

Substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratole, *cis*-1,2-Diborylalkene und 1,2,5-Oxadiborolane – Herstellung und Charakterisierung^[1]

Roland Köster* und Günter Seidel

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

Eingegangen am 18. Dezember 1991

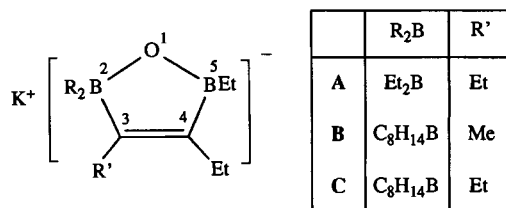
Key Words: 1,2,5-Oxoniadiboratole, 2,5-dihydro-, organo-substituted / 1,2,5-Oxadiborolanes, organo-substituted / 1,3,2-Diboroxanes, substituted with unsaturated residues / Boryl-germyl exchange / *cis*-1,2-Diborylalkenes, organo-substituted

Substituted 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratoles, *cis*-1,2-Diborylalkenes, and 1,2,5-Oxadiborolanes – Preparation and Characterization^[1]

The potassium salts $K[\overline{OB(R_2)CR'=CEtBEt_2}]$ (**A**: R = R' = Et; **B**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Me; **C**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Et) react with various electrophiles (H⁺, R⁺, Me₃El^{IV+}) to form substituted 1,3,2-diboroxanes (**1**, *iso8b*) including 1,2,5-oxadiborolanes (**2**, **4**, **6**, **9**, **10**), dialkylvinylboranes (**1'**), 2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratoles (**3**, **5**) and *cis*-1,2-diborylalkenes (**7**, **8**). In particular, **A**–**C** react with HCl (as Me₃NHCl/THF or HCl/Et₂O) to give O[B(Et)C(Et)=CHR]₂ (**1a**: R = Me; **1b**: R = Et, R₂BCR' = CHEt (**1'a**: R = R' = Et; **1'b**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Me; **1'c**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Et) and $\overline{OB(R)C(R,R')C(H,Et)BEt}$ (**2a**: R, R' = Et; **2b**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Me; **2c**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Et). With MeI in THF the cyclic compounds Me $\overline{OB(Et_2)C(Et)=C(Et)BEt}$ (**3a**) or $\overline{OB(C_8H_{14})C(R)C(Et)BEt}$ (**4b/4'b**: R = Me; **4c/4'c**: R = Et) and with Et₃O · BF₄ in CH₂Cl₂ the heterocycle Et $\overline{OB-$

(Et₂)C(Et)=C(Et)BEt (**5a**) and *cis*-EtOB(C₈H₁₄)C(Et)=C(Et)BEt (**5c**) and/or $\overline{OB(C_8H_{14})C(R)C(Et_2)BEt}$ (**6b**: R = Me; **6c**: R = Et) are obtained. The reactions of **A** with ClEl^{IV}Me₃ (El^{IV} = Si, Ge, Sn) lead to *cis*-Et₂BC(Et)=CB(Et)OEl^{IV}Me₃ [El^{IV} = Si (**7a**), Ge (**8a**)] and to cyclic $\overline{OB(Et)C(Et_2)C(Et,SnMe_3)BEt}$ (**9a**). The salts **B** and **C** react with ClEl^{IV}Me₃ (El^{IV} = Si, Ge) to form *cis*-C₈H₁₄BC(R)=C(Et)B(Et)OEl^{IV}Me₃ (El^{IV} = Si: **7b**: R = Me; **7c**: R = Et; El^{IV} = Ge: **8b**: R = Me, **8c**: R = Et). On heating **8b** isomerizes to *cis*-Me₃GeC(Me)=C(Et)B(Et)OBC₈H₁₄ (*iso8b*). From **B** and **C** with ClSnMe₃ the substituted 1,2,5-oxadiborolanes $\overline{OC(Et,SnMe_3)=C(R)BC(Et,R)C(Et,SnMe_3)BEt}$ (**10b/10'b**: R = Me; **10c**: R = Et) are obtained together with (C₈H₁₄B)₂O.

Die kürzlich beschriebenen organosubstituierten Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate **A**–**C**^[2] haben wir zur Herstellung neuer Organobor-Heterocyclen mit BOB-Gruppierung verwendet und berichten hier sowie in zwei weiteren Arbeiten^[3,4] über die Ergebnisse.



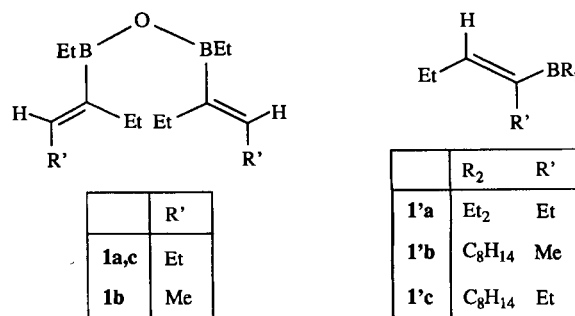
Eingesetzte Elektrophile/Reagenzien

Elektrophil	Reagenz	Elektrophil	Reagenz
H	HCl/Et ₂ O; Me ₃ NHCl	SiMe ₃	ClSiMe ₃
Me	MeI	GeMe ₃	ClGeMe ₃
Et	Et ₃ O · BF ₄	SnMe ₃	ClSnMe ₃

Die Umwandlungen der Verbindungen **A**–**C** mit den elektrophilen Reagenzien R'Hal sind auch mit dem Verhalten der Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaboratolate^[5] vergli-

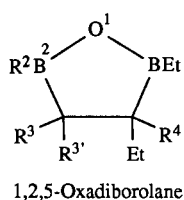
chen worden. In Anlehnung an bisherige Resultate setzten wir die Kaliumsalze **A**–**C** mit Chlorwasserstoff/Diethylether oder mit Trimethylammonium-chlorid in THF, ferner mit Iodmethan, Triethyloxonium-tetrafluoroborat sowie mit Chlortrimethylelement(IV)-Verbindungen ClEl^{IV}Me₃ (El^{IV} = Si, Ge, Sn) um.

Dabei wurden neben den Tetraorganodiboroxanen **1** und den Dialkyl(subst.-vinyl)boranen **1'** einige neue Organobor-Heterocyclen und deren offenkettige Isomere präparativ zugänglich.

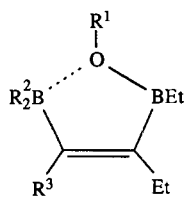


Hierzu zählen die verschiedenen substituierten 1,2,5-Oxadiborolane **2**, **4**, **6**, **9** und **10**, deren Verbindungsklasse bis heute nur ganz vereinzelt beschrieben wurde^[6], ähnlich wie

die der 1,2,6-Oxadiborinane^[7,8]. Außerdem sind die erstmals hergestellten Bor-Heterocyklen **3a** und **5a** zu nennen, die zu den intramolekular ringgeschlossenen Elementalkoxid-Triorganoboranen (Element = Kohlenstoff) gehören, von denen bereits Prototypen mit Element = Bor^[9], Silicium^[10], Zinn^[11] oder Blei^[12] bekannt sind. Präparativ zugänglich wurden auch neue substituierte *cis*-1,2-Diborylalkene wie **7b,c** und **8b,c**, die offenkettige Isomere der organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratole **3a** und **5a** sind.



Nr	R ²	R ³	R ^{3'}	R ⁴
2a	Et	Et	Et	H
2b		C ₈ H ₁₄	Me	H
2c		C ₈ H ₁₄	Et	H
4b/4'b		C ₈ H ₁₄	Me	Me
4c/4'c		C ₈ H ₁₄	Et	Me
6b		C ₈ H ₁₄	Me	Et
6c		C ₈ H ₁₄	Et	Et
9a	Et	Et	Et	SnMe ₃
10b/10'b		Et	Me	SnMe ₃
10c		Et	Et	SnMe ₃

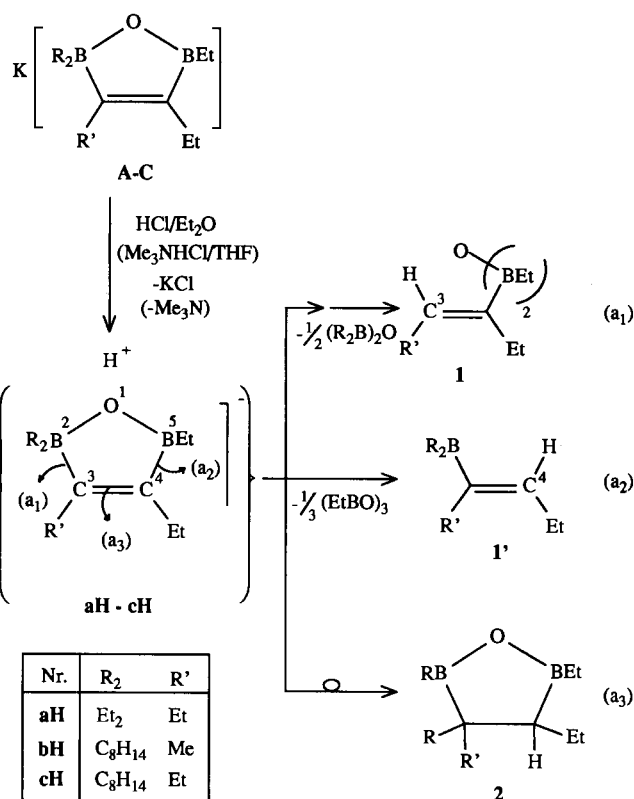


Nr	R ¹	R ² B	R ³
3a	Me	Et ₂ B	Et
5a	Et	Et ₂ B	Et
5c	Et	C ₈ H ₁₄ B	Et
7a	SiMe ₃	Et ₂ B	Et
7b	SiMe ₃	C ₈ H ₁₄ B	Me
7c	SiMe ₃	C ₈ H ₁₄ B	Et
8a	GeMe ₃	Et ₂ B	Et
8b	GeMe ₃	C ₈ H ₁₄ B	Me
iso8b	C ₈ H ₁₄ B	GeMe ₃	Me
8c	GeMe ₃	C ₈ H ₁₄ B	Et

1. Protonierung der Kalium-Salze A–C

Die Protonierung der organosubstituierten Kaliumsalze A–C führten wir mit Me₃NHCl in THF sowie mit HCl/Et₂O durch. Die zunächst entstehenden, aufgrund der Erfahrungen mit den Kalium-1,2,5-oxasilaboratolaten^[5] äußerst temperaturempfindlichen Hydroxonium-Verbindun-

gen **aH-cH** sind allerdings bei Raumtemperatur weder isoliert noch nachgewiesen worden.



Insofern unterscheidet sich das Verhalten der Kaliumsalze A–C von dem der Sila-Analoga^[5]. Man erhält aus A–C mit den HCl-Reagenzien aber die subst.-Vinylbor-Verbindungen **1** und **1'** als Produkte der Protodeborylierung^[13] beider BC_{vinyl}-Bindungen. Das Verhalten von A–C gegenüber protischen Reagenzien ähnelt somit auch dem der organosubstituierten Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaboratole. Außerdem bilden sich aus A–C mit den H⁺-Reagenzien die substituierten 1,2,5-Oxadiborolane **2a-c**.

