

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratole Charakterisierung und Reaktivität¹⁾

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

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

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

Eingegangen am 18. Oktober 1990

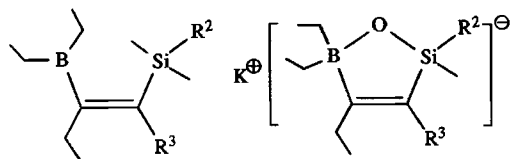
Key Words: *O*-Lewis base—triorganoboranes, cyclic / Boranes, vinyl-, diethyl-substituted / 1,2,5-Oxoniasilaboratoles, 2,5-dihydro-, organo-substituted / 1,2,5-Oxasilaborolanes, organo-substituted / 1,2,5-Oxasilaboroles, 2,5-dihydro-, organo-substituted

Organosubstituted 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratoles – Characterization and Reactivity¹⁾

The potassium salts of the anions $[\text{OSi}(\text{CH}_3, \text{R}^2)\text{CR}^3=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^-$ (**2a–d**, **a**: $\text{R}^{2,3} = \text{CH}_3$; **b**: $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; **c**: $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; **d**: $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$), prepared from the organosubstituted *cis*-2-boryl-1-silylalkenes **1a–d** and KOH, react with the electrophiles R^1Hal [$\text{R}^1 = \text{H}$: HCl, $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$: CH_3I , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$; or $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{El}^{\text{IV}}$: $\text{ClEl}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3$, $\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$] to give the neutral five-membered ring compounds $\text{R}^1\text{OSi}(\text{CH}_3, \text{R}^2)\text{CR}^3=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [$\text{R}^1 = \text{H}$: **3H**;

CH_3 : **3Me**; $\text{El}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3$; **3El**^{IV}]. On heating of **3H** or **3Sn** either ethyl migration occurs to yield the saturated diastereomers $\text{OSi}(\text{CH}_3, \text{R}^2)\text{C}(\text{R}^3, \text{R}^3)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}_2\text{H}_5$ (**4**) [**4/4'**: $\text{R}^3 = \text{H}$; **4Sn/4'Sn**: $\text{R}^3 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], or elimination of ethane takes place to give the unsaturated compounds $\text{OSi}(\text{CH}_3, \text{R}^2)\text{CR}^3=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**5**). The reaction of **2** with $\text{ClPb}(\text{CH}_3)_3$ leads to **3Pb** [$\text{R}^1 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$] (¹B-NMR), which exclusively form **5** with elimination of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$.

Die aus den organosubstituierten *cis*-2-Boryl-1-silylalkenen (**1**) gewonnenen Kalium-Salze der 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaboratole (**2**)²⁾ haben wir als Ausgangsverbindungen zur Herstellung verschiedener Organobor-Heterocyclen mit SiOB-Gruppierung eingesetzt, worüber in dieser und einer weiteren Arbeit³⁾ berichtet wird.



Nr.	R ²	R ³	Nr.
1a	CH ₃	CH ₃	2a
1b	C ₂ H ₅	CH ₃	2b
1c	C ₆ H ₅	CH ₃	2c
1d	CH ₃	C ₆ H ₅	2d

