

Ethyl-substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole^[1]

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Germany

Eingegangen am 17. Juni 1994

Key Words: 1,2,5-Azadiboroles / 1,2,5-Oxadiboroles / 1,2,5-Oxadiborolanes / Carboranes

Ethyl-substituted 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiboroles^[1]

Four N-Lewis base-(1,2,5-oxadiboroles) *rac*-5(Do) [Do = ammonia (NH₃), quinuclidine (Q), pyridine (Py), γ -picoline (γ Pic)] of $\overline{B(Et)OB(Et)C(Et)=C(Et)}$ (**5**, identical with **II**) are prepared by reaction of *cis*-Et₂BC(Et)=C(Et)BEt₂ (**A**) with KNH₂ via the tetraethyl-substituted ($\overline{BNBC=C}$) heterocycles **1–4**. $\overline{B(Et)N(SiMe_3)B(Et)C(Et)=C(Et)}$ (**4**) reacts with water with elimination of Me₃SiOH to give *rac*-5(NH₃). The latter undergoes exchange reactions with various N-bases (Py, γ Pic, Q) quantitatively forming the 1:1 addition compounds

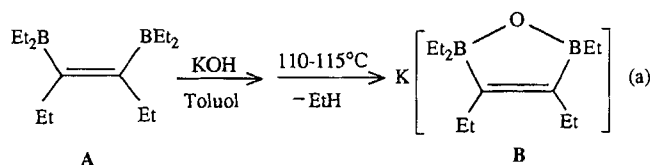
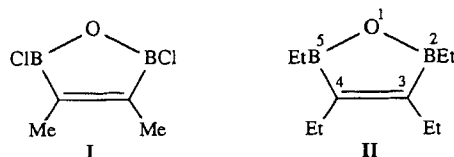
rac-5(Do) [Do = γ Pic (X-ray structure analysis)]. *rac*-5(NH₃) reacts with Ph₃B to yield H₃N–BPh₃ and the unstable compound **5**, which dimerises to (**5**)₂ and/or reacts with (EtBO) elimination to afford the boroxin (EtBO)₃ and, presumably, the *nido*-carborane Et₄C₄B₂Et₂ (**6**). – The potassium salt K[$\overline{B(Et_2)OB(Et)C(Et)=C(Et)}$] (**B**) is transformed with ClPbMe₃ to EtPbMe₃ and presumably **5** or to the rearranged heterocycle $\overline{B(Et)OB(Et)C(Et_2)C(Et, PbMe_3)}$ (**7**).

Tetraorgano-substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole sind cyclische Vinylidiboroxane, deren Verwendung als Reagenzien zur 1,2-Vinylborierung von Carbonyl-Verbindungen und als η^4 -(2e-Fünfring)-Liganden von Übergangsmetallfragmenten interessant ist. Wir wollten feststellen, ob und wie ($\overline{BOBC=C}$)-Heterocyclen hergestellt und die aufgrund von Literaturangaben^[2,3] vermutlich instabilen Fünfringe in situ aus geeigneten Depotverbindungen freigesetzt werden können. 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborole sind demgegenüber stabile Verbindungen^[2b]. 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole mit weiteren elektronenspendenden Substituenten wie z.B. mit exocyclischen OR- oder NR₂-Resten an den Boratomen haben wir nicht untersucht, da derartige Verbindungen eine vergleichsweise geringe Reaktivität haben dürften.

Über Lewisbase-freie 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole ist nur vorläufig berichtet worden, so über das 2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-Derivat **I**^[2] sowie die all-Ethyl-Verbindung **II**^[3]. Da wegen fehlender zusätzlicher Verlautbarungen die ($\overline{BOBC=C}$)-Cyclen ohne Komplexpartner offensichtlich instabil sind, haben wir zunächst versucht, Lewisbase-Addukte der Organo-substituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole präparativ zu gewinnen. Wir berichten hier über Synthesewege zu der perethylierten Verbindung **II** (im folgenden mit **5** bezeichnet) aus 3,4-Bis(diethylboryl)-*cis*-3-hexen (**A**)^[4,5] und aus dem Kaliumsalz **B**, das aus **A** mit Kaliumhydroxid nach Gl. (a) leicht zugänglich ist^[6].

Herstellung von Ammoniak-(Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol)

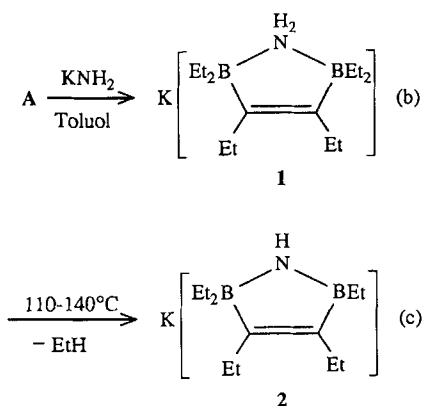
In Analogie zur Herstellung der alkylierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole mit ($\overline{BOSiC=C}$)-Gerüst aus 2,5-Dihy-



dro-1,2,5-azasilaborolen mit ($\overline{BNSiC=C}$)-Gerüst^[7] konnten wir aus **A** über die ($\overline{BNBC=C}$)-Heterocyclen **1–4** das Tetraethyl-substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborol **5** mit ($\overline{BOBC=C}$)-Gerüst gewinnen.

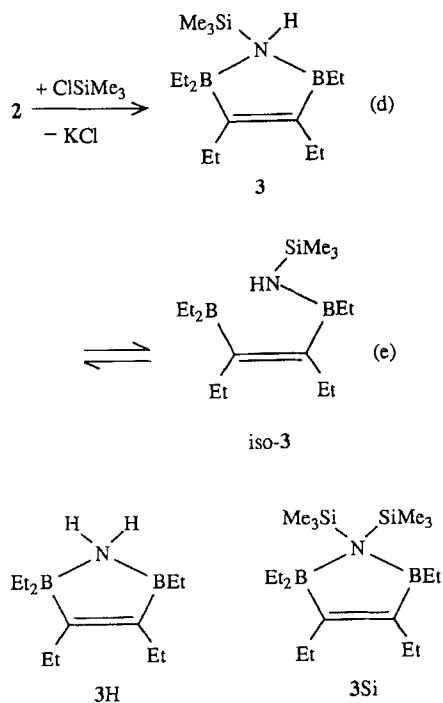
Bis-diethylboryliertes *cis*-3-Hexen **A** reagiert mit in Toluol suspendiertem KNH₂ bei Raumtemperatur nach Gl. (b) unter Bildung des Kaliumsalzes **I**, das mit ca. 88% Ausbeute isoliert werden kann.

Das Salz **I** [$\tilde{\nu}$ (NH₂) = 3300, 3250; $\tilde{\nu}$ (C=C) = 1590 cm⁻¹] löst sich in THF ($\delta^{11}B = -2.8$). Sämtliche ¹H- und ¹³C-NMR-Signale von **I** bestätigen den symmetrischen Aufbau der Verbindung. Für die H₂CC^{3,4}-Protonen ($\delta^1H = 1.86$) und die C^{3,4}-Atome ($\delta^{13}C = \text{ca. } 154$) tritt jeweils eine Resonanz auf. Das bis ca. 60°C stabile Salz **I** (DSC) spaltet ab ca. 100°C Ethan ab und bildet nach Gl. (c) mit 89% Ausbeute das Kaliumsalz **2** [$\tilde{\nu}$ (NH) = 3390, 3350, $\tilde{\nu}$ (C=C) = 1520 cm⁻¹] mit je einem dreifach ($\delta^{11}B \approx 46$) und vierfach (–4.7) koordinierten Boratom.



