

# Ethyl-substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole<sup>[1]</sup>

Roland Köster<sup>\*a</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
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<sup>[1]</sup>

Four N-Lewis base-(1,2,5-oxadiboroles) *rac*-5(Do) [Do = ammonia (NH<sub>3</sub>), quinuclidine (Q), pyridine (Py),  $\gamma$ -picoline ( $\gamma$ Pic)] of  $\overline{B(Et)OB(Et)C(Et)=C(Et)}$  (**5**, identical with **II**) are prepared by reaction of *cis*-Et<sub>2</sub>BC(Et)=C(Et)BEt<sub>2</sub> (**A**) with KNH<sub>2</sub> 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 Me<sub>3</sub>SiOH to give *rac*-5(NH<sub>3</sub>). The latter undergoes exchange reactions with various N-bases (Py,  $\gamma$ Pic, Q) quantitatively forming the 1:1 addition compounds

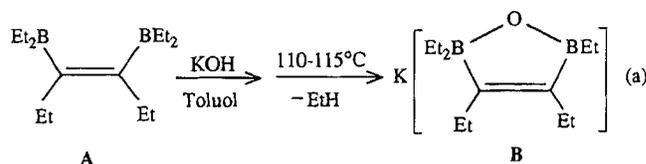
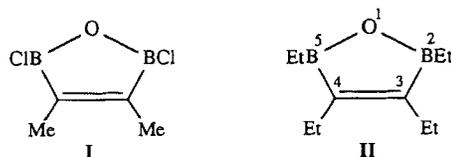
*rac*-5(Do) [Do =  $\gamma$ Pic (X-ray structure analysis)]. *rac*-5(NH<sub>3</sub>) reacts with Ph<sub>3</sub>B to yield H<sub>3</sub>N–BPh<sub>3</sub> and the unstable compound **5**, which dimerises to (**5**)<sub>2</sub> and/or reacts with (EtBO) elimination to afford the boroxin (EtBO)<sub>3</sub> and, presumably, the *nido*-carborane Et<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> (**6**). – The potassium salt K[ $\overline{B(Et_2)OB(Et)C(Et)=C(Et)}$ ] (**B**) is transformed with ClPbMe<sub>3</sub> to EtPbMe<sub>3</sub> 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  $\eta^4$ -(2e-Fünfring)-Liganden von Übergangsmetallfragmenten interessant ist. Wir wollten feststellen, ob und wie ( $\overline{BOBC=C}$ )-Heterocyclen hergestellt und die aufgrund von Literaturangaben<sup>[2,3]</sup> vermutlich instabilen Fünfringe in situ aus geeigneten Depotverbindungen freigesetzt werden können. 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborole sind demgegenüber stabile Verbindungen<sup>[2b]</sup>. 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborole mit weiteren elektronenspendenden Substituenten wie z.B. mit exocyclischen OR- oder NR<sub>2</sub>-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**<sup>[2]</sup> sowie die all-Ethyl-Verbindung **II**<sup>[3]</sup>. 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**)<sup>[4,5]</sup> und aus dem Kaliumsalz **B**, das aus **A** mit Kaliumhydroxid nach Gl. (a) leicht zugänglich ist<sup>[6]</sup>.

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

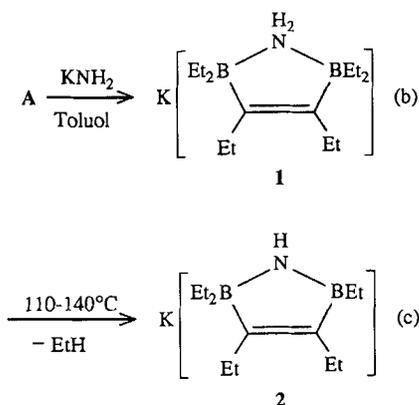
In Analogie zur Herstellung der alkylierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole mit ( $\overline{BOSiC=C}$ )-Gerüst aus 2,5-Dihy-



dro-1,2,5-azasilaborolen mit ( $\overline{BNSiC=C}$ )-Gerüst<sup>[7]</sup> 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.

