

Organosubstituierte Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaboratolate aus *cis*-2-Boryl-1-silylalkenen mit Kaliumhydroxid¹⁾

Roland Köster^{*a}, Günter Seidel^a, Bernd Wrackmeyer^b und Klaus Horchler^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 15. Dezember 1989

Key Words: *cis*-2-Boryl-1-silylalkenes / Hydroxy-triorgano-borates / Cyclization / Organoboron-silicon heterocycles

Organosubstituted Potassium 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratolates from *cis*-2-Boryl-1-silylalkenes with Potassium Hydroxide¹⁾

The compounds $(E)\text{-CH}_3\text{E}^{\text{IV}}(\text{R}^2)_2\text{CR}^3=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [$\text{R}^{2,3} = \text{CH}_3$; **1a**; $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^{2,3} = \text{CH}_3$; **1b**; $\text{R}^{2,2} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; **1c**; $\text{R}^{2,2} = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$; **1d**; $\text{R}^{2,2} = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; **1e**] add KOH in THF at -20°C to form the pure solid 1:1 adducts KOH-1E^{IV} with E^{IV} = Si, Sn, and Pb. Above $\geq 0^\circ\text{C}$ compounds KOH-1Si liberate quantitatively R²H to give the potassium salts of the cyclic anions $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}^2\text{CR}^3=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^-$ K-2a to K-2e. With Me₄NCl or Me₃NHCl

the corresponding salts Me₄N-2 or Me₃NH-2 are obtained from K-2. Above $\approx 80^\circ\text{C}$ KOH-1aGe and KOH-1aSn eliminate gas (CH₄, C₂H₆) with formation of mixtures. The compounds KOH-1E^{IV} and K-2Si are characterized by multi-NMR spectroscopy (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁷O, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn, ²⁰⁷Pb), and the NMR data of KOH-1aE^{IV} are compared to the data of the compounds CH₃O⁻E^{IV}-(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅)₂ (**3aE^{IV}**).

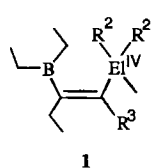
Einfach ungesättigte NSiC₂B-Heterocyclen lassen sich aus *cis*-2-Boryl-1-silylalkenen mit Natrium- oder Kaliumamid herstellen^{2,3)}. Wir berichten hier über eine weitere, ebenfalls glatt verlaufende Cyclisierung der *cis*-2-Boryl-1-silylalkene **1** mit Kaliumhydroxid, bei der über die Hydroxy-triorgano-borate KOH-1 einfach ungesättigte Kaliumsalze der OSiC₂B-Fünfringe (K-2) präparativ gewonnen werden.

Alkalimetall-hydroxy-triorgano-borate⁴⁾ sind als Edukte und auch als Zwischenverbindungen zur Synthese von Heterocyclen noch nicht verwendet worden. Den präparativ möglichen Ringschluß bestimmter R₃BOH-Borate zu Fünfringen mit BOB-Gruppierung haben wir bereits in einer Übersicht kurz erwähnt^{5,6)}. Die Herstellung cyclischer Verbindungen mit BOSi-Atomfolge⁷⁻⁹⁾ aus R₃BOH-Boraten ist bisher nicht beschrieben worden.

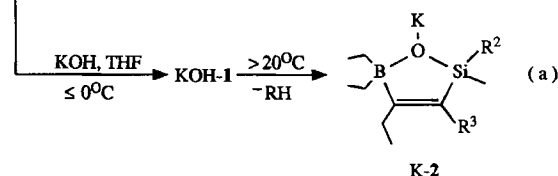
Ringschluß zu (organosubstituierten) 1,2,5-Oxasilaboratolaten (K-2) aus **1** mit Kaliumhydroxid

Die *cis*-2-Boryl-1-silylalkene **1**^{2,3,10)} reagieren mit feinpulverigem, wasserfreiem Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur exotherm. Tropft man beispielsweise **1a** zur Suspension der äquimolaren Menge KOH in Tetrahydrofuran, so spaltet sich unter Temperatursteigerung entsprechend Gl. (a) 1 Moläquivalent reines Methan ab (MS). Aus der farblosen, klaren Lösung isoliert man einen THF-freien Feststoff mit Schmelzpunkt 183°C mit der Summenformel C₁₁H₂₄BKOSi. Die NMR-Daten der Verbindung (vgl. Tab. 1, 2) bestätigen, daß ein Kaliumsalz des organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratolats K-2a vorliegt.

Eine der drei Methylgruppen am Silicium-Atom von **1a** hat mit dem Proton der Hydroxidgruppe unter Methan-



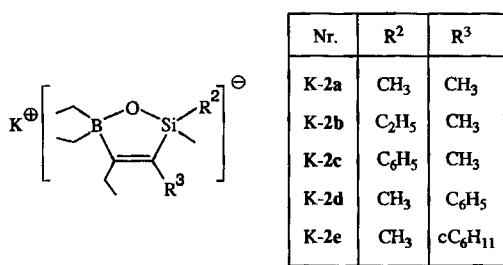
Nr.	E ^{IV}	R ²	R ^{2'}	R ³
1a	Si	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1aGe	Ge	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1aSn	Sn	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1aPb	Pb	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1b	Si	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
1c	Si	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
1d	Si	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
1e	Si	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁



Abspaltung reagiert. Dies entspricht der Bildung des Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaboratolats aus **1a** mit Kaliumamid^{2,3)}.

Wie **1a** reagiert auch das Boran **1b** mit wasserfreiem Kaliumhydroxid in THF. Beim Erwärmen der bei 0°C vereinigten Reaktanden (Boratbildung, s.u.) spaltet sich ab 50°C ebenfalls reines Methan ab (MS). Man erhält analysenreines, festes K-2b mit 91% Ausbeute. Ethan läßt sich im Gas massenspektrometrisch nicht nachweisen. Die R²H-Eliminierung erfolgt somit überraschend selektiv.

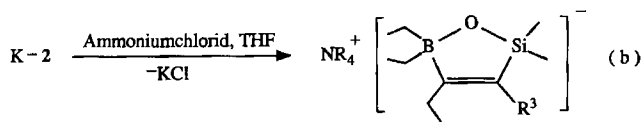
Aus methyldiphenylsilyliertem **1c** gewinnt man analog in siedendem THF nach quantitativem Abspalten von Benzol



entsprechend Gl. (a) die analysenreine Verbindung K-2c mit 94% Ausbeute. Methan wird aus der Silyl-Gruppe nicht freigesetzt (vgl. NMR-Daten in Tab. 1, 2).

Auch aus dem am C-Atom phenylierten trimethylsilylierten Boran **1d** ist mit Kaliumhydroxid in siedendem THF unter Methan-Abspaltung die weiße Verbindung K-2d mit 97% Ausbeute zugänglich. Das analysenrein anfallende Salz löst sich wie alle anderen Kaliumsalze des Typs K-2 gut in Tetrahydrofuran. Auch aus dem Cyclohexyl-Derivat **1e** haben wir mit feingepulvertem Kaliumhydroxid quantitativ Methan abgespalten und konnten das reine K-2e mit 90% Ausbeute herstellen. Bei der Bildung der Silicium-haltigen Salze K-2a bis K-2e wird also Benzol bevorzugt abgespalten, und die Methan-Eliminierung tritt leichter ein als die Ethan-Abspaltung.

Das Kalium-Ion der Verbindungen K-2 läßt sich leicht gegen Ammonium-Ionen austauschen. Aus K-2a und K-2d erhält man mit Tetramethylammonium-chlorid in siedendem THF nach Gl. (b) praktisch quantitativ die analysenreinen Salze Me₄N-2a und Me₄N-2d. Entsprechend Gl. (b) wird aus K-2d mit Trimethylammonium-chlorid bei Raumtemperatur auch das weiße, pulverige THF-haltige Me₃NH-2d gebildet.