Einige ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von **2** sind gegenüber den entsprechenden Signalen der Verbindung **1** charakteristisch verschoben. Die $\text{H}_2\text{CC}^{3,4}$ -Protonen von **2** ($\delta^1\text{H} = 2.10; 2.04$) treten getrennt auf. Auch beide $^{13}\text{C}^{3,4}$ -NMR-Signale [$\delta^{13}\text{C} = 187$ (C^3), 144.3 (C^4)] lassen sich klar voneinander unterscheiden.

Das Kaliumsalz **2** reagiert mit Chlortrimethylsilan in Diethylether unter Bildung des flüssigen *N*-trimethylsilylierten 1,2,5-Azoniaboratols **3**, das nach Gl. (d) mit ca. 94% Ausbeute isoliert wird.

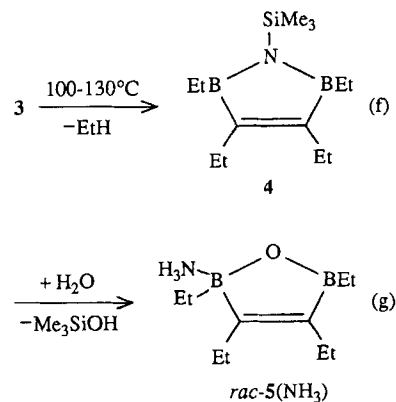


Mit jeweils ca. 3.5% bilden sich außerdem das Me_3Si -freie Produkt **3H** ($\delta^{11}\text{B} = 1.2$) und die zweifach silylierte Verbindung **3Si** (-1.2), die sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch vom monosilylierten **3** [$\delta^{11}\text{B} = 62$ (B^2), 54 (B^5)] gut unterscheiden lassen.

Das cyclische **3** steht mit dem nichtcyclischen *iso-3* im Gleichgewicht (e). Die ^{11}B -NMR-Signale von **3** sind bereits bei ca. 50°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ leicht verschoben [$\delta^{11}\text{B} = 67$ (B^2), 52.6 (B^5)]. Ein deutlich verändertes ^{11}B -NMR-Spektrum von **3** wird beim Abkühlen [-30°C : $\delta^{11}\text{B} = 29$ (B^2),

55.5 (B^5); -78°C : $\delta^{11}\text{B} = 6.4$ br., asymm.] registriert. Die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}^{3,4}$ -Atome von **3** [$\delta^{13}\text{C} = 167$ (C^4), 150 (C^3)] sind gegenüber denen von **2** jeweils charakteristisch [$\delta^{13}\text{C} = 144$ (C^4), 187 (C^3)] verschoben.

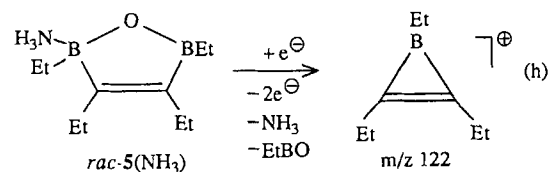
Das pentaethylierte **3** spaltet beim Erhitzen auf $100-130^\circ\text{C}$ ein Äquivalent Ethan ab. Mit 88proz. Ausbeute isoliert man entsprechend Gl. (f) das tetraethylierte 2,5-Dihydro-1,2,5-azadiaborol **4** ($\delta^{11}\text{B} = 59$) mit breitem $^{13}\text{C}^{3,4}$ -NMR-Signal ($\delta^{13}\text{C} = 161$).



Verbindung **4** reagiert in THF-Lösung mit Wasser nach Gl. (g). In Analogie zur Herstellung der $\text{BOSiC}=\text{C}$ -Fünfringe^[7] wird bereits bei Raumtemperatur das Racemat des Ammoniakats [*rac-5*(NH_3)] gebildet. Die reine, feste (1:1)-Additionsverbindung isoliert man nach Sublimieren i. Vak. mit ca. 90% Ausbeute.

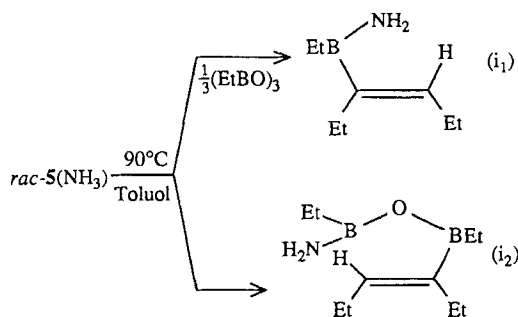
Verbindung **4** reagiert mit ^{17}O -angereichertem Wasser zu ^{17}O -angereichertem *rac-5*(NH_3)* ($\delta^{17}\text{O} = 159$). Außerdem bilden sich drei ^{17}O -angereicherte Me_3SiO -Verbindungen, denen wir die Gruppierungen $\text{Me}_3\text{SiOB} <$ (97.7), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (36.8) und Me_3SiOH (12.8) zuordnen^[8]. Das Ammoniak in **5**(NH_3) ist fest an ein Boratom gebunden [$\delta^{11}\text{B} = 51.7$ (B^5), 5.8 (B^2)]. Das in CDCl_3 lösliche *rac-5*(NH_3) hat außerdem zwei ^{13}C -NMR-Signale für die $\text{C}^{3,4}$ -Atome [$\delta^{13}\text{C} = 176.5$ (C^4), 148.4 (C^3)].

Die Basismasse (m/z 122) im Massenspektrum von *rac-5*(NH_3) ordnen wir dem $(\text{Et}_2\text{C}_2\text{BEt})$ -Ion zu, das sich nach Gl. (h) durch Abspalten der Base und von Ethylboroxid bilden dürfte. Entsprechendes findet man in den Massenspektren der 1:1-Additionsverbindungen *rac-5*(Q), *rac-5*(Py) und *rac-5*(γPic).



Beim Erhitzen des trockenen *rac-5*(NH_3) auf $130-140^\circ\text{C}$ erfolgt Ammonolyse der BC -Bindungen. Entsprechend den Gl. (i₁) und (i₂) bilden sich ungesättigte Borane mit drei verschiedenen $\text{HC}=\text{C}$ -Gruppierungen ($\delta^1\text{H} = 6.23, 5.93, 5.33$). Außerdem treten ^{11}B -NMR-Signale neuer Verbindungen

dungen auf $[\delta = 44 (\text{R}_2\text{BN}), 36.9 [\text{RB}(\text{N})\text{O}], 33 \text{ und } 30.8 (\text{RBO}_2)]$.

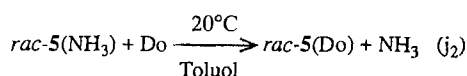


Auch in siedendem Toluol reagiert $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ nicht einheitlich. $\text{R}_2\text{BN-}$, $\text{RB}(\text{N})\text{O-}$ und RBO_2 -Verbindungen mit entsprechenden $^{11}\text{B-NMR}$ -Signalen ($\delta^{11}\text{B} = 43.7, 36.4, 33.0$) werden gebildet. Erhitzt man $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ in Mesitylen auf 160°C , wird außerdem Ammoniak freigesetzt.

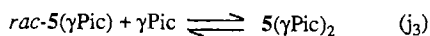
Siedendes Et_3B reagiert mit $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ unter Bildung der Additionsverbindung $\text{H}_3\text{N-BEt}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = -1.4$) und einer Vielzahl von $\text{R}_2\text{BX-}$ Verbindungen mit $\text{Et}_2\text{BVinyl-}$ ($\delta^{11}\text{B} = 76.9$), $\text{Et}_2\text{BO-}$ (52.7), $\text{R}_2\text{BN-}$ (48.9) und $\text{RR}_{\text{en}}\text{BN-}$ Gruppierungen (43.3). Außerdem lassen sich Borazine (RBNH_3) ($\delta^{11}\text{B} = 36.1$) und das Ethylboroxin $(\text{EtBO})_3$ (32.9) nachweisen.