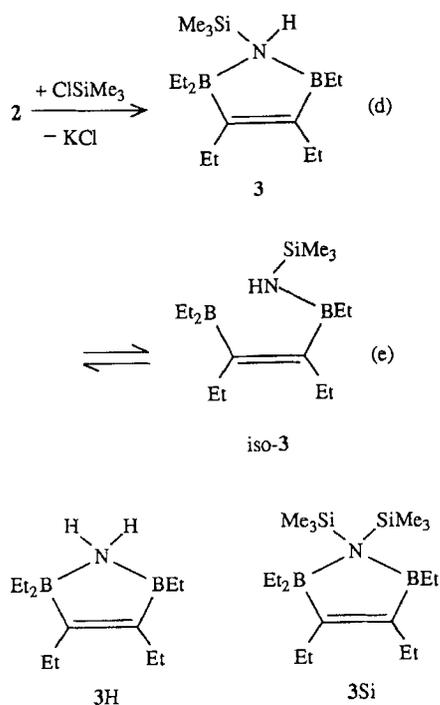
Bis-diethylboryliertes *cis*-3-Hexen **A** reagiert mit in Toluol suspendiertem KNH<sub>2</sub> bei Raumtemperatur nach Gl. (b) unter Bildung des Kaliumsalzes **I**, das mit ca. 88% Ausbeute isoliert werden kann.

Das Salz **I** [ $\tilde{\nu}$  (NH<sub>2</sub>) = 3300, 3250;  $\tilde{\nu}$  (C=C) = 1590 cm<sup>-1</sup>] löst sich in THF ( $\delta^{11}B = -2.8$ ). Sämtliche <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale von **I** bestätigen den symmetrischen Aufbau der Verbindung. Für die H<sub>2</sub>CC<sup>3,4</sup>-Protonen ( $\delta^1H = 1.86$ ) und die C<sup>3,4</sup>-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<sup>-1</sup>] mit je einem dreifach ( $\delta^{11}B \approx 46$ ) und vierfach (–4.7) koordinierten Boratom.



Einige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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 [ $\delta^{13}\text{C} = 187$  ( $\text{C}^3$ ),  $144.3$  ( $\text{C}^4$ )] 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.

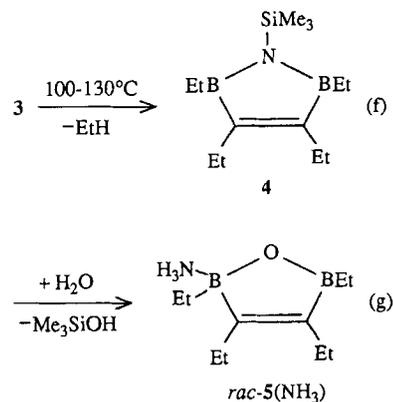


Mit jeweils ca. 3.5% bilden sich außerdem das  $\text{Me}_3\text{Si}$ -freie Produkt **3H** ( $\delta^{11}\text{B} = 1.2$ ) und die zweifach silylierte Verbindung **3Si** ( $-1.2$ ), die sich  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch vom monosilylierten **3** [ $\delta^{11}\text{B} = 62$  ( $\text{B}^2$ ),  $54$  ( $\text{B}^5$ )] gut unterscheiden lassen.

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

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

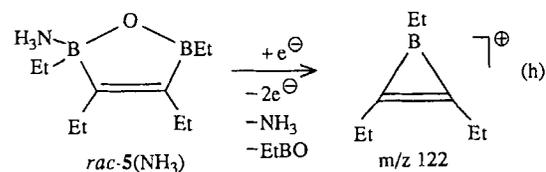
Das pentaethylierte **3** spaltet beim Erhitzen auf  $100-130^\circ\text{C}$  ein Äquivalent Ethan ab. Mit 88proz. Ausbeute isoliert man entsprechend Gl. (f) das tetraethylierte 2,5-Dihydro-1,2,5-azadiaborol **4** ( $\delta^{11}\text{B} = 59$ ) mit breitem  $^{13}\text{C}^{3,4}$ -NMR-Signal ( $\delta^{13}\text{C}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



Verbindung **4** reagiert in THF-Lösung mit Wasser nach Gl. (g). In Analogie zur Herstellung der  $\text{BOSiC}=\text{C}$ -Fünfringe<sup>[7]</sup> wird bereits bei Raumtemperatur das Racemat des Ammoniakats [*rac-5*( $\text{NH}_3$ )] gebildet. Die reine, feste (1:1)-Additionsverbindung isoliert man nach Sublimieren i. Vak. mit ca. 90% Ausbeute.