Erhitzt man äquimolare Mengen A und Trimethylammonium-chlorid in siedendem THF, so wird Trimethylamin sehr langsam freigesetzt. Man erhält aus dem farblosen Filtrat unter Addition von H⁺ an das C⁴-Atom und Alkylwanderung vom B²- zum C³-Atom nach Gl. (a₃) die NMR-spektroskopisch reine Verbindung **2a** mit > 50% Ausbeute. Ferner läßt sich das unter B²C³-Bindungsspaltung nach Gl. (a₁) neben (Et₂B)₂O entstandene 1,3,2-Diboroxan **1a** mit ca. 20% Ausbeute abtrennen. Verbindung **1a** bildet sich mit insgesamt 40% Ausbeute. Außerdem können im Gemisch das nach Gl. (a₂) unter C⁴B⁵-Bindungsspaltung gebildete Boran **1'a** sowie die Additionsverbindung Me₃N–(EtBO)₃¹¹B-NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Das Kaliumsalz **B** reagiert in siedendem THF mit Me₃NHCl etwas rascher als **A**. Beim Destillieren i. Vak. kann man das zweifach ungesättigte Tetraorganodiboroxan **1b** mit 35% sowie das organosubstituierte 1,2,5-Oxadiborolan **2b** mit etwa 42% Ausbeute nachweisen. Das Diboroxan (9-BBN)₂O läßt sich aus dem Reaktionsgemisch leicht ab-

trennen. **1b** und **2b** haben wir massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Aus Verbindung **C** und Me_3NHCl werden in THF unter Rückfluß 88% der berechneten Menge Me_3N freigesetzt. Man gewinnt nach Gl. (a₃) das organosubstituierte, NMR-spektroskopisch reine 1,2,5-Oxadiborolan **2c** mit etwa 53% Ausbeute. Das ungesättigte Diboroxan **1c** wird nur untergeordnet (ca. 5%) gebildet, während sich das Boran **1'c** im Gemisch nicht nachweisen läßt. – Die Bildung von **2a–c** aus **A–C** mit Me_3NHCl wird vor allem von der Protolyse der $\text{B}^2\text{C}^3_{\text{vinyl}}$ -Bindung begleitet, die zur Bildung der Diboroxane **1a–c** führt. Dies entspricht weitgehend dem Verhalten der organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratolate gegenüber Me_3NHCl ^[5].

Die Kaliumsalze **A–C** reagieren mit etherischem Chlorwasserstoff weniger einheitlich als mit Trimethylammoniumchlorid. In analytischem Maßstab durchgeführte Versuche ergaben, daß sich aus überschüssigem **A** mit HCl in Diethylether (Mol-Verhältnis ca. 2:1) bei Raumtemp. langsam eine farblose Lösung mit 79% unverändertem **A**, je 3% **1'a** und **2a** sowie ca. 9% $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{O}$ und ca. 6% $(\text{EtBO})_3$ bildet (¹¹B-NMR). – Beim präparativen Versuch erhält man aus dem Salz **B** mit HCl/Et₂O nach 4stdg. Erwärmen unter Rückfluß ein farbloses Gemisch aus ca. 5% **1b**, 7% **1'b** und **2b**, die destillativ getrennt und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. – Die Kalium-Verbindung **C** reagiert mit der äquimolaren Menge HCl/Et₂O bei 5stdg. Erwärmen in siedendem Diethylether zu $(\text{EtBO})_3$ sowie einem ca. 3:1-Gemisch aus **1'c** und **2c**. Mit HCl/Ether wird somit im Vergleich mit den Me_3NHCl -Reaktionen bevorzugt die C^4B^5 -Bindung der Verbindungen **B** und **C** unter Bildung von **1'b** bzw. **1'c** gespalten.

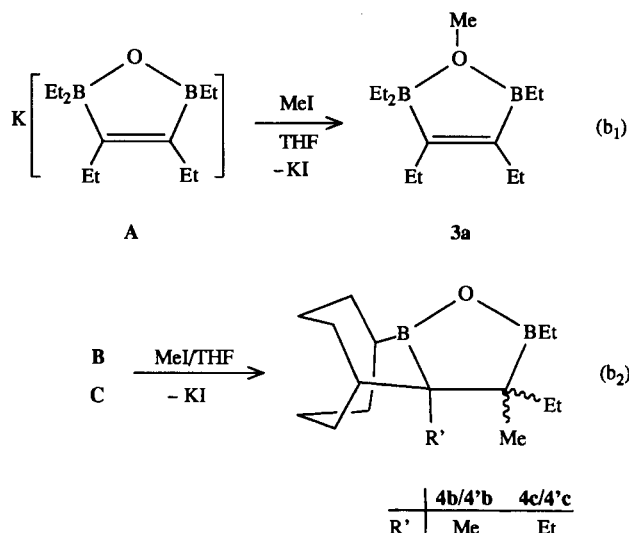
Auffallend ist, daß die Protonierungen von **B** bzw. **C** jeweils nur zu einem Diastereomer **2b** bzw. **2c** führen, obwohl wie bei der Methylierung zum **4b/4'b**-Gemisch (s. unten) auch hier beide Diastereomerenpaare **2b/2'b** bzw. **2c/2'c** zu erwarten sind. Wir vermuten, daß die ausschließlich bei der Protonierung auftretenden C^3B^2 - und C^4B^5 -Spaltungen zu **1b**, **1'b** bzw. **1c**, **1'c** nach den Gl. (a₁) und (a₂) damit in Zusammenhang gebracht werden müssen. Offensichtlich findet der H^+ -Angriff zur Produktbildung aus **B** bzw. **C** mit den Protonen-haltigen Reagenzien spezifisch von einer Ringseite aus statt.

2. Alkylierungen der Anionen von **A–C**

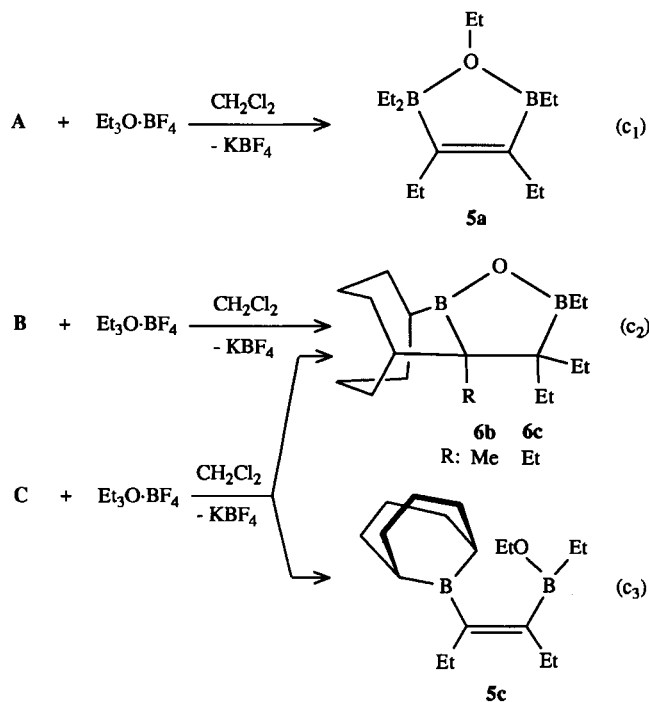
Aus **A** und Iodmethan erhält man in siedendem THF nach mehrstündigem Erhitzen das farblose, bei Raumtemperatur flüssige, im Vakuum unzersetzt destillierbare hexaalkylierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratol **3a**, vgl. Gl. (b₁).

Demgegenüber bilden das Salz **B** und MeI in siedendem THF unter C^4 -Addition des Elektrophils und zusätzlicher intramolekularer B^2C^3 -Alkylwanderung nach Gl. (b₂) mit ca. 70% Ausbeute ausschließlich ein Gemisch der diastereomeren 1,2,5-Oxadiborolane **4b/4'b**. In der farblosen Flüssigkeit ist bei Raumtemperatur die Verbindung **4b** mit ca. 20% d.e. (¹³C-NMR) enthalten. Eine Anreicherung oder

Trennung der Diastereomeren wurde nicht versucht. – Entsprechend fällt bei der Umsetzung des Salzes **C** mit MeI in siedendem THF nach Gl. (b₂) mit einer Gesamtausbeute von ca. 85% das durch Umlagerung entstandene Diastereomergemisch **4c/4'c** an, das ca. 40% d.e. **4c** enthält.



Während somit die 1,5-Cyclooctandiyl-Derivate **B** und **C** mit Iodmethan ausschließlich unter Addition an das C^4 -Atom der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung reagieren, bleibt bei der MeI-Reaktion der perethylierten Verbindung **A** die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung vollständig erhalten. Offensichtlich spielt somit der [3.3.1]-Bicyclus am B^2 -Atom für die Umlagerung die entscheidende Rolle. Beide *B*-Substituenten des 1,5-Cyclooctandiyl-Restes in **B** und **C** stehen vermutlich in der $\text{BC}=\text{C}$ -Ebene. Dadurch kann die für die intramolekulare Wanderung notwendige Wechselwirkung leichter eintreten als in **A**, dessen



B-Ethylgruppen sich vermutlich bevorzugt senkrecht zur $BC=C$ -Ebene aufhalten^[14].

Aus den Kaliumsalzen **A** sowie **B** und **C** erhält man mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat in siedendem CH_2Cl_2 ebenfalls verschiedenartige Produkte. Verbindung **A** bildet nach Gl. (c₁) mit 81proz. Ausbeute das farblose, perethylierte flüssige 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboranol **5a**, das wie **3a** durch zwei getrennte ¹¹B-NMR-Signale ($\delta = 50.6, 22.7$) gekennzeichnet ist. Aus dem relativ stark abgeschirmten ¹¹B-Kern folgt die Ringstruktur.

Demgegenüber liefert das Salz **B** mit dem Ethylierungs-Reagenz unter den gleichen Bedingungen nach Gl. (c₂) mit 71% Ausbeute ausschließlich das vollalkylierte 1,2,5-Oxadiborolan **6b** mit 9-Borabicyclo[3.3.2]decan-Teilgerüst. Schließlich besteht das Produkt aus Kaliumsalz **C** und $Et_3O \cdot BF_4$ aus einem Gemisch der nicht cyclisierten, ungesättigten Verbindung **5c** ($\delta^{11}B = 74; 52$) und dem 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborolan **6c**. Beide abhängig vom Lösungsmittel (Et_2O, CH_2Cl_2) mit jeweils 20% i.e. anfallenden Isomere lassen sich ¹¹B- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nebeneinander identifizieren. Da **5c** beim Erhitzen nicht in **6c** umgelagert wird, müssen die Isomeren in Parallelreaktionen aus **C** gebildet werden. Jedenfalls läßt sich eine denkbare Stufenreaktion von **C** über **5c** in **6c** ausschließen.

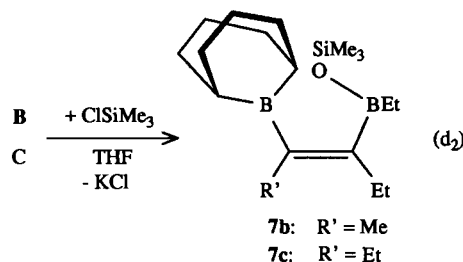
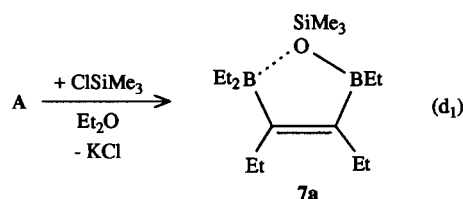
Auch die Ethylierungsversuche verdeutlichen, daß der Anteil an Kalium/Ethyl-Substitutions- bzw. intramolekularem Additions-Produkt aus noch nicht erkläraren Gründen jeweils vom Substitutionsmuster des Ausgangsalzes abhängt.

Ein nachweisbarer Einfluß auf die Produktzusammensetzung kann auch vom Lösungsmittel ausgehen. Während das **5c/6c**-Stoffpaar aus **C** und $Et_3O \cdot BF_4$ in CH_2Cl_2 mit bis zu ca. 20proz. Überschuß von **6c** gebildet wird, erhält man in siedendem Diethylether nach der gleichen Zeitspanne ein **5c/6c**-Gemisch mit etwa 20proz. Überschuß von **5c**, d.h. beide Produkte im umgekehrten Mengenverhältnis. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Befunde auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der Reaktanden in den beiden Solvenzien zurückzuführen sind. Weitere Versuche über Lösungsmiteleinflüsse wurden nicht durchgeführt.