Nr.	NR ₄	R ³
Me ₄ N-2a	N(CH ₃) ₄	CH ₃
Me ₄ N-2d	N(CH ₃) ₄	C ₆ H ₅
Me ₃ NH-2d	NH(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅

Die Methan-Abspaltung aus der Me₃El-Gruppe (El = Si, Ge) der Verbindungen **1a** erfolgt mit Kaliumhydroxid nicht ganz so rasch wie mit den Alkalimetallamiden NaNH₂ und KNH₂.^{2,3} In siedendem THF entweicht aus dem Gemisch **1aGe**/KOH kein Methan. Vielmehr erhält man quantitativ die 1:1-Additionsverbindung KOH-1aGe. Analog dazu wird aus **1aSn** und KOH in siedendem THF die thermisch erstaunlich stabile Verbindung KOH-1aSn gewonnen (s. u.).

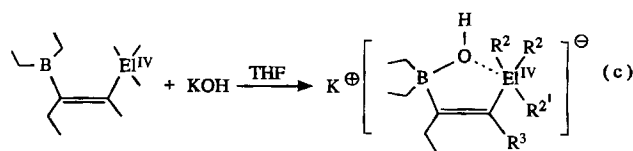
Sämtliche R²H-Eliminierungen aus dem Silicium-haltigen Stoffpaar **1**/KOH sollten über nachweisbare (?) Zwischenstufen, vermutlich mit 5fach koordiniertem Silicium-Atom, verlaufen. Dies wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen¹¹ an 1,2,5-Azasilaboratolaten^{2,3} bereits nahegelegt. Wir haben daher die Kalium-hydroxy-triorgano-borate

aus **1** und KOH unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur hergestellt. An Hand der thermischen Eigenschaften sowie der Multi-NMR-spektroskopischen Daten der 1:1-Additionsverbindungen beabsichtigen wir, Aufschluß über Zwischenstufen bei der Synthese von K-2 zu erhalten.

Aus den Verbindungen **1** lassen sich auch mit feinpulverigem, wasserfreiem Natriumhydroxid in THF bei Raumtemperatur relativ stabilen 1:1-Additionsverbindungen NaOH-1 herstellen. Die Reaktionen dieser Salze werden jedoch wegen ihres vergleichsweise trägen und wenig übersichtlichen thermischen Verhaltens hier nicht besprochen.

Komplexierung von **1** mit Kaliumhydroxid

Alkalimetall-hydroxy-triorgano-borate sind aus Triorgano-boranen und Alkalimetallhydroxiden leicht zugänglich⁴. Läßt man auf die Silicium-haltigen Verbindungen **1a**, **1b** oder **1d** in THF bei ca. -20°C fein gepulvertes, wasserfreies Kaliumhydroxid 20–24 Stunden einwirken, erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei ≤ -15°C die analysenreinen, festen 1:1-Additionsverbindungen KOH-1a, KOH-1b und KOH-1d entsprechend Gl. (c) mit Ausbeuten von >90%.



Nr.	El ^{IV}	R ²	R ^{2'}	R ³
KOH-1a	Si	CH ₃	CH ₃	CH ₃
KOH-1aGe	Ge	CH ₃	CH ₃	CH ₃
KOH-1aSn	Sn	CH ₃	CH ₃	CH ₃
KOH-1aPb	Pb	CH ₃	CH ₃	CH ₃
KOH-1b	Si	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
KOH-1d	Si	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

Die Temperatur darf während der gesamten Herstellungsprozedur nicht auf über ca. 0°C ansteigen, da sonst aus den Silicium-haltigen Additionsverbindungen KOH-1 nach Gl. (a) sehr leicht die Verbindungen K-2 gebildet werden. Die trotz ihrer Temperaturempfindlichkeit unzersetzt erhaltenen Verbindungen KOH-1 konnten wir Multikern-NMR-spektroskopisch untersuchen.

Viel weniger problematisch ist die Handhabung der KOH-Additionsverbindungen KOH-1aGe und KOH-1aSn. Vereinigt man **1aGe** und feinpulvrige, trockene KOH in THF bei ca. 20°C, erhält man nach zwei Stunden eine klare Lösung, aus der das reine Salz KOH-1aGe THF-frei isoliert wird. Die Trimethylgermyl-haltige Verbindung ist thermisch so stabil, daß man das analysenreine Salz auch bei Temperaturen bis 50°C quantitativ herstellen kann. In siedendem THF ist KOH-1aGe nach vier Stunden noch vollkommen unverändert. Erhitzt man das Kalium-Salz in siedendem Toluol, erhält man nach 1.5 Stunden ein Gemisch mit ca. 74% Edukt, 14% K-2aGe und ca. 13% unbekanntem

Boran ($\delta^{11}\text{B} = 83$). Beim Erhitzen des trocknenen KOH-1aGe wird ab ca. 115°C langsam Gas abgespalten. Bei ca. 150°C erhält man in ca. 1.5 Stunden etwa 0.5 Moläquivalente Gas mit ca. 84% Methan und 16% Ethan (MS). Im rohen Salzgemisch sind 12% Edukt und 74% K-2aGe enthalten, außerdem eine Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesenen Ethylvinyl-Gruppierung (vgl. Tab. 4, Fußnote⁹).

Auch analysenreines KOH-1aSn kann man ohne besondere Temperaturkontrolle aus 1aSn und KOH mit 95% Ausbeute herstellen. Die THF-freie Verbindung spaltet bei 2.5stündigem Erhitzen auf ca. 120°C 83% der nach Gl. (a) berechneten Menge Methan ab. Man erhält ein Gemisch mit maximal 23% K-2aSn ($^{11}\text{B-NMR}$), einer Vielzahl unbekannter Borate und ca. 47% einer nicht näher identifizierten $\text{R}_2\text{BO}(\text{?})$ -Verbindung.

Das Kaliumsalz KOH-1aSn ($\delta^{11}\text{B} = -1.3$) spaltet in siedendem THF sehr langsam Gas ab. Nach 1.5stündigem Erhitzen auf 65°C sind noch ca. 90% Edukt vorhanden ($^{11}\text{B-NMR}$). Außerdem tritt ein $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal ($\delta^{11}\text{B} = 3$) von K-2aSn auf. In siedendem Toluol erhält man aus KOH-1aSn nach zwei Stunden ein etwa äquimolares Gemisch ($^{11}\text{B-NMR}$) von Edukt und K-2aSn. Außerdem erfolgt offensichtlich BC_{vinyl} -Spaltung unter dyotroper Umlagerung¹¹, da $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Protonen einer $\text{CH}_3\text{CH}=\text{-Gruppierung}$ nachzuweisen sind (s. exp. Teil).

Die Verbindung KOH-1aPb haben wir in THF-Lösung aus 1aPb mit Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur nach Gl. (c) hergestellt und Multi-NMR-spektroskopisch (s. u. sowie Tab. 1, 2) identifiziert. Die Isolierung der reinen, festen Verbindung KOH-1aPb gelang jedoch nicht, da sich diese bereits bei Raumtemperatur langsam unter Abscheiden von elementarem Blei zersetzt.

Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

IR-Spektren

Die Absorptionsbande der C=C-Bindung der Verbindungen K-2 und $\text{NMe}_2\text{-2}$ liegt bei 1540 bzw. 1560 cm^{-1} . Die OH-Gruppe von KOH-1aGe und KOH-1aSn absorbiert bei 3670 bzw. 3650 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit den Frequenzen bekannter Hydroxy-organo-borate⁶.

