

# Organosubstituierte Heterocyklen mit CBOBCCN-, OPBC=CB- und BOBCC-Gerüst – Herstellung, Charakterisierung in Lösung und im festen Zustand<sup>[1]</sup>

Roland Köster\*, Günter Seidel und Gerhard Müller<sup>[2]</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 18. Mai 1993

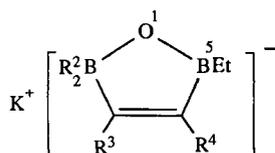
**Key Words:** Amine–Diboroxanes, bicyclic, saturated / Oxyphosphane–Boranes, monocyclic, unsaturated / Diboroxanes, cyclic, arsanil substituted / Borane–Oxyphosphanes

## Organosubstituted Heterocycles with CBOBCCN, OPBC=CB, and BOBCC Skeletons – Preparation, Characterisation in Solution and in the Solid State<sup>[1]</sup>

The salts  $K[\text{OB}(\text{R}_2^2)\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{BEt}]$  [**A**:  $\text{R}^{2-4} = \text{Et}$ ; **B**:  $\text{R}^{2,3} = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Ph}$ ; **C**:  $\text{R}^{2,4} = \text{Et}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ; **D**:  $\text{R}_2^2 = \text{C}_8\text{H}_{14}$ ,  $\text{R}^{3,4} = \text{Et}$ ] react with  $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]\text{Br}$  in THF to form the saturated bicyclic amine–tetraalkyldiboroxanes  $\text{Et}(\text{R}^7)\text{CB}(\text{R}^1)\text{OB}(\text{Et})\text{C}(\text{R}^4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$  [**1a** (X-ray crystal structure analysis):  $\text{R}^{1,4,7} = \text{Et}$ ; **1b/1b'**:  $\text{R}^{1,4} = \text{Et}$ ,  $\text{R}^7 = \text{syn/anti-Ph}$ ; **1c**:  $\text{R}^{1,7} = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Ph}$ , and **1d/1d'**:  $\text{R}^{1,7} = \text{syn/anti-C}_8\text{H}_{14}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ]. **A–D** react with  $\text{ClPPh}_2$  to give the six-membered monocyclic  $\text{OP}(\text{Ph}_2)\text{B}(\text{R}_2^3)\text{C}(\text{R}^4)=\text{C}(\text{R}^5)\text{BEt}$

[**2a**:  $\text{R}^{3-5} = \text{Et}$ ; **2b**:  $\text{R}^{3,5} = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Ph}$ ; **2c**:  $\text{R}^{3,4} = \text{Et}$ ,  $\text{R}^5 = \text{Ph}$ ; **2d** (X-ray crystal structure analysis):  $\text{R}_2^3 = \text{C}_8\text{H}_{14}$ ,  $\text{R}^{4,5} = \text{Et}$ ]. From **A–C** and  $\text{ClAsPh}_2$  the 1,2,5-oxoniadiboratoles  $\text{O}(\text{AsPh}_2)\text{B}(\text{Et})\text{C}(\text{R}^4)=\text{C}(\text{R}^3)\text{BEt}_2$  [**3a**:  $\text{R}^{3,4} = \text{Et}$ ; **3b**:  $\text{R}^3 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Ph}$ ; **3c**:  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ] are obtained, which rearrange to the 1,2,5-oxadiborolanes  $\text{OB}(\text{Et})\text{C}(\text{R}^3,\text{AsPh}_2)\text{C}(\text{R}^4,\text{Et})\text{BEt}$  [**4a**:  $\text{R}^{3,4} = \text{Et}$ ; **4b/4b'**:  $\text{R}^3 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Ph}$ ; **4c**:  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Et}$ ].

Die aus den *cis*-1,2-Bis(diorganoboryl)alkenen<sup>[3]</sup> und Kaliumhydroxid hergestellten organosubstituierten Kalium-1,2,5-oxadiboratole **A–D**<sup>[4]</sup> haben wir mit den elektrophilen Reagentien  $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$  umgesetzt.

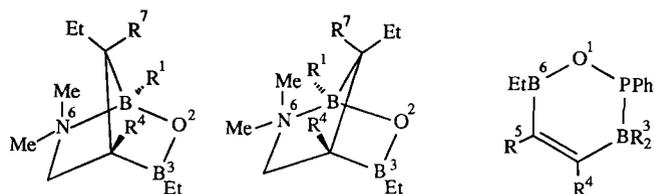


Nr.	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>A</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Et
<b>B</b>	Et <sub>2</sub>	Ph	Et
<b>C</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Ph
<b>D</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Et	Et

Dabei ließen sich neue Organobor-Heterocyklen **1** und **2** mit CBOBCCN- und OPBC=CB-Gerüst sowie am O-Atom Ph<sub>2</sub>As-substituierte BOBCC=C-Verbindungen **3** und am C<sup>3</sup>-Atom Ph<sub>2</sub>As-substituierte BOBCC-Heterocyklen **4** herstellen.

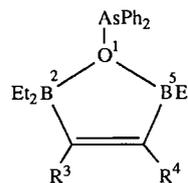
Die unterschiedlich organosubstituierten Salze **A–D** haben wir eingesetzt, um mögliche Regio- oder Stereoselektivitäten der Produktbildung kennenzulernen. Während aus dem perethylierten Salz **A** einheitliche Verbindungen zu erwarten sind, sollten aus den an den C<sup>3,4</sup>-Atomen unterschiedlich substituierten Salzen **B–D** regio- oder stereoisomere Produkte gebildet werden.

Die Heterocyklen **1** und **2** sind wie die aus den Kaliumsalzen der BOSIC=C-Anionen<sup>[5]</sup> zugänglichen Silaanaloga **I** und **II**<sup>[6]</sup> aufgebaut. Dabei gehört der Verbindungstyp **1** zu den bisher wenig bekannten Amin–Tetraorganodiboroxanen<sup>[7]</sup>, von denen neben nichtcyclischen Vertretern **III** auch cyclische Derivate **IV**<sup>[8]</sup> untersucht werden. Amin- und

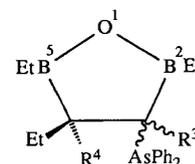


Nr.	syn R <sup>7</sup>	R <sup>1</sup>	anti R <sup>7</sup>	R <sup>4</sup>
<b>1a</b>	Et	Et	Et	Et
<b>1b</b>	Ph	Et	Et	Et
<b>1b'</b>	Et	Et	Ph	Et
<b>1c</b>	Et	Et	Et	Ph
<b>1d</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>		Et	Et
<b>1d'</b>	Et	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>		Et

Nr.	R <sub>2</sub> <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>2a</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Et
<b>2b</b>	Et <sub>2</sub>	Ph	Et
<b>2c</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Ph
<b>2d</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Et	Et

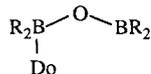
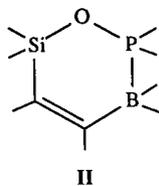
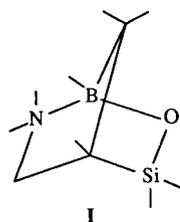


<b>3</b> AsPh <sub>2</sub>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	Et	Et
<b>3b</b>	Et	Ph
<b>3c</b>	Ph	Et

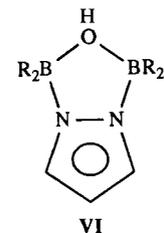
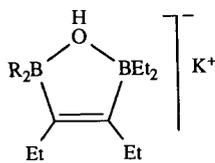
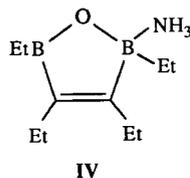


Nr.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>4a</b>	Et	Et
<b>4b</b>	<i>R</i> -Et	<i>R</i> -Ph
<b>4b'</b>	<i>S</i> -Et	<i>R</i> -Ph
<b>4c</b>	Ph	Et

Imin-Triorgano-<sup>[9]</sup> sowie Lewisbase-Diorganodibor-oxane<sup>[10]</sup> sind bereits in großem Umfang beschrieben worden. Zu den verwandten Ringverbindungen mit 1,2,5-Oxoniadi-borolat-Struktur gehören die Verbindungen **V**<sup>[4]</sup> und **VI**<sup>[11,12]</sup>.



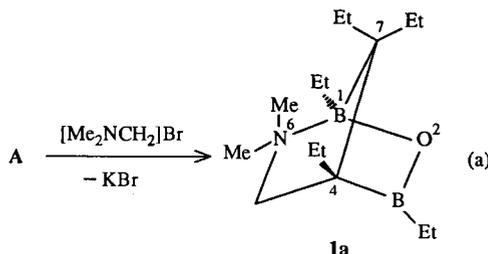
R<sub>2</sub> = (vinyl)<sub>2</sub>; C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>



R<sub>2</sub> = Et<sub>2</sub>; C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>; Ph<sub>2</sub>

**Heterocyclen 1 mit CBOBCCN-Gerüst**

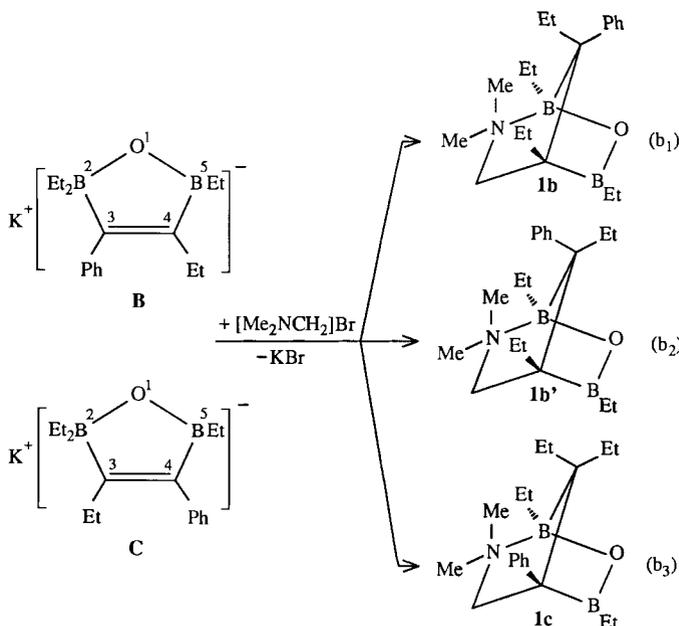
Das Kalium-Salz **A** reagiert mit Dimethylmethylenammonium-bromid [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br in siedendem THF nach Gl. (a) unter Bildung der kristallisierten Verbindung **1a**. Das mit 81% Ausbeute gewonnene Produkt enthält je ein 3fach sowie 4fach koordiniertes Bor-Atom (Tab. 2). **1a** hat die massenspektrometrisch ermittelte Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>B<sub>2</sub>NO und ist ein Amin-Tetraorganodiboroxan mit Bicyclo[2.2.1]heptan-Struktur, die durch Röntgenbeugungsanalyse (s.u.) bestätigt wird.