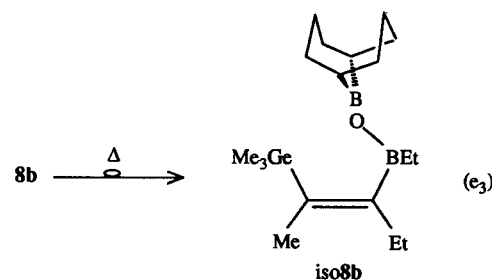
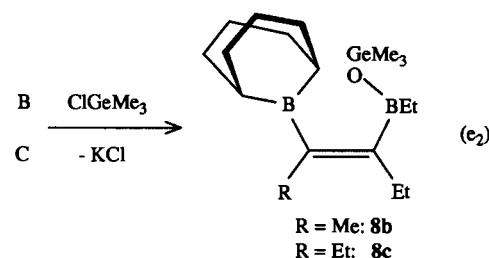
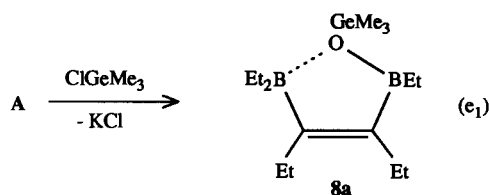
3. Reaktionen von A–B mit Chlortrimethylelement(IV)-Verbindungen

Das Kaliumsalz **A** bildet mit Chlortrimethylsilan in Diethylether nach Gl. (d₁) unter K/Me₃Si-Substitution das ungesättigte Produkt **7a** mit einer relativ schwachen OB-Koordination ($\delta^{11}B = 45$). Die 9-BBN-Salze **B** und **C** reagieren mit $ClSiMe_3$ dagegen ausschließlich zu den 1,5-Cyclooctandiyl-Derivaten **7b** und **c** mit Ausbeute von > 80%. Alle drei ungesättigten, bei Raumtemperatur farblosen, im Vakuum unzersetzbar destillierbaren Flüssigkeiten des Typs **7** sind substituierte *cis*-1,2-Diborylalkene ($\delta^{11}B = 74–78$), von denen lediglich **7a** als 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboranol intramolekular assoziiert ($\delta^{11}B = 45$) ist.

7a ist die bisher einzige cyclisierende *cis*-OBC=CEI-Verbindung (El = B, Si) mit *O*-Trimethylsilylgruppe, denn auch sämtliche organosubstituierten Verbindungen mit *cis*- $R_2BC(R)=CSi(Me_2)OSiMe_3$ -Gruppierung^[5] weisen keinerlei Tendenz zum Ringschluß auf.



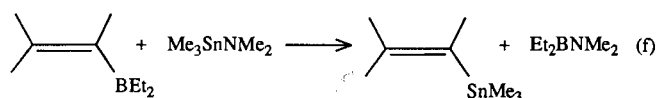
Äquimolare Mengen Kalium-Salz **A** und Chlortrimethylgerman bilden in siedendem Diethylether nach ca. 3 h mit 87% Ausbeute das farblose, bei Raumtemperatur flüssige pentaethylierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboranol **8a**, eine thermisch erstaunlich stabile Verbindung, die sich erst oberhalb 210°C (DSC-Messung) zersetzt, vgl. Gl. (e₁).



Das Salz **C** reagiert mit $ClGeMe_3$ nach Gl. (e₂) unter Substitution des Kalium-Ions durch die Me₃Ge-Gruppe zum Produkt **8c** (81% Ausbeute). Das im Vakuum unzersetzbar destillierbare **8c** liegt im Gegensatz zu **8a** als offenkettiges, substituiertes *cis*-1,2-Diborylhexen vor und nimmt somit unter den bisher bekannten *cis*- $BC=CSiOGe$ ^[5] bzw. *cis*- $BC=CBOGe$ -Verbindungen eine Sonderstellung ein. Vermutlich hat auch hierauf die 1,5-Cyclooctandiylboryl-Gruppierung entscheidenden Einfluß (s. unten).

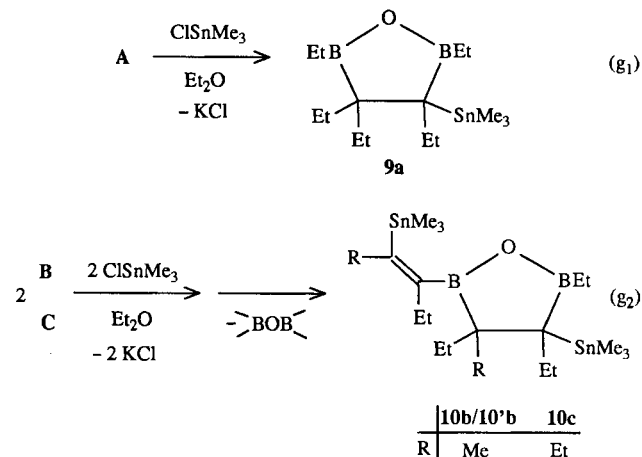
Aus dem Kaliumsalz **B** schließlich kann man mit ClGeMe_3 nach Gl. (e₂) nur dann ein entsprechendes, einheitliches Produkt (**8b**) erhalten, wenn Reaktion und Aufarbeiten bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Im siedenden Diethylether wird beispielsweise mit >80% Ausbeute ein Produktgemisch gebildet, das aus ca. 88% **8b** und 12% Isomer *iso8b* zusammengesetzt ist. Beim Erhitzen auf $\geq 90^\circ\text{C}$ wird **8b** nach Gl. (e₃) in wenigen Minuten vollständig in *iso8b* umgewandelt. Dies folgt auch aus der DSC-Messung.

Die ^{13}C -NMR-Daten von *iso8b* verdeutlichen, daß eines der beiden sp^2 -hybridisierten C-Atome ($\delta^{13}\text{C} = 139.5$) wegen der Signalschärfe nicht B-gebunden ist. Daraus sowie aus der Lage der getrennten ^{11}B -NMR-Signalspitzen (57.5, 50.9) folgt die Tetraorganodiboroxan-Struktur des farblosen, flüssigen Trimethyl(subst.-vinyl)germans *iso8b*. Das thermostabile Isomer bildet sich offensichtlich sehr leicht nach Gl. (e₃) aus **8b** unter $\text{Me}_3\text{Ge}/9\text{-BBN}$ -Platzwechsel im selben Molekül. Zur thermischen **8b/iso8b**-Isomerisierung ist anzumerken, daß Boryl/Germyl-Austauschvorgänge bisher nicht bekannt waren. Lediglich über einen intermolekularen Boryl/Stannyl-Austausch nach Gl. (f)^[15] zwischen einem Diethyl(subst.-vinyl)boran und (Dimethylamino)trimethylstannan ist berichtet worden.



Beim Vergleich der Verbindungen **8a–c** mit den organosubstituierten 2,5-Dihydro-1-(trimethylgermyl)-1,2,5-oxoniadiboratolen^[5] fällt auf, daß lediglich die 1,5-Cyclooctandiyl-Verbindungen **8b** und **c** nichtcyclisch vorliegen. Vermutlich ist dies wie bei den am Sauerstoff-Atom substituierten Me_3Si -Verbindungen **7a** und **c** allein auf den bicyclischen B-Substituenten zurückzuführen. Die in der $\text{BC}=\text{C}$ -

Ebene liegende $\alpha\text{CB}\alpha\text{C}'$ -Ebene des Bicyclus^[14] verhindert offensichtlich die intramolekulare Adduktbildung. Aber auch die Substituenten am C^3 -Atom des Ausgangs-Anions können großen Einfluß auf die Folgereaktion mit dem Germylsubstituenten haben. Möglicherweise führt nämlich der Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe in **8b** zu dessen exzeptionellem Verhalten, d.h. zur Spaltung der $\text{B}^2\text{C}^3_{\text{vinyl}}$ -Bindung.

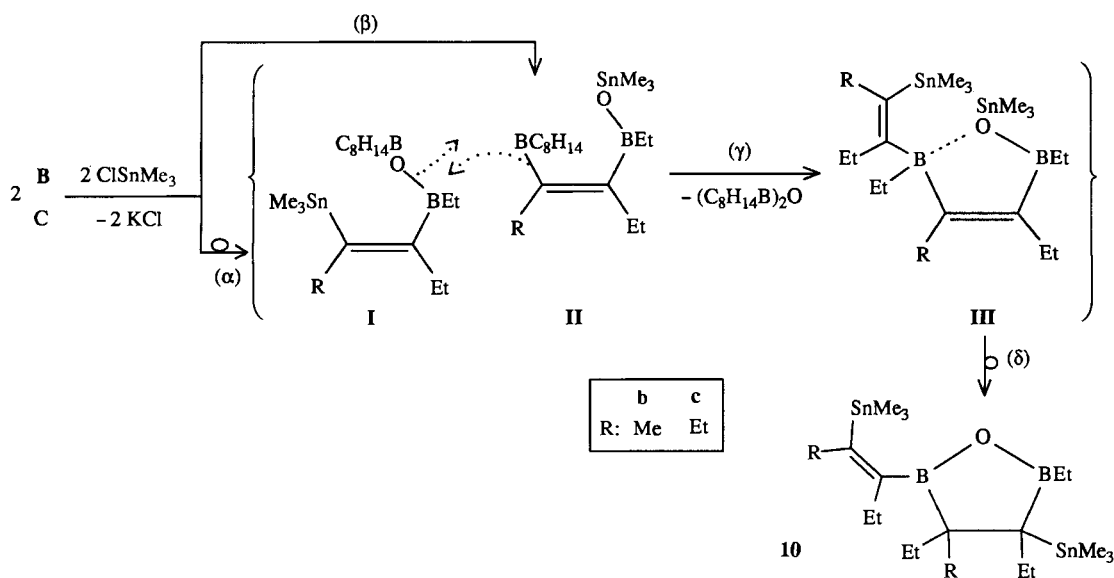


Die Reaktionen der Kaliumsalze **A–B** mit Chlortrimethylstannan liefern in siedendem Diethylether nach den Gl. (g₁) und (g₂) ausschließlich die substituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborolane **9a** bzw. **10b** oder **c**.

Aus äquimolaren Mengen **A** und ClSnMe_3 erhält man nach 2stdg. Erwärmen in siedendem Diethylether mit 84% Ausbeute das trimethylstannylierte, i. Vak. unzerstört destillierbare, farblose **9a**. Bei Raumtemp. kristallisiert die Verbindung langsam.

Äquimolare Mengen **B** und ClSnMe_3 reagieren demgegenüber zu einem gelben 1,2,5-Oxadiborolan-Gemisch der Diastereomeren **10b/10'b** mit trimethylstannylierter 1-

Schema 1. Vermuteter Reaktionsweg von **B** bzw. **C** mit ClSnMe_3 zu den Produkten **10b/10'b** bzw. **10c**



Ethyl-1-propenyl-Gruppe am Bor-Atom. **10b** und **10'b** sind Produkte einer Reaktionskette mit den Teilgleichungen ($\alpha - \delta$) (vgl. Schema 1), bei der offensichtlich analog zur ClGeMe_3 -Reaktion von **B** nach (α) eine Stannyl-Verknüpfung mit dem C^3 -Atom zu **I** stattfindet und außerdem nach (γ) die beiden Moleküle **I** und **II** unter Abspaltung von Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)oxid kondensiert werden.

Das organosubstituierte Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborolat **C** und ClSnMe_3 bilden in siedendem Diethylether gelbes, festes 1,2,5-Oxadiborolan **10c** mit 4-Trimethylstannylgruppe und einem 1-Ethyl-2-(trimethylstannyl)-cis-1-butenyl-Rest am B^2 -Atom. **10c** entsteht ebenfalls aus den Molekülen **I** und **II** nach (γ) unter Eliminierung von (9-BBN)₂-Oxid (vgl. Schema 1).