NMR-Spektroskopie

Alle ^1H -, ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Spektren (^{11}B , ^{17}O , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{207}Pb) bestätigen die Strukturvorschläge der Verbindungen KOH-1, K-2 sowie Me_4N - und $\text{Me}_3\text{NH-2}$. Neben der Reaktions- und Produktkontrolle steht die Frage nach der Koordinationszahl der Elemente El^{IV} (KZ_{El}) in Tetrahydrofuran-Lösungen der Verbindungen KOH-1aEl mit $\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Sn, Pb}$ im Vordergrund. Die vollständigen NMR-Datensätze für die Verbindungen 1aEl wurden bereits mitgeteilt^{3,12}, ebenso die Daten für die Produkte aus 1aEl mit MNH_2 ($\text{M} = \text{Na, K}$)¹¹. Der Vergleich der Bindungsverhältnisse in $\text{MNH}_2\text{-1aEl}$ ¹¹ mit der Situation in den analogen, hier beschriebenen Derivaten KOH-1aEl scheint lohnend. In $\text{MNH}_2\text{-1aEl}$ ließ sich die Erhöhung von KZ_{El} von vier auf fünf für $\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Sn}$ und Pb nachweisen, wobei die NMR-spektroskopischen Befunde eine Abnahme der

koordinativen NEl^{IV} -Bindungsstärke in der Reihe $\text{El}^{\text{IV}} = \text{Sn} > \text{Si} > \text{Pb}$ anzeigen.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$: Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen KOH-1aEl (s. Tab. 1) sind nicht aussagekräftig hinsichtlich der KZ_{El} .

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen KOH-1 und der 1,2,5-Oxasilaboratolate 2

Verbindung in $[\text{D}_6]\text{THF}$	$\delta^1\text{H}$ (ppm) $\langle J_{\text{El}^{\text{IV}}\text{H}} \text{ (Hz)} \rangle$				
	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵
KOH-1a (-50°C)	-0.48	0.07	1.64	2.00	0.20; -0.15
+ 18-Krone-6 (-20°C)	-0.05	0.07	1.63	2.00	0.14; -0.10
				0.78	0.62
KOH-1aGe	-0.58	0.15	1.73	2.04	0.18; -0.06
				0.82	0.65
KOH-1aSn	-0.42	-0.12	1.82	2.10	0.0
		<46.8>	<69.6>	0.86	0.66
+ 18-Krone-6 (-20°C)	-0.85	-0.22	1.75	2.00	0.05; -0.15
		<46.9>	<70.8>	0.81	0.56
KOH-1aPb	-0.66	0.41	1.99	2.08	0.06
		<42.7>	<138.7>	0.87	0.64
+ 18-Krone-6 (-20°C)	-1.18	0.36	1.96	2.01	0.11; -0.16
		<43.5>	<140.6>	0.85	0.59
KOH-1b (-30°C)	-0.55	0.01	1.62	1.99	0.18; -0.18
		0.6; 0.85		0.75	0.59
KOH-1d (-30°C)	-0.34	-0.13	7.02; 6.80	1.7	0.28; 0.0
				0.55	0.73
K-2a	-	-0.10	1.56	1.95	0.20; -0.25
				0.82	0.56
$\text{Me}_4\text{N-2a}$	3.31	-0.07	1.60	1.99	0.17; -0.06
	(CH_3N)			0.85	0.58
K-2b	-	-0.10	1.59	1.96	0.20; -0.24
		0.43; 0.92		0.82	0.59; 0.50
K-2c	-	0.25	1.61	2.09	0.31; -0.08
		7.58; 7.15		0.92	0.68; 0.63
K-2d	-	0.02	7.03; 6.87	2.05	0.36; -0.11
				0.80	0.73
$\text{Me}_4\text{N-2d}$	3.26	-0.02	7.1; 6.9	2.07	0.30; 0.05
	(CH_3N)			0.83	0.73
$\text{Me}_3\text{NH-2d}$	2.48	0.18	7.12; 6.99	2.01	0.33
	(CH_3N)			0.79	0.76
K-2e	-	0.07	2.38	1.96	≈ 0.07
			≈ 1.5	0.89	≈ 0.58

Die gefundenen Werte stützen jedoch den Vorschlag der koordinativen OB-Bindung, da für die Methylen-Protonen der Bor-gebundenen Ethylgruppen zwei Multipletts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen, entsprechend der zu fordernden Diastereotopie dieser Protonen. Auffallend ist, daß bei Zugabe von Kronenether 18-Krone-6 zu den THF-Lösungen der $^1\text{H}^1$ -Kern im Fall von KOH-1a um ca. 0.4 ppm entschirmt wird, während für KOH-1aSn und auch für KOH-1aPb eine merklich verstärkte Abschirmung des $^1\text{H}^1$ -Kerns um ca. 0.4–0.5 ppm erfolgt. Dies ist ein erstes Anzeichen für unterschiedliche Strukturen (und Reaktivität?) der Verbindungen KOH-1aEl in THF-Lösung.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$: Bei den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von KOH-1aEl geben die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (vgl. Tab. 2) ebenfalls keine sichere Auskunft über die $\text{KZ}_{\text{El}} = 4$ oder 5, jedoch ist die

Größe der Kopplungskonstanten $|^1J(\text{El}^{13}\text{C})|$ ein wichtiges Kriterium.

Tab. 2. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen KOH-1 und der 1,2,5-Oxasilaboratolate 2

Verbindung in [D ₈]THF	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$^1J(\text{El}^{13}\text{C})$ (Hz)]				$\delta^{17}\text{O}^{\text{d}}$ (ppm)	$\delta\text{El}^{\text{IV}}$ (ppm)
		C ²	C ³ C ^{3'}	C ⁴ , [br] C ^{4'} , [br]	C ⁵ , [br] C ^{5'} , [br]		
KOH-1a	-1.5 ^{b)} (-30°C)	5.7[48.7] (-50°C)	123.1[76.2] 19.6	183.6 27.5 14.2	19.4 12.2	28.7 25.0 (-30°C) 25.0 (-30°C)	-14.8 (-30°C) -19.0 ^{e)} (-30°C)
+18-Krone-6							
KOH-1b	-1.1 ^{b)} (-30°C)	5.5[52.0] 12.9[52.6] 9.2 (-30°C)	122.1 20.0	184 27.6 14.3	19.7 12.1	24.9	-10.6 (-30°C)
KOH-1d	-1.0 ^{c)} (-30°C)	3.0[48.7]	137.3 153.2 i 130.7 } _{o,m} 127.2 } _{o,m} 123.1 p	184 28.5 15.1	20.0 12.0	30.5	-16.9 (-30°C)
KOH-1aGe	-1.9 ^{a)}	4.6	125.3 19.9	178 27.0 14.5	19.2 11.7	16.6	-
KOH-1aSn	-1.3 ^{a)}	-2.8[310]	127.3[761] 20.8[119]	177.8 25.8 14.7	18.8 11.4	20 ^{d)}	-94.3 ^{b)} -114.7 (-80°C) -124.6 -125.5 (-20°C)
+18-Krone-6	-1.3	-1.4[316.1]	127.0[827.2]	n.g.	n.g.	16.0 ^{h)}	-69.5 -66.1 (-45°C)
KOH-1aPb	-2.0	2.3[111.7]	137.0[912.8] 23.8[225.6] 136.3[931.9] (-50°C)	174.6 26.6 [237.6] 15.0 [28.0]	19.1 11.3	20 ^{d)}	-79.6 -79.6 (-20°C)
+18-Krone-6	-2.0	3.0[113.4]	135.9[991.8]	n.g.	n.g.	7.0 ^{h)}	6.4 (-30°C)
K-2a	3.9 ^{c)}	2.0[51.9]	129.8[82.3] 12.7	180 23.6 14.0	19.1 11.4	30 ^{d)}	8.3 (-30°C)
Me ₄ N-2a	4.6 ^{a)}	2.5[51.5] 55.7 ^{j)} (NCH ₃)	129.4 12.9	181 23.8 14.1	19.5 11.8	n.g.	n.g.
K-2b	4.2 ^{a)}	-0.4[51.4] 11.6 8.6	129.0[81.6]	180 23.6 14.0	19.1 11.5; 11.4	n.g.	8.3 (-30°C)
K-2c	4.6 ^{b)}	-0.1[55.0] 127.7 i 134.9 o 127.5 m 128.1 p	145.7 13.1	182.5 24.0 14.1	19.6; 18.9 12.0; 11.6	n.g.	-0.5
K-2d	4.6 ^{b)}	2.8[53.3]	141.0[78.8] 147.7 i 128.9 } _{o,m} 127.0 } _{o,m} 123.2 p	183 24.8 14.6	19.4 11.5	n.g.	6.6 (-30°C)
Me ₄ N-2d	4.7 ^{a)}	3.2[53.0] 55.6 ^{j)} (NCH ₃)	140.7 148.3 i 129.0 } _{o,m} 127.9 } _{o,m} 123.2 p	185 25.0 14.8	19.9 11.8	n.g.	n.g.
Me ₃ NH-2d	9.3 ^{c)}	2.1[55.8] (44.8:CH ₃ N)	138.5 146.0 i 128.2 } _{o,m} 129.0 } _{o,m} 124.1 p	180 24.6 14.3	17.8 11.5	n.g.	n.g.