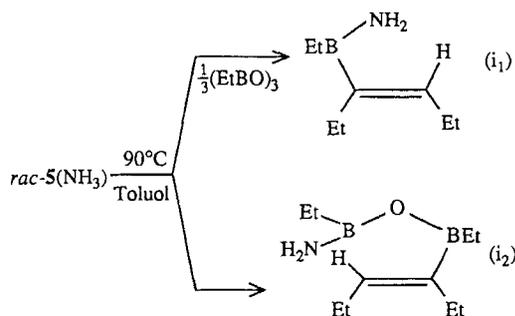
Verbindung **4** reagiert mit  $^{17}\text{O}$ -angereichertem Wasser zu  $^{17}\text{O}$ -angereichertem *rac-5*( $\text{NH}_3$ )\* ( $\delta^{17}\text{O} = 159$ ). Außerdem bilden sich drei  $^{17}\text{O}$ -angereicherte  $\text{Me}_3\text{SiO}$ -Verbindungen, denen wir die Gruppierungen  $\text{Me}_3\text{SiOB}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

Die Basismasse ( $m/z$  122) im Massenspektrum von *rac-5*( $\text{NH}_3$ ) 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*( $\text{Q}$ ), *rac-5*( $\text{Py}$ ) und *rac-5*( $\gamma\text{Pic}$ ).



Beim Erhitzen des trockenen *rac-5*( $\text{NH}_3$ ) auf  $130-140^\circ\text{C}$  erfolgt Ammonolyse der BC-Bindungen. Entsprechend den Gl. (i<sub>1</sub>) und (i<sub>2</sub>) bilden sich ungesättigte Borane mit drei verschiedenen  $\text{HC}=\text{C}$ -Gruppierungen ( $\delta^1\text{H} = 6.23, 5.93, 5.33$ ). Außerdem treten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale neuer Verbindungen

dungen auf [ $\delta = 44$  ( $R_2BN$ ), 36.9 [ $RB(N)O$ ], 33 und 30.8 ( $RBO_2$ )].

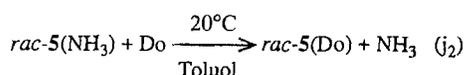


Auch in siedendem Toluol reagiert  $rac-5(NH_3)$  nicht einheitlich.  $R_2BN$ -,  $RB(N)O$ - und  $RBO_2$ -Verbindungen mit entsprechenden  $^{11}B$ -NMR-Signalen ( $\delta^{11}B = 43.7, 36.4, 33.0$ ) werden gebildet. Erhitzt man  $rac-5(NH_3)$  in Mesitylen auf  $160^\circ C$ , wird außerdem Ammoniak freigesetzt.

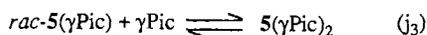
Siedendes  $Et_3B$  reagiert mit  $rac-5(NH_3)$  unter Bildung der Additionsverbindung  $H_3N-BEt_3$  ( $\delta^{11}B = -1.4$ ) und einer Vielzahl von  $R_2BX$ -Verbindungen mit  $Et_2BVinyl$ - ( $\delta^{11}B = 76.9$ ),  $Et_2BO$ - ( $52.7$ ),  $R_2BN$ - ( $48.9$ ) und  $RR_{en}BN$ -Gruppierungen ( $43.3$ ). Außerdem lassen sich Borazine ( $RBNH_3$ ) ( $\delta^{11}B = 36.1$ ) und das Ethylboroxin  $(EtBO)_3$  ( $32.9$ ) nachweisen.

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

Die Additionsverbindung  $rac-5(NH_3)$  reagiert mit Triethylamin zu einem Gleichgewichtsgemisch (j<sub>1</sub>), in dem offensichtlich die 2:1-Additionsverbindung  $5(NH_3, NEt_3)$  ( $\delta^{11}B = 28$ ) und die 1:1-Additionsverbindung  $rac-5(NH_3)$  ( $51.7; 5.8$ ) nebeneinander vorliegen. Mit Chinuclidin (Q) in Toluol läßt sich bereits bei Raumtemperatur im Argonstrom das Ammoniak aus  $rac-5(NH_3)$  vollständig verdrängen. Man isoliert mit 96% Ausbeute entsprechend Gl. (j<sub>2</sub>) das Racemat der festen 1:1-Additionsverbindung  $rac-5(Q)$ .