Spektroskopische Kennzeichnung der Produkte

Die IR-Spektren der in Hexan bzw. THF gelösten Verbindungen haben C=C-Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1615$

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der ungesättigten Produkte **3**, **5**, **7**, **8** und der organosubstituierten 1,2,5-Oxadiborolane **2**, **4**, **6**, **9**

Ungesättigte Produkte		gef. m/z (% rel. Intensität) [a]			
Nr.	Mol-masse	M ⁺	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen	
3a	222.0	-	71	193(87),165(13),43(63),28(63)	
5a	236.0	-	207	179(65),151(20),93(30), 69(25),57(55),41(68)	
7a	280.1	-	129	265(21),251(49),87(28),73(96)	
7b	318.2	318(23)	73	303(10),289(50),207(11), 181(20),129(46),87(23)	
7c	332.2	332(14)	73	317(1),303(39),129(51),87(28)	
8a	324.6	-	119	297(11)	
8b [b]	362.7	364(3)	119	349(4),335(8),256(6),217(5),173(6), 171(6)	
iso8b	362.7	364(5)	119	349(15),335(7),217(7), 173(15),171(18),169(11)	
8c	376.7	378(8)	119	363(3),349(23),175(7)	
1,2,5-Oxadiborolane					
2a	208.0	208(4)	97	179(30),165(13),123(32),81(18), 69(33),53(25),41(39)	
2b	246.0	246(39)	217	205(2),190(19),175(17),161(17), 149(30),120(41),109(62),93(29), 81(27),67(54),53(50),41(65)	
2c	260.0	260(20)	231	217(5),204(11),189(11),175(19), 161(37),133(22),120(33),109(60), 67(49),53(52),41(70)	
4b/4'b	260.0	260(11)	147	231(28),203(68),175(19),119(26), 109(43),67(47),53(41),41(64)	
4c/4'c	274.1	274(25)	161	245(27),217(68),189(21),152(28), 133(31),119(34),109(52),96(42), 81(46),67(75),55(60),53(59),41(90)	
6b	274.1	274(14)	203	245(46),217(12),175(38),147(95), 109(46),81(34),67(50),53(50),41(64)	
9a	370.7	372(1)	165	357(3),343(11)	

[a] EI-Massenspektren (70 eV): Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁶O, ²⁸Si, ⁷⁴Ge und ¹²⁰Sn. — [b] Im MS von **8b** sind Bruchstückmassen von **iso8b** nicht auszuschließen (wegen Verunreinigung der Probe bzw. thermischer Isomerisierung im Einlaßteil).

(**1a**), 1580 (**iso8b**), 1560 (**8b**) und 1550 cm^{-1} (**3a**) bzw. bei 1540 (**10b/10'b**) und 1529 cm^{-1} (**10c**).

In den EI-Massenspektren (Tab. 1) der gesättigten Fünfringe (**2a-c**, **4b**, **4c**, **6b**, **6c**, **9a**) treten Molekülpeaks unterschiedlicher Intensität auf. Charakteristische Bruchstückmasse ist jeweils $[\text{M} - 29]^+$, das bei den 1,5-Cyclooctandiy-Verbindungen **2b** und **c** auch Basismasse ist. Demgegenüber treten bei den homologen 1,2,5-Oxadiborolanen **4b** und **c** (M^+ : m/z 260 bzw. 274) die entsprechenden Basismassen m/z 147 $[\text{M}^+ - 113]$ und 161 $[\text{M}^+ - 113]$ auf, was auf eine Aufspaltung des fünfgliedrigen Cyclo hindeutet. — Die Basismasse von **9a** (m/z 165: Me_3Sn) ist wenig charakteristisch.

Die Massenspektren der ungesättigten Verbindungen enthalten nur bei Gegenwart der C_8H_{14} -Gruppierung (**7b,c**, **8b**, **iso8b**, **8c**) einen Molekülpeak. Die ungesättigten Ringe mit a-Substitutionsmuster lassen sich so massenspektrometrisch von den nichtcyclischen Verbindungen mit b- und c-Substitutionsmuster unterscheiden. Für sämtliche C=C-haltigen Verbindungen ist die Bruchstückmasse $[\text{M} - 29]^+$ charakteristisch, die bei **3a** (m/z 193) und **5a** (207; Basismasse), **7a** (251), **7b** (289), **7c** (303), **8a** (297), **8b**, **iso8b** (335) und **8c** (349) auftritt. Die Me_3Si -haltigen Verbindungen **7b** und **c** sowie sämtliche Me_3Ge -haltigen Verbindungen (**8a-c**, **iso8b**) sind durch die Substituenten-spezifischen Basismassen m/z 73 $[\text{Me}_3\text{Si}]$ bzw. 119 $[\text{Me}_3\text{Ge}]$ gekennzeichnet. Die Massenspektren der Verbindungen **8a-c** sind linienarm im Vergleich mit dem Massenspektrum des Isomer **iso8b**.

¹H-NMR-Spektren: Die Lagen der ¹H-Resonanzen und die Zahl der H-Atome sind mit den angenommenen Strukturen der ungesättigten (Tab. 2) sowie der gesättigten (s. Exp. Teil) Verbindungen widerspruchlos in Übereinstimmung.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) der ungesättigten, organosubstituierten Produkte **3**, **5**, **7** und **8** in CDCl_3 bei 200 MHz

Nr.	$\delta^1\text{H}$ (Zahl der H-Atome)				
	R(O)	$\text{R}_2\text{B}^{\text{---}}\text{O}$	RC=	=CR	$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{BR}$
3a	3.71(3H)	0.46(10H)	2.19(4H)		1.1(5H)
5a	4.16(2H)	0.49(10H)	0.98,0.95(6H)		1.1(5H)
7a	1.33(3H)	0.8-0.5(10)	0.98,0.95(6H)		1.3-1.0(5H)
7b	0.36(9H)	0.8-0.5(10)	2.19,2.10(4H)		0.86(5H)
7c	0.16(9H)	1.95-1.6(12H)	0.96, 0.95 (6H)	1.83(3H) 2.27(2H)	0.87(5H)
7c	0.17(9H)	2.0-1.6(12H)	2.30(4H)	1.04,0.97(6H)	0.87(5H)
8a	0.73(9H)	0.48(10H)	1.04,0.97(6H)	2.18,2.12(4H)	1.08(5H)
8b	0.43(9H)	1.85-1.69(12H)	0.96(6H)	1.80(3H) 2.25(2H)	0.82(5H)
8b	0.43(9H)	1.85-1.69(12H)	1.80(3H) 2.25(2H)	1.00(3H)	0.82(5H)
iso8b	1.86(10H)	Me_3Ge	1.78(3H) 2.19(2H)	0.95(3H)	0.9(5H)
iso8b	1.4(2H)	0.20(9H)			
iso8b	1.1(2H)				
8c	0.44(9H)	1.82(8H)	2.28,2.27(4H)		0.82(5H)
8c	0.44(9H)	1.69(4H)	1.01,0.94(6H)		0.82(5H)
8c	0.44(9H)	1.3(2H)			

Die Strukturisomerie der Verbindungen **8b** und *iso8b* läßt sich nicht ohne weiteres aus den ¹H-NMR-Signallagen ableiten. Die ¹³C-NMR-Daten helfen hier weiter (s. unten).

¹¹B-NMR-Spektren: Die ¹¹B-NMR-Signale der ungesättigten Diboroxane **1a–c** ($\delta^{11}\text{B} = 47$) und der subst.-Vinylborane **1'a–c** ($\delta = 77.79$) stimmen mit den Erfahrungswerten^[16] gut überein. Die cyclischen, ungesättigten Produkte lassen sich von den nichtcyclischen mit Hilfe der ¹¹B-NMR-Signallagen gut unterscheiden (Tab. 3). In den Fünfringen (**3a**, **5a**, **8a**) liegt jeweils ein Bor-Atom einer R₂BO- und einer O-Lewisbase-BR₃-Gruppierung^[16,17] mit $\delta^{11}\text{B} = 50$ bzw. 22 vor. Demgegenüber haben die offenkettigen Verbindungen (**5c**, **7b,c**, **8b,c**) ¹¹B-Resonanzen bei $\delta = 74–78$ und 51–52 für die R₂BR_{en}- bzw. die R₂BOE^{IV}-Gruppierung^[16,17] (E^{IV} = Si, Ge). Die ¹¹B-NMR-Signale der Verbindung **7a** liegen ebenfalls bei $\delta = 51$ für die R₂BO-Gruppierung, aber bei $\delta = 45$ für die O-Lewisbase-BR₃-Gruppierung wegen offensichtlich nur schwacher OB-Wechselwirkung. Schließlich findet man die beiden getrennten ¹¹B-NMR-Signalspitzen des Tetraorganodiboroxans *iso8b* bei

Tab. 3. ¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten [δ -Werte, *J* (Hz)] der ungesättigten organosubstituierten Verbindungen **3**, **5**, **7** und **8** in CDCl₃

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ [a-c] [$\delta^{17}\text{O}$; $h_{1/2}$ (Hz)] [d]		$\delta^{13}\text{C}$ [e] <J _{SiC} (Hz)>				
			R(O)		RC=	=CR	
3a	21.3 [a] +Py: 12.3 [b] [63.4(250)] +Py: [-5(1000)]	50.5 [a]	51.7	12.7 9.0	191 23.0 16.5	140 20.2 12.9	7 (br) 7.1
5a	22.7 [a] [89.1]	50.6 [a]	62.0 16.4	13.4 9.1	190 22.9 16.3	140 20.2 12.9	7 7.8
7a	45.0 + Py: 10.5 [b] 49 [c] [112.9(100)] +Py: [124(500)]	51.1	2.6 <59.8>	16.0 9.3	183 22.7 16.4	142 20.6 12.8	11 8.2
7b	77.7 [b] [133.4]	50.8 [b]	1.5 <59.6>	30.9 (αC) 33.6 (βC) 23.2 (γC)	167.7 15.4 12.8	141.4 [f] 25.0 12.8	17.6 8.4
7c	78.9 [b] [133.2]	52.1 [b]	1.6 <59.2>	30.6 (αC) 33.7 (βC) 23.2 (γC)	168.1 22.6 15.9	147.7 [f] 24.4 13.8	17.5 8.4
8a	22.2 [b] [99.1(br)]	51.6 [b]	5.1	14.5 9.3	191 22.7 16.4	142 20.2 12.8	11 8.4
8b	78.2 [a] [n.g.] [g]	50.6 [a]	2.7	30.7 (αC) 33.6 (βC) 23.2 (γC)	168.4 15.4 12.8	141.4 25.2 12.8	16.9 8.9
<i>iso8b</i>	57.5 [215.8]	50.9	27.4 (αC) 33.6 (βC) 23.3 (γC)	-0.7 (GeMe ₃)	139.5 (s) 17.2	154 (br) 23.9	16.2 8.1
8c	78.5 [b] [140.8]	51.0 [b]	2.8	30.4 (αC) 33.7 (βC) 23.2 (γC)	168.9 22.6 15.9	147.6 [f] 24.7 13.7	17 8.9

[a] ¹¹B-NMR-Signale bei 64.2 MHz mit Halbhöhenbreite $h_{1/2} < 300$ Hz. — [b] 300 Hz $< h_{1/2} < 550$ Hz. — [c] $h_{1/2} > 550$ Hz. — [d] ¹⁷O-NMR-Signale von ¹⁷O-angereicherten Verbindungen bei 50.8 MHz. — [e] ¹³C-NMR-Signale bei 50.3 MHz; s = scharfes Signal, br = breites Signal (nur ausnahmsweise vermerkt). — [f] Das C⁴-NMR-Signal ist schärfer als das C³-NMR-Signal; Die Zuordnung beider C-Atome ist nicht endgültig gesichert. — [g] n.g. = nicht gemessen.