^{a)} Halbwertshöhen $h_{1/2} \leq 150$ Hz. - ^{b)} $h_{1/2} > 150$ bis ≤ 300 Hz. - ^{c)} $h_{1/2} > 300$ Hz. - ^{d)} Mit ^{17}O -angereicherten Verbindungen: $h_{1/2} < 500$ Hz; $h_{1/2}$ für KOH-1a bei -30°C ca. 2500 Hz mit und ohne 18-Krone-6; $h_{1/2}$ für KOH-1aSn, KOH-1aPb bei $+25^\circ\text{C}$ ca. 1600 Hz; zum Vergleich: $\delta^{17}\text{O}$ von $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BOH}]$ in $[\text{D}_8]\text{THF} = 16.2$ ($h_{1/2} = 1200$ Hz). - ^{e)} $\delta^{29}\text{Si} = -18.5$ (-50°C), -18.6 (-70°C), -18.2 (80°C). - ^{f)} Außerdem ^{17}O -NMR-Signale bei $\delta = 15.3$ und -1.6 . - ^{g)} $\delta^{119}\text{Sn}$ ist abhängig von der Konzentration: Mit sinkender Konzentration werden stärker negative $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte gefunden. - ^{h)} $\delta^{17}\text{O}$: $h_{1/2} = \text{ca. } 300$ Hz. - ⁱ⁾ $h_{1/2} > 500$ Hz. - ^{j)} $J_{\text{NC}} = 3.9$ Hz.

Dabei fällt auf, daß sich gegenüber 1aEl der $^1J(\text{El}^{13}\text{C}^3)$ -Parameter für El = $^{29}\text{Si}^{3)}$ nur um ca. 6 Hz erhöht, während für El = $^{119}\text{Sn}^{12a)}$ und $^{207}\text{Pb}^{12b)}$ die Zunahme ca. 290 bzw. 435 Hz beträgt. Diese Zunahme hängt nicht mit der Erhöhung von KZ_B zusammen, da z. B. $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}^3)$ in dem aus Butyllithium und 1aSn zugänglichen Tetraorganoborat nur 491 Hz¹³⁾ beträgt. Mit sinkender Temperatur und ebenso bei Zugabe von Kronenether nimmt die Größe von $|^1J(\text{El}^{13}\text{C})|$ bei El = ^{119}Sn , ^{207}Pb weiter zu, während für El = ^{29}Si keine merkliche Änderung beobachtet wird.

El^{IV}-NMR-Spektren: Da die Änderung von KZ_{El} im allgemeinen eine beträchtliche Zunahme der magnetischen Abschirmung der Kerne $^{29}\text{Si}^{14)}$, $^{119}\text{Sn}^{15)}$ und $^{207}\text{Pb}^{16)}$ mit sich bringt, sollten ^{29}Si -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Spektren der THF-Lösungen von KOH-1aEl in Abhängigkeit von der Temperatur und bei Zugabe von Kronenether (18-Krone-6) weitere Informationen liefern (vgl. Tab. 2).

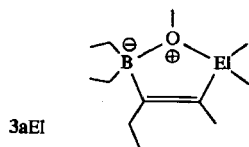
Nach den ^{29}Si -NMR-Spektren ist allerdings für El = Si die zu erwartende koordinative OSi-Bindung in KOH-1a nur sehr schwach oder gar nicht vorhanden, im Einklang mit den Beobachtungen für $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)$. Der $\delta^{29}\text{Si}$ -Wert (-14.8) der THF-Lösung von KOH-1a schwankt zwischen $+25$ und -80°C um ± 0.3 ppm (vgl. mit $\delta^{29}\text{Si}$ ca. -12 bis -15 für $\text{MNH}_2\text{-1}$, wenn keine NSi-Koordination besteht^{3,11,12)}). Bei Zugabe von Kronenether verschiebt sich die ^{29}Si -Resonanz um 4.2 ppm auf $\delta^{29}\text{Si} = -19.0$, ohne daß eine Änderung dieses Wertes in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet wird ($+25$ bis -80°C). Für $\text{KZ}_{\text{Si}} = 5$ ist in Analogie zu den $\text{KNH}_2\text{-1a}$ ein $\delta^{29}\text{Si}$ -Wert zwischen -60 und -80 zu erwarten.

Im Gegensatz zu den ^{29}Si -NMR-Daten ist der ^{119}Sn -Kern von KOH-1aSn in THF zwischen $+25$ und -80°C um ca. 20 ppm stärker abgeschirmt. Zudem ist die Lage der ^{119}Sn -Resonanz abhängig von der Konzentration: Mit zunehmender Verdünnung nimmt die ^{119}Sn -Abschirmung zu. Somit konkurriert das THF mit der BOH-Gruppe um die Solvation der K^+ -Ionen, und bei tiefer Temperatur wird das Gleichgewicht in Richtung der OSn-Koordination, also zu $\text{KZ}_{\text{Sn}} = 5$, verschoben. Versetzt man die THF-Lösung mit Kronenether, wird bereits bei Raumtemperatur das ^{119}Sn -NMR-Signal bei niedrigen Frequenzen beobachtet, und es bleibt in seiner Lage konstant, unabhängig von der Temperatur.

Für KOH-1aPb in THF ergibt sich eine geringe Minderung der ^{207}Pb -Abschirmung, wenn man von $+25$ auf -80°C abkühlt. Nach Zugabe von Kronenether wird der ^{207}Pb -Kern um ca. 10 ppm stärker abgeschirmt und reagiert dann nicht mehr auf Temperaturänderungen. Allein mit diesen Daten läßt sich die Annahme von $\text{KZ}_{\text{Pb}} = 5$ nicht begründen, jedoch ist die große Kopplungskonstante $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^3)$ zu beachten, die sich zudem ausgezeichnet in die lineare Korrelation der Kopplungskonstanten $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})/^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})^{17)}$ einfügt, verwendet man den entsprechenden Wert für KOH-1aSn.

