

Organosubstituierte *cis*-1,2-Diborylalkene als elektrophile Chelatbildner^[1]

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

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

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,
Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth

Eingegangen am 25. Juni 1992

Key Words: *cis*-1,2-Diborylalkenes, electron acceptors, anion sponge / Diborates, hexaorgano, μ -hydro, μ -alkoxy, alkali metal salts / Borates, hydrotriorgano- / Substituent exchange, diborates

Organosubstituted *cis*-1,2-Diborylalkenes as Electrophilic Chelates^[1]

Triethylborane (**1**), 9-ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-ethyl-9-BBN) (**2**), and the *cis*-1,2-diborylalkenes (*Z*)-R₂BC(R')=C(Et)BEt₂ [**3**: R = Et, R' = Me; **4**: R, R' = Et; **5**: R = Et, R' = Ph; **6**: R₂ = C₈H₁₄, R' = Et; **7**: R = Ph, R' = Et] react with alkali metal salts MX [M = Na, K; X = H, OMe, OtBu, OSiMe₃, OSiEt₃] in toluene to give the borates MX-**1**, MX-**2**, and the cyclic *cis*-1,2-diborates M[X(R₂)BC(R')=C(Et)BEt₂], resp., [e.g. KH-**3** to KH-**7**; NaOMe-**4** to NaOMe-**6**; KOtBu-**4**, KOSiMe₃-**4**, KOSiEt₃-**4**] with BHB- and B(OR)B-bridges (IR,

Multi NMR). Reaction of **1**, **2**, and **3**–**6** with KCN leads to the monoborates KCN-**1**, KCN-**2**, and to the acyclic *cis*-1,2-diborates KCN-**3** to KCN-**7**. – The *cis*-2-Boryl-1-silylalkenes (*E*)-Me₃SiC(R')=C(Et)BEt₂ [**8**: R' = Me; **9**: R' = Et] and KX [X = H, CN, OMe] form the acyclic borates K[Me₃SiC(R')=C(Et)BEt₂X]. The cyclic salts KOtBu-**4** and KOSiEt₃-**4** undergo a B-substituent exchange to the acyclic *cis*-1,2-diborates K[Et₃BC(Et)=C(Et)B(Et)OR] (K-**10**: R = *t*Bu; K-**11**: R = OSiEt₃).

Kürzlich berichteten wir über die organosubstituierten *cis*-2-Boryl-1-silylalkene, die als Elektrophile zur Herstellung von substituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-elementasilabor-(at)olen (Element = N^[2a-c], P^[2d], O^[2e], S^[2f], Se^[2g]) und deren Folgeprodukte geeignet sind. Jetzt haben wir organosubstituierte *cis*-1,2-Diborylalkene^[1] als potentielle Anionenkomplexbildner mit Natrium- und Kaliumhydrid, -cyanid sowie -alkoholaten umgesetzt und beschreiben die Eigenschaften dieser Elektronenakzeptoren, die in Analogie zu den „Protonen-Schwämmen“^[3] als „Anionen-Schwämme“ („Anion sponges“) bezeichnet werden. Auf das Verhalten der *cis*-1,2-Diborylalkene gegenüber Alkalimetallhydroxiden wurde bereits eingegangen^[4].

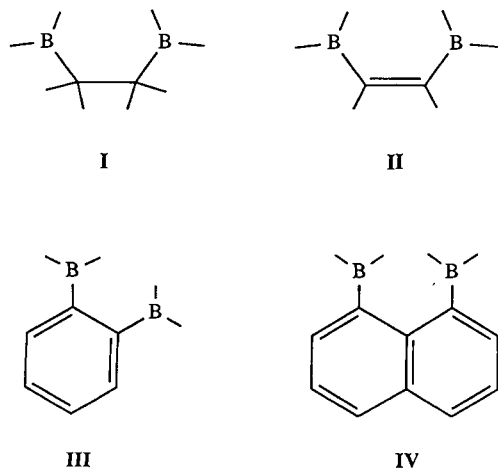
Triorganoborane bilden mit verschiedenen Alkalimetallhydriden 1:1- und 2:1-Additionsverbindungen^[5], in Über-

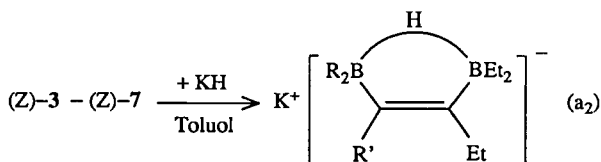
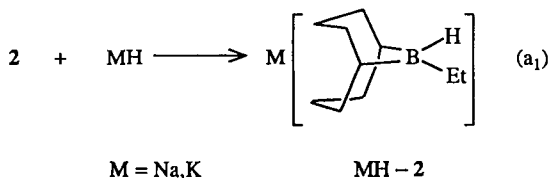
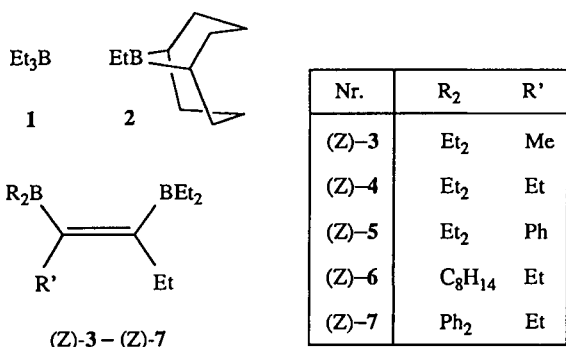
einstimmung mit den länger bekannten Eigenschaften der Triorganosaluminium-Verbindungen gegenüber Alkalimetallfluoriden^[6]. Triorganoborane dagegen reagieren mit Alkalimetalcyaniden^[7] und -alkoholaten^[8a] bzw. -hydroxiden^[8] ausschließlich unter Bildung von 1:1-Addukten. Diborylalkene **I**^[9,10], *cis*-1,2-Diborylalkene **II**^[10,11] und 1,2-Diborylbenzole **III** sollten sich zur Herstellung von Additionsverbindungen eignen, bei denen zwischen beide Bor-Atome ein anionischer Rest eingebaut ist. Immerhin sind bereits 1,8-Diborylnaphthaline **IV** als Chelatbildner mit den verschiedensten Alkalimetall-Verbindungen eingesetzt und deren Eigenschaften diskutiert worden^[12,13].

Alkalimetallhydr(id)borate der Alkene (*Z*)-**3**–(*Z*)-**7** und (*E*)-**8**

Wie aus Triethylboran (**1**) mit Natriumhydrid^[14] konnten wir auch aus 9-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**2**)^[15] sowie aus den fünf organosubstituierten *cis*-1,2-Diborylalkenen (*Z*)-**3** – (*Z*)-**7**^[16] in Toluol mit der jeweils äquimolaren Menge Kalium- bzw. Natriumhydrid nach den Gl. (a)₁ bzw. (a)₂ die analysenreinen, flüssigen oder festen 1:1-Additionskomplexe NaH-**2** und KH-**2** sowie die Verbindungen KH-**3**–**7** mit Ausbeuten von 65% (KH-**7**) bis 97% (KH-**4**) herstellen.

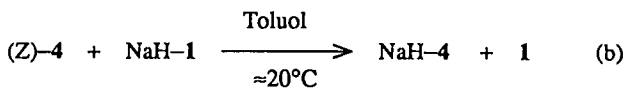
Versetzt man eine THF-Lösung von KH-**2** ($\delta^{11}\text{B} = -12.6$) mit **2** ($\delta^{11}\text{B} = 86$), erhält man klare Lösungen mit von der Menge an **2** abhängigen ¹¹B-NMR-Signalen zwischen $\delta = 20$ und 56. KH-**2** und **2** liegen im Gleichgewicht vermutlich mit einer (1:2)-Verbindung KH-(**2**)₂ vor. Die aus den Komponenten leicht zugänglichen Natrium- und Ka-





Nr.	R ₂	R'
KH-3	Et ₂	Me
KH-4	Et ₂	Et
KH-5	Et ₂	Ph
KH-6	C ₈ H ₁₄	Et
KH-7	Ph ₂	Et

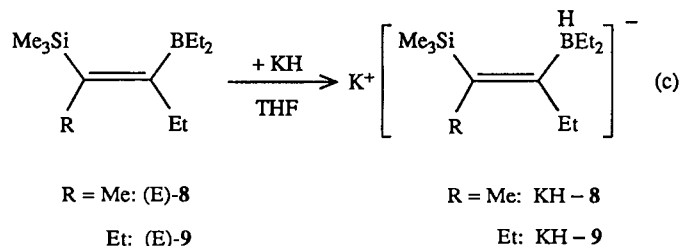
lium-hydrodiborate(1-) MH-3 – MH-7 bilden mit Alkalimetallhydrid keine Dialkalimetalldiborate(2-). Die in THF gut löslichen Salze MH-3 – MH-7 mit breiter IR-Bande (1700 cm⁻¹)^[11] sind μ-Hydrido-Verbindungen. Bei KH-4 erfolgt der Hydrideinfang symmetrisch wie bei Verbindung IV^[12, 13]. – Die Verbindungen MH-4 sind stabiler als die Hydridkomplexe von **1**. So bildet sich das Chelatsalz NaH-4 quantitativ aus NaH-1 mit **4** nach Gl. (b).



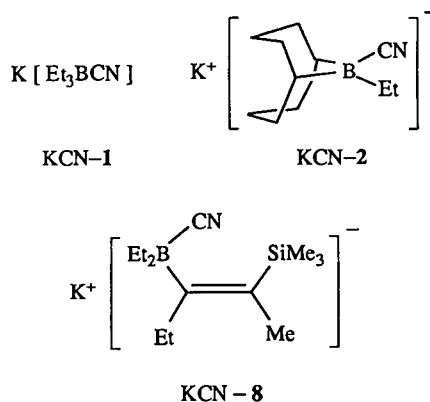
δ¹¹B: 78 -12 + 9.5(br) 86

Während KH-6 in Toluol gegenüber KOtBu bei Raumtemperatur vollkommen stabil ist (¹¹B-NMR), erhält man beim Erwärmen neue Borate mit δ¹¹B = +8 bis -19.6. Eine erhöhte Protolysestabilität der cyclisierten μ-Hydrido-hexaorgano-cis-ethendiborate(1-) läßt sich im Vergleich

mit den μ-Hydrido-hexaethylboraten(1-)^[17] nicht feststellen. – cis-2-Boryl-1-silylalken (E)-8^[18] bildet mit KH nach Gl. (c) in THF quantitativ das weiße Hydro-triorganomonoborat KH-8. Auch bei -78 °C läßt sich ein verbrückendes pentakoordiniertes Silicium-Atom^[19] ausschließen.



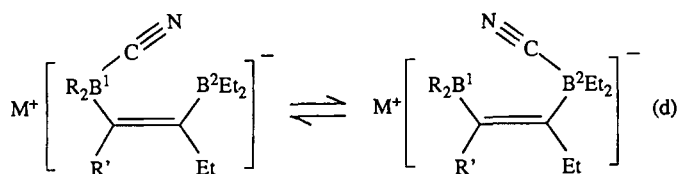
1 und **2** bilden mit Kaliumcyanid in Toluol bei ca. 70 °C die bisher nicht gut charakterisierten^[20], scharf schmelzenden 1:1-Additionsverbindungen KCN-1 (δ¹¹B = -17) bzw. KCN-2 (-17.8). In THF reagieren **1** bzw. **2** mit KCN bereits bei Raumtemperatur quantitativ. Aus (E)-8 bildet sich mit KCN in THF das Cyanomonoborat KCN-8 (δ¹¹B = -14.6, ν_{CN} = 2160 cm⁻¹).



Festes KCN-3 ist in THF aus (Z)-3 und KCN mit >80% Ausbeute zugänglich und liegt wie die übrigen Cyanodiborate(1-) in Lösung als Boran-borat (δ¹¹B = 79; -14.8) vor. Die Cyanogruppe muß aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Befunde ihre Position zwischen den beiden Bor-Atomen rasch austauschen; vgl. Gl. (d).

(Z)-4 – (Z)-7 reagieren in THF mit überschüssigem KCN exotherm unter Bildung klarer Lösungen, aus denen sich die THF-haltigen, viskosen Salze KCN-4 – KCN-7 mit ca. 90proz. Ausbeute isolieren lassen. Das THF-haltige KCN-6 spaltet THF bereits beim Versetzen mit Benzol ab und wird bei Zugabe von wenig THF wieder zurückgebildet. In Toluol reagieren (Z)-3 – (Z)-7 mit Kaliumcyanid nicht.

Aus KCN-4 und NaH-1 werden in Toluol bei Raumtemperatur MH-4 (δ¹¹B = 9.4) sowie weitere Hydro-organoborate (-9.4 bis -16.5) gebildet. KCN-4 (δ¹¹B = 78; -15.3) läßt sich in Toluol bei Raumtemperatur mit NaOMe quantitativ in die stabile Chelatverbindung NaOMe-4 (7.5) überführen.