Tab. 4. ¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten [δ -Werte, *J* (Hz)] der organosubstituierten 1,2,5-Oxadiborolane **2**, **4**, **6**, **9**, **10** in CDCl₃ bei Raumtemperatur

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ [a,b] [$\delta^{17}\text{O}$] [c] [$\delta^{119}\text{Sn}$] [d]	$\delta^{13}\text{C}$ [e] (Multiplizität bzw. Signalform) < ⁿ J _{SnC} (Hz)>			
		R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
2a	64.5 [a] [n.g.] [f]	11 6.9	44.3 (s) 28.9; 27.2 12.2; 11.6	39.3 (d) 17.1 15.6	11 7.3
2b	64.4 [b] [221.4]	24.7 (d)	38.5 (s) 37.3 (d); 26.4 (q) 31.0; 30.8; 25.5; 25.1; 21.6; 19.4 (t)	49.7 (d) 28.0 (t) 16.3 (q)	12.7 7.2
2c	65.2 [b] [225]	25 (d)	42.4 (s) 33.6 (d); 28.5 (t) 8.2 (q)	44.3 (d) 28.1 (t) 16.2 (q)	12.6 7.2
4b (ca 65%) bei -30°C	64.0 [b] [210; 213]	23.2	36.5 20.3	40.8; 39.7 8.9; 20.7 17.0	9.6 7.0
4*b (ca 35%)	64.0 [b] [210; 213]	23.2	31.5; 31.4; 28.6; 27.4; 25.6; 24.7	41.9; 40.2 10.7; 21.7 16.1	11.2 7.1
4c [g] (ca 70%)	64.0 -30°C: 64.1 [220.4 (br)]	25.2 (br)	35.5 (v) 30.7 (v) 12.6 (v)	46.4; 38.0 17.5 10.5 (v)	9.4 7.5
4*c (ca 30%)	64.0 [b] [222.2]	25.0	33.3 29.9 11.9	47.4 (br); 38.7 (br) 16.7 11.0	9.4 (br) 7.7
6b	63.9 [b] [215.1]	24.8 (d)	44.2; 42.3 36.5 (d); 20.3 (q)	n.b. [h] 10.5; 9.5 (q)	12.4 7.0
6c [i]	64.4 [b] [222.2]	25.0	47.9	43.0	n.b. [h]
9a	59.5 [a,j] [221.4] [8.8]	12.3 [j] 8.9	46.4 <17.5> 30.8 <39>; 25.1 <41> 12.3; 11.3	54.3 <160> 20.7 <24.0> 15.2 <15.5> -6.8 <302; 288>	12.3 8.2
10c	56.3 [b] [n.g.] [f] [7.1; -62]	11.6 8.2	58.0 22.2 <25.4> 15.2 <33.6> -5.4 (q) <299.1; 286.9>	46.9 31.1; 25.8 (t) 12.3; 10.6 (q)	[k] 174

[a] ¹¹B-NMR-Signale bei 64.2 MHz mit Halbhöhenbreite $h_{1/2} < 400$ Hz. — [b] $h_{1/2} > 400$ Hz. — [c] ¹⁷O-NMR-Signale bei 50.8 MHz^[24] mit ¹⁷O-angereicherten Verbindungen. — [d] ¹¹⁹Sn-NMR-Signale bei 149 MHz^[23]. — [e] ¹³C-NMR-Signale bei 50.3 MHz; angegeben sind die mittels DEPT-Aufnahmetechnik bestimmten ¹³C-, ¹H-Multiplizitäten für die Unterscheidung bzw. Zuordnung bestimmter ¹³C-NMR-Signale. — [f] n.g. = nicht gemessen. — [g] Einige ¹³C-Resonanzen von **4c** sind bei Raumtemp. (wegen Assoziation?) verbreitert (v), bei -30°C stark verbreitert und bei +60°C scharf. — [h] n.b. = nicht beobachtet. — [i] Nur ausgewählte ¹³C-NMR-Signale, da **6c** mit 10% i.e. im Gemisch mit **5c** (vgl. Text) vorliegt. — [j] $\delta^{11}\text{B}$ in Neohexan bei 20°C, $\delta^{13}\text{C}$ in [D₈]Toluol bei -80°C gemessen. — [k] ¹³C-NMR-Signale <ⁿJ_{SnC}(Hz)> des Substituenten am B³-Atom von **10c**: 149.2 (αC =), 174 (= βC <532; 509>); 27.9 <58.0>, 22.9 <68.2> (CCH₂CH₃); 16.3 <12.2>, 14.3 <11.2> (CH₂CH₃); -4.8 <348.9; 332.6 Hz> (Me₃Sn).

$\delta = 50.9$ und 57.5 und damit in guter Übereinstimmung mit dem postulierten Substitutionsmuster^[16].

Die ¹¹B-Kerne der 1,2,5-Oxadiborolane (**2**, **4**, **6**; Tab. 5) haben relativ breite NMR-Signale bei $\delta = 64-65$ und sind somit wegen ihrer Fünfringstruktur signifikant entschirmt gegenüber den ¹¹B-Atomen offenkettiger Tetraalkyldiboroxane^[16]. Lediglich bei den C-Stannyl-substituierten Verbindungen **9** und **10** des gleichen Typs findet man die Signale der weniger stark abgeschirmten ¹¹B-Kerne bei $\delta = 55-62$.

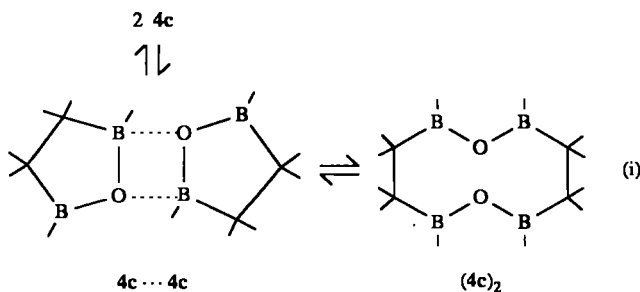
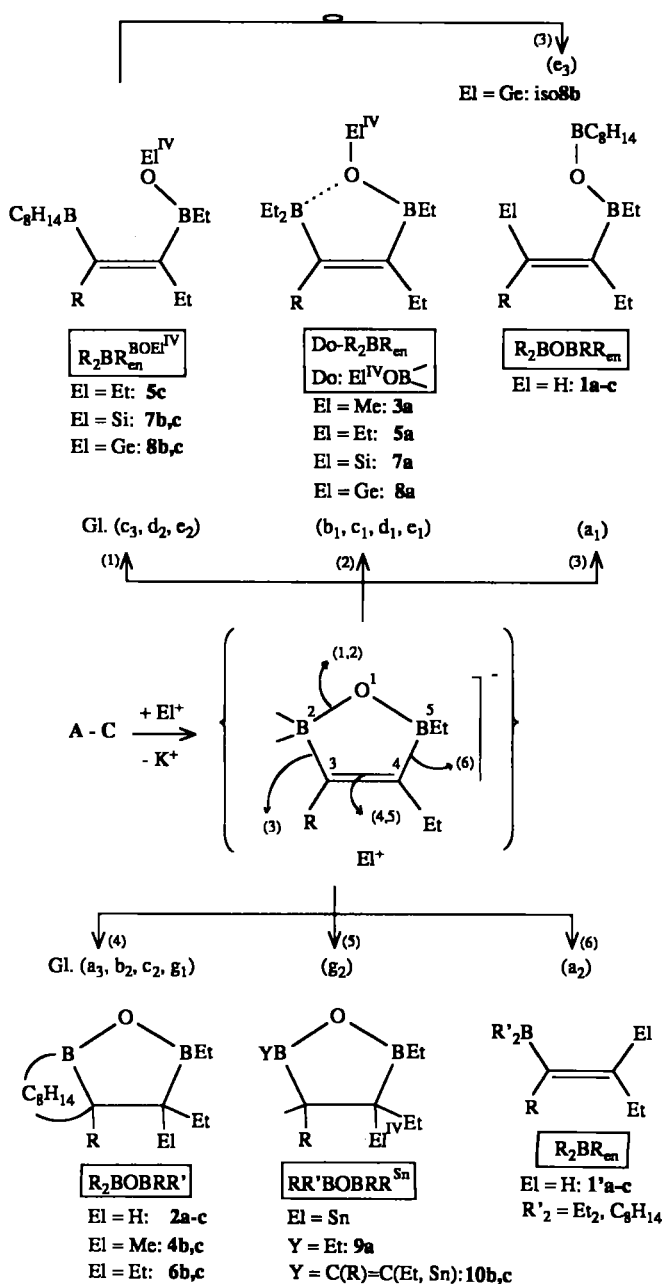
¹³C-NMR-Spektren: Die ungesättigten cyclischen Verbindungen (**3**, **5**, **7**, **8**) lassen sich von den nicht cyclisierten Verbindungen ¹³C-NMR-spektroskopisch (Tab. 3) gut unterscheiden. So haben die Fünfringe **3a**, **5a** und **8a** in Nachbarschaft zum 4fach koordinierten Bor-Atom relativ stark entschirmte sp²-hybridisierte C-Atome ($\delta^{13}\text{C} = 191$). Demgegenüber liegen die ¹³C-Resonanzen dieser C-Atome bei **5c**, **7b,c** und **8b,c** hochfeldverschoben ($\delta = 169-161$), in Übereinstimmung mit den Lagen der ¹¹B- und ¹⁷O-NMR-Signale nichtcyclischer Verbindungen. Die ¹³C-NMR-Signale des sp²-C-Atoms am 3fach koordinierten Bor-Atom treten für sämtliche Ringverbindungen bei $\delta = 140-142$ auf, werden aber bei Öffnung des Heterocyclus nicht wesentlich verschoben. Die Resonanzlage dieses sp²-C-Atoms ist daher für das a- und b- bzw. c-Substitutionsmuster der eingesetzten Verbindungen charakteristisch.

Auch die Strukturen der 1,2,5-Oxadiborolane (**2**, **4**, **6**, **9**, **10**) lassen sich ¹³C-NMR-spektroskopisch mit den gemessenen Resonanzen (Tab. 4) gut vereinbaren. Die Zuordnung jedes Substituentensignals ist wegen möglicher Vertauschungen der ¹³C-Resonanzlagen allerdings oft nicht gesichert. – Interessant sind die ¹³C-NMR-Spektren der Diastereomerenpaare **4b/4'b** und **4c/4'c**, die beide jeweils im Verhältnis von etwa 2:1 vorliegen (Tab. 4). Verbindung **4** unterscheidet sich von **4'** praktisch in der Lage jeder ¹³C-Resonanz. Beim Stoffpaar **4c/4'c** treten bei Raumtemperatur für das Isomer **4c** bestimmte ¹³C-NMR-Signale deutlich verbreitert auf, deren Halbhöhenbreiten bei -30°C noch zunehmen, während bei $+60^\circ\text{C}$ sämtliche Signale schmal sind. Dieses **4c**-Phänomen führen wir auf einen intermolekularen metathetischen 1,3,2-Diboroxan-Austausch zurück. In Analogie zu den dokumentierten Dimerisierungen der *cis*-[–OB(Et)C=CSiOCH₂CH₂–]-Achtringe^[18a], der [–OB(R)O[CH₂]_n–]-Cyclen (R = Et, Ph; n = 5, 6)^[18b,c] und der [–OZr(Cp₂)OCH(E)CH(E)–]-Fünfringe (E = CO₂R; R = Me, *i*Pr)^[19] treten vermutlich hier Dimere (**4c**)₂ mit doppelter Ringgröße auf. Das ¹¹B-NMR-Signal von **4c** wird beim Abkühlen auf -30°C aber nicht in die Position des 4fach koordinierten Bor-Atoms verschoben. Der ver-

mutete Austausch müßte deshalb ohne langlebige OB-Koordinationsbindung erfolgen, bzw. im postulierten Zehnringsystem sollte keine fixierte OB-Verbrückung^[18a] vorliegen.

¹⁷O-NMR-Spektren: Die ¹⁷O-NMR-Signale (Tab. 3, 4) kennzeichnen die Verbindungen **2a-c**, **4b/4'b**, **4c/4'c**, sowie **6b,c**, **iso8b** und **9a** beim Vergleich mit Literaturdaten^[20] einwandfrei als Tetraorganodiboroxane mit $\delta^{17}\text{O}$ -Werten zwischen 210/213 (**4b/4'b**) und 225 (**2c**). Lediglich beim Verbindungsgemisch **4b/4'b** ist das ¹⁷O-NMR-Signal wegen Diastereomerie aufgespalten. Beim doppelt ungesättigten Tetraorganodiboroxan **1b** liegt die ¹⁷O-Resonanz bei $\delta = 205$.

Schema 2. Übersicht über die aus A–C mit Elektrophilen nach den Gl. (a) bis (g) entstandenen sechs Produkttypen (1) bis (6) der Verbindungen 1–10. Si = SiMe₃; Ge = GeMe₃; Sn = SnMe₃; R = Et: a, c; R = Me: b



In den ungesättigten cyclischen Verbindungen **3a** ($\delta^{17}\text{O} = 63$), **5a** (89) und **8a** (99) liegen erwartungsgemäß^[20] wegen $\text{KZ}_\text{O} = 3$ relativ stark abgeschirmte Sauerstoffkerne vor. Bei den ebenfalls ungesättigten, jedoch offenkettigen Verbindungen **5c**, **7b,c** und **8c** treten demgegenüber ^{17}O -Resonanzen bei $\delta = 130\text{--}140$ für die Sauerstoffatome mit $\text{KZ}_\text{O} = 2$ auf.