Lewis-Basenaustausch an Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol 5

Die Additionsverbindung $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ reagiert mit Triethylamin zu einem Gleichgewichtsgemisch (j₁), in dem offensichtlich die 2:1-Additionsverbindung $5(\text{NH}_3, \text{NEt}_3)$ ($\delta^{11}\text{B} = 28$) und die 1:1-Additionsverbindung $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ ($51.7; 5.8$) nebeneinander vorliegen. Mit Chinuclidin (Q) in Toluol läßt sich bereits bei Raumtemperatur im Argonstrom das Ammoniak aus $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ vollständig verdrängen. Man isoliert mit 96% Ausbeute entsprechend Gl. (j₂) das Racemat der festen 1:1-Additionsverbindung $\text{rac-5}(\text{Q})$.



Do: Py, γPic , Q



Der Basenaustausch zwischen $\text{rac-5}(\text{NH}_3)$ und Pyridin nach Gl. (j₂) verläuft bei Raumtemperatur ebenfalls quantitativ. Man erhält flüssiges, in siedendem Toluol stabiles $\text{rac-5}(\text{Py})$. Entsprechend reagiert γ -Picolin zur 1:1-Additionsverbindung $\text{rac-5}(\gamma\text{Pic})$, deren Aufbau im festen Zustand durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Die Base in $\text{rac-5}(\gamma\text{Pic})$ ist im Kristall (Abb. 1) und in Lösung ($\delta^{11}\text{B} = 50.4; 9.6$) fest an ein Boratom gebunden. Sämtliche Abstände und Winkel des kristallisierten $\text{rac-5}(\gamma\text{Pic})$ entsprechen bekannten Werten. In Abb. 1 ist ein Enantiomer

von $\text{rac-5}(\gamma\text{Pic})$ mit vollkommen ebenem (B2-O-B1-C2-C1)-Fünfring dargestellt.

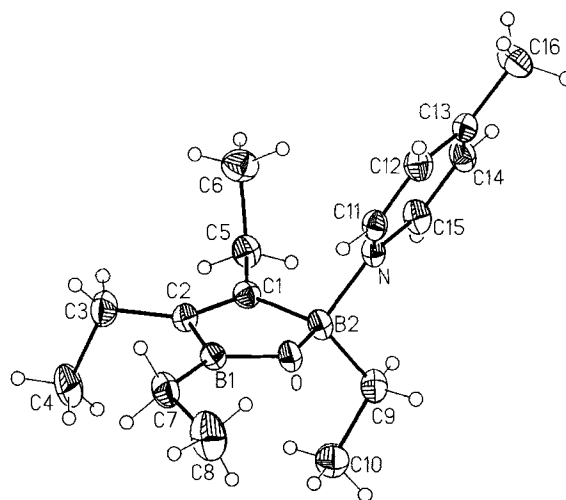


Abb. 1. Struktur eines Enantiomers von $\text{rac-2-}(\gamma\text{-Picolin})\text{-2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol [rac-5}(\gamma\text{Pic})]$ im Kristall; ausgewählte Atomabstände [Å] und -winkel [$^\circ$]: O-B2 1.488(3), C1-B2 1.615(3), C1-C2 1.354(3), C2-B1 1.571(3), O-B1 1.374(3), N-B2 1.641(3); B1-O-B2 109.1(2), O-B2-C1 104.2(1), B2-C1-C2 108.7(2), C1-C2-B1 106.9(2), C2-B1-O 110.6(2), B1-C7-C8 116.3(2), B2-C9-C10 112.4(2), C1-C5-C6 111.9(2); E(C1,C2, B1,O,B2)/E(N,C11,15) 116.9; E(B1,C2,C1,B2)/E(B1,O,B2) 5.2; E(B2,C1,O)/E(N,C11-C15) 113.8; C11-N-B2-O -9.7 ; C15-N-B2-C1 -76.1

Außer den fünf Ringatomen befinden sich die CH_2 -Gruppen der C3-, C5- und C7-Atome sowie die CH_3 -Gruppe C8 in nahezu gleicher Ebene. Die Methylgruppe C6 steht in *trans*-Stellung zur Methylgruppe C4. Die (C9-C10)-Ethylgruppe am 4fach koordinierten B2-Atom ist zur C6-Methylgruppe entgegengesetzt positioniert. Ein negativer Hyperkonjugationseffekt führt am dreibindigen B1-Atom wie in Triethylboroxin^[9] oder Triethylboran^[10] zur Aufweitung des (B1-C7-C8)-Winkels auf 116.3° . Dies ist nur möglich, wenn die Ethylgruppe in *syn*-Stellung zur BOB-Gruppierung steht^[11]. Der (B2-C9-C10)-Winkel am 4fach koordinierten B2-Atom beträgt dagegen nur 112.4° , was mit MO-Berechnungen (113°) gut übereinstimmt^[10]. Die berechneten (C-C-C)-Winkel betragen hingegen 112° in Übereinstimmung mit den gefundenen Winkeln $112.7, 111.9$ und 112.4° an den C3-, C5- und C9-Atomen von $5(\gamma\text{Pic})$.

Die (γPic)-Base ist am B2-Atom von $5(\gamma\text{Pic})$ fixiert mit einem NB2-Abstand von 1.641 \AA . Dies gilt auch für das gelöste $\text{rac-5}(\gamma\text{Pic})$ und steht im Gegensatz zu den Befunden bei den Lewisbase-Tetraorganodiboroxanen^[12] und Lewisbase-Triorganoboroxinen^[13-15], die bei Raumtemperatur als dynamische Assoziate vorliegen. – Beide Enantiomere von $\text{rac-5}(\gamma\text{Pic})$ sind in der asymmetrischen Einheit ($Z = 4$) über das Inversionszentrum jeweils paarweise gegeneinander angeordnet (Abb. 2).

Löst man $5(\gamma\text{Pic})$ bei Raumtemperatur in γ -Picolin, so assoziiert die Verbindung nach Gl. (j₃) mit einem zweiten Base-Molekül und steht mit $5(\gamma\text{Pic})_2$ im Gleichgewicht ($\delta^{11}\text{B} = 29.9$). Das zweite, nur schwach gebundene γ -Pico-

lin-Molekül läßt sich im Vakuum unter Rückbildung von **5**(γ Pic) leicht entfernen.

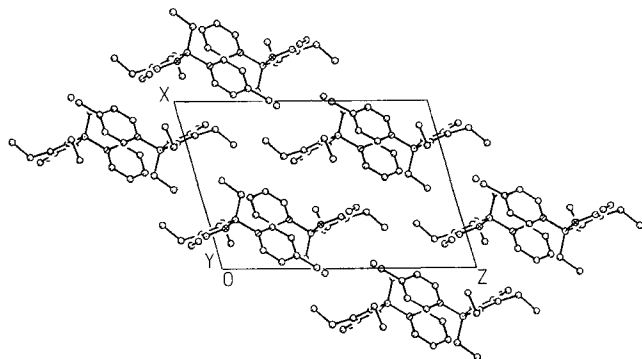
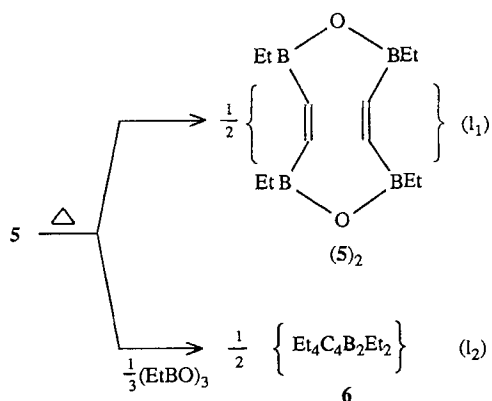
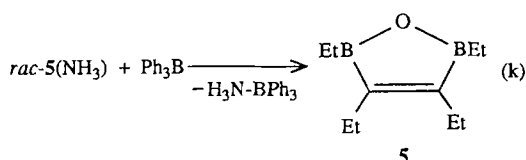


Abb. 2. Packung von *rac*-**5**(γ Pic) in der Elementarzelle

Lewisbase-freies Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol **5**

Die Übertragung des Ammoniaks aus *rac*-**5**(NH₃) auf Triethylboran ist von Folge- und Nebenreaktionen begleitet. Mit Triphenylboran in THF kann aber das Ammoniak aus *rac*-**5**(NH₃) bereits bei Raumtemperatur abgetrennt werden. Nach Gl. (k) erhält man quantitativ die Additionsverbindung H₃N-BPh₃ ($\delta^{11}\text{B} = -4.6$). Außerdem bildet sich ein i. Vak. destillierbares Gemisch aus instabilem 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborol **5** ($\delta^{11}\text{B} = 57$), einem offensichtlich dimeren (**5**)₂ (53) und Triethylboroxin (33). Im Destillationsrückstand sind bis zu 40% Ethylbor-Verbindungen ($\delta^{11}\text{B} = 22.0, 16.7, -45$) nachzuweisen, zu denen offensichtlich das Hexaethyl-*nido*-C₄B₂-Carboran **6**^[16,17] gehört. Auch das massenspektrometrisch gefundene Bruchstück-Ion *m/z* 122 deutet auf **6** hin^[16,17].