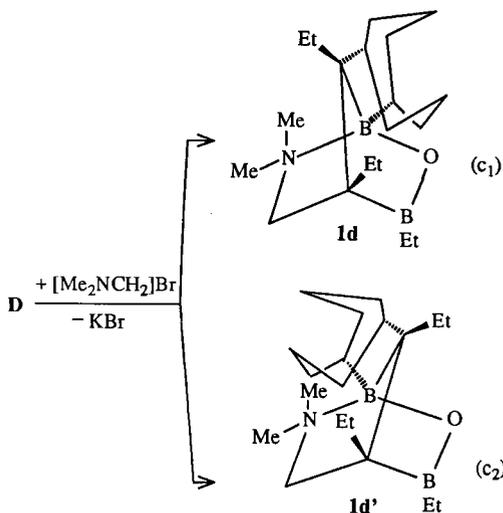
Verbindung **1a** entsteht aus **A** vermutlich nach K/Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-Substitution über eine Oxonium-Zwischenverbindung, aus der unter B<sup>2</sup>/C<sup>3</sup>-Ethylwanderung das in 4-Stellung Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-substituierte 1,2,5-Oxadiborolan gebildet wird. Durch Ausbilden der NB<sup>2</sup>-Koordinationsbindung bildet sich **1a**.

Die Herstellung von **1a** aus **A** entspricht weitestgehend der des 2-Sila-Analogen<sup>[6]</sup>. Allerdings ist die Stabilität des CBOBCCN-Bicyclus deutlich höher als die des bicyclischen **1a**, über dessen thermische Umwandlung demnächst berichtet wird<sup>[13]</sup>.

Aus dem Gemisch der regioisomeren Kaliumsalze **B** und **C** erhält man mit [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br in siedendem THF entsprechend den Gl. (b<sub>1</sub>)–(b<sub>3</sub>) ein Gemisch der stereoisomeren 7-Phenyl-Verbindungen **1b/1b'** sowie des regioisomeren 4-Phenyl-Derivats **1c** (<sup>13</sup>C-NMR). Die Verbindungen lassen sich destillativ nicht voneinander trennen.



Läßt man bei Raumtemperatur auf das in THF gelöste 9-BBN-haltige Kaliumsalz **D** die 1–2fache Menge [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br einwirken, so isoliert man nach einigen Stunden entsprechend den Gl. (c<sub>1</sub>) und (c<sub>2</sub>) ein (3:2)-Gemisch der *syn/anti*-Isomeren **1d** und **1d'** (<sup>13</sup>C-, <sup>17</sup>O-NMR).



**1d** und **1d'** mit dem in 1,7-Position gebundenen 9-BBN-Rest sind von den Verbindungen des Typs **1** am instabilsten.

Heterocyclen mit  $\overline{\text{CBOBCCN}}$ -,  $\overline{\text{OPBC=CB}}$ - und  $\overline{\text{BOBCC}}$ -Gerüst

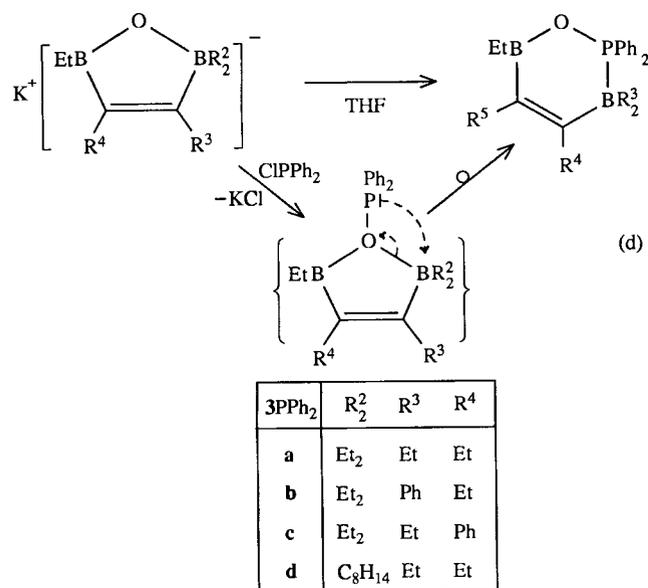
Über die Produkte der thermischen Umwandlung des Heterocyclus **1d** wird später berichtet<sup>[13]</sup>.

### Heterocyclen **2** mit $\overline{\text{OPBC=CB}}$ -Gerüst

Die Kaliumsalze **A–D** reagieren auch mit Chlordiphenylphosphan bereits bei Raumtemperatur. Nach Gleichung (d) erhält man aus **A** und **D** die  $\overline{\text{OPBC=CB}}$ -Heterocyclen **2a** und **2d** bzw. aus dem **B/C**-Gemisch die Regioisomeren **2b** und **c**, jeweils mit Ausbeuten von über 90%. Die ungesättigten Sechsring-Verbindungen **2** werden nach  $\text{K/Ph}_2\text{P}$ -Substitution vermutlich über die nicht nachgewiesenen 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolate **3** gebildet. Die zunächst exocyclische  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppe wird in den Heterocyclen eingebaut.

Verb.	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>A</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Et
<b>B</b>	Et <sub>2</sub>	Ph	Et
<b>C</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Ph
<b>D</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Et	Et

Verb.	R <sub>2</sub> <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>2a</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Et
<b>2b</b>	Et <sub>2</sub>	Ph	Et
<b>2c</b>	Et <sub>2</sub>	Et	Ph
<b>2d</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Et	Et



Pentaethyliertes **2a** läßt sich aus THF nahezu quantitativ isolieren, ist jedoch gegenüber Sauerstoff bereits bei Raumtemperatur nicht resistent. Mit Feuchtigkeit reagiert die  $\text{BC}_{\text{vinyl}}$ -Bindung von **2a** beim gelinden Erwärmen unter Hydrodeborylierung.

Aus dem Kaliumsalz **D** erhält man mit  $\text{ClPPh}_2$  in siedendem THF nach Gl. (d) die kristallisierte Verbindung **2d**, durch deren Röntgenstrukturanalyse (s.u.) die Struktur des  $\overline{\text{OPBC=CB}}$ -Gerüsts bestätigt werden konnte.

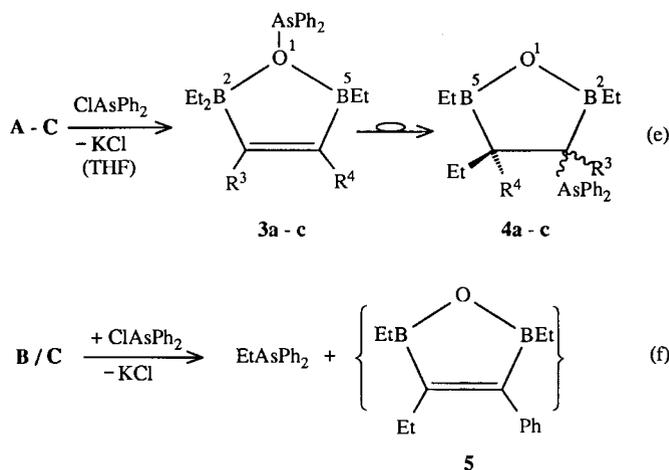
Das Gemisch der regioisomeren Anionen **B** und **C** reagiert mit  $\text{ClPPh}_2$  in siedendem THF nach Gl. (d) zu einem gelben, hochviskosen (**2b/2c**)-Gemisch. Die Regioisomeren **2b** und **c** lassen sich <sup>13</sup>C- und <sup>17</sup>O-NMR-spektroskopisch voneinander unterscheiden (Tab. 2).

Die  $\overline{\text{OPBC=CB}}$ -Sechsringe des Typs **2** sind erste cyclische Vertreter der (Boryloxy)diphenylphosphan–Triorganobo-

rane mit einer koordinativen PB-Bindung. Über Additionsverbindungen der (Boryloxy)diorganophosphane<sup>[14]</sup> haben wir bisher nur vorläufig berichtet<sup>[15]</sup>. Nichtcyclische<sup>[16]</sup> sowie zahlreiche vier- bis sechsgliedrige cyclische Triorganophosphan–Triorganoborane<sup>[17–19]</sup> sind bereits bekannt. Als 1-Oxa-2-phosphonia-6-bora-3-borata-4-cyclohexene ähneln die Verbindungen **2** den früher beschriebenen Verbindungen mit  $\overline{\text{OPBC=CSi}}$ -Gerüst<sup>[6]</sup>.

