat (Braunfärbung nach 1tägigem Stehenlassen unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß): IR: $\tilde{\nu} = 1615\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS: $m/z = 162$ [M^+ von $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$], 147. — ^1H -NMR: $\delta = 4.1$ (q), 1.32 (t). — ^{11}B -NMR: $\delta = 65.7$ (ca. 7%), 41.9 (ca. 27%), 33.2 (ca. 63%) und 11.3 (ca. 2%).

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4b**): Herstellung vgl. Lit.²²⁾ — MS- und NMR-Daten s. Tab. 2, 6 und 10.

2,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4c**): Man tropft die Lösung von 2.97 g (20.9 mmol) CH_3I in 10 ml THF zur Lösung von 4.2 g (19.3 mmol) **Na-3c** in 50 ml THF. Unter Wärmeentwicklung bildet sich ein NaI-Niederschlag, von dem nach ca. 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß abfiltriert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 3.13 g (78%) 95.9proz. **4c** mit Sdp. 26°C/0.001 Torr. — MS-Daten vgl. Tab. 2, NMR-Daten vgl. Tab. 6 und 10.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (209.2) Ber. C 63.15 H 11.56 B 5.17 N 6.70 Si 13.43

Gef. C 62.68 H 11.12 B 5.56 N 6.89 Si 13.65

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,3-trimethyl-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4d**): Man tropft die Lösung von 2.87 g (20.2 mmol) CH_3I in 10 ml THF zu 4.97 g (18.7 mmol) **Na-3d** in 50 ml THF (Wärmeentwicklung) und erhitzt 2–3 h unter Rückfluß. Nach Filtrieren von NaI erhält man nach Einengen eine farblose Flüssigkeit, die beim Destillieren 4.24 g (88%) 96.5proz. (GC) **4d** liefert; Sdp. 54–57°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (257.3)

Ber. C 70.01 H 9.40 B 4.20 N 5.44 Si 10.92

Gef. C 69.73 H 9.66 B 3.99 N 5.36 Si 11.14

3,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4e**): Man tropft zu 2.11 g (9.7 mmol) **Na-3e** in 40 ml THF die Lösung von 1.46 g (10.3 mmol) CH_3I in 10 ml THF und erwärmt noch 2–3 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von NaI und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 1.7 g (84%) 95proz. (GC) **4e** mit Sdp. 35°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (209.2)

Ber. C 63.15 H 11.56 B 5.17 N 6.70 Si 13.43

Gef. C 63.38 H 11.13 B 5.10 N 6.70 Si 13.58

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2-trimethyl-3-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4f**): Nach Zutropfen einer Lösung von 4.51 g (31.8 mmol) CH_3I in 10 ml THF zur Lösung von 7.62 g (28.7 mmol) **Na-3f** in 50 ml THF erhitzt man 2 h unter Rückfluß und erhält eine Suspension, die vom NaI abfiltriert wird. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und gewinnt 6.5 g (88%) 95.1proz. (GC) **4f** mit Sdp. 50–54°C/0.001 Torr. MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (257.3)

Ber. C 70.01 H 9.40 B 4.20 N 5.44 Si 10.92

Gef. C 69.90 H 9.56 B 4.28 N 5.36 Si 10.79

2,5-Dihydro-1,2,2,3,4,5-hexamethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (**4g**): Zu 2.23 g (12.7 mmol) **Na-3g** in 30 ml THF tropft man die Lösung von 2.17 g (15.3 mmol) CH_3I in 10 ml THF und erhitzt 4–5 h unter

Rückfluß. Vom NaI wird abfiltriert, bei 14 Torr eingengt, und 1.67 g (79%) 94.5proz. (GC) **4g** mit Sdp. 32°C/14 Torr werden abdestilliert. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_8H_{18}NBSi$ (167.1)

Ber. C 57.50 H 10.83 B 6.46 N 8.38 Si 16.82

Gef. C 56.84 H 10.99 B 6.30 N 8.19 Si 16.62

5-Ethoxy-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (4h): Zu 2.64 g (13.5 mmol) **4a** in ca. 15 ml Toluol gibt man in 5 h bei 80–110°C 1.01 g (13.4 mmol) $(CH_3)_3NO$ und leitet das freiwerdende $(CH_3)_3N$ durch 0.1 N H_2SO_4 [Verbrauch: 132 ml (98%)]. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr (Bad $\leq 50^\circ C$) erhält man 2.5 g (88%) farbloses **4h** mit Sdp. 27°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_{10}H_{22}BNOSi$ (211.2)

Ber. C 56.86 H 10.51 B 5.11 N 6.63 Si 13.31

Gef. C 56.70 H 10.42 B 5.21 N 6.75 Si 13.12

4-Ethyl-5-(ethylperoxy)-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (4h'): Herstellung vgl. Lit.²⁴. — MS- und NMR-Daten vgl. Lit.²³; vgl. auch Tab. 10.