Ergebnis und Ausblick

Die Substitution des Kalium-Ions mit verschiedenen elektrophilen Reagenzien in den Salzen **A–C** führt unter Bindungsbildung in 1-, 3- oder 4-Stellung zu den ungesättigten Verbindungen **1**, **1'**, **3**, **5**, **7**, **8** und/oder nach zusätzlicher intramolekularer Alkylwanderung vom B^2 - zum C^3 -Atom zu den 1,2,5-Oxadiborolanen **2**, **4**, **6**, **9**, und **10** (Schema 2).

Die Stellung des neu eingeführten Substituenten am Heterocyclus hängt vom eingesetzten Elektrophil (H^+ , Me^+ , Et^+ , Me_3Si^+ , Me_3Ge^+ , Me_3Sn^+) sowie von den Substitutionsmustern **a–c** der Ausgangs-Fünfringe ab. Bei der Produktbildung spielen offensichtlich elektronische sowie sterische Einflüsse eine Rolle. Aus den 1,5-Cyclooctandiyl-Verbindungen **B** und **C** werden vielfach andere Produkttypen als aus der perethylsubstituierten Verbindung **A** gebildet, was wir u. a. auf unterschiedlich bevorzugte Einstellungen der $\alpha\text{CB}\alpha\text{C}'$ -Ebene zur $\text{BC}=\text{C}$ -Ebene zurückführen^[14]. Die Alkylierungen der 9-BBN-haltigen Salze liefern unter Ring-erweiterung des 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüsts zum 9-Borabicyclo[3.3.2]decan-Gerüst ausschließlich die substituierten 1,2,5-Oxadiborolane **4** und **6**, während die Alkylierungen von **A** zu substituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxonidiboratolen führen.

Die Fünfring-Verbindungen **A–C**^[2] sind Modellverbindungen zur Untersuchung von Substituenten- und Bindungs-Einflüssen auf die Produktbildung elektrophiler Substitutionen. Präparativ lassen sich die Verbindungen vielfältig verwenden, so auch zur Herstellung weiterer neuer Organobor-Heterocyclus^[3] einschließlich der praktisch unbekannteren organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole^[4].

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die C-, H-, B-, Ge-, Si- und Sn-Werte bestimmte man bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — DSC-Analysen^[21]: DuPont 9900 mit Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR: Perkin-Elmer 297. — MS^[22]: EI-MS (70 eV) Finnigan MAT CH 5. — ^1H -NMR^[23]: Bruker AC 200. — ^{11}B -NMR^[23]: Bruker AC 200 (64.2 MHz), $\delta^{11}\text{B} = 0$ für $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ extern. — ^{13}C -NMR (^1H -entkoppelt)^[23]: Bruker AC 200 (50.2 MHz), Me_4Si extern. — ^{17}O -NMR^[24]: Bruker WH 400 (50.8 MHz), reines H_2O extern. — ^{119}Sn -NMR^[23]: Bruker WH 400 (149 MHz), Me_4Sn extern.

Ausgangsverbindungen: Die Kalium-Salze **A–C**^[2], die ^{17}O -anreichernden Verbindungen **A*–C***^[2] und $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ^[25] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. — HCl /Ether wurde frisch präpariert, NMe_3HCl , MeI (Schuchardt), ClSiMe_3 (Bayer), ClGeMe_3 und ClSnMe_3 (Ventron) sind käuflich. Die verwendeten Lösungs-

mittel (Hexan, C_6D_6 , CDCl_3 , CH_2Cl_2 , Et_2O , THF) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

Produkte aus den organosubstituierten Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolen A–C mit Trimethylammonium-chlorid

1,3-Diethyl-1,3-bis(cis-1-ethyl-1-butenyl)-1,3,2-diboroxan (1a), Diethyl(cis-1-ethyl-1-butenyl)boran und 2,3,3,4,5-Pentaethyl-1,2,5-oxadiborolan (2a): 7.58 g (31 mmol) **A** und 2.94 g (31 mmol) $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ in 50 ml THF erhitzt man 42 h unter Rückfluß. 23 mmol (74%) Me_3N werden frei. Man filtriert von 2.51 g verunreinigtem KCl (ber. 2.29 KCl) ab und engt die Lösung [$\delta^{11}\text{B} = 77$ (11% **1'a**), 64 (32% **2a**), 53 (13% Et_2BOEt_2), 47 (18% **1a**), 26.0 (19% $\text{Me}_3\text{N}-(\text{EtBO})_3$ ^[26]), 10.0, 4.1, -0.4 (7%)] i. Vak. (14 Torr) ein. Von 5.51 g destillieren nach 0.96 g Vorlauf mit Sdp. $20\text{--}35^\circ\text{C}/0.001$ Torr [$\delta^{11}\text{B} = 64$ (30% **2a**), 53 (21% Et_2BOH), 25 (49% $\text{Me}_3\text{N}-(\text{EtBO})_3$ ^[26])] 2.7 g (42%) farbloses, flüssiges, bis -140°C nicht kristallisierendes (DSC: Entglasen bei -119°C) **2a** mit Sdp. $37\text{--}39^\circ\text{C}/0.001$ Torr und 0.78 g (19%) **1a** mit Sdp. $48\text{--}52^\circ\text{C}/0.001$ Torr; 0.57 g viskoser, gelblicher Rückstand [$\delta^{11}\text{B} = 46.3$; 0.0 (ca. 1:1)].

1a: IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1615\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.23$ (1H), 2.17 (2H), 2.06 (2H), 1.11 (2H), 1.00 (3H), 0.87 (3H), 0.81 (3H). — ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 47$ ($h_{1/2} = 420$ Hz). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 148.2$ ($\text{HC}=\text{C}$), 142.4 ($=\text{C}$), 22.0, 21.1 (CCH_2), 15.0, 13.9 (CCH_2CH_3), 11.2, 8.1 (BCH_2CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{O}$ (262.1) Ber. C 73.33 H 12.32 B 8.24
Gef. C 73.62 H 11.75 B 7.76

2a: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (1H), 1.42–1.2 (5H), 1.14 (2H), 1.0 (10H), 0.79 (1H), 0.77 (3H), 0.54 (3H). — MS-, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten Tab. 1, 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}$ (208.0) Ber. C 69.28 H 12.60 B 10.39
Gef. C 69.86 H 12.60 B 10.31

1,3-Diethyl-1,3-bis(cis-1-ethyl-1-propenyl)-1,3,2-diboroxan (1b) und 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-4,5-diethyl-3-methyl-1,2,5-oxadiborolan (2b): 3.21 g (11.3 mmol) **B** und 1.08 g (11.3 mmol) $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ in 40 ml THF entwickeln beim 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß 10.1 mmol Me_3N (89%). Nach Abfiltrieren von 0.83 g KCl (ber. 0.84 g KCl) engt man i. Vak. (14 Torr) ein [$\delta^{11}\text{B} = 64$ (41%), 57.4, 56.5 (sh) (29%), 47 (29%)] und erhält 1.97 g Gemisch aus (^{11}B -NMR) 35% **1b** (MS: m/z 234), 42% **2b** (MS: m/z 246) und 23% (9-BBN) $_2\text{O}$ (MS: m/z 258) mit Sdp. $71\text{--}75^\circ\text{C}/0.001$ Torr sowie 0.41 g in THF unlöslicher Rückstand.

1b: MS: m/z (%) = 234 (4) [M^+], 205 (15), 178 (10), 149 (32), 97 (62), 81 (23), 70 (92), 57 (100), 55 (94), 41 (61). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.36$ (q, 1H), 2.09 (2H), 1.75 (3H), 1.1 (2H), 0.86 (3H), 0.79 (3H). — ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 47$ ($h_{1/2} = 390$ Hz). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 144.1$ ($=\text{C}$), 140.5 ($\text{HC}=\text{C}$), 20.7 ($=\text{CCH}_2$), 16.3 ($=\text{CCH}_3$), 14.4 (CCH_2CH_3), 10.9, 8.0 (BCH_2CH_3). — ^{17}O -NMR (CDCl_3): $\delta = 204.7$.

2b: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.9$, 1.7, 1.5 (14H); 0.92 (3H). — MS-, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten Tab. 1, 4.

1,3-Diethyl-1,3-bis(cis-1-ethyl-1-butenyl)-1,3,2-diboroxan (1c) und 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-3,4,5-triethyl-1,2,5-oxadiborolan (2c): 6.24 g (21 mmol) **C** und 2 g (21 mmol) $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ in 60 ml THF entwickeln beim 24stdg. Erhitzen 18.3 mmol (88%) Me_3N . Nach Abfiltrieren von 1.36 g Feststoff (ber. 1.56 g KCl) engt man die Lösung [$\delta^{11}\text{B} = 64.7$, 58 (sh), wenig 77 (zus. 86%), 47.7 (14%)] i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 3.12 g Gemisch aus 92% **2c** ($\delta^{11}\text{B} = 65$) und 8% **1c** ($\delta^{11}\text{B} = 47$) mit Sdp. $76^\circ\text{C}/0.001$ Torr sowie 0.8 g weißen, festen Rückstand. — **2c:** MS-, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten Tab. 1, 4.

Mit Chlorwasserstoff in Diethylether

Nachweis von Diethyl(*cis*-1-ethyl-1-butenyl)boran (**1'a**) und **2a** aus **A** mit HCl/Et₂O im Überschuß (analytischer Maßstab): Zur m HCl/Et₂O-Lösung gibt man bei Raumtemp. wenig **A** und rührt die Suspension ca. 2 h. Die überstehende Lösung enthält danach ($\delta^{11}\text{B}$) 8% **1'a** (77), 11% **2a** (64), 23% EtBCl₂ (61), 10% (Et₂B)₂O (53), 45% (EtBO)₃ (33) und 2% unbekannte Verbindung (18).

1'a und **2a** aus **A** (Überschuß) mit HCl/Et₂O (analytischer Maßstab): 0.4 g (1.6 mmol) **A** in 3 ml Et₂O werden mit 0.1 ml 3.7 M HCl/Et₂O-Lösung vereinigt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung enthält 1% **1'a** ($\delta^{11}\text{B}$ = 77), 1% **2a** (64), 9% (Et₂B)₂O (53) und 89% **A** (47; 6). Die Zugabe von weiteren 0.1 ml HCl/Et₂O-Lösung führt nach 2.5stdg. Rühren bei Raumtemp. zu einer Lösung ($\delta^{11}\text{B}$) aus 3% **1'a** (77), 3% **2a** (64), 9% (Et₂B)₂O (53), 6% (EtBO)₃ (33) und 79% **A** (47; 6).

1,3-Diethyl-1,3-(*cis*-1-ethyl-1-propenyl)-1,3,2-diboroxan (**1b**), 9-(*cis*-1-Ethyl-1-propenyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**1'b**) und 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-4,5-diethyl-3-methyl-1,2,5-oxadiborolan (**2b**): 6.1 ml 1.5 M HCl/Et₂O-Lösung tropft man in 20 min zu 2.70 g (9.5 mmol) **B** in 30 ml Et₂O (Temperaturanstieg auf 28°C). Nach 4stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man von 0.52 g Feststoff (ber. 0.70 g KCl) ab und engt i. Vak. (14 Torr) ein. Von 2.38 g Rohprodukt destillieren 1.5 g farbloses, klares Gemisch aus ($\delta^{11}\text{B}$) 7% **1'b** (77), 88% **2b** (64) und 5% **1b** (47) mit Sdp. 74–78°C/0.001 Torr ab; 0.73 g weißer, matschiger Rückstand ($\delta^{11}\text{B}$ = 46; 3.2). — **2b**: MS-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten Tab. 1, 4.