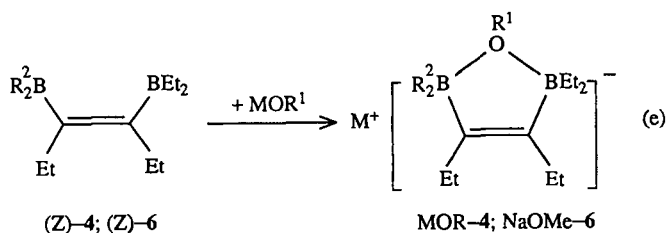


Nr.	R ₂	R'
KCN-3	Et ₂	Me
KCN-4	Et ₂	Et
KCN-5	Et ₂	Ph
KCN-6	C ₈ H ₁₄	Et
KCN-7	Ph ₂	Et

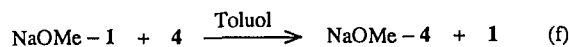
Alkalimetall-alkoxyborate und -diborate

1 sowie 2 bilden in Toluol mit Natrium- und Kaliumalkoxiden stabile Alkalimetall- μ -alkoxy-triorganoborate^[21]. Hergestellt wurden KOtBu-1, KOSiMe₃-1, KOSiEt₃-1, NaOMe-2, KOMe-2, KOtBu-2, KOSiMe₃-2 und KOSiEt₃-2.

KOtBu-1	K[Et ₃ BOtBu]	NaOMe-2	Na[C ₈ H ₁₄ BEt(OMe)]
KOSiMe ₃ -1	K[Et ₃ BOSiMe ₃]	KOMe-2	K[C ₈ H ₁₄ BEt(OMe)]
KOSiEt ₃ -1	K[Et ₃ BOSiEt ₃]	KOtBu-2	K[C ₈ H ₁₄ BEt(OtBu)]
		KOSiMe ₃ -2	K[C ₈ H ₁₄ BEt(OSiMe ₃)]
		KOSiEt ₃ -2	K[C ₈ H ₁₄ BEt(OSiEt ₃)]



Nr.	R ¹	R ₂ ²
NaOMe-4	Me	Et ₂
KOtBu-4	tBu	Et ₂
KOSiMe ₃ -4	SiMe ₃	Et ₂
KOSiEt ₃ -4	SiEt ₃	Et ₂
NaOMe-6	Me	C ₈ H ₁₄

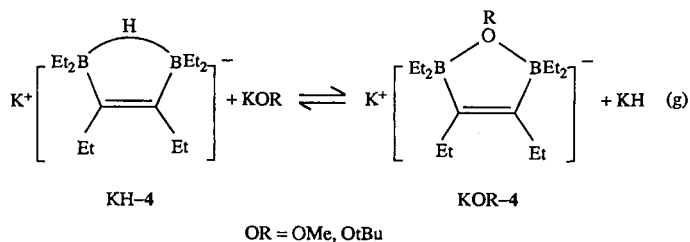


$\delta^{11}\text{B}$: 4 78 8.4 86

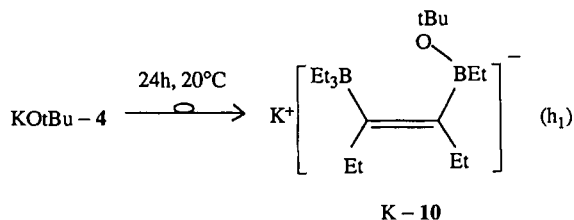
(Z)-4 und (Z)-6 reagieren mit NaOMe in Toluol bei Raumtemperatur nach Gl. (e) praktisch quantitativ unter Bildung der weißen 1,2-Diborate NaOMe-4 und NaOMe-6.

Die MeO-Gruppe von NaOMe-4 ist aufgrund der ¹¹B-NMR-Befunde an beide Bor-Atome gebunden (Tab. 6). NaOMe-1 reagiert mit (Z)-4 in THF nicht, in Toluol jedoch nach Gl. (f) glatt zu NaOMe-4 und 1, in Analogie zum Stoffpaar NaH-1/(Z)-4, das nach Gl. (b) vollständig NaH-4 und 1 bildet.

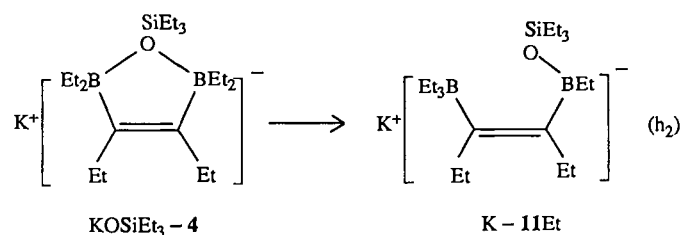
Das nach Gl. (g) präparativ zugängliche, feste KOtBu-4 hat μ -tert-Butoxydiborat-Struktur ($\delta^{11}\text{B} = +12.2$).



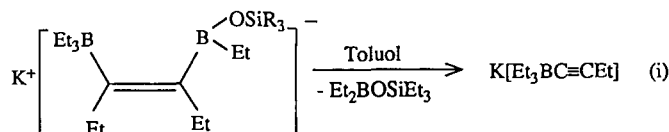
KOtBu-4 wandelt sich nach Gl. (h₁) bereits bei Raumtemperatur unter tBuO/Et-Austausch in das Salz K-10 ($\delta^{11}\text{B} = 52, -14.4$) ohne brückengebundene tert-Butoxy-Gruppe um.



$\delta^{11}\text{B}$: 12.2 -14.4 52



$\delta^{11}\text{B}$: 13.5 -14.8 54

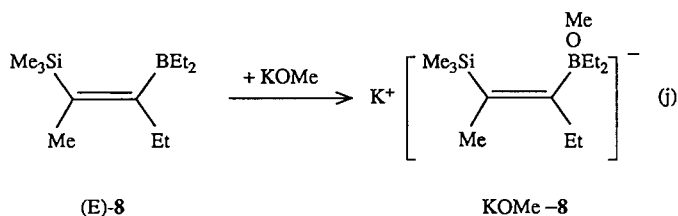


$\delta^{11}\text{B}$ -14.8 54 54 -18.5

(Z)-4 reagiert mit den Silanolaten KOSiR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) analog. Aus äquivalenten Mengen KOSiEt_3 und (Z)-4 erhält man nach Gl. (e) bei Raumtemperatur in THF praktisch quantitativ das Diborat(1-) $\text{KOSiEt}_3\text{-4}$ mit cyclischer Diboroxanat-Struktur (Tab. 3, 6). In THF-Lösung ist das Salz tagelang stabil, wandelt sich aber beim Einengen oder in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur langsam um ($^{11}\text{B-NMR}$). Nach Gl. (h₂) bildet sich unter $\text{Et}_3\text{SiO/Et}$ -Austausch das Diborat(1-) K-11Et , aus dem beim Einengen der THF-Lösung $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ und $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CEt}]$ nach Gl. (i) gebildet werden.

(Z)-4 und KOSiMe_3 reagieren ähnlich wie das Stoffpaar (Z)-4/ KOSiEt_3 . Nach Gl. (e) gewinnt man bei Raumtemperatur kristallines $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ mit 86proz. Ausbeute. Die bei ca. 100 °C unzersetzt schmelzende Verbindung hat BOB-Brückenstruktur (Tab. 3, 6), ist in siedendem THF stabil, bildet aber in siedendem Toluol nach Gl. (i) $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CEt}]$ (-18,5) und nicht identifizierte Borate ($\delta^{11}\text{B} = +4,4, +0,5, -8,5$). Das intermediär vermutlich auftretende K-11Me zerfällt dabei sofort in die Abbauprodukte.

(E)-8 reagiert mit KOMe nach Gl. (j) mit 93proz. Ausbeute zum Monoborat KOMe-8 , dessen $^{11}\text{B-Atom}$ ($\delta^{11}\text{B} = -0,1$) deutlich stärker abgeschirmt ist als die Bor-Atome der Diborate NaOMe-4 bzw. NaOMe-6 ($\delta^{11}\text{B} = 8-9$).



Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

Die Komplexverbindungen der *cis*-1,2-Diborylalkene (Z)-3 – (Z)-7^[1] mit MH, MOR und MCN ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) wurden im Hinblick auf den Anionen-Einbau zwischen beiden Bor-Atomen spektroskopisch untersucht.

IR- und Raman-Spektren: Die intensitätsschwache IR-Bande der C=C-Bindung von KH-6 tritt bei $\tilde{\nu} = 1588 \text{ cm}^{-1}$ auf, deutlich kurzwellig verschoben gegenüber der C=C-Bande von (Z)-6 ($\tilde{\nu} = 1555 \text{ cm}^{-1}$). Die C=C-Absorption von KH-8 liegt im Vergleich zu (E)-8 (1585 cm^{-1})^[22] im langwelligen Bereich (1540 cm^{-1}). Die C=C-Banden von KCN-4 und KCN-8 sind gegenüber denen von (Z)-4 und (E)-8 kaum verändert (1560 cm^{-1}). – Die IR- und Raman-spektren von NaOMe-4 , $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ und $\text{KOSiEt}_3\text{-4}$ haben C=C-Banden bei $\tilde{\nu} = 1540-1548 \text{ cm}^{-1}$, die gegenüber der C=C-Bande von (Z)-4 (1555 cm^{-1}) nur unwesentlich verschoben sind^[16c].

Die BH-Bande von KH-2 (2000 cm^{-1}) bleibt in THF bei Zugabe von 2 unverändert. Somit wird kein stabiles KH-(2)_2 gebildet. Die μ -Hydrido-*cis*-alkendiborat-Struktur von KH-4, KH-6 und KH-7 folgt aus einer breiten BHB-Bande bei ca. $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (KH-4) bzw. bei ca. 1700 cm^{-1} (KH-6, KH-7)^[22]. Diese Frequenz steht im Gegensatz zur BHB-Bande des sechsgliedrigen Rings in $[\text{KH}(\text{Dioxan})_3]^{+-}$

$[(\text{Me}_2\text{B})_2\text{C}_{10}\text{H}_6]^-$ ($\tilde{\nu} = 2087 \text{ cm}^{-1}$)^[22b]. – Die KH-Salze von (E)-8 und (E)-9 haben scharfe BH-Banden ($\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$) für die terminalen Hydrid-Atome, z. B. für KH-8: $\tilde{\nu} = 2130, 2176, 2238 \text{ cm}^{-1}$. – Die CN-Schwingung von KCN-1, KCN-2 und KCN-4 liegt bei etwa $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$, CN übernimmt in KCN-4 somit keine Brückenfunktion.

NMR-Spektroskopische Ergebnisse

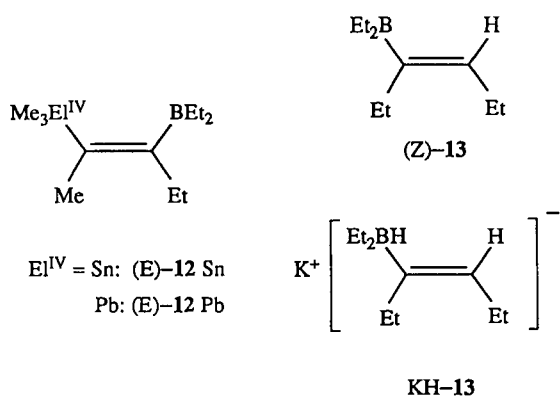
¹H-NMR: Die ¹H-Kerne der B- und C-Ethylreste von KH-3 bis KH-7 sind stärker abgeschirmt ($\Delta^1\text{H} \approx 0,3$) als in den *cis*-1,2-Diborylalkenen^[16c]. Die CH₃- und CH₂-Protonen beider Et₂B-Gruppen in KH-4 führen jeweils nur zu einem Signal ($\delta^1\text{H} = 0,41$ bzw. 0,78), was auf eine symmetrische BHB-Brücke schließen läßt. Die Resonanz des BHB-Brückenprotons^[23] ist bei KH-3, KH-5 und KH-6 in THF oder Benzol breit ($\delta^1\text{H} = +0,5$ bis $-1,0$); vgl. Tab. 1.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der (μ)-Hydr(id)o(diborate) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^[a]

Verbindung Nr.	$\delta^1\text{H}$ [J_{BH} (Hz)]					
	BHB ^[b]	R ₂ B	Me ₃ Si	RC=	=CEt	BEt ₂
KH-3	n.b.	0.41 0.79;0.78	—	1.39	1.92 0.82	0.41 0.79;0.78
KH-3 ^[c]	n.b.	0.67 1.24;1.22	—	1.65	2.08 1.14	0.67 1.24;1.22
KH-4	n.b.	0.41 0.78	—	—	1.90 0.81	0.41 0.78
KH-5	-0.7	0.55 0.88	—	7.05(2H) 6.94(2H) 6.70(1H)	2.02 0.89	0.55 0.76
KH-5 ^[c]	-0.32	0.9;0.66 1.41	—	7.18(4H) 7.0(1H)	2.24 1.31	0.95 1.29
KH-6	-0.9	0.9(2H) 1.9(6H);1.5(6H)	—	2.11;1.97 0.88;0.87	—	0.42 0.81
KH-7	n.b.	7.36(4H) 6.90(4H) 6.77(2H)	—	2.15;2.09 0.95;0.75	—	0.58 0.67
KH-8	BH	1.16 [69]	—	1.54	1.98 0.74	0.02;-0.13 0.63
KH-9	BH	1.28 [69]	—	0.09	2.09;2.05(br.) 0.86;0.84	0.1;0.0 0.73
KH-9 ^[c]	BH	n.b.	—	0.42	2.54;2.5(br.) 1.32;1.24	0.53;-0.08 1.09

^[a] Falls nicht anders vermerkt. – ^[b] n.b. = nicht beobachtet. – ^[c] In C_6D_6 .