1-Benzyl-4-ethyl-5-(ethylperoxy)-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol: Herstellung vgl. Lit.²⁴.

5-Chlor-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (4i) aus **4a** mit $Cl_2BC_2H_5$: Herstellung nach Lit.²². — NMR-Daten s. Lit.²² und Tab. 6 und 10.

5-(Dimethylamino)-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (4j): Die Lösung von 5.69 g (28 mmol) **4i**²² in 10 ml $(C_2H_5)_2O$ tropft man in 20 min zur gerührten Suspension von 1.44 g (28 mmol) $LiN(CH_3)_2$ in 30 ml $(C_2H_5)_2O$. Der Ether kommt zum Sieden. Man läßt 1.5 h rühren, filtriert dann von 1.32 g verunreinigtem LiCl (ber. 1.19 g) ab, engt bei 12 Torr ein und erhält 5.01 g (85%) farbloses **4j** mit Sdp. 31°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1550\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_{10}H_{23}BN_2Si$ (210.2)

Ber. C 57.14 H 11.04 B 5.14 N 13.32 Si 13.37

Gef. C 57.39 H 11.21 B 5.10 N 13.67 Si 12.99

5-tert-Butyl-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (4k): Die Lösung von 1.5 g (23.4 mmol) *tert*-Butyllithium in 25 ml Hexan wird in 1.25 h zur Lösung von 4.72 g (23.4 mmol) **4i**²² in 25 ml Hexan getropft (Temperaturanstieg bis ca. 30°C). Es wird 3 h bei 60–70°C gerührt. Nach Abfiltrieren von 0.9 g (91%) LiCl und Einengen bei 14 Torr erhält man 4.58 g (88%) farbloses **4k** mit Sdp. 36°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_{12}H_{26}BNSi$ (223.2)

Ber. C 64.57 H 11.74 B 4.84 N 6.27 Si 12.59

Gef. C 64.47 H 11.99 B 4.91 N 6.49 Si 12.18

4-Ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (4l): 11.12 g (55.2 mmol) **4i**²² in 15 ml $(C_2H_5)_2O$ tropft man in 0.75 h zur Lösung von 8.1 g (55.5 mmol) Natrium-1,5-cyclooctandiyl-dihydroborat⁶¹ in 50 ml $(C_2H_5)_2O$ (Temperaturanstieg bis ca. 30°C). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird von 3.2 g (99%) NaCl abfiltriert und bei 14 Torr unter Kühlen (Bad $-30^\circ C$) eingengt. Man erhält anschließend 6.67 g (72%) farbloses **4l** mit Sdp. 32°C/0.001 Torr [8.56 g verunreinigtes (9-BBN)₂ (IR; DSC) verbleiben als weiße feste Masse im Rückstand]. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2480\text{ cm}^{-1}$ (BH), 1550 (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_8H_{18}BNSi$ (167.1)

Ber. C 57.50 H 10.83 B 6.46 N 8.38 Si 16.82

Gef. C 57.40 H 10.67 B 6.66 N 8.51 Si 16.60

Flüssiges **4l** kristallisiert nach mehrtägigem Stehenlassen bei ca. $-20^\circ C$ zu **(4l)₂** (?) mit Schmp. 34°C. — ¹H-NMR (vgl. **4l** Tab. 4): $H^4\delta = 2.35$, $H^4\epsilon = 1.12$. — Die ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten stimmen mit denen von **4l** überein (vgl. Tab. 10).

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azagermaborol (4aGe): Aus 4.44 g (17.9 mmol) Na-**3aGe** in 50 ml siedendem THF erhält man mit 2.84 g (20 mmol) CH_3I 4.13 g (96%) **4aGe** mit Sdp. 40°C/0.001 Torr.