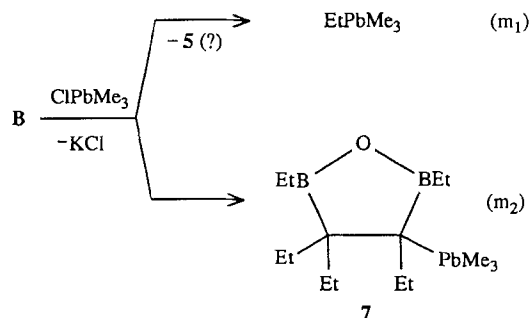


Sämtliche ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Daten konnten vom instabilen Oxadiborol **5** ermittelt werden. Das ¹¹B-NMR-Signal von **5** ($\delta^{11}\text{B} = 57$) ist in THF wegen *OB*-Koordinatation nach $\delta = 42$ verschoben. Die ¹³C-Resonanzen der C^{3,4}-Atome von **5** liegen wie bei Verbindung **4** bei $\delta = 161$, somit

in einem Bereich zwischen den beiden C^{3,4}-Resonanzen von **5**(γ Pic) [$\delta^{13}\text{C}(\text{C}^4) = 178, \delta^{13}\text{C}(\text{C}^3) = 148$].

Erhitzt man das basenfreie **5** auf ca. 60°C, so treten neue ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta = 87, 53$ (sh), 34, 19 und -45 auf. Aus **5** bildet sich somit Triethylboran, das vermutete Dimer (**5**)₂, Triethylboroxin und das *nido*-C₄B₂-Carboran Et₄C₄B₂Et₂ (**6**)^[16,17]. Beim Erhitzen auf 160°C wird die ¹¹B-NMR-Resonanz von (**5**)₂ ($\delta = 53$) intensiver als die von **5** ($\delta = 57$). Wir nehmen daher an, daß sich die Verbindung **5**, wie von anderen Ringverbindungen her bekannt^[18], nach Gl. (l₁) entweder als Dimer (**5**)₂ oder nach Gl. (l₂) unter (EtBO)-Eliminierung als perethyliertes C₄B₂-Carboran **6**^[17] stabilisieren kann.

Ein weiterer präparativer Zugang zu Verbindung **5** erwies sich als nicht gangbar. Aus dem Kaliumsalz **B** bildet sich mit Chlortrimethylplumban in siedendem THF nach Gl. (m₁) zwar Ethyltrimethylplumban, doch ist die gleichzeitig zu erwartende Verbindung **5** wegen der angewandten Temperatur (>60°C) nicht nachweisbar. In einer zusätzlichen Reaktion nach Gl. (m₂) entsteht unter Ethylwanderung vom Bor- zum Kohlenstoffatom das in 3-Stellung Me₃Pb-substituierte 1,2,5-Oxadiborolan **7**, das dem Produkt aus der Umsetzung des Salzes **B** mit Chlortrimethylstannan entspricht^[19a].



Ergebnis und Ausblick

Vier stabile Racemate der 1:1-Amin- bzw. Imin-Additionsverbindungen *rac*-**5**(Do) (Do: NH₃, Py, γ Pic, Q) des in freier Form bei Raumtemperatur nicht beständigen 2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborols (**5**) sind auf einem mehrstufigen, leicht gangbaren Weg präparativ zugänglich, ausgehend von *cis*-3,4-Bis(diethylboryl)-3-hexen (**A**) über die $\text{BNBC}=\text{C}$ -Heterocyclen **1–4**. Schlüsselreaktion zur Gewinnung der $\text{BOBC}=\text{C}$ -Heterocyclen ist der Stickstoff/Sauerstoff-Austausch bei der Hydrolyse des *N*-trimethylsilylierten **4** nach Gl. (g). Das basenfreie **5** läßt sich aus der Additionsverbindung *rac*-**5**(γ Pic) mit Triphenylboran leicht freisetzen. Spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß **5** thermisch instabil ist und zu einem nicht näher untersuchten Dimer (**5**)₂ weiterreagiert oder unter (EtBO)-Eliminierung einen neuen präparativen Zugang zu all-Ethyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6) (**6**) eröffnet^[19b]. Die instabile, in situ freigesetzte Verbindung **5** dürfte sich u.a. für Additionen an C=O-Bindungen oder C=C=C=O-Gruppierungen (Vinylborierungen)^[20] und für η^4 -Komplexierungen an Übergangsmetallfragmenten^[21] gut eignen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel (Toluol, Paraffin, Nujol, $[D_8]$ THF, THF, Heptan, $[D_8]$ Toluol, $CDCl_3$, Et_2O , Mesitylen) wurden nach Entwässern luftfrei aufbewahrt. – C-, H-, B-, N-, Si-, K-Werte: Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – DSC-Analysen^[22a]: DuPont 9900 (Aufheizgeschwindigkeit: 1–10 K/min). – IR: Nicolet 700. – GC^[22b]: Varian 3700, Siemens Sichromat. – EI-MS^[22b]: Finnigan MAT CH 5 und 311a (70 eV). – 1H -NMR^[23]: Bruker AM 200 Me_4Si . – ^{11}B -NMR^[23]: Bruker AC 200 (64.2 MHz), $Et_2O \cdot BF_3$, extern. – ^{13}C -NMR^[23]: Bruker AC 200 (50.3 MHz), Me_4Si extern. – ^{17}O -NMR^[24]: Bruker WH 400 (54.2 MHz), H_2O rein, extern. – ^{29}Si -NMR^[24]: Bruker AC 300 (59.6 MHz), Me_4Si extern. – ^{207}Pb -NMR^[24]: Bruker AC 300 (62.7 MHz), Me_4Pb . – Kristallstrukturdaten von *rac*-5(γ Pic)^[25]: Abb. 1 (mit Abständen und Winkeln), Abb. 2 (Elementarzelle).

Die Ausgangsverbindungen **A**^[4], **B**^[6], KNH_2 ^[26], Ph_3B ^[27] und Et_3B ^[28] wurden nach Literaturangaben hergestellt. $CISiMe_3$ (Bayer), $CIPbMe_3$ (Alfa), NH_3 , Et_3N , Chinuclidin Q (Aldrich), Pyridin Py, γ Picolin γ Pic (Fluka), $Et_2O \cdot BF_3$ (BASF) und $^{17}O/^{18}O$ -angereichertes Wasser (ca. 5% ^{17}O , ca. 15% ^{18}O) (Ventron, Karlsruhe) sind käuflich.