Die diastereotopen CH₂B-Protonen ($\delta^1\text{H} = -0,13; 0,02$) in KH-8 entsprechen der $\text{KZ}_\text{B} = 4$ und einer BH_r -Bindung ($\delta^1\text{H} = 1,16$) mit $^1J(^1\text{B}^1\text{H}) = 69 \text{ Hz}$ ^[24]. Das wenig instruktive ¹H-NMR-Spektrum von KH-12Sn^[25, 26] in THF entspricht mit seinen verbreiterten Signalen dem Spektrum von KH-8. Das ¹H-NMR-Spektrum von KH-12Pb^[27] konnte auch bei -78 °C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wegen spontaner Zersetzung nicht gemessen werden, das von KH-13^[26] in $[\text{D}_8]\text{THF}$ weist auf die Diastereotopie der CH₂B-Protonen hin.



Die ^1H -NMR-Signale der Et_2B -Gruppen von KCN-3, -4 und -6 (Tab. 2) sind zwei vierfach koordinierten Bor-Atomen zuzuordnen. Bei KCN-5 und -7 ist dies nicht der Fall. Die Et_2B -Gruppe ist hier allenfalls kurzfristig an die CN-Gruppe

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Cyano(di)borate in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Verbindung Nr.	$\delta^1\text{H}$				
	R_2B	Me_3Si	$\text{RC}=\text{}$	$=\text{CEt}$	BEt_2
KCN-3	0.41 ca. 0.8	—	1.39	1.82 0.83	0.41 ca. 0.8
KCN-4	0.62(br.) 0.82	—	1.90 0.86	—	0.62(br.) 0.82
KCN-5	0.29(4H) 0.84(6H)	—	6.95	1.65 0.61	1.02(10H)
KCN-6	0.20(2H) 1.15-2.1	—	2.12; 1.91 1.03; 0.85	—	ca. 0.9 0.92
KCN-7	7.32(4H) 6.86(6H)	—	2.12; 2.02 0.97; 0.78	—	0.78
KCN-8	—	0.10	1.63	2.14 0.83	0.25 0.73

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten der μ -Alkoxydiborate^[a]

Verbindung	$\delta^1\text{H}$				
	$\text{R}(\text{O})$	$\text{R}(\text{B}, \text{Si})$	$\text{R}(\text{C}=\text{})$	$=\text{CEt}$	BEt_2
NaOMe-4	2.96	0.20; 0.18 0.69	1.92 0.85	—	0.20; 0.18 0.69
KOtBu-4	1.30	0.37; 0.25 0.71	1.80 0.85	—	0.37; 0.25 0.71
KOtBu-4 ^[b]	1.74	ca. 0.8 ca. 1.3	2.12 ca. 1.3	—	0.8 ca. 1.3
KOSiMe ₃ -4 ^[b]	0.60	0.91; 0.70 1.23	2.10 1.34	—	0.91; 0.70 1.23
KOSiEt ₃ -4 ^[c]	0.8-0.95	0.3 0.71	1.87 0.8-0.9	—	0.3 0.71
NaOMe-6	3.37	0.74 2.3; 1.9 1.5	2.28; 1.92 0.88; 0.86	—	0.13; -0.01 0.60
KOMe-8 ^[b]	3.31	0.26	1.92	2.45 1.10	0.63 1.16

^[a] In $[\text{D}_8]\text{THF}$, falls nicht anders vermerkt. — ^[b] In C_6D_6 . — ^[c] Zuordnung der Signale teilweise unsicher.

gebunden. Offensichtlich liegt in beiden Fällen dynamisches Verhalten vor mit unterschiedlich raschem Platzwechsel der CN-Gruppe.

Tab. 4. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der (μ) -Hydr(id)o(diborate)

Verbindung (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ [J _{CB} (Hz)]; $\langle ^n\text{J}_{\text{EIV}^{\text{IV}}\text{C}} \text{ (Hz)} \rangle$	$\delta^{13}\text{C}$ [J _{CB} (Hz)]; $\langle ^n\text{J}_{\text{EIV}^{\text{IV}}\text{C}} \text{ (Hz)} \rangle$		
		R(B,Si)	RC=	=CEt
KH-3 (C_6D_6)	9.5 ^[c]	15.6; 14.5 12.7; 12.4	155 147 14.8 23.5 15.4	15.6; 14.5 12.7; 12.4
KH-3 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	9.5 ^[c]	16; 15 13.1; 12.9	150.9 143.4 14.3 23.4 15.9	16; 15 13.1; 12.9
KH-4 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	9.5 ^[b]	16 13.1	151 23.5 16.5	16 13.1
KH-5 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	9.7 ^[b]	16 13.2	151; 156 150.5(i) 25.2 129.1(o) 16.2 126.8(m) 121.7(p)	16 13.1
KH-5 (C_6D_6)	10.2 ^[c]	16.6 13.2	162.9 150.2 146.0(i) 22.5 129.0(o) 15.5 128.1(m) 124.3(p)	15.8 13.1
KH-6 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	9.7 ^[b]	28.8(2C) 36.5; 34.4(4C) 27.1; 26.9(2C)	152.5; 150.6 24.3; 23.3 17.0; 16.1	16 12.9
KH-7 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	3.7; ^[b] 18.4; (1 : 1)	126.8(i) 135.3(o); 126.0(m) 123.0(p)	158.5; 154.7 24.0; 23.6 16.7; 16.2	15.9 12.3
KH-8 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	-11.3 ^[a] [69] -15.0(²⁹ Si) ³ J _{SiB} = 4 Hz	4.5 <49.7>	185.0 123.9 [50.3] [4.5] 18.0 25.6 [5.3] 14.9	17.8[40.8] 15.6
KH-9 (C_6D_6)	-11.7[69] -15.7(²⁹ Si) ³ J _{SiB} = 4 Hz	4.7 <50.8>	182 136.1 25.6; 25.4 17.6; 16.7	17.9[35] 15.1
KH-12Sn	-5.9 ^[a] [68] -96 (¹¹⁹ Sn) J _{SnH} = 46.0 Hz	-4.1 <292.1>	179.8 129.0 [53.0] 20.1 24.8 15.1	17.6[43.0] 15.3
KH-13 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	-13.2 ^[a] [70]	—	158.6 122.5 [51.0] [<10] 23.4 26.2 20.3 15.6	17.1[44.0] 15.2

^[a] Halbhöhenbreite $h_1 < 150$ Hz. — ^[b] $h_1 > 150 < 300$ Hz. — ^[c] $h_1 > 300$ Hz. — ^[d] Zuordnung der beiden Signale nicht gesichert.

In KCN-8 nimmt nur die Et_2B -Gruppe die CN-Gruppe auf, das Si-Atom ($\delta^{29}\text{Si} = -10.3$) bleibt ähnlich abgeschirmt wie in (E)-8 (-6.1)^[28]. Da die CH_2B -Protonen in KCN-8 nicht diastereotop aufspalten ($\delta^1\text{H} = 0.25$), kann die BC-Bindung zur CN-Gruppe nur schwach sein, d.h. der BC-Bindungsbruch erfolgt relativ rasch zur NMR-Zeitskala.

In den ^1H -NMR-Spektren von NaOMe-4 und KOSiMe₃-4 tritt für die B- und C-Ethyl-Reste nur ein Signalsatz auf. Die $\text{CH}_2(\text{C}^3=)$ - und $\text{CH}_2(\text{C}^4=)$ -Protonen dieser Diborate sind im Vergleich mit denen der cis-1,2-Diborylalkene^[16c] stärker abgeschirmt ($\Delta^1\text{H} = 0.3-0.4$). Die ^1H -NMR-Spek-

tren einiger Alkalimetall- μ -oxy-*cis*-alkendiborate(1-) (Tab. 3) sind für die cyclische Struktur ebenfalls indikativ. Die Aufspaltungsmuster der diastereotopen CH_2B -Protonen von NaOR-4 belegen die relativ langsame reversible Ringöffnung. Die nicht aufgespaltenen CH_2B -Protonen bei KOMe-8 weisen dagegen auf ein rasches Öffnen und Schließen der OB-Bindung und somit auf eine allenfalls schwache BO(Me)Si-Brücke hin.

$^{11}\text{B-NMR}$: Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal von KH-2 in THF ($\delta = -12.6$) wird auf Zufügen von 2 deutlich verschoben, liegt z.B. für ein (2:5)-Gemisch von KH-2/2 bei $\delta^{11}\text{B} = 56$. – Im Gegensatz zu den $^{11}\text{B-NMR}$ -Signalen von KH-3, -4 und -6 ($\delta^{11}\text{B} = \text{ca. } 9.5$) treten bei KH-7 zwei $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale [18.4 (BEt₂); 3.7 (BPh₂)] gleicher Intensität auf. Die große $^{11}\text{B-Kernabschirmung}$ in KH-8, -9 und -13 ($\delta^{11}\text{B} = -11$ bis -12)^[26] läßt sich mit einer starken BHSi-Brücke nicht vereinbaren. Der $^{11}\text{B-Kern}$ von KH-12Sn^[25,26] (-5.9) ist relativ entschirmt in Richtung der $^{11}\text{B-Kerne}$ der μ -Hydrido-*cis*-alkendiborate(1-), woraus eine schwache BHSn-Brücke folgt in Übereinstimmung mit $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werten. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von LiBu-12Sn^[30] ($\delta = -14.8$) entspricht der Erwartung.

Die Signallagen des 4fach koordinierten Bor-Atoms in KCN-1 und KCN-2 ($\delta^{11}\text{B} = -17$; -17.8) sowie in den Diboraten KCN-3 – KCN-7 (Tab. 5; $\delta = -12$ bis -19) sind praktisch gleich. Bei letzteren treten außerdem dreifach koordinierte Bor Atome ($\delta^{11}\text{B} = \text{ca. } 80$) auf. Somit wird die CN-Gruppe abhängig vom Substitutionsmuster zwischen den Bor-Atomen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ausgetauscht.

Tab. 5. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Cyano(di)borate^[a]

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ ^[b] $\delta^{29}\text{Si}$ [J _{BH} (Hz)]	$\delta^{13}\text{C}$				
		CN	R(B,Si)	RC=	=CEt	BEt ₂
KCN-3	-14.8 79	147.4	20.2 12.0	154 14.9	143 23.3 15.6	18.1 11.2
KCN-4	-15.3 78.7 ^[c]	147.7	19.5(br.) 11.6		149(sbr.) 23.6(br.) 16.1	19.5(br.) 11.6
KCN-5	-14.9 ca. 80	152.2 (-30°C)	22.0 ^[d] 13.2	157.2 145.5 (i) 129.5 126.8 122.8	146.2 24.3 15.5 (o,m,p)	16.0 ^[d] 10.6
KCN-6	-19.6 ca. 80	145.9	26.9 34.8;31.9 26.4;26.1	155;148 25.0;22.2 17.1;16.2		19.5 10.3
KCN-7	-12.4 ca. 80	147.1 (-30°C)	157.2 (i) 136.2 (o) 126.5 (m) 123.7 (p)	152.3 27.3;23.1 16.4;15.8	145.4	21.1 10.3
KCN-8	-14.6 -10.3(²⁹ Si)	148.3	3.8 J _{SiC} = 49.8 Hz	125.4 19.6	175.6 28.8 14.5	18.5 13.1

^[a] In [D₈]THF, falls nicht anders vermerkt. – ^[b] Die unterschiedlich breiten $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale (Verh. ca. 1:1) treten mit Halbhöhenbreiten $h_1 < 400$ bzw. ≥ 400 Hz auf. – ^[c] In C₆D₆. – ^[d] Die Zuordnung der beiden EtB-Signale ist nicht gesichert.

Das symmetrische Signal beider $^{11}\text{B-Kerne}$ der μ -Alkoxy-*cis*-alkendiborate(1-) liegt abhängig vom R¹(O)-Rest im Bereich der Vierfachkoordination ($\delta = 8$ bis 12 ; Tab. 6). Die Lage der $^{11}\text{B-Resonanz}$ von KOMe-8 ($\delta = -0.1$) stimmt mit dem Strukturvorschlag überein und schließt eine starke OSi-Wechselwirkung aus.