### Heterocyclen **4** mit $\overline{\text{BOBCC}}$ -Gerüst

Das Kaliumsalz **A** reagiert mit der äquimolaren Menge Chlordiphenylarsan  $\text{ClAsPh}_2$  in siedendem THF entsprechend Gl. (e) unter Bildung einer farblosen, kristallinen Verbindung **4a**. Das mit hoher Ausbeute isolierte Produkt **4a** bildet sich vermutlich über die Zwischenverbindung **3a-AsPh<sub>2</sub>**, aus der unter Wanderung der am Sauerstoff-Atom gebundenen  $\text{Ph}_2\text{As}$ -Gruppe zum C<sup>4</sup>-Atom sowie des Platzwechsels der B<sup>2</sup>-Ethylgruppe zum C<sup>3</sup>-Atom das Racemat *rac-4a* mit chiralem C<sup>4</sup>-Atom entsteht. Die formale (C<sup>3</sup>=C<sup>4</sup>)-Ethyloarsanierung entspricht den Ethylcarborylierungen mit dem  $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]\text{Br}$ -Reagens zu den stereoisomeren Verbindungen **1b/1b'** bzw. **1d/1d'**.



Aus dem **B/C**-Gemisch und  $\text{ClAsPh}_2$  erhält man in siedendem THF ein Gemisch der regioisomeren Verbindungen (**3b/3c**) $\text{AsPh}_2$ . Aus diesem bildet sich durch intramolekulare Ethyloarsanierung ein Gemisch der Verbindungen **4b/4b'** und **4c** (<sup>11</sup>B-NMR). 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratole<sup>[5a]</sup> mit  $\text{Ph}_2\text{As}$ -Gruppierung am O-Atom sind verhältnismäßig stabil und werden als O-Lewisbase–Triorganoborane<sup>[20]</sup> erst beim Erhitzen auf ca. 80 °C langsam in 1,2,5-Oxadi-borolane<sup>[21]</sup> umgelagert<sup>[5b]</sup>. Aus dem **B/C**-Ausgangsgemisch werden zunächst ca. 25% (**3b/3c**) $\text{AsPh}_2$  und ca. 75% **4b/4c** gebildet (<sup>11</sup>B-NMR). **B** und **C** reagieren mit  $\text{ClAsPh}_2$  nicht einheitlich, da in dem Reaktionsgemisch auch Arsane wie  $\text{Ph}_2\text{AsEt}$  und  $\text{Ph}_3\text{As}$  sowie das Diarsan  $\text{Ph}_2\text{As}_2$  massenspektrometrisch nachzuweisen sind.

### Ergebnis und Ausblick

Die drei durch die Elektrophile  $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}^+$  und  $\text{Ph}_2\text{As}^+$  beschriebenen Kalium-Substitutionen von

A–D verlaufen über *O*-Substitutionsprodukte, die bei der ClAsPh<sub>2</sub>-Reaktion des B/C-Gemischs als Verbindungen 3As nachgewiesen wurden. Die Stabilisierung derartiger 1,2,5-Oxonidaboratole hängt entscheidend vom Hetero-Atom im Elektrophil ab. Während die Produktbildung bei den N- und P-haltigen Reagenzien durch die Ausbildung einer NB- bzw. PB-Koordinationsbindung bestimmt wird, kommt es beim As-haltigen Reagens wegen Ausbleibens der entsprechenden (As–B)-Wechselwirkung ausschließlich zur unspezifischen Umlagerung der *O*-Substitutions-Zwischenverbindung.

Durch die in Abhängigkeit von den Organosubstituenten unterschiedlich leicht zu öffnenden NB-Bindungen dürften sich die Bicyclen des Typs 1 zur Untersuchung von deren thermischer Stabilität und Reaktivität eignen<sup>[13]</sup>. Die Heteroatom-haltigen Bicyclo[2.2.1]heptane 1 können vermutlich auch zur enantioselektiven Synthese und zur Enantiomentrennung tertiärer Amine verwendet werden. Die Phosphor-haltigen, ungesättigten cyclischen Diboroxane 2 sollten vor allem für  $\pi$ -Komplexierungen von (Ligand)Übergangsmetallen von Interesse sein.

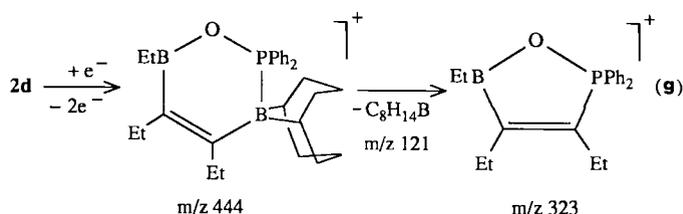
### Spektroskopische Charakterisierung der Heterocyclen 1, 2 und 4

**IR und Raman:** Charakteristische Schwingungen der C-Phenylgruppen des CBOBCCN-Gerüsts von 1b/1c bzw. am P- und B-Atom von 2b/2c treten im Bereich von 1570–1595 cm<sup>-1</sup> auf. Die C=C-Bindung der vier OPBC=CB-Cyclen 2a–d absorbiert im IR-Bereich bei 1520–1530, im Ramanspektrum bei 1537 cm<sup>-1</sup> (2d)<sup>[6,22]</sup>.

**EI-MS:** Die Verbindungen 1 und 2 haben einen intensitätsschwachen Molekülpeak (Tab. 1). Basismasse von 1 ist das B<sub>1</sub>-Bruchstück-Ion *m/z* 84 (EtBNMe<sub>2</sub>; 1a, 1b) oder *m/z* 56 (HBNMe<sub>2</sub>; 1d). Die Bruchstückmasse *m/z* 58 der Verbindungen 1 entspricht vermutlich dem Ion Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Charakteristisch für sämtliche Verbindungen des Typs 1 sind

außerdem die wenig intensiven [M – 29]<sup>+</sup>-Bruchstückmassen *m/z* 236, 284 und 288.

Die relativ linienarmen Massenspektren der Verbindungen 2 sind wie die ihrer 3-Sila-Analoga<sup>[6]</sup> durch die Hauptbruchstückmasse *m/z* 185 [PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>] gekennzeichnet. Charakteristisch sind außerdem die [M – 29]<sup>+</sup>-Ionen, für 2a *m/z* 363, für 2d *m/z* 415 (Basismasse) sowie für das 2b/2c-Gemisch *m/z* 411. Im Massenspektrum von 2d tritt auch der B<sub>1</sub>-Peak *m/z* 323 auf, vermutlich entstanden nach Gl. (g) durch Abspalten des C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>B-Neutralteilchens aus M<sup>+</sup> (444).



Das Massenspektrum von 4a zeigt ein M<sup>+</sup> (*m/z* 436) mit 13% relativer Intensität, außerdem eine Basismasse des Bruchstück-Ions AsPh<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 207). Intensiv, jedoch weniger spezifisch sind die Bruchstückmassen *m/z* 151 (207 – 56), 137 und 81 sowie 41 (EtBH). Im EI-Massenspektrum der (4b/4c)-Regioisomeren treten ein intensitätsschwaches M<sup>+</sup> (*m/z* 484), die Basismasse *m/z* 199 [255 – 56 (EtBO)] sowie die intensiven Bruchstück-Ionen *m/z* 255 [M<sup>+</sup> – 229 (AsPh<sub>2</sub>)] und 117 auf.

**NMR:** Die NMR-Resonanzen der Gerüstatome der Verbindungen 1 und 2 (<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>17</sup>O, <sup>31</sup>P) sind in Tab. 2 zusammengestellt. Alle weiteren NMR-Signale (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) von 1 und 2 sowie sämtliche NMR-Daten der Produkte 3 und 4 findet man im experimentellen Teil.

**<sup>1</sup>H-NMR:** Lage der Signale und Zahl der Protonen des Heterocyclen 1a sind mit dessen Bicyclo[2.2.1]heptan-Struktur vereinbar. Die eq/ax-Protonen-Signale der H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>- ( $\delta = 2.82, 2.36$ ) und der Me<sub>2</sub>N<sup>6</sup>-Gruppen (2.55, 2.34) spalten im starren 1a jeweils auf. Aufgrund der Intensitäten der Schlüsselsignale der *anti/syn*-Isomeren 1d und 1d' {*endo/exo*-Me<sub>2</sub>N<sup>6</sup>-Singulett ( $\delta = 2.57, 2.40; 2.50, 2.33$ ), (H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>)-Doublets 3.65 (1H), 3.13 (1H), 3.27 (2H)} liegt 1d mit ca. 20% d.e. vor. Die Zuordnung von 1d als *syn*-9-BBN-Isomer ist durch Vergleich mit den <sup>1</sup>H-NMR-Schlüsselsignalen von 1a möglich. Beim 1b/1b'/1c-Gemisch treten insgesamt drei intensitätsunterschiedliche Signale für die sechs (*endo/exo*)-H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>-Protonen ( $\delta = 3.48, 3.45, 3.05$ ) auf. – Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen 2 gestatten wegen verstärkter CH<sub>2</sub>-Abschirmung am tetrakoordinierten B<sup>3</sup>-Atom eindeutig die Unterscheidung der Signale beider B<sup>3,6</sup>-Ethylreste<sup>[23]</sup>. Lediglich die C<sup>4,5</sup>-Ethylprotonen von 2a lassen sich nicht sicher zuordnen.