Kalium-2,2,3,4,5,5-hexaethyl-2,5-dihydro-1H-1,2,5-azoniadi-borotolat (**1**): 12.5 g (57 mmol) **A** vereinigt man bei 0°C in ca. 30 min mit der Suspension von 3.4 g (62 mmol) KNH_2 in 100 ml Toluol. Nach 2.5stdg. Rühren bei 0°C ($\geq 40^\circ C$ Ethan-Abspaltung zu **2**: $\delta^{11}B = ca. 46, -4.7$) wird wenig KNH_2 abfiltriert, das Filtrat i. Vak. (0.001 Torr) eingengt und nach Verdünnen mit ca. 200 ml Pentan filtriert. Man trocknet bei 0.001 Torr/ca. 0°C und erhält 13.7 g (88%) graues, festes **1** mit Schmp. 134–136°C; DSC: $U_{end} = 66.7^\circ C$ (?), $U_{end} = 119.8^\circ C$ (Schmp. bis 135.2°C). – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3300, 3250\text{ cm}^{-1}$ (NH_2), 1570 (C=C). – 1H -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 1.86$ ($H_2CC^{3,4}$), 0.81 ($H_3CCH_2C^{3,4}$), 0.66 ($H_3CCH_2B^{2,5}$), 0.08 ($H_2CB^{2,5}$). – ^{11}B -NMR (THF): $\delta = -2.8$ ($h_{1/2} = 130$ Hz); (C_6D_6): $\delta = -4.0$ ($h_{1/2} = 220$ Hz). – ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = ca. 154$ ($C^{3,4}$), 23.5 ($CH_2C^{3,4}$), 17.0 ($CH_3CH_2C^{3,4}$); 18.5 ($CH_2B^{2,5}$), 11.7 ($CH_3CH_2B^{2,5}$). – $C_{14}H_{32}B_2KN$ (275.1): ber. C 61.12, H 11.72, B 7.85, K 14.21, N 5.09; gef. C 61.33, H 12.18, B 7.80, K 13.96, N 5.24.

Kalium-2,2,3,4,5-pentaethyl-2,5-dihydro-1H-1,2,5-azadi-borotolat (**2**): 54.0 g (196 mmol) trockenes **1** erhitzt man auf 110–140°C [4.32 l (98%) EtH in 2 h]. Nach Abkühlen auf ca. 100°C fügt man zur Schmelze ca. 200 ml Heptan und erhält beim Rühren eine voluminöse Suspension, aus der nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. (0.001 Torr) 42.8 g (89%) farbloses **2** isoliert werden; DSC: 63°C; Zers. $>180^\circ C$. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3390, 3350\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1520 (C=C). – 1H -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 3.20$ (HN), [2.10, 2.04 ($H_2CC^{3,4}$)], [0.87, 0.85 ($H_3CCH_2C^{3,4}$)], 0.91 (EtB⁵), 0.56 ($H_3CCH_2B^2$), [0.21, -0.14 (H_2CB^2)]; (C_6D_6): $\delta = 3.60$ (HN, br.), [2.34, 2.23 ($H_2CC^{3,4}$)], ca. 1.0 ($H_3CCH_2C^{3,4}$, EtB⁵), [0.45, -0.10 (H_2CB^2)]. – ^{11}B -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = ca. 46$ (s br.), -4.7 ($h_{1/2} = 60$ Hz). – ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 187$ (C^3), 144.3 (C^4), [23.8, 22.1 ($CH_2C^{3,4}$)], [17.3, 15.1 ($CH_3CH_2C^{3,4}$)], ca. 17.5 (CH_2B^2), 11.4 ($CH_3CH_2B^2$), 10.5 (CH_2B^5), 10.7 ($CH_3CH_2B^5$). – $C_{12}H_{26}B_2KN$ (245.1): ber. C 58.79, H 10.69, B 8.81, K 15.95, N 5.71; gef. C 58.42, H 10.60, B 9.06, K 16.02, N 5.81.

2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1H-1,2,5-azoniadi-borotol (**3**), [*2*-(Diethylboryl)-1-ethyl-1-butenyl]-ethyl[(trimethylsilyl)amino]boran (*iso*-**3**), *2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1H-1,2,5-azoniadi-borotol* (**3H**) und *2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1,1-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2,5-azoniadi-borotol* (**3Si**): Die Lösung von

19.7 g (181 mmol) Me_3SiCl in 25 ml Et_2O tropft man zu 39.87 g (163 mmol) **2** in 220 ml Et_2O (ca. 45 min, Temp. bis 28°C). Nach 4stdg. Erwärmen unter Rückfluß filtriert man 11.6 g KCl (ber. 12.1 g) ab, engt das Filtrat [$\delta^{11}B = 62.0, 54.0$ (93% *3/iso*-**3**); 1.2 (**3H**), -1.2 (**3Si**) (7%)] i. Vak. (10 Torr) ein und erhält 42.6 g (94%) Rohgemisch aus 93% *3/iso*-**3** ($\delta^{11}B = 62.0, 54.0$) sowie je 3.5% **3H** (1.2) und **3Si** (-1.2). Beim Destillieren von 3.3 g erhält man unter starkem Aufschäumen (Bad: 60–65°C) 2.4 g farbloses, klares 96proz. *3/iso*-**3** mit Sdp. 62°C/0.001 Torr. – **3**: IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 3360$ (w), 3270 cm^{-1} (NH), 1530 (C=C). – EI-MS, *m/z* (%): 264 [$M^+ - Me$] (2), 250 [$M^+ - Et$] (51), 73 (100). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.16$ (HN), [2.23, 2.19 (H_2CC)], 1.1 bis 0.85 ($H_3CCH_2C^{3,4}$, EtB^2 , EtB^5), 0.18 (Me_3Si). – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 62.0$ (B^2), 54.0 (B^5); ($[D_8]$ Toluol; +50/+20/-30°C): $\delta = 67.1/58.7/29.0$ (B^2), 52.6/53.7/55.5 (B^5); (-80°C): $\delta = 6.4$ (asymm., s br.). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 167$ (C^4), 150 (C^3), [22.8, 22.3 ($CH_2C^{3,4}$)], [15.6, 14.4 ($CH_3CH_2C^{3,4}$)], 19.9 (CH_2B^2), 9.7 ($CH_3CH_2B^2$), 13.5 (CH_2B^5), 9.3 ($CH_3CH_2B^5$), -1.6 (Me_3Si). – $C_{15}H_{35}B_2NSi$ (279.1): ber. C 64.54, H 12.64, B 7.75, N 5.01, Si 10.06; gef. * C 63.58, H 12.35, B 8.26, N 5.27, Si 10.63. * *3/iso*-**3** spaltet lösungsmittelfrei bereits bei Raumtemp. Ethan unter Bildung von **4** ab.

2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1H-1,2,5-azadi-borol (**4**): Aus 39.3 g (141 mmol) *3/iso*-**3** [(93% *3/iso*-**3**, 7% **3H/3Si**); ^{11}B -NMR] entwickeln sich bis ca. 100°C in 1.5 h 2.8 l (91%) Ethan. Im Vak. destillieren 30.7 g (88%) farbloses, klares **4** mit Sdp. 57°C/0.001 Torr; 4 g hochzäher Rückstand. – IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1575$ (C=C). – EI-MS, *m/z* (%): 249 [M^+] (36), 234 [$M^+ - Me$] (57), 220 [$M^+ - Et$] (100), 206 (31), 192 (29), 178 (22), 126 (16), 112 (47), 98 (27), 84 (19), 73 (18), 59 (16). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.22$ ($H_2CC^{3,4}$) 1.18 ($H_2CB^{2,5}$), 1.04 ($H_3CCH_2B^{2,5}$), 1.00 ($H_3CCH_2C^{3,4}$), 0.25 (Me_3Si). – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 58.9$ ($h_{1/2} = 450$ Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 161$ (br., $C^{3,4}$), 21.0 ($CH_2C^{3,4}$), 14.8 ($CH_3CH_2C^{3,4}$), 10.9 ($CH_2B^{2,5}$), 7.7 ($CH_3CH_2B^{2,5}$), 3.0 (Me_3Si , $J_{SiC} = 56.8$ Hz). – $C_{13}H_{29}B_2NSi$ (249.1): ber. C 62.67, H 11.72, B 8.67, N 5.62, Si 11.28; gef. C 62.58, H 11.36, B 8.97, N 5.89, Si 11.20.