Do: Py,  $\gamma$ Pic, Q



Der Basenaustausch zwischen  $rac-5(NH_3)$  und Pyridin nach Gl. (j<sub>2</sub>) verläuft bei Raumtemperatur ebenfalls quantitativ. Man erhält flüssiges, in siedendem Toluol stabiles  $rac-5(Py)$ . Entsprechend reagiert  $\gamma$ -Picolin zur 1:1-Additionsverbindung  $rac-5(\gamma Pic)$ , deren Aufbau im festen Zustand durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Die Base in  $rac-5(\gamma Pic)$  ist im Kristall (Abb. 1) und in Lösung ( $\delta^{11}B = 50.4; 9.6$ ) fest an ein Boratom gebunden. Sämtliche Abstände und Winkel des kristallisierten  $rac-5(\gamma Pic)$  entsprechen bekannten Werten. In Abb. 1 ist ein Enantiomer

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

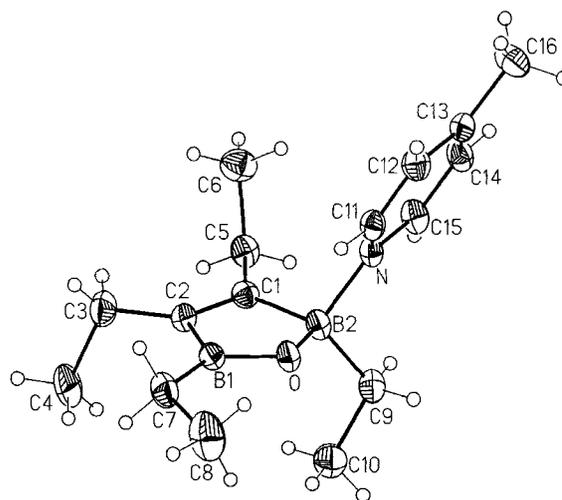


Abb. 1. Struktur eines Enantiomers von  $rac-2-(\gamma$ -Picolin)-2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol [ $rac-5(\gamma Pic)$ ] im Kristall; ausgewählte Atomabstände [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: O–B2 1.488(3), C1–B2 1.615(3), C1–C2 1.354(3), C2–B1 1.571(3), O–B1 1.374(3), N–B2 1.641(3); B1–O–B2 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<sup>[9]</sup> oder Triethylboran<sup>[10]</sup> zur Aufweitung des (B1–C7–C8)-Winkels auf  $116.3^\circ$ . Dies ist nur möglich, wenn die Ethylgruppe in *syn*-Stellung zur BOB-Gruppierung steht<sup>[11]</sup>. Der (B2–C9–C10)-Winkel am 4fach koordinierten B2-Atom beträgt dagegen nur  $112.4^\circ$ , was mit MO-Berechnungen ( $113^\circ$ ) gut übereinstimmt<sup>[10]</sup>. Die berechneten (C–C–C)-Winkel betragen hingegen  $112^\circ$  in Übereinstimmung mit den gefundenen Winkeln  $112.7, 111.9$  und  $112.4^\circ$  an den C3-, C5- und C9-Atomen von  $5(\gamma Pic)$ .

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

Löst man  $5(\gamma Pic)$  bei Raumtemperatur in  $\gamma$ -Picolin, so assoziiert die Verbindung nach Gl. (j<sub>3</sub>) mit einem zweiten Base-Molekül und steht mit  $5(\gamma Pic)_2$  im Gleichgewicht ( $\delta^{11}B = 29.9$ ). Das zweite, nur schwach gebundene  $\gamma$ -Pico-

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

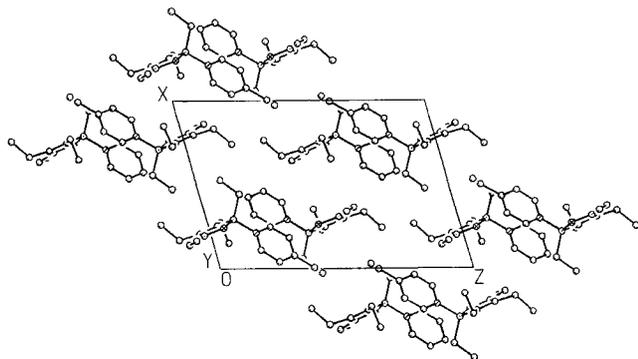
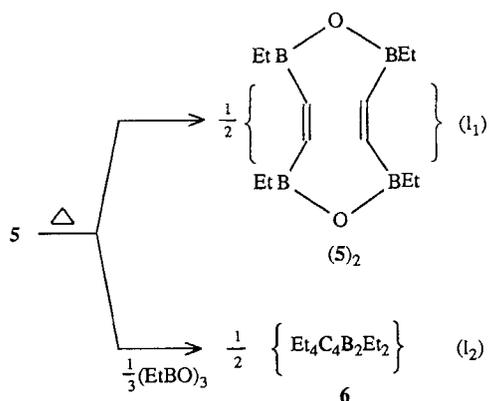
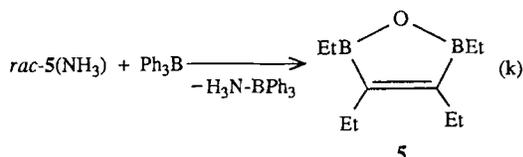