**<sup>11</sup>B-NMR:** Die beiden voneinander gut getrennten <sup>11</sup>B-NMR-Signale der Verbindungen 1a–d gehören zum dreifach ( $\delta = 51–58$ ) und vierfach ( $\delta = 11–15$ ) koordinierten Bor-Atom (Tab. 2)<sup>[23a]</sup>. Dabei treten für die R<sub>2</sub>BO-Gruppierungen der (1b/1b'/1c)-Isomeren drei getrennte Resonanzspitzen auf. Das nicht aufgespaltene <sup>11</sup>B-NMR-Signal der

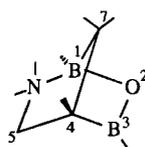
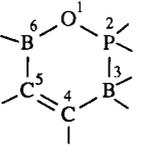
Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Heterocyclen 1, 2 und 4

Verbindung		<i>m/z</i> (% rel. Intensität) <sup>[a]</sup>			
Nr.	Molmasse	M <sup>+</sup>	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen	
1a	265.1	265(1)	84	236(<1), 180(25), 140(63), 58(22), 56(32)	
1b <sup>[b]</sup> /1c	313.1	313(3)	84	284(11), 228(B <sub>1</sub> , 18), 140(B <sub>2</sub> , 74), 58(20), 56(43)	
1d <sup>[c]</sup>	317.1	317(7)	56	288(11), 124(15), 112(14), 84(52), 58(51)	
2a	392.1	392(<1)	185	363(18)	
2b/2c	440.2	440(1)	185	411(21)	
2d	444.2	444(1)	415	323(20), 185(75)	
4a	436.1	436(1)	41	207(62), 151(74)	
4b <sup>[c]</sup> /4c	484.1	484(<1)	199	255(43), 117(46)	

<sup>[a]</sup> EI-Massenspektren (70 eV); angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>14</sup>N und <sup>16</sup>O. – <sup>[b]</sup> *syn/anti*-Isomere. – <sup>[c]</sup> *rac/meso*-Diastereomere.

$\text{>N-BR}_2(\text{O})$ -Gruppierung weist beim (**1d/1d'**)-Isomerenpaar mit sperriger 1,5-Cyclooctandiyl-Gruppierung auf eine relativ schwache NB-Koordinationsbindung ( $\delta^{11}\text{B} = 15.6$ ) hin. – Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des dreifach koordinierten Bor-Atoms (48–53)<sup>[23]</sup> der  $\overline{\text{OPBC=CB}}$ -Monocyclen **2a–d** ist breit. Das vierfach koordinierte Bor-Atom der  $\text{>P-BR}_3$ -Gruppierung tritt bei  $\delta = -5.5$  (**2d**) bis  $-12.7$  (**2a–c**) auf. Die Temperaturabhängigkeit dieser  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale wurde nicht untersucht<sup>[23b]</sup>. Die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen der  $\text{Ph}_2\text{As}$ -substituierten 1,2,5-Oxadiborolane **4a–c** ( $\delta = \text{ca. } 55$ ) stimmen ebenfalls mit Literaturdaten gut überein<sup>[4]</sup>.

Tab. 2. Gerüstatom-NMR-Signale der Verbindungen **1** und **2** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$ <sup>[a]</sup>

 <b>1a</b> <b>1b/1b'/1c</b>  <b>1d/1d'</b>	$\delta$ El					
	$\delta^{11}\text{B}^{[b]}$	$\delta^{17}\text{O}^{[c]}$	$\delta^{11}\text{B}^3$ [d]	$\delta^{13}\text{C}^4$	$\delta^{13}\text{C}^5$	$\delta^{13}\text{C}^7$
<b>1a</b>	13	168.5	56	45.6	65.3	47.5
<b>1b/1b'/1c</b>	11 12(sh)	n.g. <sup>[e]</sup>	55 53	45-48	67.9 66.6	48-45
<b>1d/1d'</b>	15	176.8 <sup>[f]</sup> 164.1	51 58	46.7 <sup>[f]</sup> 45.4	68.5 <sup>[f]</sup> 66.4	40.7 <sup>[f]</sup> 34.1
 <b>2a</b> <b>2b</b> <b>2c</b> <b>2d</b>	$\delta^{17}\text{O}^{[e]}$	$\delta^{31}\text{P}^{[c]}$	$\delta^{11}\text{B}^3$ [c,d]	$\delta^{13}\text{C}^4$	$\delta^{13}\text{C}^5$	$\delta^{11}\text{B}^6$ [b]
	<b>2a</b>	89.8	83.6	-12.3	181	141
<b>2b</b> <b>2c</b> [g]	n.g. <sup>[e]</sup>	84.8 83.0	-12.7	185 <sup>[h]</sup> 178	144 <sup>[h]</sup> 142	51.4 <sup>[c]</sup>
<b>2d</b>	88.6	75.4	-5.5	175 <sup>[h]</sup>	145 <sup>[h]</sup>	52.7

<sup>[a]</sup> Falls nicht anders vermerkt. – <sup>[b]</sup> Halbhöhenbreite  $h_{1/2} > 150 < 300$  Hz. – <sup>[c]</sup>  $h_{1/2} > 300$  Hz. – <sup>[d]</sup> **1d/1d'** mit ca. 20% d.e. **1d**. – <sup>[e]</sup> **2b/2b'/2c** mit ca. 20% i.e. **2b'**. – <sup>[f]</sup> In  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ . – <sup>[g]</sup> n.g. = nicht gemessen. – <sup>[h]</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR: Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der *endo/exo*- $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen im bicyclischen Amin–Tetraorgano-1,3,2-diboroxan **1a** (Tab. 2) sind voneinander getrennt ( $\delta = 49.1; 48.1$ ). Dies gilt auch für die Resonanzen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den *anti/syn*-Ethylresten. Beim (**1b/1b'/1c**)-Isomerenmischung treten die  $\text{C}^{5,7}$ -Gerüstatome als drei, die *endo/exo*-Methylgruppen am N-Atom als sechs voneinander getrennte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale auf. Auch sämtliche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der (**1d/1d'**)-Diastereomeren sind aufgespalten und lassen sich – ausgenommen die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ -Bicyclus – aufgrund des (60:40)-Intensitätsverhältnisses ohne Konfigurationszuordnung miteinander korrelieren.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Phosphan–Triorganoborane (**2a, d**) ist eindeutig. Während für die C-Atome beider P-Phenylreste von **2a** nur eine Signalspitze auftritt, sind die *ipso*- und *para*-C-Atome von **2d** in jeweils

zwei NMR-Signale aufgespalten. Auch für nahezu alle C-Atome des  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ -Restes von **2d** lassen sich jeweils zwei Signale beobachten. Für die weiteren C-Atome von **2d** findet man nur ein einziges  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal. Im **2b/2c**-Gemisch lassen sich an Hand der Intensität der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale die beiden Regioisomeren mit ca. 20% r.e. **2b** voneinander unterscheiden.

Die C-Atome beider Phenylreste der  $\text{Ph}_2\text{As}$ -Verbindung **4a** spalten in jeweils zwei Signale auf. Demgegenüber findet man nur ein  $^{13}\text{C}^3$ - und ein  $^{13}\text{C}^4$ -NMR-Signal ( $\delta = 57.1; 46.4$ ), während die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Resonanzen der C-Ethylreste dreifach aufgespalten sind. Im besonders linienreichen Spektrum des Gemischs aus **3b/3c, 4b/4b'** und **4c** lassen sich nur die Signale der  $\text{C}^3$ - und  $\text{C}^4$ -Atome sicher zuordnen.

$^{17}\text{O}$ -NMR: Die  $^{17}\text{O}$ -Kerne<sup>[24]</sup> (Tab. 2) der  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Verbindungen **1a\*** ( $\delta = 168.5$ ) und **1d\*/1d'\*** ( $\delta = 176.8; 164.1$ ) sind deutlich stärker ( $\Delta^{17}\text{O} = \text{ca. } 40$ ) abgeschirmt als die O-Atome der nicht komplexierten organosubstituierten 1,2,5-Oxadiborolane ( $\delta = \text{ca. } 210$ )<sup>[4]</sup>. Im **1d\*/1d'\***-Gemisch ist der intensivere (60%), stärker entschirmte  $^{17}\text{O}$ -Kern (176.8) vermutlich der *syn*- $\text{C}_8\text{H}_{14}$ -Verbindung **1d\*** zuzuordnen, da die Umgebung des O-Atoms im *anti*-Isomer **1d'\*** (164.1) mit der in **1a\*** (168.5) besser übereinstimmt. Die monocyclischen Verbindungen **2a** und **2d** haben relativ breite, wegen  $J(^{31}\text{P}^{17}\text{O})$ -Kopplung nicht aufgesplante  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen bei  $\delta = 88–90$ .

$^{31}\text{P}$ -NMR: Die  $^{31}\text{P}$ -Kerne der  $\overline{\text{OPBC=CB}}$ -Heterocyclen **2** (Tab. 2) mit koordinativer PB-Bindung ( $\delta = 85–75$ ) sind wenig mehr abgeschirmt als die Phosphor-Atome der bekannten (Boryloxy)diphenylphosphane ohne (94.5–96) bzw. mit (97.7, br.) am Phosphor-Atom koordiniertem Boran-Molekül<sup>[25]</sup>. Zusätzliche Vergleichswerte gibt es für die Verbindungen **2** noch nicht<sup>[26,27]</sup>. Sämtliche  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Heterocyclen **2** sind wegen der partiell relaxierten skalaren Kopplung  $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B})$ <sup>[28]</sup> deutlich verbreitert. Die im äquimolaren Verhältnis auftretenden Regioisomeren (**2b, 2c**) mit Ethyl- und Phenylgruppen an den  $\text{C}^{4,5}$ -Atomen lassen sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch zwar voneinander unterscheiden, aber wie bei den 6-Sila-Analoga<sup>[6]</sup> nicht zuordnen. In **2d** mit einem relativ stark abgeschirmten Phosphor-Atom ( $\delta = 75$ ) ist die PB-Koordinationsbindung geschwächt, ganz in Übereinstimmung mit der deutlichen Entschirmung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns ( $\delta^{11}\text{B} = -5.5$ ).