C₁₅H₂₈B₂O (246.0) Ber. C 73.25 H 11.46 B 8.86
Gef. C 72.94 H 11.46 B 8.81

2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-3,4,5-triethyl-1,2,5-oxadiborolan (**2c**) und 9-(*cis*-1-Ethyl-1-butenyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**1'c**): 9.6 mmol 1.77 M HCl/Et₂O-Lösung (17 mmol) tropft man in 15 min zur Lösung von 5.06 g (17 mmol) **C** in 60 ml Et₂O (Temperaturanstieg auf 28°C). Nach 5stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man von 1.63 g Feststoff (ber. 1.26 g KCl) ab, engt i. Vak. ein, destilliert 0.45 g (2.7 mmol) (EtBO)₃ (¹H-, ¹¹B-NMR) mit Sdp. 22°C/0.001 Torr ab und erhält 1.81 g (52%) **1'c** mit Sdp. 59°C/0.001 Torr und 0.79 g (18%) bis –130°C nicht kristallisierendes (DSC: Entglasen bei –81°C) **2c** mit Sdp. 84°C/0.001 Torr; MS- und NMR-Daten Tab. 1, 4. — **1'c**: IR (unverd.): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm⁻¹ (C=C). — MS: *m/z* (%) 204 (39) [M⁺], 175 (17), 120 (71), 92 (41), 41 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.53 (CH), 2.30, 2.26 (CCH₂), 0.96, 1.08 (CH₃), [1.89 (8H), 1.74 (4H), 1.30 (2H); C₈H₁₄B]. — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 79 (*h*_{1/2} = 330 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.5 (CH), 146 (CB), 22.3, 22.1 (CH₂), 15.6, 13.8 (CH₃), 28.6 (α C), 34.0 (β C), 23.5 (γ C).

C₁₄H₂₅B (190.1) Ber. C 82.37 H 12.34 B 5.29
Gef. C 82.75 H 11.89 B 5.31

Mit Iodmethan

2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1-methyl-1,2,5-oxoniadiboranol (**3a**): 3.6 g (15 mmol) **A** und 2.8 g (20 mmol) MeI in 20 ml THF erhitzt man 4 h unter Rückfluß, filtriert von 2.5 g KI (100%) ab und engt i. Vak. (14 Torr) ein. Danach destillieren 3 g (93%) farbloses, flüssiges **3a** mit Sdp. 45°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 1555 cm⁻¹ (C=C). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

C₁₃H₂₈B₂O (222.0) Ber. C 70.32 H 12.70 B 9.73
Gef. C 70.35 H 12.51 B 9.60

Diastereomere 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-4,5-diethyl-3,4-dimethyl-1,2,5-oxadiborolane (**4b**, **4'b**): 3.72 g (26 mmol) MeI in 5 ml THF vereinigt man rasch mit 7.32 g (26 mmol) **B** in 50 ml THF, erhitzt 6 h unter Rückfluß und filtriert von 3.46 g Feststoff (ber. 4.2 g KI) ab. Nach Einengen i. Vak. (14 Torr) erhält man 0.55 g Vorlauf mit

Sdp. 22°C/0.001 Torr ($\delta^{11}\text{B}$: 87, 81, 78, 57, 54, 23) und 4.80 g (71%) farbloses, flüssiges Gemisch (¹³C-NMR: d.e. \approx 33%) aus **4b/4'b** (GC: 95.7%) mit Sdp. 95–98°C/0.001 Torr; 1.03 g hochzähler Rückstand. — MS- und NMR-Daten von **4b/4'b** (65: 35) Tab. 1, 4. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1–1.2 (16H), 0.97 (5H), 0.95–0.8 (9H).

C₁₆H₃₀B₂O (260.0) Ber. C 73.92 H 11.62 B 8.31
Gef. C 73.57 H 11.55 B 8.51

Diastereomere 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-3,4,5-triethyl-4-methyl-1,2,5-oxadiborolane (**4c**, **4'c**): 5.0 g (35 mmol) MeI in 5 ml THF tropft man rasch zur Lösung von 8.32 g (28 mmol) **C** in 60 ml THF und erhitzt 6 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von 4.24 g Feststoff engt man i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 6.54 g (85%) farbloses, flüssiges **4c/4'c**-Gemisch (¹³C-NMR: d.e. \approx 40%) mit Sdp. 95–98°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten von **4c/4'c** (70: 30) Tab. 1, 4. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25–1.2 (18H), 1.0 (5H), 0.92 (3H), 0.82 (3H), 0.70, 0.63 (3H).

C₁₇H₃₂B₂O (274.1) Ber. C 74.50 H 11.78 B 7.88
Gef. C 74.39 H 11.81 B 7.60

Mit Triethyloxonium-tetrafluorborat

Hexaethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboranol (**5a**): 7.0 g (37 mmol) Et₃O · BF₄ in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man in 45 min zur Suspension aus 9.06 g (37 mmol) **A** in 100 ml CH₂Cl₂ (Temperaturanstieg auf 29°C). Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man von 4.34 g Feststoff (ber. 4.63 g KBF₄) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält nach 0.47 g Gemisch [$\delta^{11}\text{B}$ = 78 (31%), 65 (8%), 53, sh 50 (25%), 31 (25%), 23 (11%)] mit Sdp. 25–40°C/0.001 Torr 7.06 g (81%) farbloses, flüssiges **5a** mit Sdp. 61–65°C/0.001 Torr neben 0.68 g festem Rückstand. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1550 cm⁻¹ (C=C). — MS-, NMR-Daten Tab. 1–3.

C₁₄H₃₀B₂O (236.0) Ber. C 71.27 H 12.80 B 9.15
Gef. C 71.35 H 12.71 B 9.19

2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-4,4,5-triethyl-3-methyl-1,2,5-oxadiborolan (**6b**): 3.02 g (16 mmol) Et₃O · BF₄ in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man in 30 min zur Suspension aus 4.5 g (16 mmol) **B** in 50 ml CH₂Cl₂ (Temperaturanstieg auf 30°C). Nach 4.5stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man von 2.23 g verunreinigtem KBF₄ (ber. 1.98 g KBF₄) ab und engt i. Vak. (12 Torr) ein. Nach 0.51 g Vorlauf mit Sdp. 24–40°C/0.001 Torr [$\delta^{11}\text{B}$ = 88 (22%), 82, sh 79 (12%), 57, sh 51 (55%), 33, 31 (4%), 22.5, 18 (7%)] destillieren 3.06 (71%) farbloses, flüssiges **6b** mit Sdp. 82–84°C/0.001 Torr. — MS-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten Tab. 1, 4. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1–1.3 (18H), 1.0 (8H), 0.85, 0.76 (6H).

C₁₇H₃₂B₂O (274.1) Ber. C 74.50 H 11.78 B 7.88
Gef. C 73.79 H 11.51 B 7.51

3-(1,5-Cyclooctandiylboryl)-4-(ethoxyethylboryl)-*cis*-3-hexen (**5c**) und 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-3,4,4,5-tetraethyl-1,2,5-oxadiborolan (**6c**): 3.06 g (16.1 mmol) Et₃O · BF₄ in 5 ml CH₂Cl₂ tropft man 10 min zur Suspension aus 4.81 g (16.1 mmol) **C** in 50 ml CH₂Cl₂ (Temperaturanstieg auf 31°C). Nach 4stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man von 1.89 g KBF₄ (ber. 2 g KBF₄) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein, destilliert 3.19 g (69% bei MG 288) farbloses, flüssiges Gemisch der Isomeren **5c** und **6c** mit ca. 20% i.e. **6c** vom Sdp. 89–92°C/0.001 Torr ab. EI-MS des **5c/6c**-Gemisches: MS: *m/z* (%) 288 (23) [M⁺], 259 (32), 217 (85), 189 (37), 161 (100), 133 (37), 109 (59), 81 (54), 67 (92), 41 (87). — NMR-Daten von **5c**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.91 (2H), 2.31, 2.28 (4H), 2.0–1.6 (12H), 1.20 (3H), \approx 1.0 (5H). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 74; 52. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 62.4 (CH₃CH₂O), 30.2 (α C), 33.7 (β C), 162.1 (C=), 153.4 (=C), 8.1 (EtB). — ¹⁷O-NMR (CDCl₃): δ = 130.5 (br). — NMR-Daten von **6c**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–1.3 (8H), 0.87, 0.79, 0.61 (21H),

≈ 1.0 (5H). — ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 64$. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 47.9, 43.0$ ($\text{C}^{3,4}$), 25.0 (CHB). — ^{17}O -NMR (CDCl_3): $\delta = 222.2$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{O}$ (288.1) Ber. C 75.04 H 11.91 B 7.50
Gef. C 74.76 H 11.46 B 7.87

Wird die Reaktion mit 12.2 mmol suspendiertem **C** und 12.2 mmol gelöstem $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_4$ in siedendem CH_2Cl_2 durchgeführt, erhält man auch nach 10 h ein **5c/6c**-Gemisch mit 20% i.e. **6c** (^{11}B -NMR in Et_2O).

Die Zusammensetzung des in CH_2Cl_2 aus **C** mit $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_4$ reproduzierbar herstellbaren **5c/6c**-Gemischs bleibt nach monatelangem Stehenlassen bei Raumtemp. oder beim 3stdg. Erhitzen auf 110°C vollkommen unverändert (^{11}B -, ^{13}C -NMR).

5c/6c-Gemisch in siedendem Diethylether: Zur Lösung aus 2.33 g (12.2 mmol) **C** in 60 ml Et_2O gibt man rasch 3.66 g (12.2 mmol) $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_4$, erwärmt 10 h unter Rückfluß (nach 4 h sind ca. 75% **C** umgesetzt), filtriert vom KBF_4 ab und engt bei 10 Torr ein. 2.78 g (63%) **5c/6c**-Gemisch mit 20% i.e. **5c** (^{11}B -NMR in Et_2O) werden abdestilliert (Sdp. $95^\circ\text{C}/0.001$ Torr).

Erhitzen des **5c/6c**-Gemischs auf 160°C : Das Gemisch (**5c**: $\delta^{11}\text{B} = 74; 52$) mit 20% i.e. **6c** (65) erhitzt man 2 h auf 160°C und erhält ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch aus nicht identifizierten Verbindungen [$\delta^{11}\text{B} = 87$ ($\approx 34\%$ 9-Et-9-BBN?); 63; 55; 51 ($\approx 45\%$ **6c**, 9-Et-9-BBN? u.a.); 33 (ca. 21% (EtBO) $_3$?].

Mit Chlortrimethylsilan

2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1,2,5-oxoniadiboratol (**7a**): Zur Lösung von 5.54 g (22.5 mmol) **A** in 50 ml Et_2O tropft man in 10 min 2.76 g (25.4 mmol) ClSiMe_3 (Temperaturanstieg auf 28°C) und erwärmt 3 h unter Rückfluß. Von 1.8 g verunreinigtem KCl (ber. 1.67 g) filtriert man ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 5.28 g (84%) farbloses, flüssiges **7a** mit Sdp. $56-58^\circ\text{C}/0.001$ Torr. Zers. $>220^\circ\text{C}$ (DSC). — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1565\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — Nach Zugabe von Pyridin ^{11}B -NMR: $\delta = 49; 10.5$ (Py-**7a**). — ^{17}O -NMR von Py-**7a**: $\delta = 124$ ($h_{1/2} = 500$ Hz). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{OSi}$ (280.1) Ber. C 64.33 H 12.45 B 3.86
Gef. C 64.21 H 12.60 B 3.90

2-(1,5-Cyclooctandiylboryl)-3-[ethyl(trimethylsilyloxy)boryl]-*cis*-2-penten (**7b**): 1.56 g (14.4 mmol) ClSiMe_3 und 3.55 g (12.5 mmol) **B** vereinigt man in 40 ml THF bei Raumtemp. rasch und erhitzt 8 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von KCl engt man i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 3.18 g (80%) farbloses, flüssiges **7b** mit Sdp. $81^\circ\text{C}/0.001$ Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1562\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{OSi}$ (318.2)
Ber. C 67.94 H 11.41 B 6.79 Si 8.83
Gef. C 67.36 H 10.95 B 6.34 Si 8.20