Abb. 2. Packung von *rac*-**5**( $\gamma$ Pic) in der Elementarzelle

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

Die Übertragung des Ammoniaks aus *rac*-**5**(NH<sub>3</sub>) auf Triethylboran ist von Folge- und Nebenreaktionen begleitet. Mit Triphenylboran in THF kann aber das Ammoniak aus *rac*-**5**(NH<sub>3</sub>) bereits bei Raumtemperatur abgetrennt werden. Nach Gl. (k) erhält man quantitativ die Additionsverbindung H<sub>3</sub>N-BPh<sub>3</sub> ( $\delta^{11}\text{B} = -4.6$ ). 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**)<sub>2</sub> (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*-C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Carboran **6**<sup>[16,17]</sup> gehört. Auch das massenspektrometrisch gefundene Bruchstück-Ion *m/z* 122 deutet auf **6** hin<sup>[16,17]</sup>.

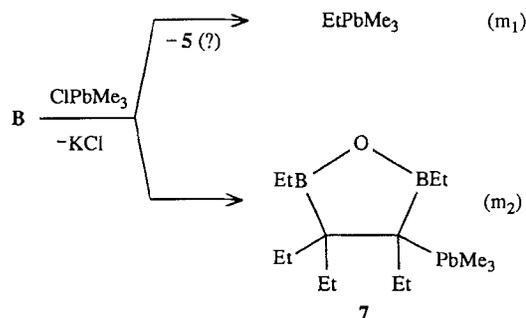


Sämtliche <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten konnten vom instabilen Oxadiborol **5** ermittelt werden. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **5** ( $\delta^{11}\text{B} = 57$ ) ist in THF wegen *OB*-Koordinierung nach  $\delta = 42$  verschoben. Die <sup>13</sup>C-Resonanzen der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

in einem Bereich zwischen den beiden C<sup>3,4</sup>-Resonanzen von **5**( $\gamma$ 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 <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei  $\delta = 87, 53$  (sh), 34, 19 und -45 auf. Aus **5** bildet sich somit Triethylboran, das vermutete Dimer (**5**)<sub>2</sub>, Triethylboroxin und das *nido*-C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Carboran Et<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> (**6**)<sup>[16,17]</sup>. Beim Erhitzen auf 160°C wird die <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz von (**5**)<sub>2</sub> ( $\delta = 53$ ) intensiver als die von **5** ( $\delta = 57$ ). Wir nehmen daher an, daß sich die Verbindung **5**, wie von anderen Ringverbindungen her bekannt<sup>[18]</sup>, nach Gl. (l<sub>1</sub>) entweder als Dimer (**5**)<sub>2</sub> oder nach Gl. (l<sub>2</sub>) unter (EtBO)-Eliminierung als perethyliertes C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Carboran **6**<sup>[17]</sup> 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. (m<sub>1</sub>) zwar Ethyltrimethylplumban, doch ist die gleichzeitig zu erwartende Verbindung **5** wegen der angewandten Temperatur (>60°C) nicht nachweisbar. In einer zusätzlichen Reaktion nach Gl. (m<sub>2</sub>) entsteht unter Ethylwanderung vom Bor- zum Kohlenstoffatom das in 3-Stellung Me<sub>3</sub>Pb-substituierte 1,2,5-Oxadiborolan **7**, das dem Produkt aus der Umsetzung des Salzes **B** mit Chlortrimethylstannan entspricht<sup>[19a]</sup>.