### Kristallstrukturanalysen von **1a** und **2d**

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen der Verbindungen **1a** und **2d** im Kristall mit ausgewählten Atomabständen und -winkeln. Tab. 3 enthält die Angaben zur jeweiligen Kristallstrukturanalyse<sup>[29]</sup>.

Der Aufbau des Donor-Akzeptor-Moleküls **1a** in der 1*R,4S*-Konfiguration (Abb. 1) und dessen Packung in der Elementarzelle (Abb. 3) ähnelt weitestgehend dem der  $(\text{Me}_2\text{Si})^3$ -Verbindung **I**<sup>[6]</sup> mit analogem Bicyclo[2.2.1]-heptan-Gerüst. Die korrespondierenden Atomabstände und -winkel der Bicyclen **1a** und **I** sind nahezu identisch. Die koordinative NB-Bindungslänge in **1a** (1.703 Å) ist zwar

ziemlich groß, doch ist die NB-Bindung in **1**<sup>[6]</sup> (1.720 Å) noch etwas mehr aufgeweitet<sup>[30]</sup>.

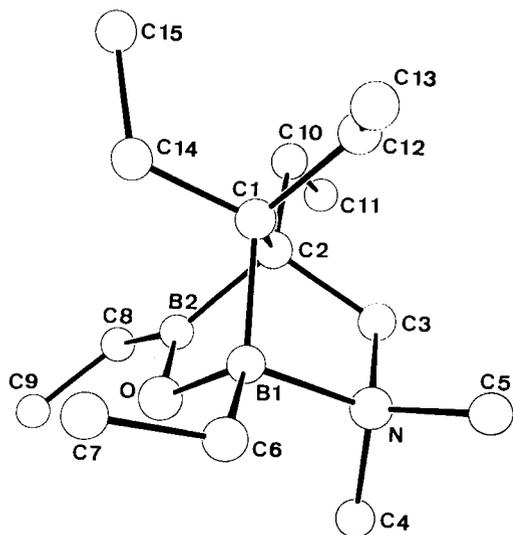


Abb. 1. Struktur des (1*R*,4*S*)-1,3,4,7,7-Pentaethyl-6,6-dimethyl-2-oxa-6-azonia-3-bora-1-boratabicyclo[2.2.1]heptans [(*RS*)-**1a**] im Kristall mit Atomnumerierung, ausgewählten Atomabständen [Å] und Winkeln [°]: P–O 1.619(2), P–B1 2.013(2), C1–B1 1.654(3), C1–C2 1.357(3), C2–B2 1.558(4), O–B2 1.404(3); O–P–B1 102.8(1), P–B1–C1 94.6(1), B1–C1–C2 121.0(2), C1–C2–B2 121.0(2), C2–B2–O 118.0(2), B2–O–P 120.1(2)

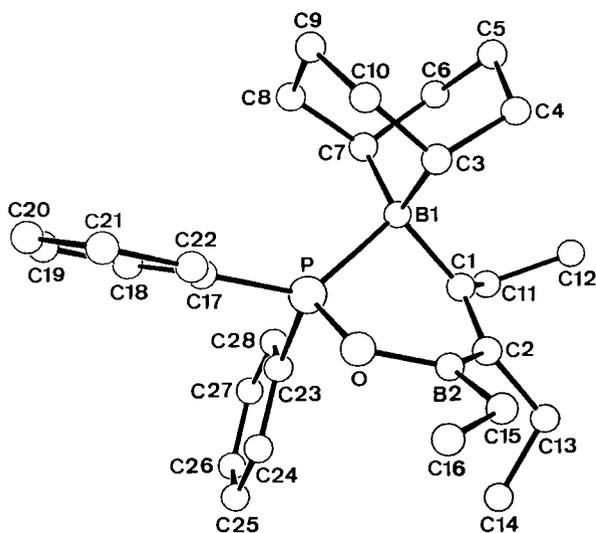


Abb. 2. Struktur des 3,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-4,5,6-triethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-bora-3-borata-4-cyclohexens (**2d**) im Kristall mit Atomnumerierung, ausgewählten Atomabständen [Å] und Winkeln [°]: O–B1 1.492(4), N–B1 1.703(4), N–C3 1.518(4), C3–C2 1.559(4), C2–B2 1.605(5), O–B2 1.351(4), C2–C1 1.580(4), C1–B1 1.658(5); B1–O–B2 107.8(2), O–B2–C2 108.3(3), B2–C2–C3 104.4(2), C2–C3–N 106.7(2), C3–N–B1 101.5(2), N–B1–O 101.4(2); Ebene B1–O–B2–C2/Ebene B1–C1–C2 53; Ebene B1–N–C3–C2/Ebene B1–O–B2–C2 71

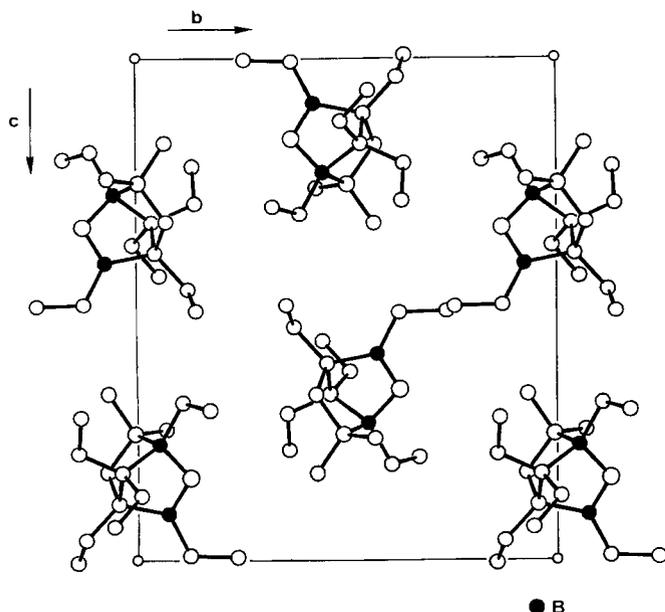
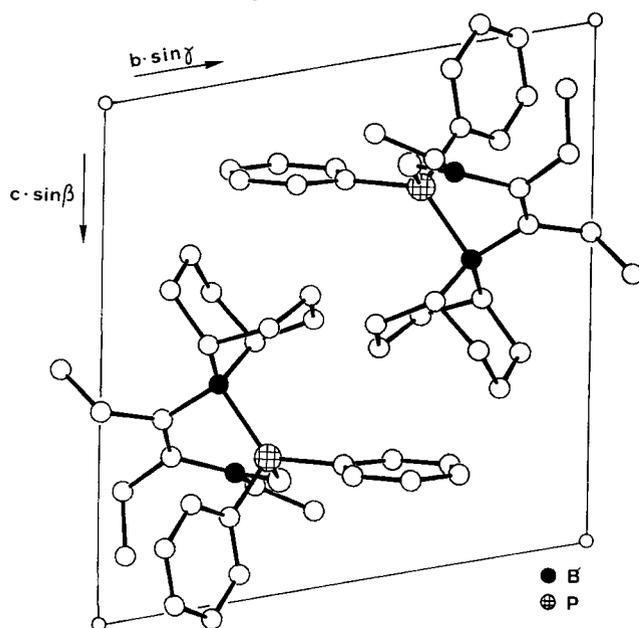
Verbindung **2d** (Abb. 2) ist ein neuartiger cycloenantiotoper ÖPBC=CB-Heterocyclus mit spiegelbildlicher Paarordnung in der Elementarzelle (Abb. 4).

Der ÖPBC=CB-Ring von **2d** mit koordinativer PB-Bindung hat eine ungewöhnliche Konformation: Die Bor- und Kohlenstoff-Atome sind annähernd in einer Ebene, aus der die Phosphor- und Sauerstoff-Positionen um +1.47 bzw. +0.85 Å heraustreten.

Tab. 3. Kristallstrukturdaten von **1a** und **2d**

	<b>1a</b>	<b>2d</b>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> B <sub>2</sub> NO	C <sub>28</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> OP
Molmasse	265.1	444.2
Kristallgröße [mm]	0.36 x 0.65 x 0.68	0.22 x 0.50 x 0.72
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe (Nr.)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)	P $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	8.280(1)	10.092(1)
<i>b</i> [Å]	13.073(1)	11.261(1)
<i>c</i> [Å]	15.853(1)	12.182(1)
$\alpha$ [°]	90.0	98.48(1)
$\beta$ [°]	90.0	103.43(1)
$\gamma$ [°]	90.0	98.16(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1716.0	1309.3
Z	4	2
$d_x$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.03	1.13
$\mu$ (Cu-K $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	4.24	10.27
F(000) [ <i>e</i> ]	592	480
T	Raumtemp.	Raumtemp.
Diffraktometer	Nonius CAD4	Nonius CAD4
Wellenlänge $\lambda$ [Å]	1.54178	1.54178
Meßmethode	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
[( $\sin\theta$ )/ $\lambda$ ] <sub>max</sub> [Å <sup>-1</sup> ]	0.63	0.63
Beugungsintensitäten		
gemessen	3872 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ )	5549 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ )
unabhängig	2055	5530
beobachtet [ $I > 2.0\sigma(I)$ ]	1907	4777
Strukturlösung	Direkte Methode	
verfeinerte Parameter	172	289
R/R <sub>w</sub> [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ]	0.063 / 0.089	0.059 / 0.089
max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.17	0.30

Die PO-, OB- und C=C-Abstände sowie die Bindungswinkel in **2d** entsprechen weitestgehend bekannten Werten<sup>[31]</sup>. Die koordinative PB-Bindung (2.013 Å) ist im Vergleich mit der nichtcyclischen Phosphan-Borane<sup>[32]</sup> (1.901 Å) aufgeweitet, jedoch ein wenig verkürzt gegenüber der im Ph<sub>2</sub>P–B(Et<sub>2</sub>)C(Et)=CPh-Vierring (2.107 Å)<sup>[33]</sup>. Die sterische Wechselwirkung des B-1,5-Cyclooctandiyl-Rests<sup>[34]</sup> mit den P-Phenylgruppen könnte zur Verlängerung der PB-Bindung in **2d** beitragen. Mit den PB-Abständen der monomeren<sup>[35]</sup> und dimeren nichtcyclischen<sup>[36]</sup> sowie cyclischen<sup>[28]</sup> organosubstituierten Phosphanborane ist der PB-Abstand von **2d** wegen des unterschiedlichen Verbindungstyps allerdings nicht vergleichbar.