Tab. 6. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der μ -Oxydiborate in [D₈]THF^[a]

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ ^[b-d] $\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$ [J _{SiC} (Hz)]				
		R(O)	R(B,Si)	RC=	=CEt	BEt ₂
NaOMe-4	8.4 ^[b]	47.4	16 12.3		150 23.2 16.8	16 12.3
KOtBu-4	12.2 ^[c]	76.4 32.4	19.8 12.9		150 23.2 16.7	19.8 12.9
KOSiMe ₃ -4	7.5 ^[c] 12.4 ^[d,e]	5.5 [61.2]	19 12.6		154 23.6 16.3	19 12.6
KOSiEt ₃ -4	13.5 ^[d]	8.4 8.8	18.7 12.6		149.5 23.0 16.4	18.7 12.6
NaOMe-6	8.8 ^[c]	53.0 ^[f]	29.3 36.2;33.8 26.5;25.4		149.8;152.0 25.0;22.5 17.6;16.0	15.4 11.6
KOMe-8 ^[e]	-0.1 ^[b] -23.2(²⁹ Si)	49.8	4.1 [48.7]	187 27.5 14.7	126.1 19.7	16 13.0

^[a] Falls nicht anders vermerkt. – ^[b] Halbhöhenbreite $h_1 \leq 150$ Hz. – ^[c] $h_1 \geq 150$ bis 300 Hz. – ^[d] $h_1 > 300$ Hz. – ^[e] In C₆D₆. – ^[f] Messung bei -50°C .

$^{13}\text{C-NMR}$: Die Signallagen der C-3- und C-4-Gerüst-atome von KH-3 – KH-7 (Tab. 4) unterscheiden sich wenig, im Gegensatz zu denen der meisten eingesetzten *cis*-1,2-Diborylalkene^[16c]. – Bei KH-8 treten in [D₈]THF zahlreiche long-range-Kopplungen $^nJ(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ ($n > 1$) (Abb. 1) auf, für die bisher kaum Beispiele bekannt sind^[11,29].

Ähnliche Kopplungen sind bei KCN-8 oder KOMe-8 zu erwarten. Hier sorgt jedoch die schnelle $^{11}\text{B-Quadrupolrelaxation}$ für die Ausmittelung der skalaren $^{13}\text{C-}^{11}\text{B-Kopplungen}$. Bei KH-12Sn^[25] und KH-13^[26] lassen sich nur die Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ aus den partiell relaxierten 1:1:1:1-Quartetts ablesen, während die anderen long-range-Kopplungen infolge rascher $^{11}\text{B-Quadrupolrelaxation}$ ausgemittelt werden.

Die Lagen der $^{13}\text{C(CN)}$ -Resonanzen von KCN-3 – KCN-7 unterscheiden sich kaum, die $^{13}\text{C(C=C)}$ -Resonanzen (Tab. 5) bestätigen aber die dynamische Struktur der Anionen. Vor allem wird dies beim Vergleich mit dem $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von KCN-8 deutlich. – Für das symmetrisch substituierte KCN-4 mit zwei $^{11}\text{B-NMR-Signalen}$ bei -30°C (79; -13.8) tritt in den ^1H - und $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ unter den gleichen Bedingungen für die B- und C-Ethylreste jeweils nur ein Resonanzsatz (Tab. 2, 5) auf. Hiermit wird zwar eine μ -Cyanstruktur in KCN-4 nahegelegt, doch widerspricht dies dem $^{11}\text{B-NMR-Befund}$ (Tab. 5). Offensicht-

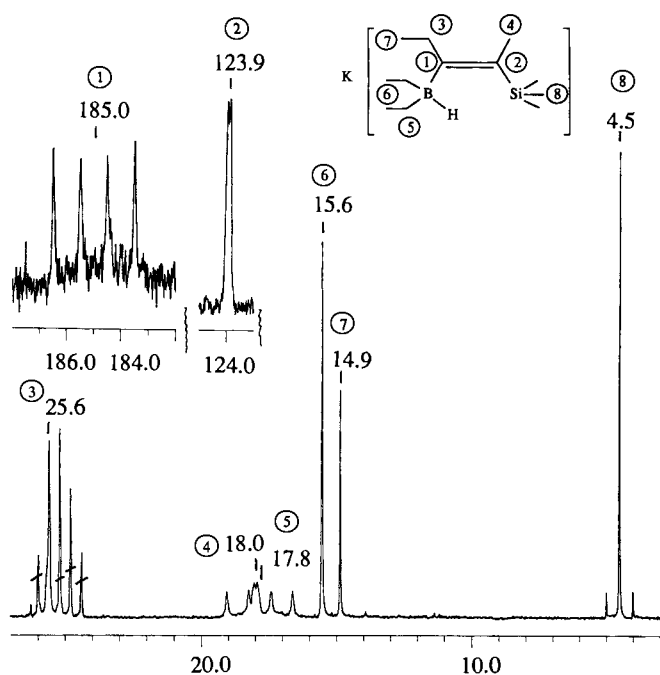


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum (δ-Skala, 50.3 MHz) von KH-8 in [D₈]THF* mit Quadrupletts bei δ = 185 ($J_{CB} = 50.3$ Hz) und 17.8 ($J_{CB} = 40.8$ Hz) sowie partiell relaxierten Quadrupletts bei δ = 123.9 ($J_{CB} = 4.5$ Hz) und 18.0 ($J_{CB} = 5.3$ Hz). – * Die Aufspaltungen (δ¹³C = 185, 123.9, 18.0, 17.8) treten in C₆D₆ nicht auf; vgl. ¹³C-NMR-Spektrum von KH-9 in Tab. 4

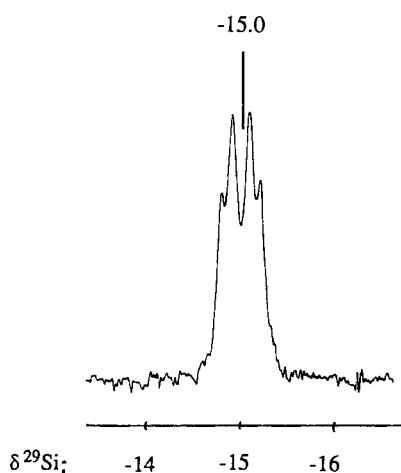


Abb. 2. Aufspaltung des ²⁹Si-NMR-Signals (59.6 MHz) von KH-8 in [D₈]THF bei δ²⁹Si = -15.0 mit $^3J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = 4.0$ Hz

lich stimmen die ¹H- und ¹³C-NMR-Befunde bei dem relativ langsamen B¹/B²-Platzwechsel der Cyanogruppe zufällig überein. Bei +80 °C dissoziiert KCN-4, so daß dadurch keine Antwort auf den Widerspruch gegeben wird. Bei -30 °C aber liegt KCN-4 als Boran-borat mit eingefrorener dynamischer Struktur vor (δ¹¹B = 79; -13.8). – Die ¹³C-NMR-Signallagen der O'-Substituenten und beider Gerüst-atome in 3,4-Stellung stützen die Ringstruktur der μ-Organooxy-cis-alkendiborate(1-) (Tab. 6). Das ¹³C-NMR-Signal der O-Methylgruppe von NaOMe-6 liegt bei etwas tieferem Feld (δ = 53) als das Signal des entsprechenden C-

Atoms in NaOMe-4 (47.4). – Die Differenz der ¹³C-NMR-Signallagen beider Alken-C-Atome in (E)-8 (Δ¹³C = 30) erhöht sich deutlich bei der Komplexierung mit NaOMe (Δ¹³C = 50), weshalb KOMe-8 vermutlich offenkettig vorliegt.

²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR: Die ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-Kerne von KH-8 und KH-12Sn sind gegenüber den Kernen von (E)-8 bzw. (E)-12Sn deutlich stärker abgeschirmt. Der δ¹¹⁹Sn-Wert von LiBu-12Sn (-49.7)^[30] unterscheidet sich allerdings nur wenig von dem von (E)-12Sn (-47.5)^[25,26]. Somit ergibt sich ein weiterer Hinweis (vgl. δ¹¹B-Werte) auf eine schwache BHSi- bzw. BHSn-Brücke. Die ²⁹Si-NMR-Signale der Monoborate (KH-8 und KH-9) liegen bei -15 bzw. -15.7 mit der erwähnenswerten Kopplung $^3J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B}) = 4.0$ Hz (Abb. 2)^[31].

Auch für die Monoborate KH-12Sn (46 Hz) und LiBu-12Sn (17 Hz)^[30] findet man im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum Aufspaltungen mit $^nJ(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$. Die Werte $|J(^{119}\text{SnX})|$ sollten bei vergleichbaren Bindungsverhältnissen um den Faktor 6 bis 9 größer sein als $|J(^{29}\text{SiX})|$ ^[32]. Dies trifft für das Stoffpaar KH-8/KH-12Sn zu, jedoch nicht für KH-8/LiBu-12Sn. In KH-8 und KH-12Sn sollte daher ein signifikanter Anteil der ¹¹B-Element-Kopplung mit $^2J(\text{E}^{\text{IV}})^{11}\text{B}$ (E^{IV} = Si, Sn) über eine BHSi- bzw. BHSn-Brücke vermittelt werden.

Ergebnis und Ausblick

Die organosubstituierten cis-1,2-Diborylalkene (Z)-3 – (Z)-7 eignen sich als sog. Anionenschwämme zur Komplexierung von Anionen bestimmter Natrium- und Kalium-Verbindungen MX (X = H, CN, OR). Das Hydrid-Ion und bestimmte Organooxy-Ionen werden als μ-Substituenten zwischen beide Bor-Atome von (Z)-3 – (Z)-7 eingebaut. Das Cyanid-Ion bildet dagegen mit (Z)-3 – (Z)-7 Boran-borate dynamischer Struktur: Das jeweils nur an ein Bor-Atom gebundene Cyanid-Ion tauscht seine Position zwischen den beiden Bor-Atomen laufend aus (¹H- und ¹³C-NMR). Die Geschwindigkeit des Platzwechsels hängt vom Substitutionsmuster der cis-1,2-Diborylalkene ab. Natrium- und Kalium-cis-alkendiborate(1-) mit μ-tBuO- oder μ-R₃SiO-Anionen sind thermisch nicht stabil und bilden unter tRO/Et-Austausch Alkalimetallboranborate ohne μ-Alkoxy-Brücke. Der 1,5-Cyclooctandiyl-Rest der 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Gruppierung nimmt daran nicht teil, verhindert vielmehr die Austauschvorgänge und dürfte daher zur Stabilisierung der „Anionenschwämme“ von Bedeutung sein. – Die Eigenschaften der (Z)-1,2-Diborylalkene sowie verwandter Anionen-Reaktionen in nichtwäßrigen Medien Interesse finden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die C-, H-, B-, K-, N-, Na- und Si-Werte wurden bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr bestimmt. – DSC^[33]: Du Pont 9900. – IR: Nicolet 7000^[34]. – MS^[35]: EI-MS-Gasanalysen mit CEC 103. – ¹H-NMR^[36]: Bruker AC 200. – ¹¹B-NMR^[36]: AC 200

(64.2 MHz), Et₂O–BF₃ extern. – ¹³C-NMR^[36]: Bruker AC 200 (50.3 MHz), Me₄Si extern. – ²⁹Si-NMR^[36]: Bruker AC 300 (59.7 MHz), Me₄Si extern. – ¹¹⁹Sn-NMR: Bruker WP 200 (74.5 MHz), Me₄Sn extern.

Ausgangsverbindungen: BEt₃ (1)^[37], 9-Et-9-BBN (2)^[15], (Z)-3 – (Z)-7, (E)-8, (E)-9^[16], (E)-12Sn^[25,26], (E)-12Pb in Lösung^[27], (Z)-13^[26] und NaHBET₃^[14] (δ¹¹B = –12) standen zur Verfügung. NaH, KOtBu (Dynamit Nobel), KH, KCN, Me₃SiCH₂CH=CH₂, Et₃SiH (Fluka), NaOMe, KOMe (Schuchardt), Me₃SiSiMe₃ (Emka-Chemie) waren käuflich. – Pentan, Hexan, Toluol, C₆D₆ sowie THF und [D₈]THF wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon aufbewahrt.

Kalium-trimethylsilanolat (KOSiMe₃)

a) Aus Me₃SiCH₂CH=CH₂ mit KOH: Beim 3stdg. Erhitzen von 14.29 g (125 mmol) Me₃SiCH₂CH=CH₂ und 7.44 g (133 mmol) KOH in 100 ml THF unter Rückfluß bilden sich 2.68 l (96%) Propen (MS). Nach Abfiltrieren von restlichem KOH engt man i. Vak. (14 Torr) ein und trocknet (60°C/0.001 Torr); 15.19 g (94%) weißes, in THF sehr schwer lösliches KOSiMe₃ mit Zers. >220°C (DSC). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = –0.19. – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 5.0, J_{SiC} = 52.7 Hz.

b) Aus Me₃SiSiMe₃ mit KOH: Das Gemisch aus 1.27 g (8.7 mmol) (Me₃Si)₂ und 1.08 g (19.2 mmol) KOH in 15 ml THF entwickelt beim Sieden in etwa 2 h 193 ml (99%) H₂. Nach Abfiltrieren von überschüssigem KOH engt man i. Vak. (14 Torr) ein, trocknet (60°C/0.001 Torr) und erhält 1.98 g (89%) weißes, feinpulvriges KOSiMe₃.