$C_{10}H_{22}BGeN$ (239.6)

Ber. C 50.12 H 9.26 B 4.51 Ge 30.30 N 5.85

Gef. C 50.10 H 9.18 B 4.65 Ge 30.26 N 5.68

Verbindungen vom Typ 5

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol (5a): Herstellung s. Lit.³ — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

Tricarbonyl[(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol-1-yl)- η^6 -benzol]chrom [(OC)₃Cr- η^6 -5a]: Die rotbraune Lösung von 5.41 g (20.9 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und 6.15 g (23.9 mmol) **5a**³ in 200 ml Dioxan wird nach 2 h bei 80°C dunkelbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 14 Torr sublimiert man $Cr(CO)_6$ bei 0.001 Torr ab, nimmt den Rückstand in ca. 100 ml Pentan auf und filtriert von 1.17 g graugrüner, an der Luft selbstentzündlicher Festschmelze (elementares Chrom?) ab. Nach Einengen des orangefarbenen Filtrats destillieren 4.42 g (17.2 mmol) **5a** (¹H-NMR) mit Sdp. 55–59°C/0.001 Torr. Der Rückstand wird in wenig ml Pentan aufgenommen. Beim Abkühlen auf ca. $-50^\circ C$ kristallisieren 1.63 g (20%) orangefarbenes $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$ mit Schmp. 92°C. — Kristallstrukturanalyse vgl. Lit.¹⁴. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1970\text{ cm}^{-1}$, 1950, 1895, 1885, 1860, 1845 (CO). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_{18}H_{24}BCrNO_3Si$ (393.3)

Ber. C 54.97 H 6.15 B 2.75 Cr 13.22 N 3.56 Si 7.14

Gef. C 55.10 H 6.20 B 2.88 Cr 13.55 N 3.61 Si 7.31

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol (5b): 5.03 g (22.7 mmol) **4b**²² und 2.20 g (23.6 mmol) Anilin entwickeln bei ca. 170°C in 7 h 19 mmol (84%) CH_3-NH_2 (1 N Säure). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 0.001 Torr (Bad $\leq 60^\circ C$) erhält man 4.84 g (75%) farbloses **5b** mit Sdp. 69°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$C_{17}H_{26}BNSi$ (283.3) Ber. C 72.07 H 9.25 B 3.81 N 4.94 Si 9.91

Gef. C 72.00 H 9.31 B 3.89 N 4.85 Si 9.90

4-Ethyl-5-(ethylperoxy)-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol (5h'): Die Lösung von 1.77 g (6.9 mmol) **5a**³ in 5 ml Hexan nimmt bei 20–36°C in 45 min 144.5 ml (94%) O_2 auf. Nach Entfernen des Hexans bei 12 Torr erhält man beim Destillieren 1.58 g (79%) **5h'** mit Sdp. 40–45°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

Verbindungen vom Typ 6

5-Chlor-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azoniasilaborol (6aCl³): Eine Lösung von 0.59 g (16 mmol) HCl in 25 ml $(C_2H_5)_2O$ wird in 1 h zu 2.91 g (16 mmol) **7a** in 30 ml $(C_2H_5)_2O$ getropft. Nach ca. 2 d bei Raumtemp. und Abfiltrieren von 0.13 g (ca. 2 mmol) NH_4Cl (gef. Cl 65.1; ber. Cl 66.4) wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Trocknen bei 0.001 Torr erhält man 2.63 g (75%) weißes **6aCl³**. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3255\text{ cm}^{-1}$, 3210 (NH_2), 1540 (C=C). — MS (70 eV): Zers. $m/z = 181$ (**7a**), 36 (HCl). — ¹H-NMR-Daten vgl. Tab. 6. — ¹¹B-NMR (C_6H_6/THF): $\delta = 6.8$ ($h_{1/2} = 165$ Hz).