### Ergebnis und Ausblick

Vier stabile Racemate der 1:1-Amin- bzw. Imin-Additionsverbindungen *rac*-**5**(Do) (Do: NH<sub>3</sub>, Py,  $\gamma$ 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**( $\gamma$ Pic) mit Triphenylboran leicht freisetzen. Spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß **5** thermisch instabil ist und zu einem nicht näher untersuchten Dimer (**5**)<sub>2</sub> weiterreagiert oder unter (EtBO)-Eliminierung einen neuen präparativen Zugang zu all-Ethyl-2,3,4,5-tetracarba-*nido*-hexaboran(6) (**6**) eröffnet<sup>[19b]</sup>. Die instabile, in situ freigesetzte Verbindung **5** dürfte sich u.a. für Additionen an C=O-Bindungen oder C=C=C=O-Gruppierungen (Vinylborierungen)<sup>[20]</sup> und für  $\eta^4$ -Komplexierungen an Übergangsmetallfragmenten<sup>[21]</sup> 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<sup>[22a]</sup>: DuPont 9900 (Aufheizgeschwindigkeit: 1–10 K/min). – IR: Nicolet 700. – GC<sup>[22b]</sup>: Varian 3700, Siemens Sichromat. – EI-MS<sup>[22b]</sup>: Finnigan MAT CH 5 und 311a (70 eV). –  $^1H$ -NMR<sup>[23]</sup>: Bruker AM 200  $Me_4Si$ . –  $^{11}B$ -NMR<sup>[23]</sup>: Bruker AC 200 (64.2 MHz),  $Et_2O \cdot BF_3$ , extern. –  $^{13}C$ -NMR<sup>[23]</sup>: Bruker AC 200 (50.3 MHz),  $Me_4Si$  extern. –  $^{17}O$ -NMR<sup>[24]</sup>: Bruker WH 400 (54.2 MHz),  $H_2O$  rein, extern. –  $^{29}Si$ -NMR<sup>[24]</sup>: Bruker AC 300 (59.6 MHz),  $Me_4Si$  extern. –  $^{207}Pb$ -NMR<sup>[24]</sup>: Bruker AC 300 (62.7 MHz),  $Me_4Pb$ . – Kristallstrukturdaten von *rac*-5( $\gamma$ Pic)<sup>[25]</sup>: Abb. 1 (mit Abständen und Winkeln), Abb. 2 (Elementarzelle).

Die Ausgangsverbindungen **A**<sup>[4]</sup>, **B**<sup>[6]</sup>,  $KNH_2$ <sup>[26]</sup>,  $Ph_3B$ <sup>[27]</sup> und  $Et_3B$ <sup>[28]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $CISiMe_3$  (Bayer),  $CIPbMe_3$  (Alfa),  $NH_3$ ,  $Et_3N$ , Chinuclidin Q (Aldrich), Pyridin Py,  $\gamma$ Picolin  $\gamma$ 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 (EtB<sup>5</sup>), 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 ( $H_3CCH_2C^{3,4}$ , EtB<sup>5</sup>), [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\*(NH<sub>3</sub>) ( $\delta^{17}\text{O} = 159$ ) und <sup>17</sup>O-angereicherten SiO\*-Verbindungen [ $\delta^{17}\text{O} = 97.7$  (SiOB), 36.8 (SiOSi) und 12.8 (SiOH);  $\delta^{29}\text{Si} = 11.7$  (Me<sub>3</sub>SiOH), 10.7, 7.3].

#### Erhitzen von *rac*-5(NH<sub>3</sub>)

a) Beim Istdg. Erhitzen von trockenem *rac*-5(NH<sub>3</sub>) auf 130–140°C treten drei (!) HC=C-Bindungen [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.23, 5.93, 5.33$ ] und neue <sup>11</sup>B-NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>) bei  $\delta = 44.0$  (48% R<sub>2</sub>BN), 36.9, 33.0, 30.8 [52% RB(N)O, RBO<sub>2</sub>] auf.

b) In Toluol auf ca. 90°C: Beim 3stdg. Erhitzen von 2.0 g *rac*-5(NH<sub>3</sub>) in 10 ml Toluol auf 90°C treten <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei  $\delta = 43.7$  (st), 36.4 und 33.0 (st) auf. NH<sub>3</sub> wird nicht frei. Nach Entfernen des Toluol i. Vak. (10 Torr) wird das milchig trübe Rohprodukt [ $\delta^1\text{H}$  ([D<sub>8</sub>]Toluol) = 6.15, 5.84 (t, HC=C);  $\delta^{11}\text{B}$  ([D<sub>8</sub>]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;  $\delta^{11}\text{B}$  ([D<sub>8</sub>]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 [ $\delta^{11}\text{B}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 44, 36.9, 33] ab. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3510, 3450, 3430\text{ cm}^{-1}$  (NH<sub>2</sub>), 1625, 1605 (C=C); außerdem zähflüssiger Rückstand:  $\delta^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 6.15 (t, 1H), 2.11, 1.99 (m, 5H), 1.04, 0.94, 0.80, 0.74 (12H);  $\delta^{11}\text{B}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 46.4;  $\delta^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 148.2 (CH), 22.0, 21.1 (CH<sub>2</sub>), 15.1, 13.9 (CH<sub>3</sub>), 11.1 (br.), 8.2 (CH<sub>3</sub>).