Abb. 3. Packung von **1a** in der ElementarzelleAbb. 4. Packung der cycloenantiotopen Moleküle **2d** in der Elementarzelle

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. — C-, H-, As-, B-, N- und P-Werte: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — DSC-Analysen<sup>[37]</sup>: DuPont 9900 mit einer Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR: Perkin-Elmer 297. — MS<sup>[38]</sup>: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH5. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>[39]</sup>: Bruker AC 200. — <sup>11</sup>B-NMR<sup>[39]</sup>: Bruker AC 200 (64.2 MHz),  $\delta^{11}\text{B} = 0$ , Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub> extern. — <sup>13</sup>C-NMR (<sup>1</sup>H-entkoppelt)<sup>[39]</sup>: Bruker AC 200 (50.2 MHz), SiMe<sub>4</sub> extern. — <sup>17</sup>O-NMR<sup>[40]</sup>: Bruker WH 400 (50.8 MHz), reines H<sub>2</sub>O extern. — <sup>31</sup>P-NMR (<sup>1</sup>H-entkoppelt)<sup>[39]</sup>: Bruker AC 200 (81 MHz),  $\delta^{31}\text{P} = 0$ , H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85proz. in H<sub>2</sub>O) extern. — Kristallstrukturanalyse<sup>[29]</sup> von **1a**, **2d**, Abb. 1–4, Tab. 3.

Ausgangsverbindungen: **A–D**<sup>[41]</sup> und [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>[41]</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. — ClPPh<sub>2</sub> (Johnson Matthey,

Karlsruhe) und ClAsPh<sub>2</sub> (Strem) sind käuflich. Sämtliche Lösungsmittel (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Toluol, CHCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

### Organosubstituierte $\overline{\text{CBOBCCN}}$ -Verbindungen

*1,3,4,7,7-Pentaethyl-6,6-dimethyl-2-oxa-6-azonia-3-bora-1-boratabicyclo[2.2.1]heptan (1a)*: 4.12 g (30 mmol) [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>[41]</sup>Br gibt man bei Raumtemp. in ca. 20 min zu 7.32 g (30 mmol) **A** in 80 ml THF (Temperaturanstieg auf ca. 30°C) und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von 3.55 g (ber. 3.54 g) verunreinigtem KBr (gef. 61.05% Br, ber. 67.22% Br) wird i. Vak. (12 Torr) eingengt und bei Raumtemp. getrocknet (0.001 Torr). Man erhält 6.42 g (81%) farbloses, leicht viskoses **1a** mit Sdp. 87°C/0.001 Torr und Schmp. 42°C (aus Pentan); DSC: Schmp. 41.5°C; Zers.-P. (exotherm):  $\geq 100^\circ\text{C}$ . — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 1375\text{ cm}^{-1}$  (Me<sub>2</sub>N), 1340, 1322, 1295 (BOB), ca. 1200 – ca. 900 (Gerüst). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.51$  (CH<sub>2</sub>B<sup>1</sup>), 0.93 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>1</sup>), 0.97 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>), 1.7–1.1 (CH<sub>2</sub>C<sup>4</sup>), 0.89 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>4</sup>), 2.82, 2.36 (H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>), 2.55, 2.34 (Me<sub>2</sub>N<sup>6</sup>), 1.7–1.1 (CH<sub>2</sub>C<sup>7</sup>), 0.79, 0.77 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>7</sup>). — MS-Daten und Gerüstatom-Resonanzen Tab. 1, 2; weitere <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) von **1a**:  $\delta =$  ca. 11.3 [CH<sub>2</sub>B<sup>1</sup> (1C<sup>1</sup>)]; 9.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>1</sup>), 7.3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>); 20.3, 11.5 (EtC<sup>4</sup>); 49.1, 48.1 (Me<sub>2</sub>N); 27.3, 21.5 (CH<sub>2</sub>C<sup>7</sup>); 11.1, 10.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>7</sup>). — Kristallstrukturanalyse<sup>[29]</sup> Abb. 1, 3, Tab. 3. — C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>B<sub>2</sub>NO (265.1): ber. C 67.96, H 12.54, B 8.15, N 5.28; gef. C 66.28, H 11.96, B 8.21, N 5.35.

*1,3,4,syn/anti-7-Tetraethyl-6,6-dimethyl-anti/syn-7-phenyl-2-oxa-6-azonia-3-bora-1-boratabicyclo[2.2.1]heptane (1b/1b')* und *1,3,7,7-Tetraethyl-6,6-dimethyl-4-phenyl-2-oxa-6-azonia-3-bora-1-boratabicyclo[2.2.1]heptan (1c)*: 4.04 g (29.3 mmol) [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>[41]</sup>Br gibt man in ca. 5 min zur Lösung von 8.62 g (29.3 mmol) **B/C**-Gemisch in ca. 100 ml THF (Temperaturanstieg auf ca. 30°C). Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß werden 4.0 g (ber. 3.48 g) verunreinigtes KBr (gef. 62.7% Br) abfiltriert, das Lösungsmittel wird i. Vak. (14 Torr) abdestilliert und bei 0.001 Torr der gelbliche, viskose Rückstand getrocknet. Man erhält 8.54 g (93%) Rohgemisch aus **1b/1b'** und **1c** (<sup>13</sup>C-NMR), von dem i. Vak. (Bad  $\leq 160^\circ\text{C}$ ) ca. zwei Drittel mit Sdp. 117–120°C/0.001 Torr abdestilliert werden können; Rückstand: dunkelbraune, viskose Flüssigkeit. — IR (THF):  $\tilde{\nu} = 1595, 1570\text{ cm}^{-1}$  (Ph). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  ca. 0.4 (EtB<sup>1</sup>), 1.2 (EtB<sup>3</sup>), 6.95–7.43 (Ph<sup>4,7</sup>), 3.48 (ca. 30%), 3.45 (ca. 50%), 3.05 (ca. 20%) (H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>N). — MS-Daten und Gerüstatom-Resonanzen Tab. 1, 2. — Weitere <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) des **1b/1b'/1c**-Gemischs:  $\delta = 49.8, 48.7, 47.9, 47.7, 46.4, 45.5$  (Me<sub>2</sub>N<sup>6</sup>). — C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>B<sub>2</sub>NO (313.1): ber. C 72.89, H 10.62, B 6.91, N 4.47; gef. C 72.14, H 10.95, B 6.20, N 4.75.

*anti/syn-1,7-(1,5-Cyclooctandiyl)-3,4,7-triethyl-6,6-dimethyl-2-oxa-6-azonia-3-bora-1-boratabicyclo[2.2.1]heptane (1d/1d')* aus **D** mit [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>[41]</sup>Br bei Raumtemp.: Eine Lösung von 3.22 g (10.8 mmol) **D** in 25 ml THF tropft man in ca. 40 min zu 1.5 g (10.9 mmol) [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>[41]</sup>Br in 10 ml THF (leichte Wärmeentwicklung). Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird KBr abfiltriert und das Filtrat i. Vak. (10 bzw. 0.001 Torr) bei Raumtemp. vollständig eingengt. Man erhält 3.18 g (93%) farbloses, viskoses **1d/1d'** ( $\delta^{11}\text{B} = 56.15$ ), das langsam kristallisiert; Schmp. 67–68°C (DSC: 65.5°C;  $\leq 120^\circ\text{C}$ : exotherm, Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) mit ca. 20% d.e. eines Isomers; zugeordnet sind:  $\delta = 2.25$ –1.20 (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>); 0.83 (EtB<sup>3</sup>); [3.65 (d), 3.13 (d) (60%); 3.27 (40%) (H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>)]; [2.57, 2.40 (60%), 2.50, 2.33 (40%); H<sub>3</sub>CN<sup>6</sup>]; 0.96, 0.87, 0.62 (H<sub>3</sub>C<sup>1,4,7</sup>). — MS-Daten und Gerüstatom-Resonanzen Tab. 1, 2; weitere <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>; –30°C) von **1d/1d'** (60:40):  $\delta = 26.6/26.8$  (CHB<sup>1</sup>); 9.5 (CH<sub>2</sub>B), 8.5, 9.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>); 11.4, 11.1/12.7, 10.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>4,7</sup>); [47.06, 44.3/47.12, 45.0 (Me<sub>2</sub>N<sup>6</sup>)]; [32.2, 31.4, 30.7, 30.1, 28.4, 27.8,

27.7, 27.3, 26.5, 26.3, 25.8, 25.0, 24.9, 24.5, 22.1, 21.9 ( $\beta,\gamma$ -CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C<sup>4,5</sup>); 36.2/32.2 (CHC<sup>7</sup>). — C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>B<sub>2</sub>NO (317.1): ber. C 71.96, H 11.76, B 6.81, N 4.42; gef. C 71.96, H 11.56, B 6.79, N 4.38.