$C_9H_{21}BClNSi$ (217.6)

Ber. C 49.67 H 9.73 B 4.97 Cl 16.31 N 6.43 Si 12.90

Gef. C 49.69 H 10.02 B 4.82 Cl 15.84 N 6.32 Si 12.66

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azoniasilaboratol (6a): Man erhitzt 6.82 g (27.3 mmol) **K-2a** zusammen mit 2.80 g (29.3 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ in 60 ml THF ca. 4 h zum Sieden. 27 mmol (99%) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ werden freigesetzt. Nach Abfiltrieren von 2.4 g (verunreinigtem) KCl (ber. 2.03 g) und Einengen i. Vak. erhält man 5.49 g **6a** als trübe Flüssigkeit, die i. Vak. 4.45 g (77%) gelbes Destillat mit Sdp. ca. 35°C/0.001 Torr liefert. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$, 3300 (NH), 1535 (C=C). — ^{11}B -NMR (CHCl_3): $\delta = 3.1$ ($h_{1/2} = 120 \text{ Hz}$). — MS- und ^1H -NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 6.

2,4,5,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1H-1,2,5-azoniasilaboratol (6c): 8 ml 4.23 M $\text{HCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -Lösung (33.8 mmol) tropft man in 15 min zu 8.13 g (32.8 mmol) **Na-2c** in 60 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, wobei die Temperatur auf 29°C steigt. Man erhitzt 5 h unter Rückfluß, filtriert dann von 1.64 g Feststoff (ber. 1.98 g NaCl) ab und engt bei 14 Torr ein. Vom Rückstand destillieren 6.5 g (88%) farbloses, flüssiges **6c** mit Sdp. 62°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 3355 \text{ cm}^{-1}$, 3300 (NH), 1530 (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 6.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BNSi}$ (225.3)

Ber. C 63.97 H 12.53 B 4.80 N 6.21 Si 12.47

Gef. C 64.01 H 12.49 B 4.88 N 6.19 Si 12.38

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1H-1,2,5-azoniasilaboratol (6d): 14.2 ml 1.24 M HCl /Diethylether-Lösung (17.6 mmol) tropft man in 20 min zu 5.48 g (17.6 mmol) **K-2d** in 40 ml Ether, wobei der Ether zum Sieden kommt, und erhitzt 4.5 h unter Rückfluß. Man filtriert von 1.67 g Feststoff (KCl) ab, engt bei 12 Torr ein und erhält 4.12 g (86%) farbloses, flüssiges **6d** mit Sdp. 96°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$, 3300 (NH), 1560 (C_6H_5), 1555, 1535 (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{BNSi}$ (273.3)

Ber. C 70.31 H 10.33 B 3.95 N 5.12 Si 10.28

Gef. C 70.40 H 10.21 B 3.82 N 5.30 Si 10.39

Verbindungen vom Typ 7

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (7a): Zur Suspension von 9.4 g (46 mmol) **Na-3a** in 80 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ tropft man 1.85 g (51 mmol) HCl in 20 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und läßt 3 h unter Sieden reagieren. Nach Abfiltrieren von 3.5 g Niederschlag (NaCl) und Abdestillieren des Ethers (12 Torr) erhält man 6.5 g (78%) 97.8proz. (GC) **7a** mit Sdp. 61°C/12 Torr. — IR (CCl_4): 3455 cm^{-1} (NH). — MS- und ^1H -NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 6; Analysendaten, ^{13}C - und Hetero-NMR-Daten s. Lit.³⁾

7a mit $\text{HCl}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ im Überschuß: Läßt man **7a** mit der etwa 5fachen HCl -Menge in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bei Raumtemp. reagieren, so erhält man nach Abfiltrieren von ca. 80% NH_4Cl eine Lösung, aus der nach Einengen ein Gemisch mit ^{11}B -NMR-Signalen bei 66.5 ($\approx 53\%$), 43.8 ($\approx 15\%$) und 34.2 ppm ($\approx 32\%$) isoliert wird. — MS: $m/z = 349$ (B_3), 279 (B_3), 207²²⁾ (Cl_2 ; $\text{M}^+ - 29$). — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — ^1H -NMR (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 6.02$ (q), 4.09 (q), 2.15 (q), 1.65 (d), 1.32 (t), 0.9 (m), Multipletts, ≈ 0.35 (s).