Ber. C 28.06 H 7.09 K 30.48 Si 21.90

Gef. C 27.83 H 7.18 K 30.39 Si 22.20

Kalium-triethylsilanolat (KOSiEt₃): Beim 5½stdg. Zutropfen von 11.54 g (99 mmol) Et₃SiH zur Suspension von 6 g (107 mmol) fein pulverisierter, wasserfreier KOH in 100 ml siedendem THF werden 2.11 l (95%) H₂ (MS) freigesetzt. Nach Abfiltrieren weniger fester Anteile engt man i. Vak. (14 Torr) ein, trocknet (60°C/0.001 Torr) und erhält 14.83 g (88%) beigefarbenes KOSiEt₃ mit Schmp. 105–107°C (DSC: 107°C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.04 (9H), 0.40 (6H); ([D₈]THF): δ = 0.90 (9H), 0.29 (6H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.8 (CH₂, J_{SiC} = 53.7 Hz), 8.7 (CH₃); ([D₈]THF): δ = 9.6 (CH₂, J_{SiC} = 53.3 Hz), 8.7 (CH₃).



Ber. C 42.31 H 8.86 K 22.95 Si 16.49

Gef. C 42.07 H 9.18 K 22.60 Si 16.18

1. Organosubstituierte Alkalimetall-hydroborate und -μ-hydrido-diborate

Natrium-1,5-cyclooctandiethylhydroborat (NaH-2): 3 g (20 mmol) 9-Et-9-BBN (2) [δ¹¹B (Toluol) = 86] und 0.51 g (21 mmol) NaH in 40 ml Toluol rührt man 2 h bei 100°C und erhält eine nahezu klare Lösung. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen wird i. Vak. (0.001 Torr/Bad ≤ 60°C) eingengt und 3.19 g (92%) weißes, festes NaH-2 mit Schmp. 179°C (DSC: 169°C; Zers. >190°C) isoliert. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1970 cm⁻¹ (BH). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.66 (8H), 1.29 (4H), 0.29 (2H), 0.03 (BCH₂), 0.68 (BCH₂CH₃). – ¹¹B-NMR ([D₈]THF): δ = –13.0 (J_{BH} = 68 Hz). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 38.1, 31.8 (β-C), 28.1, 27.1 (γ-C), ca. 26 (α-C), 15.0 (BCH₂), 13.8 (BCH₂CH₃).



Ber. C 68.99 H 11.58 B 6.21 Na 13.21 %H⁻ 5.74

Gef. C 68.48 H 11.42 B 6.71 Na 13.32 %H⁻ 5.70

Kalium-1,5-cyclooctandiethylhydroborat (KH-2): Die beigefarbene Suspension von 0.81 g (20 mmol) KH in 40 ml Toluol wird

mit 3 g (20 mmol) 2 2 h auf 100°C erhitzt, i. Vak. (12 Torr) weitgehend eingengt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Man filtriert nach ca. 1stdg. Rühren bei 60°C ab und erhält nach Trocknen 3.4 g (90%) beigefarbenes KH-2 mit Schmp. 232°C (DSC) und Zers. >260°C (DSC). – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2000 cm⁻¹ (BH). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.75 (8H), 1.34 (4H), 0.3 (2H), 0.07 (BCH₂), 0.73 (BCH₂CH₃). – ¹¹B-NMR ([D₈]THF): δ = –12.6 (J_{BH} = 73 Hz). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 38.4, 32.3 (β-C), 28.5, 27.5 (γ-C), ca. 26 (α-C, J_{CB} ca. 39 Hz), 15.8 (BCH₂, J_{CB} ca. 43 Hz), 14.3 (BCH₂CH₃).



Ber. C 63.15 H 10.62 B 5.68 K 20.56 %H⁻ 5.26

Gef. C 63.35 H 10.54 B 5.86 K 20.29 %H⁻ 5.15

Hinweis auf Kalium-μ-hydrido-bis(1,5-cyclooctandiethylborat)-(1–) [KH-(2)₂]

a) KH-2 und 2 (ca. 1:1.2) in THF: Zur klaren Lösung von 0.26 g (1.4 mmol) KH-2 in 1.5 ml THF gibt man 0.3 ml 2 [δ¹¹B (THF): 81.8 (40proz.); 77.8 (10proz.)] und rührt ca. 1 h bei Raumtemp. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2000 cm⁻¹ (BH). – ¹¹B-NMR: δ = 39.9 (h₁ = 210 Hz).

b) KH-2 und 2 (ca. 2.2:1) in THF: Aus 0.24 g (1.3 mmol) KH-2 in 1.5 ml THF erhält man nach Zufügen von 0.1 ml 2 eine klare Lösung. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2000 cm⁻¹ (BH). – δ¹¹B = 21.4 (h₁ = 180 Hz).

c) KH-2 und 2 (ca. 1:2.5) in THF: 0.13 g (0.7 mmol) KH-2 in 1.5 ml THF werden mit 0.3 ml 2 versetzt; klare Lösung mit IR (kein BH) und ¹¹B-NMR: δ = 56.4 (h₁ = 210 Hz).

Kalium-diethyl[(E)-1-ethyl-2-(trimethylsilyl)-1-propenyl]hydroborat (KH-8): 6.35 g (30 mmol) (E)-8 in 5 ml THF tropft man in 20 min zur Suspension von 1.38 g (34 mmol) KH in 50 ml THF (Temperaturanstieg auf 35°C). Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man wenig Schwebstoffe ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält nach Trocknen i. Vak. (1 d, 0.001 Torr) 7.25 g (96%) weißes KH-8 mit Schmp. 70°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2240, 2180, 2130 cm⁻¹ (BH), 1540 (C=C). – NMR-Daten: Abb. 1, 2; Tab. 1, 4.



Ber. C 57.58 H 11.27 B 4.31 K 15.62 Si 11.22 %H⁻ 4.00

Gef. C 58.11 H 11.30 B 4.47 K 15.28 Si 11.08 %H⁻ 3.87

Kalium-diethyl[(E)-1-ethyl-2-(trimethylsilyl)-1-butenyl]hydroborat (KH-9): Wie bei KH-8 erhält man aus 3.21 g (14.3 mmol) (E)-9 und 0.6 g (15 mmol) KH in THF einen wachsartigen Rückstand, der nach Aufnehmen in Pentan 2.8 g (74%) THF-freies KH-9 mit Schmp. 87°C liefert. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2240, 2175, 2105 cm⁻¹ (BH), 1535 (C=C). – NMR-Daten: Tab. 1, 4.



Ber. C 59.05 H 11.43 B 4.08 K 14.79 Si 10.63 %H⁻ 3.78

Gef. C 58.88 H 11.41 B 4.06 K 14.81 Si 10.78 %H⁻ 3.73

Kalium-B,B',B',B'-tetraethyl-μ-hydrido-[(Z)-1-ethyl-2-methyl-1,2-ethendiyl]diborat(1–) (KH-3): Die Lösung aus 2.42 g (11.7 mmol) (Z)-3 in 5 ml Toluol tropft man in 30 min zur Suspension von 0.48 g (12 mmol) KH in 35 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 31°C). Die Lösung wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtriert man wenig Niederschlag ab und engt i. Vak. (0.001 Torr) ein. Der matschige Rückstand wird in Pentan aufgenommen, die Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt, und 1.80 g (62%) KH-3 mit Schmp. 86–88°C werden abfiltriert. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ (br. BHB). – NMR-Daten: Tab. 1, 4.



Ber. C 63.44 H 11.87 B 8.78 K 15.88 %H⁻ 4.06

Gef. C 63.04 H 11.62 B 8.98 K 15.90 %H⁻ 3.90

Kalium-B,B',B',B'-tetraethyl-μ-hydrido-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1–) (KH-4): Zur Suspension von 1.47 g (37

mmol) KH in 80 ml Toluol tropft man in 20 min eine Lösung von 3.65 g (17 mmol) (Z)-4 in 10 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 34°C). Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man 0.84 g (21 mmol) KH ab, engt i. Vak. ein und erhält 4.22 g (97%) beigefarbenes, viskoses KH-4. — IR: $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (br. BHB). — NMR-Daten: Tab. 1, 4.

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{K}$ (260.1) Ber. C 64.64 H 12.01 %H⁻ 3.85
Gef. C 64.66 H 11.66 %H⁻ 3.77

Natrium-B,B',B'-tetraethyl- μ -hydrido-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (NaH-4) aus (Z)-4 mit NaHBEt_3 ^[14] (analytischer Maßstab): 0.5 ml (Z)-4 ($\delta^{11}\text{B} = 78$) und 0.2 ml NaHBEt_3 (-12) werden in 5 ml Toluol < 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die farblose, klare Lösung enthält danach (¹¹B-NMR) NaH-4 (9.1), BEt_3 (86) neben wenig überschüssigem (Z)-4 (78). In THF wird das gleiche Ergebnis erzielt ($\delta^{11}\text{B}$ von BEt_3 in THF: 78^[11]).

Kalium-B,B',B'-tetraethyl- μ -hydrido-[(Z)-1-ethyl-2-phenyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KH-5): Wie bei KH-4 erhält man aus 2.61 g (9.7 mmol) (Z)-5 und 0.39 g (9.7 mmol) KH in Toluol 2.76 g rohes wachsartiges Produkt, aus dem nach Aufnehmen in Pentan 1.86 g (62%) festes, blaßgelbes KH-5 mit Schmp. 102–104°C (DSC: 105°C; Zers.: 149°C) isoliert werden. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (br. BHB). — NMR-Daten: Tab. 1, 4.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{K}$ (308.2)
Ber. C 70.14 H 10.13 B 7.01 K 12.68 %H⁻ 3.25
Gef. C 69.70 H 10.38 B 7.43 K 12.50 %H⁻ 3.10

Kalium-B,B'-(1,5-cyclooctandiyl)-B',B'-diethyl- μ -hydrido-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KH-6): Wie bei KH-4 erhält man aus 0.8 g (20 mmol) KH und 5.42 g (19.9 mmol) (Z)-6 in Toluol 5.04 g (81%) weißes KH-6 mit Schmp. 138°C (DSC: Schmp. 143°C; Zers. > 150°C). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (br. BHB), 1588 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 4.

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{K}$ (312.2)
Ber. C 69.25 H 11.31 B 6.92 K 12.52 %H⁻ 3.20
Gef. C 69.34 H 11.35 B 6.61 K 12.60 %H⁻ 3.20

KH-6 mit KOtBu

a) In THF: Nach 2.5stdg. Erhitzen von KH-6 und überschüssigem KOtBu in siedendem THF ist KH-6 unverändert ($\delta^{11}\text{B} = 9.7$).

b) In Toluol: Nach 3stdg. Erhitzen der bei Raumtemp. stabilen Lösung aus 0.32 g (1 mmol) KH-6 [$\tilde{\nu}(\text{BHB}) = \text{ca. } 1700 \text{ cm}^{-1}$ (br.); $\delta^{11}\text{B} = 9.7$] und 0.49 g (4.3 mmol) KOtBu in 4 ml Toluol unter Rückfluß bildet sich eine gelbgrüne, klare Lösung mit mehreren BH-Boraten [IR: $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ (BH); ¹¹B-NMR: $\delta = \text{ca. } 8$ (br.), ca. 2 (br.), -12.8 (d), -15.6 (d), -19.6 (s)].

Kalium-B,B'-diethyl- μ -hydrido-B',B'-diphenyl[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KH-7): Wie bei KH-4 erhält man aus 4.15 g (13 mmol) (Z)-7 und 1.19 g (30 mmol) KH in Toluol 1.48 g verunreinigtes orangefarbenes KH-7 [$\delta^{11}\text{B} = 3.9$ (ca. 70%), -11.1 (ca. 30%)]. Der feste Stoff (Fritte) wird in THF gelöst [unlöslicher Rest: 0.73 g (18 mmol) KH] und der Rückstand nach Entfernen des THF in Pentan aufgenommen. Man filtriert vom neu gebildeten Feststoff ab und erhält nach Trocknen i. Vak. 2.98 g (65%) hellgraues, festes KH-7 mit Zers.-P. 130°C. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (br. BHB). — NMR-Daten: Tab. 1, 4.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{K}$ (356.2)
Ber. C 74.18 H 8.77 B 6.07 K 10.97 %H⁻ 2.81
Gef. C 74.26 H 8.70 B 6.06 K 11.01 %H⁻ 2.61

2. Organosubstituierte Alkalimetall-cyano-triorganoborate

Kalium-cyanotriethylborat (KCN-1) in Toluol: Man gibt zur Suspension von 0.82 g (12.6 mmol) KCN in 25 ml Toluol 1.24 g (12.6 mmol) 1. Nach 5stdg. Rühren bei 70°C wird wenig Niederschlag

abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt, der farblose, schwach viskose Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt und alles Leichtflüchtige i. Vak. entfernt. Man erhält 1.8 g (86%) weißes, pulveriges KCN-1 mit Schmp. 45°C. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N). — ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.51$ (6H), 1.15 (9H); ([D₈]THF): $\delta = 0.04$ (6H), 0.71 (9H). — ¹¹B-NMR ([D₈]THF): $\delta = -17.4$ ($h_1 = 90$ Hz); (C₆D₆): $\delta = -17.0$ ($h_1 = 180$ Hz). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 155.7$ (CN), 14.9 (CH₂), 12.0 (CH₃); ([D₈]THF): $\delta = 148$ (CN), 15 (CH₂), 11.9 (CH₃).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BKN}$ (163.1)
Ber. C 51.24 H 9.27 B 6.62 K 23.97 N 8.58
Gef. C 52.00 H 9.21 B 6.72 K 23.36 N 8.60

Bemerkung: 1 und KCN reagieren in THF rasch miteinander, THF-freies KCN-1 läßt sich aber nicht gewinnen.