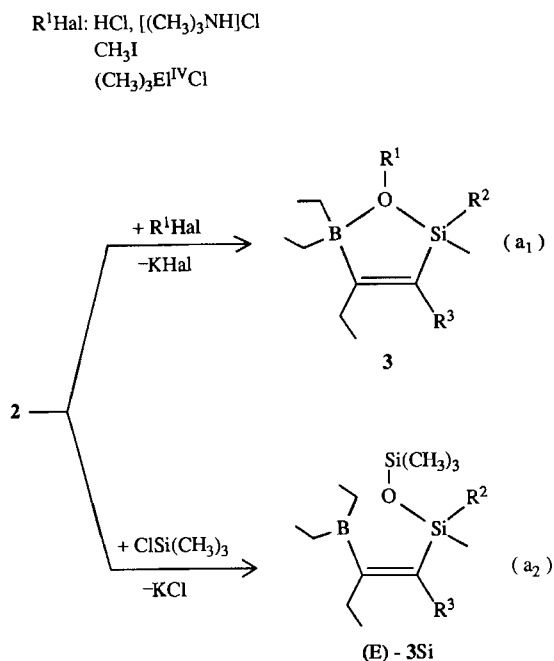
Hier beschreiben wir die Reaktionen der aus den ungesättigten Verbindungen **1a–d** und Kaliumhydroxid hergestellten Kalium-Salze **2a–d**²⁾ mit elektrophilen Reagentien R^1Hal zu den Heterocyclen der Typen **3–5**. Verwendet werden Halogenwasserstoff in Diethylether sowie Trimethylammonium-chlorid in THF, ferner Iodmethan, Tetramethylammonium-chlorid und die Chlortrimethylelement-Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{El}^{\text{IV}}\text{Cl}$ ($\text{El}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$). Es gilt zu prüfen, aus welchem Stoffpaar und unter welchen Bedin-

gungen die Verbindungen **3**, **4** oder **5** gebildet werden bzw. wann diese stabil sind und wie sie sich isolieren und voneinander trennen lassen.

Die nach Gl. (a) unter Kalium/Elektrophil-Austausch entstehenden Verbindungen des Typs **3** sind z. T. neue Vertreter cyclischer *O*-Lewisbase—Triorganoborane mit intramolekularer OB-Koordinationsbindung^{4,5)}. Einige nichtcyclische Ether—Triorganoborane mit intermolekularer OB-Koordination sind bereits beschrieben, z. B. Ether—1-Boradamantane⁶⁾, Ether—1-Alkynylborane⁷⁾ oder Ether—1-Arylborole⁸⁾. Ether—Boran-Additionsverbindungen **3** mit Silyloxy-Resten am Bor-Atom sind dagegen — abgesehen von unseren Hinweisen in Übersichten^{4,9)} — noch nicht bekannt. — Organoborane des Typs **4** mit SiOB-Gruppierung im gesättigten Fünfring gehören zu den kaum beschriebenen cyclischen Silyloxyboranen¹⁰⁾. — Die Verbindungen des Typs **5** stellt man aus den organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolen her¹¹⁾.

Protonierung der Salze **2**

Die verschiedenen organosubstituierten Kalium-Salze **2a–d** haben wir zunächst nach Gl. (a)₁ mit Chlorwasserstoff in Diethylether zu den gegenüber Temperatursteigerung sehr empfindlichen Protonsäuren **3aH–3dH** ($\text{R}^1 = \text{H}$) umgesetzt. Auch bei Raumtemperatur lassen sich die Hydroxonium-Verbindungen **3H** nicht unbegrenzt lange aufbewahren (s. u.). Die Stöchiometrie der Reaktanden ist bei der Herstellung von **3aH** bis **3dH** mit $\text{HCl}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ genau zu beachten. Die Verbindungen **3H** wandeln sich bereits bei

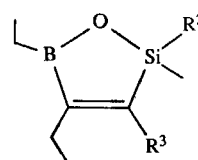


Nr.	R ¹	R ²	R ³
3aH	H	CH ₃	CH ₃
3aMe	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3aGe	Ge(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
3aSn	Sn(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
3aPb	Pb(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
3bH	H	C ₂ H ₅	CH ₃
3bSn	Sn(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
3cH	H	C ₆ H ₅	CH ₃
3cMe	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
3cGe	Ge(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
3cSn	Sn(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
3dH	H	CH ₃	C ₆ H ₅
3dMe	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
3dGe	Ge(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
3dSn	Sn(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