rac-2-Ammoniak-(2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol) [*rac*-5(NH_3)]: Die Lösung von 10.68 g (593 mmol) H_2O in 10 ml THF tropft man in 2.5 h zu 73.9 g (297 mmol) **4** in 300 ml THF (Temperaturanstieg auf 44°C). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. engt man i. Vak. (10 Torr) ein, trocknet (0.01 Torr) und erhält 51.2 g (89%) rohes *rac*-5(NH_3), das i. Vak. (55–65°C/0.001 Torr) sublimiert und bei 92°C schmilzt; DSC: 89°C. – IR (THF): $\tilde{\nu} = 3190, 3270, 3360\text{ cm}^{-1}$ (NH_3). – EI-MS, *m/z* (%): 178 [B_2] (22), 149 (13), 122 [Et_2C_2BEt] (100), 93 (51), 80 (16). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.55$ (H_3N), 2.17 ($H_2CC^{3,4}$), 0.97 ($H_3CCH_2C^{3,4}$), 0.7 (br., $EtB^{2,5}$); ($[D_8]$ THF): $\delta = 4.79$ (H_3N), 2.17 ($H_2CC^{3,4}$), 0.96 (EtB^5 , $H_3CCH_2C^{3,4}$), 0.54 ($H_3CCH_2B^2$), 0.36 (H_2CB^2); ($[D_8]$ Toluol, +20°C): $\delta = 3.73$ (H_3N), 2.21 ($H_2CC^{3,4}$), 1.03 ($H_3CCH_2C^{3,4}$, EtB^5), 0.75 ($H_3CCH_2B^2$), 0.36 (H_2CB^2); (-30°C): $\delta = 3.58$, [2.29, 2.17, 1.97], [1.16, 1.08, 0.96], 0.77, 0.34. – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 51.7$ (br.), 5.8; ($[D_8]$ THF): $\delta = 50.3$, 4.8. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 176.5$ (C^4), 148.4 (C^3), 21.2 ($CH_2C^{3,4}$, br.), 15.0 ($CH_3CH_2C^{3,4}$, br.) [ca. 12, ca. 10.5 (s br., $CH_2B^{2,5}$, $CH_3CH_2B^5$)], 8.8 ($CH_3CH_2B^2$); ($[D_8]$ THF): $\delta = 178.8$ (C^4), 148.0 (C^3), [22.6, 21.5 ($CH_2C^{3,4}$)], [16.4, 14.6 ($CH_3CH_2C^{3,4}$)], 13.7 (CH_2B^5), 11.0 (CH_2B^2), [9.6, 9.3 ($CH_3CH_2B^{2,5}$)]; ($[D_8]$ Toluol (-30°C): $\delta = [22.3, 21.1$ ($CH_2C^{3,4}$)], 12.6 (br.) (CH_2B^2), 10.7 (CH_2B^2). – ^{17}O -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 159$ ($h_{1/2} = ca. 270$ Hz). – $C_{10}H_{23}B_2NO$ (194.9): ber. C 61.62, H 11.89, B 11.09, N 7.18; gef. C 62.04, H 12.15, B 11.37, N 6.96.

rac-5*(NH_3) aus **4** mit H_2O^* : Beim Rühren von **4** mit ^{17}O -angereichertem H_2O^* in THF (s.o.) erhält man ein Gemisch aus ^{17}O -

angereichertem *rac*-5*(NH₃) ($\delta^{17}\text{O} = 159$) und ¹⁷O-angereicherten SiO*-Verbindungen [$\delta^{17}\text{O} = 97.7$ (SiOB), 36.8 (SiOSi) und 12.8 (SiOH); $\delta^{29}\text{Si} = 11.7$ (Me₃SiOH), 10.7, 7.3].

Erhitzen von *rac*-5(NH₃)

a) Beim Istdg. Erhitzen von trockenem *rac*-5(NH₃) auf 130–140°C treten drei (!) HC=C-Bindungen [¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.23, 5.93, 5.33$] und neue ¹¹B-NMR-Signale (CDCl₃) bei $\delta = 44.0$ (48% R₂BN), 36.9, 33.0, 30.8 [52% RB(N)O, RBO₂] auf.

b) In Toluol auf ca. 90°C: Beim 3stdg. Erhitzen von 2.0 g *rac*-5(NH₃) in 10 ml Toluol auf 90°C treten ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta = 43.7$ (st), 36.4 und 33.0 (st) auf. NH₃ wird nicht frei. Nach Entfernen des Toluol i. Vak. (10 Torr) wird das milchig trübe Rohprodukt [$\delta^1\text{H}$ ([D₈]Toluol) = 6.15, 5.84 (t, HC=C); $\delta^{11}\text{B}$ ([D₈]Toluol) = 43.7 (st), 36.4, 33, 27.8] in 5 ml Pentan bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert den Feststoff ab, sublimiert unter Atmosphärendruck [127–130°C; $\delta^{11}\text{B}$ ([D₈]Toluol) = 23 mit sh (33)] und destilliert nach Einengen des Filtrats i. Vak. (10 Torr, Bad: $\leq 60^\circ\text{C}$) eine milchig trübe Flüssigkeit [$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl₃) = 44, 36.9, 33] ab. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3510, 3450, 3430\text{ cm}^{-1}$ (NH₂), 1625, 1605 (C=C); außerdem zähflüssiger Rückstand: $\delta^1\text{H}$ (CDCl₃) = 6.15 (t, 1H), 2.11, 1.99 (m, 5H), 1.04, 0.94, 0.80, 0.74 (12H); $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl₃) = 46.4; $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl₃) = 148.2 (CH), 22.0, 21.1 (CH₂), 15.1, 13.9 (CH₃), 11.1 (br.), 8.2 (CH₃).

c) In Mesitylen: Die Lösung von 1.94 g (10 mmol) *rac*-5(NH₃) in 5 ml Mesitylen erhitzt man 8 h auf 160°C. Ca. 2.5 mmol NH₃ werden abgespalten (0.1 N H₂SO₄), *rac*-5(NH₃) sublimiert in den Rückflußkühler. In der Lösung lassen sich Verbindungen mit $\delta^{11}\text{B} = 43.8$ mit sh (48%) (48%); 36.2, 33.4 (52%) nachweisen.

d) Nach 2stdg. Erhitzen von *rac*-5(NH₃) in Et₃B unter Rückfluß treten ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta = 86.3$ (Et₃B), 76.9 (Et₂BC=C), 52.7 (R₂BO), 48.3 (R₂BN), 43.3 (RR_{en}BN), 36.1 [(RBNH₃)₃], 32.9 [(EtBO)₃], –1.4 (H₃N · BEt₃) auf.

e) 3stdg. Rühren von *rac*-5(NH₃) in Et₃N liefert bei Raumtemp. eine Lösung mit ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta^{11}\text{B} = 51.7$, wenig 32.5 und 5.8, nach Erhitzen auf 80–90°C eine Lösung mit $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl₃) = 51.7 [5(NH₃)], 32.5 [(EtBO)₃], 28.6 [5(NEt₃)?], 5.8 [5(NH₃)].