Kalium-cyano-1,5-cyclooctandiylethylborat (KCN-2): Zur Suspension von 1.04 g (16 mmol) KCN in 35 ml Toluol gibt man in 20 min 2.4 g (16 mmol) 2 in 5 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 30°C). Nach 4stdg. Rühren bei 70°C, Filtrieren (wenig Verunreinigung) und Einengen und i. Vak. (0.001 Torr) erhält man 3.18 g (92%) festes, weißes KCN-2 mit Zers. > 210°C (DSC). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 2145 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N). — ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 1.95$ (2H), 1.70 (3H), 1.55 (3H), 1.34 (4H), 0.40 (2H), 0.75 (3H), 0.19 (2H). — ¹¹B-NMR ([D₈]THF): $\delta = -17.8$ ($h_1 = 120$ Hz). — ¹³C-NMR ([D₈]THF): $\delta = 148$ (CN), 35.5, 31.5 (β -C), 27.6, 26.6 (γ -C), 15, 11.7.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BKN}$ (215.2)
Ber. C 61.39 H 8.99 B 5.02 K 18.17 N 6.50
Gef. C 61.46 H 9.03 B 4.88 K 17.28 N 6.32

Bemerkung: In THF erhält man nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. analysenreines KCN-2 mit 90% Ausbeute.

KCN-2 und 2: Die Lösung von 1.31 g (6.1 mmol) KCN-2 und 1.3 g (8.6 mmol) 2 in 3 ml THF ist bei Raumtemp. nach 1stdg. Rühren unverändert [¹¹B-NMR: $\delta = 83.7$ (2) und -15.9 (KCN-2)].

THF-haltiges Kalium-B(B')-cyano-B,B',B'-tetraethyl-[(Z)-1-ethyl-2-methyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KCN-3): Zur Suspension von 1.08 g (16.6 mmol) KCN in 35 ml THF tropft man in 30 min eine Lösung von 3.41 g (16.5 mmol) (Z)-3 in 5 ml THF (Temperaturanstieg). Nach ca. 2stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man die schwach trübe Lösung, engt i. Vak. (12 und 0.001 Torr) ein und erhält 4.36 g THF-haltiges (¹H-NMR), flüssig viskoses bis festes Produkt, das in wenig Pentan ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt, abfiltriert und getrocknet wird: 3.89 g (83%) weißes, pulveriges, THF-haltiges KCN-3 mit Schmp. 62°C (DSC: > 48°C; Zers. > 117°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2135 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N), 1580 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 5.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{KN}$ (271.1) Ber. C 62.02 H 10.41 B 7.97
Gef. C 59.61 H 9.66 B 7.22

THF-haltiges Kalium-B(B')-cyano-B,B',B'-tetraethyl-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KCN-4): Wie bei KCN-3 erhält man aus 4.91 g (22.3 mmol) (Z)-4 und 1.45 g (22.2 mmol) KCN in THF 6.73 g (100%) weißes KCN-4 · 0.6 THF. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N), 1550 (C=C). — NMR-Daten s. u. und Tab. 2, 5.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{KN}$ (285.1)
Ber. C 63.19 H 10.60 B 7.58 K 13.71 N 4.91
Gef. C 62.93 H 10.55 B 6.23 K 11.33 N 4.12 (THF-haltig)

NMR-Signale von KCN-4 (Tab. 2, 5) bei +20 und -30°C: ¹H-NMR (200 MHz [D₈]Toluol, 20°C): $\delta = 2.20$ (4H, CH₂C=), 0.47 (< 2H, CH₂B). — (-30°C): $\delta = 2.32$, 2.13 (4H, CH₂C=CCH₂), 0.49, 0.27 (4H, CH₂B). — ¹¹B-NMR (64.2 MHz, [D₈]Toluol, 80°C): $\delta = 79$. — (+20°C): $\delta = 79$ (23%), -16.4 (77%); (-30°C): $\delta =$

79, -13.8. - $^{13}\text{C-NMR}$ (50.2 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, -30°C): $\delta = 154.2, 149.2$ (br. $\text{C}=\text{C}$), 148.5 (CN), 22.7, 22.1 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 21.4 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 16.8, 15.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$), 14.6 (br. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 12.4, 10.5 ($\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$).

MH-4 aus KCN-4 mit NaH-1 (analytischer Maßstab): Aus äquimolaren Mengen KCN-4 ($\delta^{11}\text{B} = 78.7; -15.3$) und NaH-1 (-12.0) erhält man in Toluol bei Raumtemp. nach 30 min eine farblose Lösung [$\delta^{11}\text{B} = 9.4$ (MH-4); $-9.4; -13.5; -15.2$ und -16.5 (R_4B - und HBR_3 -Borate)]. Beim Erwärmen unter Toluol-Rückfluß verschwindet MH-4 (9.4) vollständig unter Auftreten neuer Borate ($-8.6; -18.5; -19.5; -20.5$) und Triorganoboran (87; sbr.).

NaOMe-4 aus KCN-4 mit NaOMe (analytischer Maßstab): Aus äquimolaren Mengen KCN-4 ($\delta^{11}\text{B} = 78.7; -15.3$) und NaOMe in Toluol bildet sich bei Raumtemp. nach 30 min eine farblose Lösung mit NaOMe-4 (7.5), die sich beim Erhitzen unter Rückfluß (2 h) nicht verändert.

THF-haltiges Kalium-B(B')-cyano-B,B',B'-tetraethyl[(Z)-1-ethyl-2-phenyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KCN-5): Wie bei KCN-3 erhält man aus 4.73 g (17.6 mmol) (Z)-5 und 1.15 g (17.6 mmol) KCN in THF 6.37 g gelbes, matschiges KCN-5 · 0.7 THF. - IR (THF): $\tilde{\nu} = 2160\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1570 ($\text{C}=\text{C}$). - NMR-Daten: Tab. 2, 5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{KN}$ (333.2)

Ber. C 68.49 H 9.03 B 6.48 K 11.73 N 4.20

Gef. C 69.42 H 8.88 B 5.31 K 10.73 N 4.08 (THF-haltig)

THF-haltiges Kalium-B(B')-cyano-B,B'-(1,5-cyclooctandiyl)-B',B'-diethyl[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KCN-6): Wie bei KCN-3 gewinnt man aus 3.67 g (13.5 mmol) (Z)-6 und 0.88 g (13.5 mmol) KCN in THF [$\delta^{11}\text{B} = -20.0$ (90%), 78.7 (10%)] 4.93 g THF-haltiges KCN-6. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2120\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1555 ($\text{C}=\text{C}$). - NMR-Daten: Tab. 2, 5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{KN}$ (337.2)

Ber. C 67.67 H 10.16 B 6.41 K 11.59 N 4.15

Gef. C 66.91 H 10.35 B 6.91 K 10.17 N 3.60 (THF-haltig)

NMR-Messungen in C_6D_6 : Beim Lösen von KCN-6 · 0.5 THF in C_6D_6 entsteht eine trübe Lösung ($\delta^{11}\text{B} = 77.5$); nach Zugabe von 0.2 ml THF: $\delta^{11}\text{B} = -19.6$.

THF-haltiges Kalium-B(B')-cyano-B,B'-diethyl-B',B'-diphenyl-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KCN-7): Wie bei KCN-3 erhält man aus 0.7 g (10.7 mmol) KCN und 3.39 g (10.7 mmol) (Z)-7 in THF 4.98 g gelbes, viskoses, KCN-7 · 0.7 THF. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2160\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1565 ($\text{C}=\text{C}$). - NMR-Daten: Tab. 2, 5.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{KN}$ (381.2)

Ber. C 72.47 H 7.93 B 5.67 K 10.26 N 3.67

Gef. C 71.34 H 6.82 B 4.91 K 8.96 N 3.25 (THF-haltig)

Kalium-cyanodiethyl[(E)-1-ethyl-2-(trimethylsilyl)-1-propenyl]borat (KCN-8): Wie bei KCN-3 erhält man aus 2 g (31 mmol) KCN und 5.73 g (27 mmol) (E)-8 in THF 6.25 g (84%) milchig-trübes, zähes KCN-8. - IR (THF): $\tilde{\nu} = 2160\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1560 ($\text{C}=\text{C}$). - NMR-Daten: Tab. 2, 5.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BKNSi}$ (275.4)

Ber. C 56.68 H 9.88 B 3.92 K 14.20 N 5.08 Si 10.20

Gef. C 56.08 H 9.65 B 4.10 K 14.62 N 5.31 Si 10.08

3. Organosubstituierte Alkalimetall-oxyborate

Kalium-tert-butoxytriethylborat (KOtBu-1): Zur Suspension von 2.05 g (18.3 mmol) KOtBu in 25 ml Toluol tropft man in ca. 10 min 1.86 g (19 mmol) 1 in 5 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 32°C) und engt nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. die farblose, klare

Lösung ($\delta^{11}\text{B} = -0.5$) i. Vak. (12, dann 0.001 Torr) ein. Man erhält 3.6 g (93%) weißes, festes KOtBu-1 mit Schmp. $94-96^\circ\text{C}$ (DSC: Schmp. 91°C , Zers. $>130^\circ\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.26$ (9H), 1.03 (9H), 0.24 (6H). - $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.2$ ($h_1 = 210$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 69.1$ (CCH_3), 33.4 (CCH_3), 18.1 (BCH_2), 11.7 (BCH_2CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BKO}$ (210.2)

Ber. C 57.14 H 11.51 B 5.14 K 18.60

Gef. C 57.75 H 11.48 B 5.15 K 18.43

Kalium-triethyl(trimethylsilyloxy)borat (KOSiMe₃-1): Wie bei KOtBu-1 erhält man aus 1.66 g (16.9 mmol) 1 und 1.78 g (13.9 mmol) KOSiMe₃ in Toluol 3.05 g (97%) wachsartiges KOSiMe₃-1 mit Schmp. $64-66^\circ\text{C}$ (DSC: Schmp. 62°C , Zers. $\geq 158^\circ\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -0.04$ (BCH_2), 0.7 (BCH_2CH_3), -0.05 (SiMe_3). - $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -0.1$ ($h_1 = 120$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 18$ (BCH_2), 11.3 (BCH_2CH_3), 4.1 (SiMe_3), $J_{\text{SiC}} = 57.2$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BKOSi}$ (226.3)

Ber. C 47.77 H 10.69 B 4.78 K 17.28 Si 12.41

Gef. C 47.93 H 10.57 B 4.71 K 17.08 Si 12.16

Kalium-triethyl(triethylsilyloxy)borat (KOSiEt₃-1): Wie bei KOtBu-1 gewinnt man aus 2.72 g (15.9 mmol) KOSiEt₃ und 1.79 g (18.3 mmol) 1 in Toluol 4.2 g (98%) weißes KOSiEt₃-1 mit Schmp. $106-107^\circ\text{C}$ (DSC: Schmp. 109°C , Zers. $\geq 113^\circ\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.29$ (br. 6H), 0.60 (6H), 1.12, 1.09 (18H). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -0.05$ (br. 6H), 0.65 (9H), 0.44 (6H), 0.89 (9H). - $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.6$ ($h_1 = 210$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 18$ (BCH_2), 11.3 (BCH_2CH_3), 11.4 (SiCH_2), 8.3 (SiCH_2CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BKOSi}$ (268.4)

Ber. C 53.70 H 11.27 B 4.03 K 14.57 Si 10.46

Gef. C 52.17 H 10.96 B 4.20 K 14.31 Si 10.86

Natrium-(1,5-cyclooctandiyl)ethylmethoxyborat (NaOMe-2): Eine Lösung von 1.02 g (6.8 mmol) 2 in 5 ml Toluol tropft man in 5 min zur Suspension von 1.85 g (34 mmol) NaOMe (Überschuß notwendig!) in 40 ml Toluol (leichter Temperaturanstieg). Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp., Abfiltrieren des überschüssigen NaOMe und Einengen i. Vak. (12 und 0.001 Torr) erhält man 1.27 g (91%) weißes, feinpulvriges NaOMe-2 mit Schmp. $>250^\circ\text{C}$ (DSC: $U \geq 149^\circ\text{C}$, Zers. $\geq 205^\circ\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 3.09$ (3H), 1.78 (6H), 1.46 (6H), 0.63 (3H), 0.30 (br. 2H), 0.24 (br. 2H). - $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -2.1$ ($h_1 = 120$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 48.1$ (OMe), ca. 26.5 (br. $\alpha\text{-C}$), 33.3 (br. $\beta\text{-C}$), 26.8 ($\gamma\text{-C}$), 12.7 (BCH_2), 9.5 (BCH_2CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{BNaO}$ (204.1)