c) In Mesitylen: Die Lösung von 1.94 g (10 mmol) *rac*-5(NH<sub>3</sub>) in 5 ml Mesitylen erhitzt man 8 h auf 160°C. Ca. 2.5 mmol NH<sub>3</sub> werden abgespalten (0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), *rac*-5(NH<sub>3</sub>) 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(NH<sub>3</sub>) in Et<sub>3</sub>B unter Rückfluß treten <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei  $\delta = 86.3$  (Et<sub>3</sub>B), 76.9 (Et<sub>2</sub>BC=C), 52.7 (R<sub>2</sub>BO), 48.3 (R<sub>2</sub>BN), 43.3 (RR<sub>en</sub>BN), 36.1 [(RBNH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.9 [(EtBO)<sub>3</sub>], –1.4 (H<sub>3</sub>N · BEt<sub>3</sub>) auf.

e) 3stdg. Rühren von *rac*-5(NH<sub>3</sub>) in Et<sub>3</sub>N liefert bei Raumtemp. eine Lösung mit <sup>11</sup>B-NMR-Signalen bei  $\delta^{11}\text{B} = 51.7$ , wenig 32.5 und 5.8, nach Erhitzen auf 80–90°C eine Lösung mit  $\delta^{11}\text{B}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 51.7 [5(NH<sub>3</sub>)], 32.5 [(EtBO)<sub>3</sub>], 28.6 [5(NEt<sub>3</sub>)?], 5.8 [5(NH<sub>3</sub>)].

*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(NH<sub>3</sub>) und 0.75 g (6.7 mmol) Chinuclidin (Q) in 25 ml Toluol, treibt im Argonstrom bei Raumtemp. 6.48 mmol (96%) NH<sub>3</sub> in die Vorlage (0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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<sup>+</sup>] (<1), 274 (<1), 260 (24), 178 (33), 149 (9), 122 (99), 111 (33), 93 (74), 42 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = [2.93$  (6H), 1.9 (1H), 1.63 (6H)], 2.1 (H<sub>2</sub>CC<sup>3,4</sup>), 0.92 (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>, EtB<sup>5</sup>, 11H), 0.42 (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>B<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>CB<sup>2</sup>, 5H). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 50.1$  (br.), 9.7 (1:1). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, –30°C):  $\delta = [174$  (C<sup>4</sup>), 152 (C<sup>3</sup>), 47.9, 25.2, 24.0 (Q)], 21.7 (CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>), [16.4, 14.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>)], [10.9, 10.1, 9.1 (CH<sub>2</sub>B<sup>2,5</sup>)]. – C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>B<sub>2</sub>NO (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(NH<sub>3</sub>) und 1.4 g (18 mmol) Pyridin in ca. 10 ml Toluol lassen sich bei Raumtemp. im Argonstrom 9.95 mmol (90%) NH<sub>3</sub> austreiben (Vorlage 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 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<sup>+</sup> – Et] (0.5), 178 [M<sup>+</sup> – Py] (34), 122

(100), 93 (73), 79 (76), 52 (47). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = [8.57$  (2H), 7.88 (1H), 7.47 (2H)], 2.01 (4H, H<sub>2</sub>CC<sup>3,4</sup>), [0.83 (EtB<sup>2,5</sup>), 0.73 (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>), 16H]; ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = [8.35, 6.98, 6.62], 2.26, [1.16, 0.98]$ . – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 50.2, 10.1$  (1:1); ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 48.7, 10.0$ . – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, +20°C):  $\delta = [143.4, 139.4, 124.8], 21.7$  (CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>), 15.3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>), 12.9 (CH<sub>2</sub>B<sup>2,5</sup>) (s br.), 9.3; (–30°C):  $\delta = 177.7$  (C<sup>4</sup>), 148.7 (C<sup>3</sup>). – C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>B<sub>2</sub>NO (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 (<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR).