Nr.	R ²	R ³
(E) - 3aSi	CH ₃	CH ₃
(E) - 3cSi	C ₆ H ₅	CH ₃
(E) - 3dSi	CH ₃	C ₆ H ₅

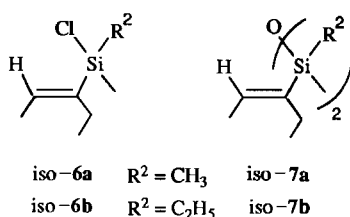
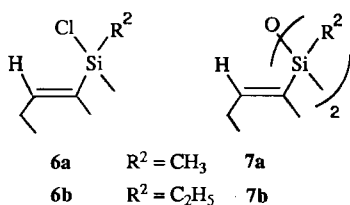
Nr.	R ²	R ³	R ^{3'}
4a	CH ₃	CH ₃	H
4aSn	CH ₃	CH ₃	Sn(CH ₃) ₃
4b*	C ₂ H ₅	CH ₃	H
4bSn*	C ₂ H ₅	CH ₃	Sn(CH ₃) ₃
4c*	C ₆ H ₅	CH ₃	H
4cSn*	C ₆ H ₅	CH ₃	Sn(CH ₃) ₃
4d	CH ₃	C ₆ H ₅	H

*) Diastereomere



Nr.	R ²	R ³
5a	CH ₃	CH ₃
5b	C ₂ H ₅	CH ₃
5c	C ₆ H ₅	CH ₃
5d	CH ₃	C ₆ H ₅

einem temporären HCl-Überschuß sehr leicht in die Folgeverbindungen 4 und 5 sowie in die BC_{vinyl}-Spaltungsprodukte 6 und 7 um.



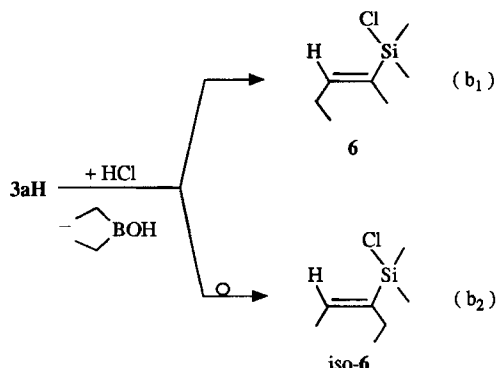
Tropft man bei Raumtemperatur zur Kalium-Verbindung 2a in Diethylether rasch die äquimolare Menge etherische

HCl und erwärmt noch vier Stunden auf ca. 40°C, isoliert man nach Abtrennen des quantitativ abgeschiedenen Kaliumchlorids verunreinigtes, farbloses organosubstituiertes 1,2,5-Oxoniasilaboratol 3aH. Aus ¹⁷O-angereichertem 2a*²⁾ wird ein Produkt 3a*H mit mehreren ¹⁷O-NMR-Signalen erhalten, was auf verschiedene Verunreinigungen hinweist. Vollkommen analysenreines 3aH konnten wir aus 2a mit etherischer HCl nicht gewinnen.

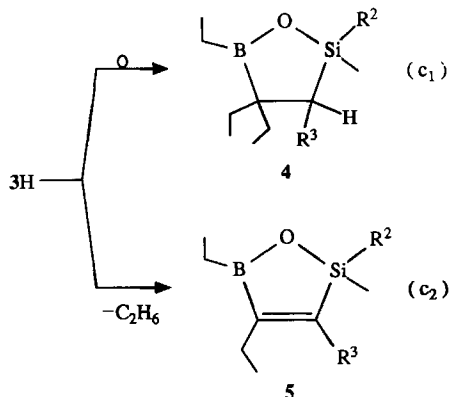
Mit überschüssigem HCl in siedendem Diethylether bildet sich aus 2a ein Gemisch aus der umgelagerten, gesättigten Verbindung 4a ($\delta^{11}\text{B} = 59$), Diethylhydroxyboran ($\delta^{11}\text{B} = 55$) und einem nicht identifizierten Boran [$\delta^{11}\text{B} = 33$; (C₂H₅BO)₃?] sowie der borfreien Verbindung *iso*-6a, Gl. (b₁) und (b₂). 2a wird vom überschüssigen HCl an der BC_{vinyl}-Bindung protolysiert. Dabei erfolgt auch die bereits bekannte dyotrope Umlagerung¹²⁾, Gl. (b₂).