Will man den Vergleich der δEl -Werte für KOH-1aEl mit denen von 1aEl als Beleg für die Änderung von KZ_{El} benutzen, so bleiben zwei wesentliche Faktoren unberücksich-

tigt, nämlich die mögliche Bindung von El an ein stark elektronegatives Zentrum und die Änderung der nichtcyclischen Struktur zu einem Fünfring. Diesem Dilemma kann man sich entziehen, wenn man die Verbindungen $3aEl^{IV}$ mit $El^{IV} = Si^{18}$, Sn^{13} und Pb^{19} zum Vergleich benutzt, die sich bei angenommener OEl^{IV} -Koordination in $KOH-1aEl$ nur durch eine El - und eine O -Methylgruppe unterscheiden. Einige relevante Daten sind Tab. 3 zu entnehmen.



Tab. 3. Gegenüberstellung der El^{IV} -NMR-Werte (δ , J) der Verbindungen $KOH-1aEl$ und $3aEl$

	$^1J(El^{13}C^2)$	$^1J(El^{13}C^3)$	δEl	$\Delta El^a)$
KOH-1aEl				
El = ^{29}Si	48.7	76.2	-19.0	-48.5
^{119}Sn	316.4	827.2	-125.5	-300.1
^{207}Pb	113.4	991.8	-79.6	-735.2
3aEl				
El = ^{29}Si	55.5	87.8	+29.5	
^{119}Sn	288.3	697.5	+174.6	
^{207}Pb	38.7	652.9	+655.6	

$$^a) \Delta El = \delta El_{[KOH-1aEl]} - \delta El_{[3aEl]}$$

Während die Werte für $KOH-1aSn$ und $KOH-1aPb$ im Trend gut mit den Befunden für entsprechende 1,2,5-Azasilaboratolate^{3,11} übereinstimmen, fallen die Daten für $El^{IV} = Si$ in mehrfacher Hinsicht aus der Reihe. Neben den bereits angesprochenen Kopplungskonstanten $^1J(^{29}Si^{13}C^3)$ ist auch die Änderung $\Delta^{29}Si$ gegenüber $3aSi$ zu klein. Der Trend ist zwar erwartungsgemäß, jedoch wird der $\Delta^{29}Si$ -Wert hauptsächlich durch den Einfluß des Fünfrings und des Oxonium-Sauerstoff-Atoms in $3aSi$ bestimmt. Dies folgt aus Verhältnissen $\Delta^{29}Si: \Delta^{119}Sn: \Delta^{207}Pb$. So findet man für $KOH-1aEl$ wegen des kleinen $\Delta^{29}Si$ -Werts 1:6.2:15.2, wogegen in den 1,2,5-Azasilaboratolaten^{3,11} für die ΔEl -Werte aus dem analogen Vergleich ein Verhältnis von 1:2.85:5.6 resultiert. $KZ_{Sn} = 5$ für $KOH-1aSn$ in THF ist besonders mit der Temperaturabhängigkeit der $\delta^{119}Sn$ -Werte eindeutig belegt. Da sich die übrigen ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Parameter in vergleichbarer Weise ändern, sollten die Strukturen für $KOH-1aSn$ und $KOH-1aPb$ in THF-Lösung weitgehend übereinstimmen, so daß $KZ_{Pb} = 5$.

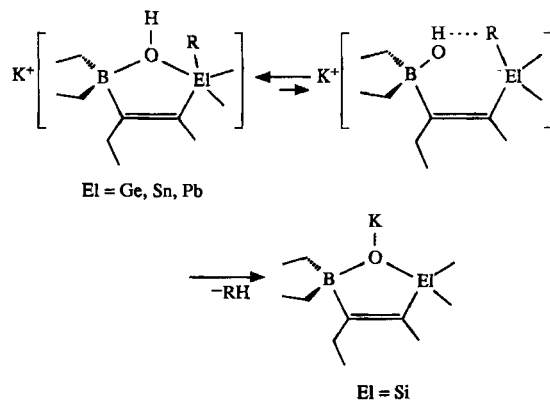
Die gleichsinnige Änderung aller δEl -Werte bei Zugabe von Kronenether (18-Krone-6) zu den THF-Lösungen von $KOH-1aEl$ zeigt an, daß damit letzte Wechselwirkungen der BOH -Gruppe mit den K^+ -Ionen eliminiert werden. Wenn KZ_{Sn} und $KZ_{Pb} = 5$ sind, dann sollten relativ ungestörte, isolierte, cyclische Anionen vorliegen. Bei $KZ_{Si} = 4$ in $KOH-1aSi$ liegen dagegen nichtcyclische Hydroxyborat-Anionen vor. Die cyclischen Anionen werden in Gegenwart von Kronenether weniger dazu neigen, Assoziate zu bilden

(Oxonium-Sauerstoff-Atome sind weniger für Wasserstoffbrückenbindungen geeignet), während in den nichtcyclischen Verbindungen die mittlere Teilchengröße vom Kronenether kaum beeinflusst wird. Diese Vorstellungen sind mittels ^{11}B - oder ^{17}O -NMR zu bestätigen, da bei dominanter Quadrupolrelaxation²⁰ Änderungen der Halbhöhenbreite der ^{11}B - und ^{17}O -Resonanzen (bei vergleichbarer lokaler Symmetrie am Bor- bzw. Sauerstoff-Atom) von der molekularen Dynamik bestimmt werden: Kleinere, in ihrer Bewegung unabhängige Teilchen gäben schärfere ^{11}B - bzw. ^{17}O -Resonanzen. Ein solcher Trend ließe sich mit Mühe den ^{11}B -NMR-Spektren entnehmen, da die Unterschiede in den Linienbreiten nicht sehr groß sind, infolge von $KZ_B = 4$ und der damit verbundenen relativ hohen lokalen Symmetrie am Bor-Atom.

Viel deutlicher sollten diese Effekte bei den ^{17}O -Resonanzen auftreten. Für $K^{17}OH-1a$ in THF findet man bei $-30^\circ C$ ein sehr breites ^{17}O -NMR-Signal mit $h_{1/2}$ ca. 2500 Hz. Weder in seiner Lage noch in der Breite wird dieses Signal meßbar verändert, wenn Kronenether zugesetzt wird. Für die in THF gelösten $K^{17}OH-1aSn$ und $K^{17}OH-1aPb$ beobachtet man ebenfalls breite ^{17}O -Resonanzsignale ($h_{1/2}$ bei $25^\circ C$ ca. 1600 Hz), die jedoch bei Zugabe von Kronenether deutlich schärfer werden ($h_{1/2}$ bei $25^\circ C$ ca. 300 Hz) und um wenige ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind.

Ergebnis und Deutung

Aufgrund der chemischen und NMR-spektroskopischen Befunde müssen wir schließen, daß die konzentrationsabhängige und daher intramolekulare, vermutlich apikale Annäherung des Hydroxid-Sauerstoff-Atoms an die El^{IV} -Gruppierung für $El^{IV} = Si$ anders verläuft als für $El^{IV} = Sn$ und Pb . Bei den Silicium-Verbindungen $KOH-1a$ lassen sich nur Zwischenverbindungen mit der $KZ_{Si} = 4$ nachweisen, die relativ rasch abreagieren. Bei den Zinn- und Blei-Verbindungen bewirken dagegen intramolekulare OEl^{IV} -Koordinaten, daß zunächst stabile Verbindungen mit $KZ_{El^{IV}} = 5$ gebildet werden, die beim Erhitzen unter Bruch der OEl^{IV} -Koordination den zur R^2H -Abspaltung notwendigen Übergangszustand erreichen.