#### Organosubstituierte $\overline{OPBC=CB}$ -Verbindungen (2)

3,3,4,5,6-Pentaethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-bora-3-borata-4-cyclohexen (**2a**): 3.3 g (15 mmol) ClPPh<sub>2</sub> tropft man in ca. 10 min zu 3.7 g (15 mmol) **A** in 50 ml THF (Temperaturanstieg auf 28°C), wobei KCl ausfällt. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß werden 0.9 g KCl abfiltriert, und das Filtrat wird i. Vak. (12 Torr) eingengt. Man erhält 5.8 g (99%) viskoses **2a**. — IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1525 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [7.74 (4H), 7.48 (6H) (Ph<sub>2</sub>P)], 0.74 (CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>), 0.79 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>), [2.43, 2.39 (CH<sub>2</sub>C<sup>4,5</sup>)], 1.05, 1.02 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>4,5</sup>), 1.31 (CH<sub>2</sub>B<sup>6</sup>), 1.11 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>6</sup>). — MS-Daten und Gerüstatom-Resonanzen Tab. 1, 2. — Weitere <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = {131.7 [*J*<sub>PC</sub> = 21.7 Hz] (*i*), 131.7 [10.9] (*o*), 128.3 [9.7] (*m*), 131.4 (*p*) (Ph<sub>2</sub>P<sup>2</sup>)}; 13.2, 11.5 [9.0] (Et<sub>2</sub>B<sup>3</sup>); 25.7 [11.3], 16.3 [1.7] (EtC<sup>4</sup>); 23.5 [1.0], 14.7 (EtC<sup>5</sup>); ca. 12.8, 7.7 (EtB<sup>6</sup>). — C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>B<sub>2</sub>OP (392.1): ber. C 73.53, H 9.00, B 5.51, P 7.91; gef. C 73.35, H 8.81, B 5.72, P 7.99.

3,3,5,6-Tetraethyl-2,2,4-triphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-bora-3-borata-4-cyclohexen (**2b**) und 3,3,4,6-Tetraethyl-2,2,5-triphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-bora-3-borata-4-cyclohexen (**2c**): 6.18 g (28 mmol) ClPPh<sub>2</sub> tropft man in ca. 10 min zur Lösung von 8.24 g (28 mmol) **B/C**-Gemisch in 60 ml THF (Temperaturanstieg auf ca. 34°C), KCl fällt aus. Nach ca. 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 2.76 g (ber. 2.09 g) verunreinigtes KCl ab, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. (14 Torr) ab, trocknet den Rückstand bei 40°C/0.001 Torr und erhält 11.21 g (91%) gelbes, hochviskoses **2b/2c**-Gemisch (<sup>31</sup>P-NMR: ca. 1:1). — IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 1593, 1569 cm<sup>-1</sup> (Ph), 1520 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = [7.78 (4H), 7.56 (6H) (Ph<sub>2</sub>P)], ca. 0.6 (CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>), ca. 0.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>3</sup>), [2.19, 2.03 (EtC<sup>4,5</sup>)], [7.27, 7.01, 6.83 (PhC<sup>4,5</sup>)], 1.38 (CH<sub>2</sub>B<sup>6</sup>), 1.12 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>6</sup>). — MS-Daten und Gerüstatom-Resonanzen Tab. 1, 2. — Weitere <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50°C) von **2b/2c**:  $\delta$  = {131.19 [*J*<sub>PC</sub> = 48.0 Hz], 131.16 [48.7] (*i*), 131.9 [11.2], 131.6 [11.2] (*o*), 128.5 [10.1] (*m*), 131.7 (*p*) (Ph<sub>2</sub>P<sup>2</sup>)}; ca. 13, 11.0 [9.0] (Et<sub>2</sub>B<sup>3</sup>); 27.9 [10.6], 16.2 [1.7] (EtC<sup>4</sup>); [147.4 [12.0], 146.6 [1.5] (*i*); 128.7, 125.9 (*o*); 127.7, 127.1 (*m*); 124.7, 124.1 (*p*) (PhC<sup>4,5</sup>)], 25.6 [1.6], 14.1 (EtC<sup>5</sup>); ca. 14.5, ca. 13.5; 7.3, 7.6 (EtB<sup>6</sup>). — C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>B<sub>2</sub>OP (440.2): ber. C 76.40, H 8.02, B 4.91, P 7.04; gef. C 76.82, H 8.16, B 4.70, P 6.81.

3,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-4,5,6-triethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phosphonia-6-bora-3-borata-4-cyclohexen (**2d**): 5.73 g (26 mmol) ClPPh<sub>2</sub> werden in ca. 10 min zu 7.74 g (26 mmol) **D** in 60 ml THF getropft (Temperaturanstieg bis 32°C). Nach ca. 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 2.47 g verunreinigtes KCl ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (12 Torr), trocknet bei 50°C/0.001 Torr und gewinnt 10.3 g (90%) kristallines **2d** mit Schmp. 115°C (aus Pentan). — IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 1529 cm<sup>-1</sup> (C=C). — Raman (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1537 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [7.64 (4H), 7.40 (6H) (Ph<sub>2</sub>P)], [1.26 ( $\alpha$ -C), 2.2–1.4 ( $\beta,\gamma$ -C)], ca. 2.3 (H<sub>2</sub>CC<sup>4,5</sup>), 0.96, 0.32 (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C<sup>4,5</sup>). — MS-Daten und Gerüstatom-Resonanzen Tab. 1, 2. — Weitere <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30°C):  $\delta$  = {136.7 [*J*<sub>PC</sub> = 39.0 Hz], 135.2 [43.5] (*i*), 131.6 [11.7] (*o*), 128.4 [9.2] (*m*), 131.4 [1.8], 130.4 [1.4] (*p*) (Ph<sub>2</sub>P)}; 32.5, 23 ( $\alpha$ -C); 36.5 [7.0], 32.4 (2 C), 30.7 [15.6] ( $\beta$ -C); 24.8, 24.4 ( $\gamma$ -C) (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>B); 24.6 [15.4], 14.2 [5.3] (EtC<sup>4</sup>); 23.2 [3.0], 14.9 [3.2] (EtC<sup>5</sup>); 13.2 [5.0], 7.6 (EtB<sup>6</sup>). — Kristallstrukturanalyse<sup>[29]</sup> Abb. 2, 4, Tab. 3. — C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>B<sub>2</sub>OP (444.2): ber. C 75.71, H 8.85, P 6.97; gef. C 75.96, H 8.83, P 6.86.

#### Organosubstituierte $\overline{BOBC=C}$ - (**3**) und $\overline{BOBCC}$ -Verbindungen (**4**)

3-(Diphenylarsanyl)-2,3,4,4,5-pentaethyl-1,2,5-oxadiborolan (**4a**): Zu 3.40 g (14 mmol) in 50 ml THF gelöstem **A** tropft man in 10 min eine Lösung von 3.66 g (14 mmol) ClAsPh<sub>2</sub> in 5 ml THF

(leichter Temperaturanstieg). KCl fällt sofort aus. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 1.13 g verunreinigtes KCl (gef. Cl 44.0; ber. 47.6) ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (14; 0.001 Torr; Bad  $\leq$  40°C) und erhält 5.98 g (99%) trübes, viskoses **4a** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 59.7), das aus Heptan kristallisiert; Schmp. 56–57°C. — IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 1578 cm<sup>-1</sup> (Ph<sub>2</sub>As). — MS, *m/z* (%): 436 [B<sub>2</sub>, M<sup>+</sup>] (13), 207 [M<sup>+</sup> – AsPh<sub>2</sub>] (100), 151 (88), 137 (38), 95 (22), 81 (49), 69 (41), 55 (29), 41 (74). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.64 (2H), 7.58 (2H), 7.41 (3H), 7.31 (3H), 2.15 (1H), 1.91 (2H), 1.86 (1H), 1.64 (1H), 1.44 (1H); 1.36, 0.98, 0.59 (9H); ca. 0.7 (5H); 0.6, 0.45 (2H); 0.87 (3H). — <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 59.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 780 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [139.2, 136.0 (*i*), 138.4, 133.8 (*o*), 128.3, 128.1 (*m*), 128.9, 127.7 (*p*) (Ph<sub>2</sub>As)]; 57.1 (C<sup>3</sup>); 46.4 (C<sup>4</sup>); 27.3, 26.1, 22.1 (CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>); 13.6, 12.5, 11.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>); 11.9, 7.3, 6.9 (EtB<sup>2,5</sup>). — C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>AsB<sub>2</sub>O (436.1): ber. C 66.10, H 8.08, As 17.17; gef. C 66.20, H 8.00, As 17.10.