Ber. C 64.72 H 10.88 B 5.29 Na 11.27

Gef. C 64.59 H 10.50 B 5.62 Na 11.52

Kalium-(1,5-cyclooctandiyl)ethylmethoxyborat (KOME-2): Wie bei NaOMe-2 erhält man aus 1.02 g (6.8 mmol) 2 und 1.44 g (20.5 mmol) KOME in Toluol 1.22 g (81%) festes, weißes KOME-2 mit Schmp. 227°C (Zers.) (DSC: Schmp. unter Zers. $\geq 210^\circ\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 3.02$ (3H), 1.74 (6H), 1.41 (6H), 0.63 (3H), 0.30 (br. 2H), 0.20 (br. 2H). - $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -2.5$ ($h_1 = 90$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 48.1$ (OMe), 34.3, 33.1 ($\beta\text{-C}$), 27.8, 27.4 ($\gamma\text{-C}$), ca. 26 ($\alpha\text{-C}$), 11.8 (BCH_2), 10.3 (BCH_2CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{BKO}$ (220.2)

Ber. C 60.00 H 10.08 B 4.90 K 17.76

Gef. C 59.94 H 10.04 B 4.84 K 17.71

Kalium-tert-butoxy(1,5-cyclooctandiyl)ethylborat (KOtBu-2): Wie bei NaOMe-2 erhält man aus 3.31 g (22 mmol) 2 und 2.25 g

(20 mmol) KOtBu in Toluol 4.65 g (88%) weißes KOtBu-2 mit Schmp. 158 °C (DSC: Schmp. 152 °C, Zers. \geq 178 °C). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = [0.26 (br. 2H), 2.1–1.7 (6H), 1.6–1.2 (6H)], 0.35 (br. 2H), 0.71 (3H), 1.17 (9H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = -1.5 (h_3 = 120 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 28.9 ($\alpha\text{-C}$), 34.3, 33.2 ($\beta\text{-C}$), 27.5, 26.4 ($\gamma\text{-C}$), 15 (BCH_2), 10.5 (BCH_2CH_3), 69.8 (CMe_3), 33.7 (CMe_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BKO}$ (262.3)

Ber. C 64.13 H 10.75 B 4.12 K 14.91

Gef. C 64.06 H 10.52 B 4.02 K 14.52

Kalium-(1,5-cyclooctandiyl)ethyl(trimethylsilyloxy)borat ($\text{KOSiMe}_3\text{-2}$): Wie bei NaOMe-2 gewinnt man aus 2.27 g (17.7 mmol) KOSiMe_3 und 2.92 g (19.5 mmol) **2** in Toluol 4.28 g (87%) festes, weißes $\text{KOSiMe}_3\text{-2}$ mit Schmp. 121 °C (DSC: Schmp. 118 °C, Zers. \geq 156 °C). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 2.0–1.6 (6H), 1.55–1.2 (6H), 0.71 (3H), [0.16 (BCH), 0.15 (BCH_2); 4H], -0.03 (9H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = -1.4 (h_3 = 210 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 28.9 ($\alpha\text{-C}$), 34.5, 33.0 ($\beta\text{-C}$), 27.4, 26.7 ($\gamma\text{-C}$), ca. 17.5 (BCH_2), 10.6 (BCH_2CH_3), 4.1 (SiMe_3 , J_{SiC} = 52.3 Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BKOSi}$ (278.4)

Ber. C 56.07 H 10.13 B 3.88 K 14.04 Si 10.09

Gef. C 56.28 H 9.28 B 3.90 K 14.04 Si 10.02

Kalium-(1,5-cyclooctandiyl)ethyl(triethylsilyloxy)borat ($\text{KOSiEt}_3\text{-2}$): Wie bei NaOMe-2 erhält man aus 2.34 g (13.7 mmol) KOSiEt_3 und 2.31 g (15.1 mmol) **2** in Toluol 3.6 g (82%) weißes $\text{KOSiEt}_3\text{-2}$ mit Schmp. 123 °C; Zers. $>$ 160 °C (DSC). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = [2.1–1.6 (6H), 1.42 (6H), 0.14 (2H); $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}$], 0.16 (BCH_2), 0.69 (BCH_2CH_3), 0.49 (SiCH_2), 0.92 (SiCH_2CH_3). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = -1.7 (h_3 = 330 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 29.0 ($\alpha\text{-C}$), 34.6, 33.0 ($\beta\text{-C}$), 27.5, 26.8 ($\gamma\text{-C}$), 17.5 (BCH_2), 10.6 (BCH_2CH_3), 8.7 (SiCH_2 , J_{SiC} = 56.9 Hz), 8.4 (SiCH_2CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BKOSi}$ (320.5)

Ber. C 59.97 H 10.70 B 3.37 K 12.20 Si 8.77

Gef. C 60.08 H 10.38 B 3.42 K 12.19 Si 8.74

4. Organosubstituierte Alkalimetall- μ -oxydiborate

Natrium-B,B,B',B'-tetraethyl- μ -methoxy-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (NaOMe-4): Die Lösung aus 12.43 g (56.5 mmol) **(Z)-4** in 10 ml Toluol tropft man in ca. 25 min zu 3.08 g (57 mmol) NaOMe in 100 ml Toluol, wobei das Alkoholat in Lösung geht (Temperaturanstieg auf 31 °C). Nach 2stdg. Rühren bei 60 °C filtriert man wenig Ungelöstes ab, engt i. Vak. (0.1 Torr) ein und nimmt den Rückstand in 100 ml Hexan auf. Nach Abfiltrieren des voluminösen Feststoffes, Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 14.8 g (96%) farbloses NaOMe-4 mit reversiblen Fest-/Fest-U.-P. bei ca. 90 °C und Zers. $>$ 145 °C (DSC). — Raman: $\tilde{\nu}$ = 1544 cm^{-1} (C=C). — NMR-Daten: Tab. 3, 6.

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NaO}$ (274.1)

Ber. C 65.75 H 12.14 B 7.89 Na 8.39

Gef. C 65.50 H 11.94 B 7.86 Na 8.28

NaOMe-1 und (Z)-4

a) *Keine Reaktion in THF*: Die farblose Lösung aus 0.26 g (1.7 mmol) NaOMe-1 ($\delta^{11}\text{B}$ = 4) und 0.56 g (2.5 mmol) **(Z)-4** (78) in ca. 3 ml THF bleibt beim 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß vollkommen unverändert ($^{11}\text{B-NMR}$).

b) *NaOMe-4 aus NaOMe-1 und 4 in Toluol*: Aus den in ca. 3 ml Toluol suspendierten 0.34 g (2.2 mmol) NaOMe-1 ($\delta^{11}\text{B}$ = 4) erhält man nach Zugabe von 0.6 ml (ca. 2.3 mmol) **(Z)-4** (78) bei Raumtemp. eine farblose Lösung mit $^{11}\text{B-NMR}$ -Signalen von **1** (86) und NaOMe-4 (8.4), das langsam auskristallisiert.

Kalium-B,B,B',B'-tetraethyl- μ -(trimethylsilyloxy)-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) ($\text{KOSiMe}_3\text{-4}$): Wie bei NaOMe-4 erhält man aus 3.21 g (15 mmol) **(Z)-4** und 1.83 g (14 mmol) KOSiMe_3 in Toluol 4.2 g (86%) festes, weißes $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ [$\delta^{11}\text{B}$ = 12.4 (C_6D_6)] mit Schmp. 99–101 °C. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu}$ = 1545 cm^{-1} (C=C). — NMR-Daten: Tab. 3, 6.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{KOSi}$ (348.3)

Ber. C 58.62 H 11.28 B 8.06 K 11.22 Si 8.06

Gef. C 57.90 H 11.20 B 7.95 K 11.15 Si 7.82

Kalium-B,B,B',B'-tetraethyl- μ -(trimethylsilyloxy)-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-)-Tetrahydrofuran ($\text{THF} \cdot \text{KOSiMe}_3\text{-4}$): Zur farblosen, klaren Lösung aus 2.01 g (15.6 mmol) KOSiMe_3 in 35 ml THF tropft man in 30 min 3.44 g (15.6 mmol) **(Z)-4** in 5 ml THF (Temperaturanstieg auf 32 °C). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp., Einengen i. Vak. (12 Torr) und Trocknen (20 °C/0.001 Torr) erhält man 6.6 g (100%) $\text{THF} \cdot \text{KOSiMe}_3\text{-4}$ [$\delta^{11}\text{B}$ = 7.5 (THF)]. — Nach 20stdg. Erhitzen in THF unter Rückfluß ist die Lösung von $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ unverändert ($^{11}\text{B-NMR}$). — Erhitzen von $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ in Toluol s.u.

$\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{KO}_2\text{Si}$ (420.4)

Ber. C 59.99 H 11.26 B 5.14 K 9.30 Si 6.68

Gef. C 60.04 H 11.25 B 5.19 K 9.35 Si 6.59

Natrium-B,B-(1,5-cyclooctandiyl)-B',B'-diethyl- μ -methoxy-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (NaOMe-6): Wie bei NaOMe-4 erhält man aus 5.05 g (19 mmol) **(Z)-6** und 2.09 g (39 mmol) NaOMe in Toluol 5.42 g (87%) festes, weißes NaOMe-6 mit Schmp. 158–161 °C. — NMR-Daten: Tab. 3, 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{NaO}$ (326.1)

Ber. C 69.98 H 11.44 B 6.62 Na 7.05

Gef. C 69.92 H 11.46 B 6.65 Na 7.10

Kalium-diethyl[(E)-1-ethyl-2-(trimethylsilyl)-1-propenyl]methoxyborat (KOME-8): Wie bei $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ erhält man aus 5.35 g (25 mmol) **(E)-8** und 1.93 g (27.5 mmol) KOME in THF 7.52 g (93%) weißes, wachstiges KOME-8 . — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1540 cm^{-1} (C=C). — NMR-Daten: Tab. 3, 6. — [Erwärmt man THF-haltiges KOME-8 auf ca. 50 °C/0.001 Torr, erhält man wieder KOME und **8**].

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BKOSi}$ (280.4)

Ber. C 55.69 H 10.78 B 3.86 K 13.94 Si 10.02

Gef. C 55.46 H 10.82 B 3.76 K 14.02 Si 10.06

5. Substituentenaustausch bei Oxyboraten(1-)

9-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan und Kalium-1,5-cyclooctandiyl-diethylborat aus KOME-2 mit 2: 1.43 g (6.5 mmol) KOME-2 ($\delta^{11}\text{B}$ = -2.7) und 1.34 g (8.9 mmol) **2** (ca. 84) in 3 ml THF werden 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält eine farblose, klare Lösung mit **2** (δ = 84.5), 9-MeO-9-BBN (54.5) und $\text{K}[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BEt}_2]$ (-18.5); vgl. $\text{Li}[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BEt}_2]$ $\delta^{11}\text{B}$ (THF) = -17.8^[11].

Kalium- μ -tert-butoxy-B,B,B',B'-tetraethyl-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (KOtBu-4) und *Kalium-B'-tert-butoxy-B,B,B',B'-tetraethyl-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-)* (K-10) aus **(Z)-4** mit KOtBu in Toluol: 0.69 g (3.1 mmol) **(Z)-4** ($\delta^{11}\text{B}$ = 78) in 2 ml Toluol gibt man rasch zu 0.34 g (3 mmol) KOtBu in 5 ml Toluol (Temperaturanstieg) und erhält nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. ein Gemisch aus ca. 84% KOtBu-4 ($\delta^{11}\text{B}$ = 12.2) und ca. 16% **K-10** (52, -14.4). Nach 1tägigem Aufbewahren der Toluol-Lösung bei Raumtemp. liegt ausschließlich **K-10** vor.

KOtBu-4 und K-10 aus (Z)-4 mit KOtBu in THF: Zur klaren Lösung aus 1.64 g (14.6 mmol) KOtBu in 35 ml THF tropft man rasch (Temperaturanstieg auf 32 °C) 3.21 g (14.6 mmol) **(Z)-4** in 5 ml THF. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. liegt reines KOtBu-4

[$\delta^{11}\text{B} = +12.2$ ($h_1 = 210$ Hz)] vor. Man engt i. Vak. ($20^\circ\text{C}/0.001$ Torr) ein, trocknet 1 d unter gleichen Bedingungen und erhält 5.46 g festen, weißen Rückstand mit ca. 80% KOtBu-4 (12.2), ca. 15% K-10 (52, -14.4) und ca. 5% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5). – NMR-Daten von KOtBu-4 : Tab. 3, 6.