Diese Schlüsse sind auch für die Cyclisierung der Verbindungen **1** mit Alkalimetallamiden zu den 1,2,5-Azasilaboratolaten^{2,3} von Interesse. Es ist ohne weiteres möglich, daß die NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Verbindungen

MNH₂-1 mit 5fach koordiniertem Silicium-Atom¹¹⁾ nicht unmittelbar die Cyclisierung auslösen. Die Erhöhung der KZ_{El}^{IV} gibt allerdings den eindeutigen Hinweis, daß alle sterischen Voraussetzungen für die R²H-Eliminierung gegeben sind. Entsprechendes gilt für die hier besprochene Reaktion der Verbindungen **1** mit Kaliumhydroxid.

Experimenteller Teil

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

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 mit Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren²¹⁾: El-MS-Gasanalysen mit CEC-103. — ¹H-NMR-Spektren²²⁾: Bruker AM 200. — ¹¹B-NMR-Spektren²²⁾: Bruker AC 200 (64.2 MHz), $\delta^{11}\text{B} = 0$ für (C₂H₅)₂O–BF₃ extern. — ¹³C-NMR-Spektren²²⁾: Bruker AC 200 (50.2 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — ¹⁷O-NMR-Spektren: Bruker WH 400 (50.8 MHz), reines H₂O extern. — ²⁹Si-NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulsfrequenz, ¹H-entkoppelt)²²⁾: Bruker AC 300 (59.6 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (refokussierte INEPT-Pulssequenz, ¹H-entkoppelt)²³⁾: Bruker AC 300 (112.0 MHz), (CH₃)₄Sn extern. — ²⁰⁷Pb-NMR-Spektren (normale Puls-technik, ¹H-entkoppelt; Pulswinkel ca. 45°, Acquisitionszeit ca. 0.3 s): Bruker AC 300 (62.6 MHz), Pb(CH₃)₄ extern.

Ausgangsverbindungen: Feinpulvriges, wasserfreies Kaliumhydroxid und ¹⁷O-angereichertes K*OH aus KH mit H₂O bzw. H₂*O (Ventron); KH in Paraffinöl (Fluka). Feinpulvriges, wasserfreies Natriumhydroxid aus NaH mit H₂O; NaH in Paraffinöl (Dynamit Nobel). — **1a**³⁾, **1b**³⁾, **1c**³⁾, **1d**³⁾, **1aGe**³⁾, **1aSn**³⁾ und **1aPb**^{12b)} wurden nach Literaturvorschrift und **1e** analog hergestellt. — Bezogen wurden (CH₃)₃NHCl und (CH₃)₄NCl (Merck-Schuchardt). — Sämtliche Lösungsmittel (Toluol, THF, [D₆]THF) wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon als Schutzgas aufbewahrt.

¹⁷O-angereichertes Kaliumhydroxid: 4.9 g (281 mmol) ¹⁷O-angereichertes (ca. 20% ¹⁷O) H₂*O in 50 ml THF tropft man in ca. 2 h zu 11.26 g (281 mmol) KH in 100 ml THF, wobei sofort unter Temperatursteigerung H₂-Gas frei wird. Man erhitzt anschließend 3 h zum Sieden und erhält insgesamt 6.18 l (98%) H₂. Nach Filtrieren, Waschen mit THF und Trocknen i. Vak. werden 15.53 g (98.7%) feinpulvriges, ¹⁷O-angereichertes K*OH gewonnen, das für die Versuche unmittelbar eingesetzt wird.

K*OH (56.3) Ber. K 69.45 Gef. K 69.19

Herstellung der Verbindungen KOH-1

Kalium-{diethyl[1-ethyl-2-(trimethylsilyl)-1-propenyl]hydroxyborat} (KOH-**1a**): Zur Suspension aus 0.76 g (13.5 mmol) feinpulverisiertem, wasserfreiem KOH in 25 ml THF tropft man bei –20°C rasch 2.85 g (13.5 mmol) **1a**. Man rührt 24 h bei –20°C [95% KOH-**1a** ($\delta^{11}\text{B} = -1.5$), 5% **1a** (83.1)]. Nach weiteren 24 h entfernt man das Lösungsmittel bei –15°C/0.001 Torr und erhält 3.4 g (94%) weißes, festes KOH-**1a**. — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. — Trockenes Erhitzen und in THF-Lösung s. Tab. 4.

C₁₂H₂₈BKOSi (266.4)

Ber. C 54.11 H 10.60 B 4.06 K 14.68 Si 10.55

Gef. C 54.75 H 10.43 B 4.11 K 14.45 Si 10.76

Kalium-{diethyl[1-ethyl-2-(ethyl-dimethylsilyl)-1-propenyl]hydroxyborat} (KOH-**1b**): 2.42 g (10.7 mmol) **1b** gibt man bei –20°C rasch zu 0.60 g (10.7 mmol) wasserfreiem KOH in 25 ml THF und

Tab. 4. Produkte aus KOH-**1a** unter verschiedenen Bedingungen (¹¹B-NMR-Messungen)

Edukt Nr.	Trockenes Erhitzen					Erhitzen in THF		
	Edukt g (mmol)	ΔT : °C (h)	Gas Edukt	Gasart (MS)	$\delta^{11}\text{B}$ % In Lösung	Edukt g (mmol)	ml THF °C (h)	Gasart (%) $\delta^{11}\text{B}$ (%) In Lösung
KOH- 1a	1.07 (4.01)	60 (0.08)	0.98	CH ₄	3.7 100	0.97 (2.97)	2 20 (0.6)	CH ₄ (100) 3.7 (100)
KOH- 1b	0.59 (2.1)	40-90 (1.5)	0.95	CH ₄	4.1 100	0.29 (1.03)	2 65 (2)	CH ₄ (100) -1.5 (60) 4.1 (40)
KOH- 1d	0.98 (2.98)	70-100 (1)	0.98	CH ₄	4.3 100	1.43 (4.35)	2 65 (20)	4.1 (100)
KOH- 1aGe	1.13 (3.6)	115-150 (1.5)	0.5	CH ₄ 44.3 12 C ₂ H ₆ 3.8 74 (5:1) -1.3 12 -16.6 2 $\delta^{11}\text{B}$ 5.56(t)	1.01 (3.2)	15 65 (4)	b) -1.6 (100)	
KOH- 1aSn	0.49 (1.37)	80-120 (2.5)	0.83	CH ₄ 39.9 47 4.1 23 -11.1 -14.8 -16.6 30 -18.7 -20.4	0.48 (1.34)	15 65 (1.5)	b) 3.0 (12) -1.9 (88)	

a) ¹H-NMR-Signal für die HC(CH₂CH₃)=–Gruppierung. — b) Die Gasmenge ist verschwindend klein und wurde volumetrisch nicht bestimmt.

läßt 20 h bei –20°C rühren. Dann entfernt man das THF bei –15°C/0.001 Torr und erhält weißes, festes KOH-**1b** (¹H-NMR: wenig THF) als Rückstand. — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. — Trockenes Erhitzen und in THF-Lösung s. Tab. 4.