rac-2-Chinuclidin-(2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol) [*rac*-5(Q)]: Man vereinigt 1.32 g (6.7 mmol) *rac*-5(NH₃) und 0.75 g (6.7 mmol) Chinuclidin (Q) in 25 ml Toluol, treibt im Argonstrom bei Raumtemp. 6.48 mmol (96%) NH₃ in die Vorlage (0.1 N H₂SO₄) und erhält nach Einengen i. Vak. (0.001 Torr) 1.85 g (96%) weißes *rac*-5(Q) mit Schmp. 56°C (DSC: 53.9°C; $E = 15^\circ\text{C}$; Zers.: $\geq 90^\circ\text{C}$). – IR (THF): $\tilde{\nu} = 1560\text{ cm}^{-1}$ (C=C). – EI-MS, m/z (%): 289 [M⁺] (<1), 274 (<1), 260 (24), 178 (33), 149 (9), 122 (99), 111 (33), 93 (74), 42 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = [2.93$ (6H), 1.9 (1H), 1.63 (6H)], 2.1 (H₂CC^{3,4}), 0.92 (H₃CCH₂C^{3,4}, EtB⁵, 11H), 0.42 (H₃CCH₂B², H₂CB², 5H). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 50.1$ (br.), 9.7 (1:1). – ¹³C-NMR ([D₈]THF, –30°C): $\delta = [174$ (C⁴), 152 (C³), 47.9, 25.2, 24.0 (Q)], 21.7 (CH₂C^{3,4}), [16.4, 14.6 (CH₃CH₂C^{3,4})], [10.9, 10.1, 9.1 (CH₂B^{2,5})]. – C₁₇H₃₃B₂NO (289.1): ber. C 70.62, H 11.50, B 7.47, N 4.84; gef. C 70.09, H 11.74, B 7.71, N 5.04.

rac-2-Pyridin-(2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol) [*rac*-5(Py)]: Aus einer Lösung von 2.15 g (11.0 mmol) *rac*-5(NH₃) und 1.4 g (18 mmol) Pyridin in ca. 10 ml Toluol lassen sich bei Raumtemp. im Argonstrom 9.95 mmol (90%) NH₃ austreiben (Vorlage 0.1 N H₂SO₄). Man engt i. Vak. (0.001 Torr) ein und erhält 2.64 g (93%) farbloses, klares *rac*-5(Py) mit Schmp. –63.2°C und Zers.-P. $\geq 210^\circ\text{C}$ (DSC). – IR (THF): $\tilde{\nu} = 1565\text{ cm}^{-1}$ (C=C). – EI-MS, m/z (%): 228 [M⁺ – Et] (0.5), 178 [M⁺ – Py] (34), 122

(100), 93 (73), 79 (76), 52 (47). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = [8.57$ (2H), 7.88 (1H), 7.47 (2H)], 2.01 (4H, H₂CC^{3,4}), [0.83 (EtB^{2,5}), 0.73 (H₃CCH₂C^{3,4}), 16H]; ([D₈]Toluol): $\delta = [8.35, 6.98, 6.62], 2.26, [1.16, 0.98]$. – ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 50.2, 10.1$ (1:1); ([D₈]Toluol): $\delta = 48.7, 10.0$. – ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, +20°C): $\delta = [143.4, 139.4, 124.8], 21.7$ (CH₂C^{3,4}), 15.3 (CH₃CH₂C^{3,4}), 12.9 (CH₂B^{2,5}) (s br.), 9.3; (–30°C): $\delta = 177.7$ (C⁴), 148.7 (C³). – C₁₅H₂₅B₂NO (257.0): ber. C 70.10, H 9.80, B 8.41, N 5.45; gef. C 70.61, H 10.36, B 7.94, N 5.12. – *rac*-5(Py) wird beim 4stdg. Erhitzen in siedendem Toluol nicht verändert (¹H-, ¹¹B-NMR).

rac-2-(γ -Picolin)-(2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol) [*rac*-5(γ Pic)]: Zur Lösung von 4.87 g (25 mmol) *rac*-5(NH₃) in 20 ml Toluol gibt man 3.19 g (34 mmol) γ -Picolin, rührt 2 h bei Raumtemp., engt i. Vak. (0.001 Torr; Bad: $\leq 40^\circ\text{C}$) ein und erhält 6.7 g (99%) weißes, kristallines 5(γ Pic) mit Schmp. 52–53°C (DSC: 50°C). – EI-MS, m/z (%): 242 [M⁺ – Et] (3), 178 [M⁺ – γ Pic] (35), 149 (11), 122 (Et₂C₂BEt, 75), 93 (γ Pic, 100), 80 (24), 65 (32). – ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = [8.54, 7.47$ (m, o), 2.46 (pMe)], 2.11 (H₂CC^{3,4}), [0.88 (EtB^{2,5}), 0.84 (H₃CCH₂C^{3,4})]. – ¹¹B-NMR ([D₈]THF): $\delta = 50.4, 9.6$ (ca. 1:1). – ¹³C-NMR ([D₈]THF, –80°C): $\delta = 178.3$ (C⁴), 148.0 (C³); [154.2 (p), 143.7 (o), 127.3 (m), 21.2 (pMe)], 21.9 (CH₂C^{3,4}, br.), 16.0 (CH₃CH₂C^{3,4}, s br.), ca. 12 (CH₂B^{2,5}, s br.), 9.7 (CH₃CH₂B^{2,5}, br.); [+20°C: $\delta^{13}\text{C}$ (C^{3,4}) n.b.; –30°C: $\delta^{13}\text{C}$ (EtC^{3,4}) scharf]. – *rac*-5(γ Pic) mit überschüssigem γ -Pic: $\delta^{11}\text{B} = 29.9$; nach Entfernen von γ Pic i. Vak.: $\delta^{11}\text{B} = 50.4, 9.6$ [*rac*-5(γ Pic)]. – C₁₆H₂₇B₂NO (271.0): ber. C 70.91, H 10.04, B 7.97, N 5.16; gef. C 70.79, H 10.00, B 7.85, N 5.22.

Strukturanalyse (Abb. 1, 2) von *rac*-5(γ Pic)^[25]: Kristall 0.31 × 0.24 × 0.23 mm, farblos, $T = 125\text{ K}$; monoklin, $a = 10.769(2)$, $b = 10.241(2)$, $c = 15.987(3)\text{ \AA}$; $\beta = 106.07(1)^\circ$, $V = 1694.4(5)\text{ \AA}^3$, $d_x = 1.062\text{ g cm}^{-3}$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, Diffraktometer: Nicolet R3m/V, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.06\text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$, $F(000) = 592e$, Datensammlung ω -scan, gemessene Beugungsintensitäten 3312, unabhängige 2988, davon beobachtet 2193 [$F_o \geq 4\sigma(F)$], $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, Strukturlösung: Direkte Methoden; Rechner: Silicon Graphics Iris Indigo; Programm: SHELXTL-PLUS; verfeinerte Parameter: 188; $R = 0.0493$, $R_w = 0.0524$; max. Restelektronendichte 0.26 eÅ^{–3}.

rac-5(γ Pic) in Toluol: Nach 4stdg. Erhitzen in siedendem [D₈]Toluol ist *rac*-5(γ Pic) unverändert (¹H-, ¹¹B-NMR). – *rac*-5(γ Pic) in Et₃B: Nach 1.5stdg. Erwärmen von *rac*-5(γ Pic) in Et₃B auf 70°C Bildung von (5)₂? ($\delta^{11}\text{B} = 53.5$).

2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol (5) und Hinweis auf Hexaethyl-2,3,4,5-tetracarba-nido-hexaboran(6) (6): Die Lösung von 7.48 g (38 mmol) *rac*-5(NH₃) in 100 ml THF wird mit 9.29 g (38 mmol) festem Ph₃B versetzt, ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt und i. Vak. (0.001 Torr/Bad: $\leq 35^\circ\text{C}$) alles Leichtflüchtige [$\delta^{11}\text{B} = 42.3$ (88%), 33.1 (12%)] entfernt. Man erhält 10 g (100%) H₃N · BPh₃ ($\delta^{11}\text{B} = -4.6$) mit Schmp. 218°C. Vom Leichtflüchtigen wird bei Raumtemp. i. Vak. (7 Torr) THF abkondensiert. Man erhält 5.1 g farblosen, nach mehrstündigem Stehenlassen gelblichen Rückstand: ¹H-NMR: THF (ca. 9%); ¹¹B-NMR: $\delta = 57.1$ (93% 5), 33.6 [7% (EtBO)₃]. Nach vollständigem Entfernen des THF i. Vak. (7 Torr) gewinnt man (0.001 Torr; Bad: $\leq 35^\circ\text{C}$) 3.23 g farbloses, bei –78°C festes, 5 [$\delta^{11}\text{B} = 57.2$ mit sh = ca. 53 (92%), 33.5 (8%)] und 1.34 g gelblichen, viskosen Rückstand mit $\delta^{11}\text{B} = 57$ (ca. 60% 5), [34 (EtBO)₃], 22.0, 16.7, –45 (6) (ca. 40%)].