2,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol (7c): Beim 5stdg. Erhitzen von 10.88 g (48.3 mmol) **6c** auf 180–200°C entstehen 1.02 l (94%) Ethan (MS). Nach Destillation erhält man 8.7 g (92%) farbloses, leicht bewegliches **7c** mit Sdp. 38°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1555 (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BNSi}$ (195.2)

Ber. C 61.53 H 11.36 B 5.54 N 7.17 Si 14.40

Gef. C 61.59 H 11.30 B 5.47 N 7.25 Si 14.40

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol (7d): Beim Erhitzen von 1308.8 mg (4.79 mmol) **6d** auf

170–210°C werden in 3 h 101.4 ml (95%) C_2H_6 (MS) frei. Beim Destillieren erhält man 1.04 g (90%) **7d** mit Sdp. 68°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 3460, 3430 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1580 (C_6H_5), 1555 (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 6 und 10.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BNSi}$ (243.2)

Ber. C 69.14 H 9.12 B 4.44 N 5.76 Si 11.55

Gef. C 69.01 H 9.18 B 4.60 N 5.86 Si 11.40

- ¹⁾ 89. Mitteilung über Borverbindungen. 88. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, M. Yalpani, *Chem. Ber.* **122**(1989) 1815; voranstehend.
- ²⁾ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **93**(1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**(1981) 972.
- ³⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120**(1987) 669.
- ⁴⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**(1988) 1381.
- ⁵⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**(1988) 709.
- ⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**(1988) 1955.
- ⁷⁾ ^{a)} V. Prelog, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **47**(1964) 2288. — ^{b)} J. A. Owtshinnikov, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **47**(1964) 2294.
- ⁸⁾ O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon*, 8. Aufl., Bd. 2, S. 841, Franckh, Stuttgart 1981.
- ⁹⁾ R. Köster, G. Seidel, G. Schmid, S. Amirkhalili, R. Boese, *Chem. Ber.* **115**(1982) 738.
- ¹⁰⁾ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **94**(1982) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**(1982) 207.
- ¹¹⁾ G. Schmid, R. Köster, Organobor-Übergangsmetall- π -Komplexe, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 74ff., 78ff., Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**(1988) 1941.
- ¹³⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Schlosser, *Chem. Ber.* **122**(1989), im Druck.
- ¹⁴⁾ R. Köster, G. Seidel, C. Krüger, G. Müller, A. Jiang, R. Boese, *Chem. Ber.* **122**(1989), im Druck.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309. — ^{15b)} R. Köster, L. A. Hagelee, *Synthesis* **1976**, 118. — ^{15c)} L. A. Hagelee, R. Köster, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **7**(1977) 53.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} R. Köster, Triorganobor-Verbindungen und Organobor-Wasserstoff-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 242ff., 299, 321ff., Thieme, Stuttgart 1982. — ^{16b)} Vgl. Lit.^{16a)}, S. 37ff., 322f. — ^{16c)} B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1624.
- ¹⁷⁾ R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **49**(1977) 765.
- ¹⁸⁾ P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Letters* **1965**, 1901.
- ¹⁹⁾ G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **32**(1977) 1400.
- ²⁰⁾ B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **205**(1981) 1.
- ²¹⁾ ^{21a)} B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 397. — ^{21b)} B. Wrackmeyer, Organoboration of Metal Alkynes, in *Boron Chemistry, Proceedings of the VI. IMEBORON*, Bechyně, Tschechoslowakei 1987, S. 387–415, World Scientific, New Jersey, 1987. — ^{21c)} A. Sebal, P. Seiberlich, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **303**(1986) 73. — ^{21d)} B. Wrackmeyer, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **108**(1976) C21. — ^{21e)} L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **153**(1978) 153.
- ²²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**(1988) 597.
- ²³⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **101**(1989) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**(1989) 918.
- ²⁴⁾ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **96**(1984) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**(1984) 155.
- ²⁵⁾ R. Köster, W. Schübler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **42**(1987) 191.
- ²⁷⁾ ^{27a)} P. Binger, R. Köster, *Chem. Ber.* **108**(1975) 395. — ^{27b)} R. Köster, Kationische Organobor(3)-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 421f., Thieme, Stuttgart 1983. —