C₁₃H₃₀BKOSi (280.4)

Ber. C 55.69 H 10.79 B 3.86 K 13.95 Si 10.02

Gef. C 56.74 H 10.37 B 3.46 K 12.79 Si 9.19

Kalium-{diethyl[1-ethyl-2-(trimethylsilyl)ethenyl]hydroxyborat} (KOH-**1d**): Zu 0.64 g (11.4 mmol) wasserfreiem KOH in 25 ml THF tropft man bei –20°C rasch 3.13 g (11.4 mmol) **1d**. Nach ca. 24stdg. Rühren bei –20°C destilliert man THF bei –15°C/0.001 Torr ab und gewinnt weißes, festes KOH-**1d** (¹H-NMR: wenig THF) als Rückstand. — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. — Trockenes Erhitzen und in THF-Lösung s. Tab. 4.

C₁₇H₃₀BKOSi (328.4)

Ber. C 62.17 H 9.21 B 3.29 K 11.91 Si 8.55

Gef. C 62.61 H 9.33 B 3.15 K 11.72 Si 8.26

Kalium-{diethyl[1-ethyl-2-(trimethylgermyl)-1-propenyl]hydroxyborat} (KOH-**1aGe**): Man gibt während 1.5 h 12.81 g (50.3 mmol) **1aGe** zu 2.94 g (52.4 mmol) wasserfreiem KOH in 50 ml THF bei 0°C, rührt noch 2 h und läßt dann auf 20°C ansteigen ($\delta^{11}\text{B} = -1.9$). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr und Trocknen bei 20°C/0.001 Torr (ca. 2 d) erhält man 14.4 g (92%) THF-freies KOH-**1aGe** mit Schmp. (Zers.) 113.5°C (DSC). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 3669\text{ cm}^{-1}$ (OH), 1542 (C=C). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. — Trockenes Erhitzen und in THF-Lösung vgl. Tab. 4.

C₁₂H₂₈BGeKO (310.9)

Ber. C 46.35 H 9.01 B 3.47 Ge 23.35 K 12.58

Gef. C 46.44 H 8.96 B 3.56 Ge 23.42 K 12.51

Erhitzen in siedendem Toluol: Aus 0.94 g (3.0 mmol) KOH-**1aGe** in 12 ml Toluol erhält man nach 1.5 h bei 110°C ohne Gasabspaltung eine Lösung von Verbindungen mit ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta = 83.3$ (13%), 3.7 (14%) und 1.5 (74%).

Kalium-{diethyl[1-ethyl-2-(trimethylstannyl)-1-propenyl]hydroxyborat} (KOH-1aSn): Zu 5.11 g (91 mmol) wasserfreiem KOH in 100 ml THF tropft man in 20 min 23.92 g (80 mmol) **1aSn** (Temperaturanstieg auf ca. 38 °C). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man von überschüssigem KOH ab, engt bei 14 Torr ein und erhält nach Trocknen bei 50 °C/0.001 Torr 27.02 g (95%) beigefarbenes, festes KOH-**1aSn** mit Schmp. 102 °C (Zers.); DSC: 92.2 °C; Zers. > 114.5 °C. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 3650 cm⁻¹ (OH). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. — Trockenes Erhitzen und in THF-Lösung vgl. Tab. 4.

C₁₂H₂₈BKOSi (357.0)

Ber. C 40.36 H 7.90 B 3.03 K 10.95 Sn 33.25

Gef. C 40.76 H 7.96 B 2.91 K 11.00 Sn 33.75

Erhitzen in siedendem Toluol: Aus 0.60 g (1.68 mmol) KOH-**1aSn** in 15 ml siedendem Toluol bildet sich in 2 h ohne Abspaltung von Gas eine Lösung mit je 50% KOH-**1aSn** ($\delta^{11}\text{B}$ = -2.3) und K-**2aSn** (δ = 3.3). Außerdem wird das Strukturelement CH₃CH = [$\delta^1\text{H}$ = 5.09 (q), 1.57 (d)] nachgewiesen.

Kalium-{diethyl[1-ethyl-2-(trimethylplumbyl)-1-propenyl]hydroxyborat} (KOH-1aPb): Analog KOH-**1aSn** aus **1aPb** mit KOH bzw. K⁺OH in THF. — NMR-spektroskopischer Nachweis in Lösung; NMR-Daten s. Tab. 1 und 2 (ohne und mit Zugabe von 18-Krone-6). — KOH-**1aPb** zersetzt sich in Lösung oder in festem Zustand bei Raumtemp. langsam unter Pb-Abscheidung.

Verbindungen K-2, NMe₄-2 und NMe₃H-2

Kalium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaboratol (4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-potassio-1,2,5-oxasilaboratol) (K-2a): Zur Suspension von 10.55 g (188 mmol) wasserfreiem KOH in 100 ml THF tropft man in ca. 2 h 36.2 g (172 mmol) **1a**. Unter Temperaturanstieg von 20 bis > 40 °C spalten sich 3.7 Nl (96%) Methan ab (MS). Nach Abfiltrieren vom restlichen KOH wird bei 12 Torr eingengt und anschließend bei 0.001 Torr weißes, THF-freies K-**2a** mit Schmp. 185 °C (Zers.) erhalten. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1560 cm⁻¹ (C=C). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

C₁₁H₂₄BKOSi (250.3)

Ber. C 52.78 H 9.67 B 4.31 K 15.62 Si 11.23

Gef. C 52.80 H 9.40 B 4.44 K 15.22 Si 11.46

Tetramethylammonium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaboratol (Me₄N-2a): Nach Vermischen von 3.8 g (15.2 mmol) K-**2a** mit 1.69 g (15.4 mmol) (CH₃)₄NCl in ca. 75 ml THF wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert von 1.2 g Feststoff ab, engt bei 14 Torr ein und erhält 4.24 g (98%) Me₄N-**2a** mit Schmp. 185 °C (Zers.). — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1550 cm⁻¹ (C=C). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

C₁₅H₃₆BNOSi (285.4)

Ber. C 63.14 H 12.72 N 4.91 Si 9.85

Gef. C 63.01 H 12.83 N 4.95 Si 9.76

Kalium-2,4,5,5-tetraethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1,2,5-oxasilaboratol (K-2b): 30.43 g (136 mmol) **1b** tropft man in 80 min bei 0 °C zu 8.05 g (144 mmol) wasserfreiem KOH in 200 ml THF, läßt noch 1 h bei 0 °C rühren (vollständige Bildung von KOH-**1b**) und erhält beim Erwärmen auf 50–65 °C in 7 h 2.96 l (97%) reines CH₄ (MS). Nach Abfiltrieren von überschüssigem KOH, Einengen bei 14 Torr und Trocknen (Bad: ≤ 60 °C/0.001 Torr) werden 32.6 g (91%) weißes K-**2b** mit Schmp. 123–124 °C gewonnen. — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

C₁₂H₂₆BKOSi (264.4)

Ber. C 54.50 H 9.91 B 4.08 K 14.79 Si 10.63

Gef. C 54.30 H 10.04 B 4.13 K 14.57 Si 10.61

Kalium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaboratol (K-2c): 25.62 g (76.6 mmol) **1c** tropft man in 2 h zu 4.99 g (89 mmol) wasserfreiem KOH in 150 ml THF, erhitzt 2 h unter Rückfluß und filtriert vom überschüssigen KOH ab. Nach Einengen bei 14 Torr [Destillat (GC): 4.5% C₆H₆ = 75 mmol] und Trocknen (≤ 60 °C/0.001 Torr) werden 22.66 g (94%) weißes K-**2c** mit Schmp. 177–178 °C gewonnen. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1585 cm⁻¹ (C₆H₅), 1555 (C=C). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

C₁₆H₂₆BKOSi (312.4)