5: DSC: $U_{\text{ex}} = -76.6^\circ\text{C}$, $U_{\text{end}} = -41^\circ\text{C}$, $U_{\text{end}} = -30.5^\circ\text{C}$, Zers.: $> 170^\circ\text{C}$. – IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1572\text{ cm}^{-1}$ (C=C). – EI-MS, m/z (%): 178 [B₂-Isotopenmuster, M⁺], 139 (29), 122 (Et₂C₂BEt, 60), 93 (55), 80 (24), 41 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.15$ (H₂CC^{3,4}) 0.93 (H₃CCH₂C^{3,4}), 1.2–1.1 (EtB^{2,5}). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 57.1$ ($h_{1/2} = 300\text{ Hz}$); ([D₈]THF): $\delta = 42.3$ ($h_{1/2} =$

240 Hz). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 161$ ($\text{C}^{3,4}$), 20.7 ($\text{CH}_2\text{C}^{3,4}$), 14.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{3,4}$), ca. 11 ($\text{CH}_2\text{B}^{2,5}$), 6.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}^{2,5}$). – $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}$ (177.9): ber. C 67.51, H 11.33, B 12.15; gef. C 63.35, H 10.87, B 12.94.

Erhitzen des angereicherten **5** ($\delta^{11}\text{B} = 57$) auf 60°C (2 h): $\delta^{11}\text{B} = 87$, [57 > 53], 34, [19, 16], –45; auf $160/170^\circ\text{C}$ (2 h): $\delta^{11}\text{B} = 87$ (R_3B), 53 [(5)₂] (sh = 57 (5)), 34 [(EtBO)₃], 19, –45 (6).

2,3,3,4,5-Pentaethyl-4-(trimethylplumbyl)-1,2,5-oxadiborolan (**7**) und Nachweis von Ethyltrimethylplumban aus **B** mit Chlortrimethylplumban: 6.86 g (24 mmol) festes ClPbMe_3 gibt man rasch zur Lösung aus 5.87 g (24 mmol) **B** in 60 ml THF (kein Temperaturanstieg). Die farblose Lösung wird orangefarben. Nach 4.5 Stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man die braune Suspension ab, engt i. Vak. (12 Torr) ein und erhält bei 0.001 Torr 1.88 g Vorlauf (Bad: $\leq 80^\circ\text{C}$) als gelbes Destillat (GC: EtPbMe_3), aus dem sich ein grauschwarzer Niederschlag (Pb?) abscheidet. Anschließend destillieren 5.89 g (53%) gelbes, viskoses **7** mit Sdp. $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr. Das in der Vorlage wachsartig kristallisierte **7** läßt sich i. Vak. (80 – $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr) sublimieren. – EI-MS, m/z (%): 460 [M^+] (1), 267 (4), 253 (100), 151 (20). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.08$, 1.90, 1.5 (6H); 1.05, 0.98, 0.50 (9H); 1.0 (10H); 0.75 (9H, $^2J_{\text{PbH}} = 46.8$ Hz). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 61.8$, 55.3. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 72.2$ (C^3), 47.3 (C^4); [31.7 ($^3J_{\text{PbC}} = 79.4$), 26.0 (72.3) (CH_2C^4)] 22.3 ($^2J_{\text{PbC}} = 35.8$) (CH_2C^3), 15.6 ($^3J_{\text{PbC}} = 53.7$) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^3$), [11.5, 10.8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^4$)], ca. 10 ($\text{CH}_2\text{B}^{2,5}$), [8.2, 7.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}^{2,5}$)], 2.0 ($^1J_{\text{Pb}} = 128.4$) (Me_3Pb). – ^{17}O -NMR (CDCl_3): $\delta = 213.8$. – ^{207}Pb -NMR (CDCl_3): $\delta = 98.9$. – $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{OPb}$ (459.2): ber. C 39.24, H 7.47, B 4.70, Pb 45.12; gef. C 38.98, H 7.63, B 4.87, Pb 44.20.

- [1] 120. Mitteilung über Borverbindungen. – 119. Mitteilung: R. Boese, R. Köster, M. Yalpani, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [2] [2a] W. Haubold, Imboron IV., Juli 1979, Salt Lake City, Abstr. of Papers 7, S. 67; vgl. *Houben-Weyl*, Bd. XIII/3a (1982), S. 823. – [2b] W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, S. 3352–3356, speziell S. 3353.
- [3] R. Köster, *Tetraorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 819.
- [4] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 319–330.
- [5] [5a] P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901–1906. – [5b] R. Köster, *Bis(diorganoboryl)alkene in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 210–213, speziell S. 213.
- [6] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 627–636.
- [7] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 597–615.
- [8] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1003–1016, speziell S. 1010–1011.
- [9] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 245–247.
- [10] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. von Ragué Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes,

- Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 314–316.
- [11] R. Köster, W. Schübler, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1593–1598.
- [12] [12a] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, M. Sulkowski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 9–17. – [12b] M. Yalpani, J. Serwatowski, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 3–7. – [12c] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 309–315.
- [13] M. Yalpani, R. Boese, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3347–3358, dort ältere Literatur über Amin(Imin)-Triorganoboroxine.
- [14] [14a] J. Bielawski, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1771–1774. – [14b] M. K. Das, J. F. Mariategui, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3114–3116. – [14c] J. F. Mariategui, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 137–145.
- [15] M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1553–1556.
- [16] M. Grassberger, R. Köster, *B-Organocarborane mit zwei Bor-Atomen im Gerüst in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 157–160.
- [17] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680.
- [18] Vgl. analoge Achtringdimerisierung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1013–1028, speziell S. 1015.
- [19] [19a] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1351–1362. – [19b] Auf ganz anderem Weg hergestellt und ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde inzwischen das leicht zersetzliche (*OAd*)-Trichloraluminium-(2,5-Dichlor-2,5-dihydro-3,4-dimethyl-1,2,5-oxadiborol) ($\delta^{11}\text{B} = 50.6$); W. Haubold, W. Einholz, Universität Hohenheim, Institut für Chemie, Privatmitteilung, Mai 1994.
- [20] [20a] H. C. Brown, N. G. Bhat, S. Rajagopalan, *Organometallics* **1986**, *5*, 816–818. – [20b] Y. Satoh, T. Tayano, S. Hara, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 5153–5156. – [20c] J. A. Soderquist, J. Vaquer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 4545–4546. – [20d] Z. Wang, D. Deschenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1090–1091. – [20e] M. Aoyama, S. Hara, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1992**, 2563–2569. – [20f] J. C. Colberg, A. Rane, J. Vaquer, J. A. Soderquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6065–6071.
- [21] G. Schmid, R. Köster, *Übergangsmetall-(Organobor-Sauerstoff)- π -Komplexe in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 52–54.
- [22] [22a] DSC-Messungen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr. – [22b] GC und GC/MS: G. Schomburg, A. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr. – [22c] EI-MS-Messungen: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [23] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [24] Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, danken wir für die ^{17}O - und ^{29}Si -NMR-Messungen.
- [25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von *rac*-**5**(γPic) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400948, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [26] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry in Studies in Organic Chemistry*, Bd. 34, 2. Aufl., Elsevier Amsterdam, **1988**, S. 120ff.
- [27] R. Köster, P. Binger, W. Fenzl, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 134–136.
- [28] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.

[230/94]