1-(Diphenylarsanyl)-2,2,3,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-phenyl-1,2,5-oxoniadiboranol (**3b**), 1-(Diphenylarsanyl)-2,2,4,5-tetraethyl-2,5-dihydro-3-phenyl-1,2,5-oxoniadiboranol (**3c**), *rac/meso*-3-(Diphenylarsanyl)-2,3,4,5-tetraethyl-4-phenyl-1,2,5-oxadiborolan (**4b/4b'**) und (*R/S*)-3-(Diphenylarsanyl)-2,4,4,5-tetraethyl-3-phenyl-1,2,5-oxadiborolan (**4c**): Die Lösung von 3.65 g (14 mmol) ClAsPh<sub>2</sub> in 5 ml THF tropft man in 10 min zu 4.05 g (14 mmol) **B/C**-Gemisch in 50 ml THF (Temperaturanstieg auf ca. 25°C). Ein fein verteilter Niederschlag fällt aus. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 1.35 g verunreinigtes KCl (gef. Cl 42.3; ber. 47.6) ab, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. (14; 0.001 Torr; Bad  $\leq$  40°C) ab und gewinnt 6.56 g (98%) gelbes, viskoses, leicht trübes ca. 1:1-Gemisch aus **3b/3c** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 35.8) sowie **4b/4b'**, **4c** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 52.6). — Nach 30min. Erwärmen auf 80°C besteht das Gemisch aus etwa 75% **4b/4b'**, **4c** (58.2) und etwa 25% **3b/3c** (33.7). — IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 1595 cm<sup>-1</sup> (C=CPh), 1578 (Ph<sub>2</sub>As). — MS, *m/z* (%): 484 [M<sup>+</sup>, B<sub>2</sub>] (<1), 255 [M<sup>+</sup> – Ph<sub>2</sub>As] (43), 199 [B<sub>1</sub>, 255 – EtBO] (100), 117 (46). — **4b/4b'** und **4c**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.81–6.84 (15H), 2.45 (1H), 2.1 (2H), 1.57 (1H), 1.36 (3H), 1.3–0.9 (6H), 0.85–0.6 (6H), 0.48 (1H). — <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 59.3 (*h*<sub>1/2</sub> = 900 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 143–125 (Ph<sub>2</sub>As, PhC<sup>3,4</sup>); 64.8, 59.9, 55.5, 47.7 (C<sup>3,4</sup>, br.); 31.8, 30.6, 29.0, 27.7, 26.2 (CH<sub>2</sub>C<sup>4</sup>); 22.7, 21.6, 20.4 (CH<sub>2</sub>C<sup>3</sup>); 14.1, 13.9, 12.0, 11.3, 10.8, 10.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>); ca. 13.9, ca. 12.5 (CH<sub>2</sub>B<sup>2,5</sup>); 7.8, 7.6, 7.04, 7.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>2,5</sup>). — C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>AsB<sub>2</sub>O (484.1): ber. C 69.47, H 7.29, As 15.47, B 4.46; gef. C 67.98, H 7.51, As 14.53, B 4.00.

[1] [1a] 111. Mitteilung über Borverbindungen. — 110. Mitteilung: R. Köster, R. Kuczniarz, W. Schüßler, D. Bläser, R. Boese, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 189–201.

[2] Jetzige Adresse von G. M.: Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Universitätsstraße 10, D-78464 Konstanz.

[3] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 319–330.

[4] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 627–636.

[5] [5a] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1003–1016. — [5b] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1253–1260.

[6] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1017–1023.

[7] [7a] R. Köster, *Lewisbase-Tetraorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 620–621. — [7b] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Lewisbase-Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 534–542, speziell S. 537, 541. — [7c] M. Yalpani, J. Serwatowski, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 3–7.

[8] [8a] R. Köster, G. Seidel, 2-Ammoniak-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol aus Tetraethyl-2,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1,2,5-azadiborol mit H<sub>2</sub>O, **1984**, unveröffentlicht. — [8b] R. Köster, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, Manuskript in Vorbereitung.

[9] [9a] R. Köster, *Lewisbase-Triorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R.

- Köster), S. 621–623. — <sup>[9b]</sup>  $\text{Et}_2\text{BOB}(\text{Et})\text{OC}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$  aus  $\epsilon$ -Caprolactam mit  $\text{Et}_3\text{B}$ , vgl. Lit. <sup>[11]</sup>
- <sup>[10a]</sup> R. Köster, *Lewisbase – 1,3-Diorgano-1,3-dioxy-diboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 623–624. — <sup>[10b]</sup> W. Kliegel, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 9–16. — <sup>[10c]</sup> W. Kliegel, U. Lauterbach, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1457–1461. — <sup>[10d]</sup> H. Amt, W. Kliegel, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1791–1796; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 231439.
- <sup>[11]</sup> <sup>[11a]</sup> M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 19–24. — <sup>[11b]</sup> M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1231–1236.
- <sup>[12]</sup> K. Niedenzu, H. Nöth, J. Serwatowska, J. Serwatowski, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3248–3254.
- <sup>[13]</sup> R. Köster, W. Schüßler, G. Seidel, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>[14]</sup> Diorganophosphoxy-borane: <sup>[14a]</sup> R. Köster, *Diorgano-phosphoxy-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 596–599. — <sup>[14b]</sup> R. Köster, Y.-H. Tsay, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1117–1123. — <sup>[14c]</sup> R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2250–2262. — <sup>[14d]</sup> R. Köster, W. Schüßler, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1105–1115.
- <sup>[15]</sup>  $\text{XOPPh}_2\text{—BR}_3$ -Verbindungen: <sup>[15a]</sup> X =  $\text{R}_3\text{Si}$ : s. Lit. <sup>[6]</sup>, speziell S. 1017ff. — <sup>[15b]</sup> X =  $\text{R}_2\text{B}$ : B. Wrackmeyer, R. Köster, *Molekülstrukturanalysen von Lewisbase-Triorganoboranen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 526.
- <sup>[16]</sup> <sup>[16a]</sup> R. Köster, *Phosphan-Triorganoborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 466–472. — Nichtcyclische Phosphan-Triorganoborane: <sup>[16b]</sup> M. E. Gurskii, D. G. Pershin, B. M. Mikhailov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 17–23. — <sup>[16c]</sup> W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, 40, 61–66. — <sup>[16d]</sup> I. Manners, W. D. Coggio, M. N. Mang, M. Parvez, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3481–3482. — <sup>[16e]</sup> D. C. Bradley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 7–8.
- <sup>[17]</sup> Viergliedrige cyclische Phosphan-Triorganoborane: <sup>[17a]</sup> S. G. Vul'ison, N. N. Sarvarova, A. S. Balueva, O. A. Erastov, B. A. Arbutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 1445; engl. 1278. — <sup>[17b]</sup> A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 163–165; engl. 151–153; *Chem. Abstr.* **1989**, 110, 75627. — <sup>[17c]</sup> T. V. Troepol'skaya, L. V. Ermolaeva, G. A. Vagina, A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 17–20; *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 242060.
- <sup>[18]</sup> Fünfgliedrige Phosphan-Triorganoborane: E. Sattler, Universität Karlsruhe, unveröffentlichte Ergebnisse **1983–1985**; vgl. Abstr. of Papers 41/2, V. Imeboron, Juli **1983**.
- <sup>[19]</sup> Sechsgliedrige Phosphan-Triorganoborane: <sup>[19a]</sup> S. Kersch, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 49–58. — <sup>[19b]</sup> R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1381–1392. — <sup>[19c]</sup> A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, O. A. Erastov, B. A. Arbutov, Yu. Ya. Efremov, V. M. Nekhoroskhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1989**, 1674–1676; *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 139156. — <sup>[19d]</sup> Vgl. Lit. <sup>[6]</sup>, speziell S. 1018–1019.
- <sup>[20]</sup> O-Lewisbase-Triorganoborane und verwandte Verbindungen: <sup>[20a]</sup> R. Köster, *Ether-Triorganoborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 426–430. — <sup>[20b]</sup> H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7640–7645. — <sup>[20c]</sup> S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 25–33. — <sup>[20d]</sup> S. Kersch, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, 42, 387–394. — <sup>[20e]</sup> B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1563–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1500–1502. — <sup>[20f]</sup> B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 503–508.
- <sup>[21]</sup> Tetraorganodiboroxane einschließlich 1,2,5-Oxadiborolane: <sup>[21a]</sup> R. Köster, *Tetraorgano-diboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 810–822. — <sup>[21b]</sup> W. Haubold, A. Gemmler, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 507, 222–230. — <sup>[21c]</sup> H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2575–2576. — <sup>[21d]</sup> R. Köster, M. Yalpani, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 600–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 572–574. — <sup>[21e]</sup> R. Köster, P. Idelmann, *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 83–87. — <sup>[21f]</sup> R. Köster, W. Schüßler, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **1988**, 4, 460–462.
- <sup>[22]</sup> R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1825–1850.
- <sup>[23]</sup> <sup>[23a]</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Lewisbase-Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 456–475, speziell S. 474. — <sup>[23b]</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, *Kernresonanzspektroskopie von Lewisbase-Triorganoboran-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 520–562. — <sup>[23c]</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Amin-( $\text{R}_2\text{B}$ ) $_2\text{O}$ : s. Lit. <sup>[7c]</sup>.
- <sup>[24]</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2022–2034.
- <sup>[25]</sup> Vgl. Lit. <sup>[14b]</sup>, speziell S. 1120.
- <sup>[26]</sup> J. C. Tebby in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, **1987**, S. 1–60.
- <sup>[27]</sup> J. G. Verkade, J. A. Mosbo in Lit. <sup>[26]</sup>, S. 425–463, speziell S. 445.
- <sup>[28]</sup> R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1381–1392.
- <sup>[29]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **1a** und **2b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57609, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[30]</sup> S. Lit. <sup>[6]</sup>, speziell S. 1021, Diskussion der NB-Bindung im Bicyclus I mit  $\text{CBOSiCCN}$ -Gerüst.
- <sup>[31]</sup> <sup>[31a]</sup> L. Synoradzki, R. Mynott, A. Jiang, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Köster, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2863–2874. — <sup>[31b]</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 597–615.
- <sup>[32]</sup> P. S. Bryan, R. L. Kuczowski, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 553–559.
- <sup>[33]</sup> L. A. Hagelee, R. Köster, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1977**, 7, 53–67.
- <sup>[34]</sup> M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1275–1283.
- <sup>[35]</sup> X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4615–4616.
- <sup>[36]</sup> H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, C25–C29.
- <sup>[37]</sup> DSC-Aufnahmen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- <sup>[38]</sup> MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- <sup>[39]</sup> NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- <sup>[40]</sup> Wir danken Herrn Professor Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Messungen und diesbezügliche Diskussionsbeiträge.
- <sup>[41]</sup> H. Böhme, M. Hilp, L. Koch, E. Ritter, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2018–2020.