*rac*-2-( $\gamma$ -Picolin)-(2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol) [*rac*-5( $\gamma$ Pic)]: Zur Lösung von 4.87 g (25 mmol) *rac*-5(NH<sub>3</sub>) in 20 ml Toluol gibt man 3.19 g (34 mmol)  $\gamma$ -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( $\gamma$ Pic) mit Schmp. 52–53°C (DSC: 50°C). – EI-MS,  $m/z$  (%): 242 [M<sup>+</sup> – Et] (3), 178 [M<sup>+</sup> –  $\gamma$ Pic] (35), 149 (11), 122 (Et<sub>2</sub>C<sub>2</sub>BEt, 75), 93 ( $\gamma$ Pic, 100), 80 (24), 65 (32). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = [8.54, 7.47$  (m, o), 2.46 (pMe)], 2.11 (H<sub>2</sub>CC<sup>3,4</sup>), [0.88 (EtB<sup>2,5</sup>), 0.84 (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>)]. – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 50.4, 9.6$  (ca. 1:1). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, –80°C):  $\delta = 178.3$  (C<sup>4</sup>), 148.0 (C<sup>3</sup>); [154.2 (p), 143.7 (o), 127.3 (m), 21.2 (pMe)], 21.9 (CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>, br.), 16.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>, s br.), ca. 12 (CH<sub>2</sub>B<sup>2,5</sup>, s br.), 9.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B<sup>2,5</sup>, br.); [+20°C:  $\delta^{13}\text{C}$ (C<sup>3,4</sup>) n.b.; –30°C:  $\delta^{13}\text{C}$ (EtC<sup>3,4</sup>) scharf]. – *rac*-5( $\gamma$ Pic) mit überschüssigem  $\gamma$ -Pic:  $\delta^{11}\text{B} = 29.9$ ; nach Entfernen von  $\gamma$ Pic i. Vak.:  $\delta^{11}\text{B} = 50.4, 9.6$  [*rac*-5( $\gamma$ Pic)]. – C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>B<sub>2</sub>NO (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( $\gamma$ Pic)<sup>[25]</sup>: 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  $\omega$ -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<sup>–3</sup>.

*rac*-5( $\gamma$ Pic) in Toluol: Nach 4stdg. Erhitzen in siedendem [D<sub>8</sub>]Toluol ist *rac*-5( $\gamma$ Pic) unverändert (<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR). – *rac*-5( $\gamma$ Pic) in Et<sub>3</sub>B: Nach 1.5stdg. Erwärmen von *rac*-5( $\gamma$ Pic) in Et<sub>3</sub>B auf 70°C Bildung von (5)<sub>2</sub>? ( $\delta^{11}\text{B} = 53.5$ ).

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(NH<sub>3</sub>) in 100 ml THF wird mit 9.29 g (38 mmol) festem Ph<sub>3</sub>B 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%) H<sub>3</sub>N · BPh<sub>3</sub> ( $\delta^{11}\text{B} = -4.6$ ) 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: <sup>1</sup>H-NMR: THF (ca. 9%); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 57.1$  (93% 5), 33.6 [7% (EtBO)<sub>3</sub>]. 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)<sub>3</sub>], 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 [B<sub>2</sub>-Isotopenmuster, M<sup>+</sup>], 139 (29), 122 (Et<sub>2</sub>C<sub>2</sub>BEt, 60), 93 (55), 80 (24), 41 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.15$  (H<sub>2</sub>CC<sup>3,4</sup>) 0.93 (H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C<sup>3,4</sup>), 1.2–1.1 (EtB<sup>2,5</sup>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 57.1$  ( $h_{1/2} = 300\text{ Hz}$ ); ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 42.3$  ( $h_{1/2} =$

240 Hz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161$  ( $\text{C}^{3,4}$ ), 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  $60^\circ\text{C}$  (2 h):  $\delta^{11}\text{B} = 87$ , [57 > 53], 34, [19, 16], –45; auf  $160/170^\circ\text{C}$  (2 h):  $\delta^{11}\text{B} = 87$  ( $\text{R}_3\text{B}$ ), 53 [(5)<sub>2</sub>] (sh = 57 (5)), 34 [(EtBO)<sub>3</sub>], 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  $\text{ClPbMe}_3$  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:  $\text{EtPbMe}_3$ ), 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 [ $\text{M}^+$ ] (1), 267 (4), 253 (100), 151 (20). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.08$ , 1.90, 1.5 (6H); 1.05, 0.98, 0.50 (9H); 1.0 (10H); 0.75 (9H,  $^2J_{\text{PbH}} = 46.8$  Hz). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 61.8$ , 55.3. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 72.2$  ( $\text{C}^3$ ), 47.3 ( $\text{C}^4$ ); [31.7 ( $^3J_{\text{PbC}} = 79.4$ ), 26.0 (72.3) ( $\text{CH}_2\text{C}^4$ )] 22.3 ( $^2J_{\text{PbC}} = 35.8$ ) ( $\text{CH}_2\text{C}^3$ ), 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 ( $^1J_{\text{Pb}} = 128.4$ ) ( $\text{Me}_3\text{Pb}$ ). –  $^{17}\text{O}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.8$ . –  $^{207}\text{Pb}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 98.9$ . –  $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{OPb}$  (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  $^{11}\text{B}$ -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*, 816–118. – [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)- $\pi$ -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  $^{17}\text{O}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen.

[25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von *rac*-**5**( $\gamma\text{Pic}$ ) 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]