- ^{27c)} R. Köster, Lewisbase-Organobor-Verbindungen in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 448, 517, Thieme, Stuttgart 1983.
- ²⁸⁾ S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 403.
- ²⁹⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
- ³⁰⁾ Vgl. z. B. Korrelationen zwischen $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ für Sn-Methyl-Gruppen; J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 983.
- ³¹⁾ ^{31a)} B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 377–611, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{31b)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in *NMR-Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978. — ^{31c)} B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61.
- ³²⁾ ^{32a)} S. Lit. ^{31a)}, dort S. 436. — ^{32b)} B. Wrackmeyer, K. Horchler, Manuskript in Vorbereitung.
- ³³⁾ J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **131** (1979) 15.
- ³⁴⁾ F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **72** (1974) 157.
- ³⁵⁾ B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Messungen.
- ³⁶⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984.
- ³⁷⁾ ^{37a)} L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 137. — ^{37b)} B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ³⁸⁾ V. Wray, P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **11A** (1981) 99.
- ³⁹⁾ B. Wrackmeyer, *Spectrosc. Int. J.* **1** (1982) 201.
- ⁴⁰⁾ H. Marsmann, ^{29}Si -NMR Spectroscopic Results, in *NMR – Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 17, Springer, Heidelberg 1981.
- ⁴¹⁾ S. Kersch, *Dissertation*, Universität München, 1986; NMR-Daten von **4a**Sn dort S. 122, 123, 129 und 156.
- ⁴²⁾ H. Nöth, in *Gmelin*, 8. Aufl., Bd. 23/5, S. 197–277, Springer-Verlag, Berlin 1975.
- ⁴³⁾ ^{43a)} B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **54** (1983) 174. — ^{43b)} B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 59. — ^{43c)} B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **66** (1986) 172. — ^{43d)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **69** (1986) 492.
- ⁴⁴⁾ ^{44a)} G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760. — ^{44b)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{44c)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.
- ⁴⁵⁾ Der Wert liegt im Bereich der $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ -Werte für andere Stannylamine, vgl. B. Wrackmeyer, S. Kersch, C. Stader, K. Horchler, *Spectrochim. Acta, Part A* (1986) 1113.
- ⁴⁶⁾ ^{46a)} E. Kupče, E. Liepinš, E. Lukevics, *Angew. Chem.* **97** (1985) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 568. — ^{46b)} E. Kupče, E. Liepinš, O. Dudora, E. Lukevics, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 581.
- ⁴⁷⁾ ^{47a)} G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, ^{15}N -NMR Spectroscopy, in *NMR-Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 18, Springer, Heidelberg 1981. — ^{47b)} M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **18** (1986) 1–76.
- ⁴⁸⁾ S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 845.
- ⁴⁹⁾ B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 397.
- ⁵⁰⁾ U. Kliebisch, U. Klingebiel, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **98** (1986) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 915.
- ⁵¹⁾ ^{51a)} Raman: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{51b)} MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{51c)} NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁵²⁾ Messungen bei der Chemischen Fabrik Pfersee GmbH in D-8900 Augsburg; Herrn Dr. D. Schlosser danken wir für seine Unterstützung.
- ⁵³⁾ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 1. Aufl., S. 20, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1971.
- ⁵⁴⁾ ^{54a)} R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **3** (1973) 359. — ^{54b)} R. Köster, Aliphatische Triorganoborane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 147f., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁵⁵⁾ ^{55a)} R. Köster, P. Binger, W. Fenzl, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 134. — ^{55b)} R. Köster, Triarylborane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 164ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁵⁶⁾ LiNHCH_3 und $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ aus $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ mit H_2NCH_3 bzw. $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ in Hexan; vgl. U. Schöllkopf, Lithium-organische Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 99, 250, Thieme, Stuttgart 1970.
- ⁵⁷⁾ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, in *Studies in Organic Chemistry* **34**, 2. Aufl., S. 120f., Elsevier, Amsterdam 1988.
- ⁵⁸⁾ ^{58a)} G. Bähr, H.-O. Kalinowski, Organogermanium-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/6, S. 28ff., Thieme, Stuttgart 1978. — ^{58b)} G. Bähr, S. Pawlenko, Organozinn-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/6, S. 226ff., Thieme, Stuttgart 1978.
- ⁵⁹⁾ R. Köster, Olefinische Triorganoborate, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 299ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁶⁰⁾ ^{60a)} P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermond, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 21. — ^{60b)} P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 136. — ^{60c)} R. Köster, Alkynyl-organo-borate, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 777ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- ⁶¹⁾ R. Köster, G. Seidel, *Inorg. Synth.* **22** (1983) 198.
- ⁶²⁾ R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704** (1967) 70.
- ⁶³⁾ D. P. Tate, W. R. Kipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 433.