Ber. C 61.52 H 8.39 B 3.46 K 12.52 Si 8.99

Gef. C 61.82 H 8.76 B 3.55 K 12.25 Si 8.82

Kalium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaboratol (K-2d): Zur Suspension von 5.53 g (104 mmol) KOH in 100 ml THF tropft man in ca. 1 h 28.1 g (103 mmol) **1d**. Unter Temperaturanstieg bis auf ca. 40 °C wird sofort Gas frei. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß sind 2.25 Nl (98%) Methan (MS) aufgefangen. Man engt bei 14 Torr ein, vertreibt bei 0.001 Torr alles Leichtflüchtige und erhält 31.3 g (97%) weißes, festes K-**2d** mit Schmp. 227–228 °C. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1595 cm⁻¹ (C₆H₅), 1545 (C=C). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

C₁₆H₂₆BKOSi (312.4)

Ber. C 61.52 H 8.39 B 3.46 K 12.52 Si 8.99

Gef. C 61.48 H 8.55 B 3.37 K 12.42 Si 8.82

Tetramethylammonium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaboratol (Me₄N-2d): Aus 2.93 g (9.4 mmol) K-**2d** und 1.03 g (9.4 mmol) (CH₃)₄NCl in 65 ml THF erhält man nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß, Abfiltrieren von KCl, Einengen (14 Torr) und Trocknen bei 50 °C/0.001 Torr 2.97 g (90%) Me₄N-**2d** mit Schmp. 218–220 °C (Zers.). — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1550 cm⁻¹ (C=C). — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

C₂₀H₃₈BNOSi (347.4)

Ber. C 69.15 H 11.03 N 4.03 Si 8.08

Gef. C 68.96 H 11.20 N 4.01 Si 8.26

Trimethylammonium-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaboratol (Me₃NH-2d): 3.46 g (11 mmol) K-**2d** und 1.06 g (11 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl rührt man in 40 ml THF 7 h bei Raumtemp. Nach Abfiltrieren von 0.79 g KCl (ber. 0.82 g) und Einengen i. Vak. verbleiben 3.6 g klebriges, 0.5-mol-THF-haltiges (¹H-NMR), weißes Me₃NH-**2d**. — NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

Kalium-3-cyclohexyl-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-1,2,5-oxasilaboratol (K-2e): 12.14 g (44 mmol) **1e** in 20 ml THF tropft man in 45 min zur Suspension von 3.05 g (54 mmol) wasserfreiem KOH in 100 ml THF. Unter Temperaturanstieg spalten sich 984 Nml (100%) Methan (MS) ab. Nach Abfiltrieren von restlichem KOH wird i. Vak. (14–0.001 Torr) eingengt (Bad ≤ 60 °C). Man gewinnt 13.42 g (97%) weißes K-**2e** mit Schmp. 221 °C. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1540 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR-Daten s. Tab. 1. — ¹¹B-NMR (32.1 MHz, THF): δ = +3.4 (*h*_{1/2} = 200 Hz).

C₁₆H₃₂BKOSi (318.4)

Ber. C 60.35 H 10.13 B 3.39 K 12.28 Si 8.82

Gef. C 60.55 H 10.12 B 3.29 K 12.09 Si 8.76

Nachweis von NaOH-1b und Na-2b aus 1b und NaOH in THF: Die Lösung von 3.59 g (16 mmol) **1b** in 5 ml THF vereinigt man bei 0 °C rasch mit 0.64 g (16 mmol) wasserfreiem NaOH in 30 ml THF. Man rührt ca. 1.5 h bei 0 °C und erhitzt dann die klare, bei Raumtemp. stabile Lösung von NaOH-**1b** ($\delta^{11}\text{B}$ = -1.1) 13 h unter Rückfluß. Nach Abspalten von 186.5 Nml Gas mit (MS) 96% CH₄ und 4% C₂H₆ erhält man eine farblose Lösung mit 46% NaOH-**1b** ($\delta^{11}\text{B}$ = -1.1), 32% Na-**2b** (4.2) sowie 17% (46.2) und 5% (82.2) nicht identifizierten Verbindungen. Nach weiterem 18stdg. Erhitzen

unter Rückfluß und Freisetzen von 55.1 Nml Gas (MS: 94% CH₄, 6% C₂H₆) erhält man eine gelbe Lösung mit 20% NaOH-1b ($\delta^{11}\text{B} = -1.0$), 31% Na-2b (4.2) sowie 9% und 40% (46.3) nicht identifizierten Verbindungen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 79483-02-6 / KOH-1a: 125878-63-9 / KOH-1a Ge: 125878-66-2 / KOH-1a Pb: 125878-68-4 / KOH-1a Sn: 125878-67-3 / 1b: 125212-47-7 / KOH-1b: 125878-64-0 / NaOH-1b: 125878-79-7 / 1c: 125212-48-8 / 1d: 125212-51-3 / KOH-1d: 125878-65-1 / 1e: 125512-52-4 / K-2a: 125901-95-3 / Me₄N-2a: 125878-70-8 / K-2b: 125878-71-9 / Na-2b: 125878-80-0 / K-2c: 125878-72-0 / K-2d: 125878-73-1 / Me₃NH-2d: 125878-77-5 / Me₄N-2d: 125878-75-3 / K-2e: 125878-78-6 / K¹⁷OH: 125878-62-8

- ¹⁾ 94. Mitteilung über Borverbindungen; 93. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1013.
- ²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.
- ³⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.
- ⁴⁾ R. Köster, Hydroxy-triorgano-borate, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b, (R. Köster, Ed.), S. 834, Thieme, Stuttgart 1983.
- ⁵⁾ R. Köster, Organo-1,3,2-diboroxanate, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 850, Thieme, Stuttgart 1983.
- ⁶⁾ 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. 562, 564, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁷⁾ ^{7a)} R. Köster, Diorgano-silyloxy-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a

- (R. Köster, Ed.), S. 599, Thieme, Stuttgart 1982. — ^{7b)} R. Köster, Bis(silyloxy)-organo-borane, s. Lit. ^{7a)}, S. 787.
- ⁸⁾ ^{8a)} P. N. Bhardway, G. Sristastawa, *J. Indian Chem. Soc.* **59** (1982) 300 [*Chem. Abstr.* **97** (1982) 38985]. — ^{8b)} M. D. Mizhiritskii, E. P. Lebedev, A. N. Fufaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 2089; engl. 1859 [*Chem. Abstr.* **98** (1983) 107367]. — ^{8c)} B. Pachaly, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2987.
 - ⁹⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597. — ^{9b)} R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709. — ^{9c)} R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1381.
 - ¹⁰⁾ ^{10a)} P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309. — ^{10b)} R. Köster, L. A. Hagelec, *Synthesis* **1976**, 118.
 - ¹¹⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 945; *Angew. Chem. Eng. Ed.* **28** (1989) 918.
 - ¹²⁾ ^{12a)} G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 1400. — ^{12b)} B. Wrackmeyer, *Spectrosc. Int. J.* **1** (1982) 201.
 - ¹³⁾ B. Wrackmeyer, J. Wagner, unveröffentlichte Messungen.
 - ¹⁴⁾ H. Marsmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results, in *NMR — Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 17, Springer, Heidelberg 1981.
 - ¹⁵⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
 - ¹⁶⁾ B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **22** (1990), im Druck.
 - ¹⁷⁾ B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Magn. Reson. Chem.* **28** (1990) 56.
 - ¹⁸⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.
 - ¹⁹⁾ B. Wrackmeyer, K. Horchler, Manuskript in Vorbereitung.
 - ²⁰⁾ O. Howarth, in *Multinuclear NMR* (J. Mason, Ed.), S. 133–169, Plenum Press, London 1987.
 - ²¹⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
 - ²²⁾ NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
 - ²³⁾ ^{23a)} G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760. — ^{23b)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{23c)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.

[406/89]