3-(1,5-Cyclooctandiylboryl)-4-[ethyl(trimethylsilyloxy)boryl]-*cis*-3-hexen (**7c**): 1.7 g (15.7 mmol) ClSiMe_3 , gibt man rasch zu 2.97 g (10 mmol) **C** in 50 ml THF und erhitzt 8 h unter Rückfluß. [Führt man die Reaktion in Et_2O durch, so sind nach 5 h Rückfluß max. 50% umgesetzt (^{11}B -NMR)]. Nach Abfiltrieren von 0.89 g verunreinigtem KCl (ber. 0.75 g) engt man i. Vak. (12 Torr) ein und erhält 2.83 g (85%) farbloses, flüssiges **7c** mit Sdp. $89-94^\circ\text{C}/0.001$ Torr. — IR (THF): 1555 cm^{-1} (C=C). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{OSi}$ (332.2)
Ber. C 68.69 H 11.53 B 6.50 Si 8.46
Gef. C 68.50 H 11.59 B 6.39 Si 8.61

Mit Chlortrimethylgerman

2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1-(trimethylgermyl)-1,2,5-oxoniadiboratol (**8a**): 2.77 g (18 mmol) ClGeMe_3 und 4.45 g (18 mmol)

A in 60 ml Et_2O erwärmt man 3 h unter Rückfluß, filtriert von 1.71 g Feststoff ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und destilliert 5.2 g (87%) farbloses, flüssiges **8a** mit Sdp. $75-80^\circ\text{C}/0.001$ Torr ab; Zers. $>210^\circ\text{C}$ (DSC). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1560\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{GeO}$ (324.6)
Ber. C 55.51 H 10.57 B 6.65 Ge 22.36
Gef. C 55.39 H 10.51 B 6.70 Ge 22.54

2-(1,5-Cyclooctandiylboryl)-3-[ethyl(trimethylgermyloxy)boryl]-*cis*-2-penten (**8b**) und 3-[(1,5-Cyclooctandiylboryloxy)ethylboryl]-2-(trimethylgermyl)-*cis*-2-penten (*iso8b*) [76% i.e. **8b**]: Das Gemisch aus 1.9 g (12 mmol) ClGeMe_3 und 3.52 g (12 mmol) **B** in 60 ml Et_2O erwärmt man 3 h unter Rückfluß, filtriert vom KCl ab und engt i. Vak. (10 Torr) ein. Es verbleiben 4.26 g (95%) farbloses, flüssiges Rohgemisch aus (^1H -NMR) 88% **8b** und 12% *iso8b*. — IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1560\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — DSC: Umlagerung von **8b** in *iso8b* $\geq 95^\circ\text{C}$. — MS- und NMR-Daten von **8b** Tab. 1–3.

iso8b aus **8b**: Beim Destillieren von 2.7 g **8b/iso8b**-Gemisch (mit 76% i.e. **8b**) i. Vak. (0.001 Torr; Bad $\leq 120^\circ\text{C}$) erhält man 1.82 g (67%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. $95^\circ\text{C}/0.001$ Torr als einheitliches *iso8b* (^1H -NMR mit Schlüsselsignal $\delta^1\text{H} = 0.20$, vgl. Tab. 2); 0.42 g hochviskoser, gelber Rückstand.

3-[(1,5-Cyclooctandiylboryloxy)ethylboryl]-2-(trimethylgermyl)-*cis*-2-penten (*iso8b*): 1.54 g (5.4 mmol) **B** und 0.9 g (5.9 mmol) ClGeMe_3 in 15 ml Et_2O erwärmt man 6 h unter Rückfluß. Nach Filtern (KCl) und Einengen i. Vak. (14 Torr) destillieren (Bad: maximal 120°C) 1.44 g (74%) farbloses, flüssiges *iso8b* mit Sdp. $95^\circ\text{C}/0.001$ Torr ab. — IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1580\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{GeO}$ (362.7)
Ber. C 59.61 H 10.01 B 5.96 Ge 20.02
Gef. C 59.67 H 10.04 B 5.81 Ge 19.26

3-(1,5-Cyclooctandiylboryl)-4-[ethyl(trimethylgermyloxy)boryl]-*cis*-3-hexen (**8c**): 2.78 g (18 mmol) ClGeMe_3 in 5 ml Et_2O tropft man in 15 min zu 5.28 g (18 mmol) **C** in 50 ml Et_2O . Nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird von 1.40 g verunreinigtem KCl (ber. 1.31 g) abfiltriert und i. Vak. (12 Torr) eingengt. Man erhält 5.5 g (81%) farbloses, flüssiges **8c** mit Sdp. $114^\circ\text{C}/0.001$ Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1555\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten Tab. 1–3.

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{GeO}$ (376.7)
Ber. C 60.58 H 10.16 B 5.73 Ge 19.26
Gef. C 60.05 H 9.92 B 5.75 Ge 19.68

Mit Chlortrimethylstannan

2,2,3,4,5-Pentaethyl-4-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxadiborolan (**9a**): 3.13 g (16 mmol) ClSnMe_3 in 10 ml Et_2O tropft man in 20 min zu 3.87 g (16 mmol) **A** in 50 ml Et_2O (Temperaturanstieg auf 29°C). Nach 2stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man vom KCl ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 4.91 g (84%) farbloses, flüssiges **9a** mit Sdp. $67-73^\circ\text{C}/0.001$ Torr, das in der Vorlage kristallisiert. — MS- und NMR-Daten Tab. 1, 4. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.88, 1.77$ (2H), 1.15 (6H), 1.68, 1.59 (2H), 1.50, 1.37 (2H), 1.0 (3H), 1.3–1.1 (10H), 0.11 (9H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{SnO}$ (370.7)
Ber. C 48.60 H 9.25 B 5.83 Sn 32.02
Gef. C 48.16 H 8.98 B 5.62 Sn 32.49

Diastereomere 3,4,5-Triethyl-2-[*cis*-1-ethyl-2-(trimethylstannyl)-1-propenyl]-3-methyl-4-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxadiborolan (**10b/10'b**): Die vereinigten Lösungen von 3.16 g (16 mmol) ClSnMe_3 in 15 ml Et_2O und 4.5 g (16 mmol) **B** in 50 ml Et_2O erwärmt man 3 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von 1.32 g

verunreinigtem KCl (ber. 1.18 g) engt man i. Vak. (14 Torr) ein und erhält nach 2 g (97%) (9-BBN)₂O (MS) mit Sdp. 94–105 °C/0.001 Torr 2.09 g (47%) gelbes, viskoses **10b/10'b**-Diastereomerenmisch (¹³C-NMR: d.e. ≈ 20%) mit Sdp. 118–129 °C/0.001 Torr. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1540 cm⁻¹ (C=C). – MS: *m/z* (%) 562 (1) [M⁺], 545 (15), 367 (24), 353 (63), 165 (100). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 57.5 (*h*_{1/2} = 800 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃, Schlüsselsignale): δ = 173.3, 168.4 (=CSn), 150.9, 142.3 (=CB), 56.1, 42.8 (BCSn, BCC), –5.3, –5.2 (Me₃SnC=), –5.7, –6.0 (Me₃SnC).

3,3,4,5-Tetraethyl-2-[cis-1-ethyl-2-(trimethylstannyl)-1-butenyl]-4-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxadiborolan (10c): Zu 9.07 g (30 mmol) **C** in 60 ml Et₂O tropft man in 25 min 6.06 g (30 mmol) ClSnMe₃ in 10 ml Et₂O (leichter Temperaturanstieg). Nach 3stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man 2.96 g Feststoff (ber. 2.26 g KCl) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und destilliert aus 11 g gelblichem viskosem Rückstand 5.19 g farbloses Gemisch ab, das in der Vorlage teilweise auskristallisiert [MS: (9-BBN)₂O (M⁺: *m/z* 258), wenig **10c** (M⁺ *m/z* 590)]. Anschließend erhält man (unter teilweiser Zers.) 4.02 g (46%) gelbes, viskoses **10c** mit Schmp. 51–54 °C (aus Pentan bei –78 °C) und Sdp. 120–135 °C/0.001 Torr. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1529 cm⁻¹ (C=C). – Raman (unverd.): $\tilde{\nu}$ = 1534 cm⁻¹ (C=C). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) 573 (8), 381 (78), 165 (Basismasse). – ¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten Tab. 4.

C₂₂H₄₈B₂O₂Sn₂ (587.6) Ber. C 44.96 H 8.23 Sn 40.39
Gef. C 45.88 H 8.70 Sn 39.28

- [1] 105. Mitteilung über Borverbindung. – 104. Mitteilung: R. Köster, R. Kuczniarz, G. Seidel, P. Betz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1023 bis 1032.
[2] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 627–636.
[3] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, Publikation über „Heterocyclen mit CBOBCCN- und OPBC=CB-Gerüst“ in Vorbereitung.
[4] R. Köster, G. Seidel, Publikation über „2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole“ in Vorbereitung.
[5] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1003–1016.
[6] 1,2,5-Oxadiborolane (cyclische 1,3,2-Diboroxane): R. Köster, *Diorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 823–831.
[7] 1,2,6-Oxadiborinane: W. Haubold, A. Gemmler, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 222–230.
[8] [8a] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2575–2576. – [8b] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 33–39.

- [9] G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1400–1407.
[10] [10a] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640–7645. – [10b] s. Lit.^[15], speziell S. 1004–1005.
[11] [11a] S. Kersch, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 387–394. – [11b] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *302*, 25–33. – [11c] B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 503–508.
[12] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1563–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1500–1502.
[13] R. Köster, *Umwandlung durch Protodiborylierung in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 229–254.
[14] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Isomerisierung und NMR-Daten organosubstituierter *cis/trans*-1,2-Diborylalkene.
[15] B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 857–860.
[16] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Organobor-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 375–611.
[17] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1978**, S. 361–369.
[18] [18a] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1013–1028. – [18b] U. W. Gerwarth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1979**, *34*, 1084–1091; *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 1591–1604. – [18c] R. Köster, *Diorganooxy-organoborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 718.
[19] G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Krüger, S. Werner, M. Nolte, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1371–1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1349–1351.
[20] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2022–2034.
[21] DSC-Analysen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[22] Massenspektren: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[23] NMR-Karte: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[24] ¹⁷O-NMR-Spektren: Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die Messungen.
[25] [25a] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem. [2]* **1937**, *147*, 257–285. – [25b] H. Meerwein, *Oxoniumsalze in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1965**, Bd. VI/3, S. 329–365, speziell S. 336.
[26] [26a] M. Yalpani, R. Boese, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3347–3358. – [26b] S. Lit.^[16], speziell S. 534–542 (*Analytik der Organobor-Sauerstoff-Verbindungen*).

[487/91]

CAS-Registry-Nummern

1a: 139688-19-0 / **1'a**: 139688-17-8 / **1b**: 139688-20-3 / **1'b**: 139688-23-6 / **1'c**: 69322-51-6 / **2a**: 139688-18-9 / **2b**: 139688-21-4 / **2c**: 139688-22-5 / **3a** (Chelat): 138518-06-6 / **3a** [B(III)]: 138517-74-5 / **4b**: 139688-24-7 / **4'b**: 139688-25-8 / **4c**: 139688-26-9 / **4'c**: 139688-27-0 / **5a** (Chelat): 139688-41-8 / **5a** [B(III)]: 139688-37-2 / **5c**: 139688-38-3 / **6b**: 139688-28-1 / **6c**: 139688-29-2 / **7a** (Chelat): 139688-42-9 / **7a** [B(III)]: 139688-39-4 / **7b**: 139688-30-5 / **7c**: 139688-31-6 / **8a** (Chelat): 139688-43-0 / **8a** [B(III)]: 139688-40-7 /

8b: 139688-32-7 / *iso8b*: 139688-33-8 / **8c**: 139688-34-9 / **9a**: 139688-35-0 / **10b**: 139688-36-1 / **10'b**: 139757-65-6 / **10c**: 139703-96-1 / **A**: 138517-94-9 / **B**: 138517-92-7 / **C**: 138517-96-1 / Et₂BOBEt₂: 7318-84-5 / Me₃N-(EtBO)₃: 87826-03-7 / Et₂BOH: 4426-31-7 / EtBCl₂: 1739-53-3 / (EtBO)₃: 3043-60-5 / ClGeMe₃: 1529-47-1 / ClSnMe₃: 1066-45-1 / (9-BBN)₂O: 74744-62-0 / 9-Et-9-BBN: 52102-17-7 / 9-EtO-9-BBN: 80095-73-4