K-10 aus (Z)-4 mit KOtBu in Toluol: Zur Suspension aus 1 g (8.9 mmol) KOtBu in 30 ml Toluol gibt man rasch eine Lösung von 1.96 g (8.9 mmol) (Z)-4 in 5 ml Toluol (Wärmetönung). Die Lösung mit 91% KOtBu-4 ($\delta^{11}\text{B} = 12.2$), 5% K-10 (52, -14.4) wird nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. i. Vak. (0.001 Torr) eingeeengt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und die Mischung filtriert. Man wäscht mit Pentan, trocknet i. Vak. und erhält 2.4 g (84%) einheitliches weißes K-10 (52; -14.4) mit Schmp. $157\text{--}159^\circ\text{C}$ (DSC: Schmp. 152°C , Zers. $\geq 170^\circ\text{C}$). – IR (THF): $\tilde{\nu} = 1550\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 2.05, 2.04$ (4H), 1.39 (9H), 0.96 (5H), 0.93, 0.90 (6H), 0.68 (9H), 0.03 (6H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 52$ (s br.) und -14.4 ($h_1 = 30$ Hz) im Verhältnis 1:1. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = [172.7$ ($J_{\text{CB}} = 47.3$ Hz), 136.7 (C=C)], 75.1 (OCMe₃), 31.2 (CMe₃), 25.7, 24.1; 16.0, 15.8 (CET), 18.5 ($J_{\text{CB}} = 41.2$ Hz, $\rightarrow\text{BCH}_2$), 13.0 ($\rightarrow\text{BCH}_2\text{CH}_3$), 16.8 ($\rightarrow\text{BCH}_2$), 10.4 ($\rightarrow\text{BCH}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{KO}$ (332.2)

Ber. C 65.08 H 11.83 B 6.50 K 11.77

Gef. C 65.31 H 11.25 B 6.70 K 11.84

Anreicherung von Kalium-1-butyltriethylborat durch Erhitzen von K-10: Aus 5.5 g (17 mmol) K-10 in 30 ml Mesitylen erhält man nach 3 h bei 100°C eine Lösung mit ca. 18% Et_2BOtBu ($\delta^{11}\text{B} = 52$), ca. 19% K-10 (52, -14.4), ca. 12% nicht identifiziertem Borat (-8.7) und ca. 32% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$. Nach 20stdg. Erhitzen besteht das Gemisch aus ca. 47% Et_2BOtBu (52), ca. 11% Borat (-8.7) und ca. 42% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5). Die orangefarbene Lösung liefert i. Vak. (0.001 Torr) ein Destillat mit ca. 10% BEt_3 (86%), ca. 85% Et_2BOtBu (52) und ca. 5% $\text{EtB}(\text{OtBu})_2$ (29.0). Nach Digerieren des orangebraunen hochzähen Rückstands mit Hexan in der Wärme (zwei Phasen) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. besteht der Rückstand aus 14% Verbindungen mit $\delta^{11}\text{B} = 7.5, 0.7$ (br.), 10% einer Verbindung mit $\delta^{11}\text{B} = 8.7$ und 76% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5).

Abbauprodukte durch Erhitzen von $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ in Toluol: Beim 3stdg. Erhitzen von $\text{KOSiMe}_3\text{-4}$ in siedendem Toluol bilden sich ca. 42% BEt_3 ($\delta^{11}\text{B} = 86$), ca. 15% (4.4, 0.5) und ca. 7% (-8.5) nicht identifizierte Borate sowie ca. 36% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (^1H , GC).

Kalium-2,2,3,4,5,5-hexaethyl-1-(triethylsilyloxy)-1,2,5-oxoniadiboratolat ($\text{KOSiEt}_3\text{-4}$), $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ und $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ aus (Z)-4 mit KOSiEt_3 in THF: Zur klaren Lösung aus 2.74 g (16 mmol) KOSiEt_3 in 35 ml THF tropft man eine Lösung von 2.53 g (16 mmol) (Z)-4 in 5 ml THF (Temperaturanstieg auf 35°C). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. besteht die Lösung aus ca. 99% $\text{KOSiEt}_3\text{-4}$ ($\delta^{11}\text{B} = 13.5$) neben Spuren anderer Borate ($-14.8, -18.5$). Man engt i. Vak. ein ($20^\circ\text{C}/12; 0.001$ Torr) und erhält nach 24 h 6.15 g gelbes, wachsartiges Gemisch mit ca. 16% $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ ($\delta = 54$), ca. 72% $\text{KOSiEt}_3\text{-4}$ (13.5) und ca. 10% Boraten ($-13.5, -18.5$). Die unverdünnte oder in THF gelöste Flüssigkeit bleibt bei Raumtemp. mehrere Tage unverändert. Nach 4stdg. Erhitzen unter THF-Rückfluß bildet sich ein Gemisch aus ca. 18% $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 54$), ca. 62% $\text{KOSiEt}_3\text{-4}$ (13.5) und ca. 20% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5), nach 28stdg. Erhitzen ein Gemisch aus ca. 43% $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ (54), ca. 43% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5) und 14% weiteren Boraten (9.0, 4.1, -0.4). – Abdestillieren von allem Flüchtigen (12 und 0.001 Torr) liefert als Rückstand $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ ($\delta^{11}\text{B} = -18.5$) sowie wenig andere Borate (9.0, 4.1). Die flüchtigen

Bestandteile bestehen aus ca. 4% Et_3B ($\delta^{11}\text{B} = 86$), 23% $\text{EtB}(\text{OSiEt}_3)_2$ (29.8) und 73% $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ {MS, m/z (%): 200 (<1) [M^+], 195 (<1) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 171 (100) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 115 (62), 87 (32), 59 (18)}.

Kalium-B,B,B',B'-tetraethyl-B'-(triethylsilyloxy)-[(Z)-1,2-diethyl-1,2-ethendiyl]diborat(1-) (K-11), $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ und $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ aus (Z)-4 mit KOSiEt_3 in Toluol: Die Lösung aus 5.26 g (24 mmol) (Z)-4 in 5 ml Toluol tropft man in ca. 20 min zur Suspension von 4.07 g (24 mmol) KOSiEt_3 in 50 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 28°C). Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. besteht das Gemisch aus ca. 54% K-11 ($\delta^{11}\text{B} = 54, -14.8$), ca. 23% $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$ (54) und ca. 23% $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5). Nach weiterem 24stdg. Rühren bei Raumtemp. und Abdestillieren ($20^\circ\text{C}/0.001$ Torr) von allem Flüchtigen ($\delta^{11}\text{B} = 86$ (ca. 17% BEt_3), 54 (ca. 83% $\text{Et}_2\text{BOSiEt}_3$)) erhält man aus dem Rückstand ($\delta^{11}\text{B} = 54, -14.8, -18.5$) nach Aufnehmen in Toluol beim Abkühlen auf -78°C kristallisiertes $\text{K}[\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CET}]$ (-18.5) mit Schmp. 103°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2135\text{ cm}^{-1}$ (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 2.09$ (2H), 1.04 (3H), 0.72 (9H), -0.07 (6H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -18.5$ ($h_1 = 45$ Hz); (Toluol): $\delta = -19.1$ ($h_1 = 60$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 112$ (BC \equiv), 93.7 ($\equiv\text{CCH}_2$), ca. 17 (BCH_2), 16.7 ($\equiv\text{CCH}_2$), 14.5 ($\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 12.0 (BCH_2CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BK}$ (190.2)

Ber. C 63.14 H 10.59 B 5.68 K 20.55

Gef. C 62.81 H 10.54 B 5.89 K 20.71

- [1] 108. Mitteilung über Borverbindungen; 107. Mitteilung: R. Köster, R. Kuczniarz, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1081–1086.
- [2] [2a] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 669–683. – [2b] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850. – [2c] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1253–1260. – [2d] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1381–1392. – [2e] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 597–615. – [2f] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 709–721. – [2g] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1955–1966.
- [3] [3a] T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1006–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1030–1032, dort weitere Literatur. – [3b] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajasin, A. Vidal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1667–1676.
- [4] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 627–636.
- [5] [5a] R. Köster, „Hydro-triorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 803–813. – [5b] H. C. Brown, A. Khuri, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6237–6242.
- [6] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 33–49.
- [7] R. Köster, „Halogen-triorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 829–830.
- [8] [8a] R. Köster, „Oxy-triorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 832–839. – [8b] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 617–625.
- [9] [9a] M. J. Biallas, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 375–376. – [9b] D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078–1081.
- [10] [10a] R. Köster, „Organo-1,3,2-diboroxanate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 850–851. – [10b] R. Köster, „Organo-2,1,3-azadiborate und Phosphino-organo-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 865–867.
- [11] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik der Organobor-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 377–611, speziell S. 552, 557, 562, 564.

- [12] ^[12a] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421. — ^[12b] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032. — ^[12c] H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1134–1136.
- [13] H. E. Katz, „Recent Advances in Multidentate Anion Complexes“, in *Inclusion Compounds*, Bd. 4, (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac-Nicol), **1991**, S. 391–405, speziell S. 395–398.
- [14] ^[14a] P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermond, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 21–40. — ^[14b] P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 136–141. — ^[14c] R. Köster, W. Schübler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.
- [15] R. Köster, „Aliphatische Triorganoborane aus Dialkylhydroboranen mit Alkenen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 52–55.
- [16] ^[16a] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680. — ^[16b] P. Binger, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286. — ^[16c] Über Herstellung und Isomerisierung organosubstituierter cis/trans-1,2-Diborylalkene 3–7: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 319–330, nachfolgend.
- [17] R. Köster, „Hexaorgano- μ -hydrodiborate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 801–803.
- [18] ^[18a] P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309–311. — ^[18b] R. Köster, „Siliciumhaltige Triorganoborane aus Boraten“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 299–303.
- [19] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 945–946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 918–920.
- [20] ^[20a] R. Köster, „Stickstoffhaltige Tetraorganoborate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 790–793. — ^[20b] H. Witte, E. Brehm, G. Hesse, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1967**, *22*, 1083–1090.
- [21] R. Köster, „Organooxy-triorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 835–839.
- [22] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik der Tetraorgano- und Hydro-organo-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 550–561.
- [23] Vgl. Lit. ^[22], ¹H-NMR-Spektrum auf S. 554.
- [24] R. Köster, G. Seidel, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 198–201.
- [25] G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1400–1407.
- [26] B. Wrackmeyer, NMR-Messungen (nicht publiziert) von KH-13; Verbindung **13** nicht veröffentlicht.
- [27] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Organometallics* **1991**, *9*, 1881–1886.
- [28] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850.
- [29] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1709–1721.
- [30] B. Wrackmeyer, J. Wagner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 857–860.
- [31] B. Wrackmeyer, R. Köster, „¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie von Organobor-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 405–411 und 415–416.
- [32] J. D. Kennedy, W. McFarlane in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, London, **1987**, S. 305–333.
- [33] DSC-Aufnahmen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [34] IR-Aufnahmen: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [35] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [36] ^[36a] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^[36b] ²⁹Si-NMR-Aufnahmen: R. Mylott, B. Gabor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [37] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.

[263/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 97-94-9 / NaH-1: 17979-81-6 / KCN-1: 17476-22-1 / NaOMe-1: 143592-69-2 / KOtBu-1: 143592-66-9 / KOSiMe₃-1: 143592-67-0 / KOSiEt₃-1: 143592-68-1 / 2: 52102-17-7 / NaH-2: 26010-00-4 / KH-2: 143592-55-6 / KCN-2: 143592-59-0 / NaOMe-2: 143592-70-5 / KOMe-2: 143592-71-6 / KOtBu-2: 143592-72-7 / KOSiMe₃-2: 143592-73-8 / KOSiEt₃-2: 143592-74-9 / 3: 138517-68-7 / KH-3: 143617-47-4 / KCN-3 (Isomer 1): 143592-60-3 / KCN-3 (Isomer 2): 143592-78-3 / 4: 138517-70-1 / NaH-4: 143592-54-5 / KH-4: 143617-48-5 / KCN-4: 143592-61-4 / NaOMe-4: 143617-53-2 / KOMe-4: 143617-58-7 / KOtBu-4: 143617-54-3 / KOSiMe₃-4: 143617-55-4 / KOSiEt₃-4: 143617-56-5 / 5: 138517-73-4 / KH-5: 143617-49-6 / KCN-5 (Isomer 1): 143592-62-5 / KCN-5 (Isomer 2): 143592-79-4 / 6: 138517-71-2 / KH-6: 143617-50-9 / KCN-6 (Isomer 1): 143592-63-6 / KCN-6 (Isomer 2): 143592-80-7 / NaOMe-6: 143617-57-6 / 7: 138517-72-3 / KH-7: 143617-51-0 / KCN-7 (Isomer 1): 143592-64-7 / KCN-7 (Isomer 2): 143617-59-8 / 8: 79483-02-6 / KH-8: 143592-56-7 / KCN-8: 143592-65-8 / KOMe-8: 143592-77-2 / 9: 59766-51-7 / KH-9: 143617-52-1 / K-10: 143592-75-0 / K-11 Et: 143592-76-1 / KH-12 Sn: 143592-57-8 / KH-13: 143592-58-9 / KOSiMe₃: 10519-96-7 / KOSiEt₃: 25706-33-6 / Me₃-SiCH₂CH=CH₂: 762-72-1 / Me₃SiSiMe₃: 1450-14-2