Erhitzt man äquimolare Mengen 2a und Trimethylammonium-chlorid in siedendem Tetrahydrofuran, so werden sehr langsam (≈ 10 h) ca. 90% Trimethylamin entsprechend Gl. (a) freigesetzt. Man isoliert nach Abtrennen des gesamten Kaliumchlorids die Hydroxonium-Verbindung 3aH in

etwa 65proz. Reinheit. 1,2,5-Oxasilaborolan **4a**, der ungesättigte Heterocyclus **5a** und Diethylhydroxyboran sind die wesentlichen Verunreinigungen, wie sich aus den ^{11}B -NMR-Signalen $\delta^{11}\text{B} = 59, 55$ und 51 ergibt.



Der Anteil der Verbindung **3aH** im Rohprodukt verschwindet beim Erhitzen auf $\geq 90^\circ\text{C}$ vollständig. Man gewinnt ein Gemisch aus ca. 41% durch Ethylwanderung gebildetem 1,2,5-Oxasilaborolan **4a** [Gl. (c₁)] und 21% unter Ethan-Eliminierung entstandenem 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5a** [Gl. (c₂)]. Diethylhydroxyboran ($\delta^{11}\text{B} = 55$)¹³ sowie ca. 18% ($\delta^{11}\text{B} = 30$) und 11% ($\delta^{11}\text{B} = 6$) unbekannte Borverbindungen lassen sich außerdem nachweisen. Die Ethylden-Gruppierung der Verbindung *iso-6a* [$\delta^1\text{H} = 5.9$ (q)] tritt ebenfalls auf.



Die analog **3aH** nach Gl. (a) aus dem Kalium-Salz **2b** mit HCl in Diethylether hergestellte etherhaltige Verbindung **3bH** ($\delta^{11}\text{B} = 16$) reagiert bereits in Gegenwart von Spuren von etherischem HCl unter Wanderung einer Ethylgruppe vom Bor- an das Nachbar-Kohlenstoff-Atom [Gl. (c₁)] zur gesättigten Fünfringverbindung **4b** ($\delta^{11}\text{B} = 59$). Gleichzeitig bilden sich infolge BC_{vinyl} -Protolyse¹⁴ Diethylhydroxyboran ($\delta^{11}\text{B} = 55$) sowie das borfreie, dyotrop umgelagerte Silan *iso-6b* [Gl. (b)].

Mit Triethylammonium-chlorid reagiert das am Silicium-Atom ethylierte Salz **2b** in siedendem THF entsprechend Gl. (a₁) unter Bildung von 73% **3bH** und ca. 27% Gemisch aus Diethylhydroxyboran (^{11}B -NMR)¹³, dem *erythro/threo*-Diastereomerenpaar **4b/4b'** und dem 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5b** [Gl. (c)]. Verbindung **3bH** spaltet oberhalb

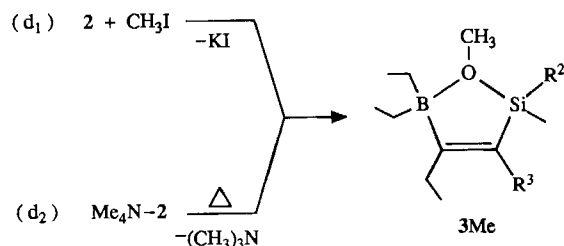
90°C Ethan ab und bildet ein Gemisch aus den diastereomeren 1,2,5-Oxasilaborolanen **4b/4b'**, der Verbindung **5b**, Diethylhydroxyboran und weiteren nicht identifizierten Organobor-Verbindungen. Die Ethylden-Gruppierung [$\delta^1\text{H} = 5.9$ (q)] der Verbindung *iso-6b* ist im Gemisch ebenfalls nachzuweisen.

Die am Silicium-Atom phenylierte Verbindung **3cH** haben wir aus dem methylphenylsilylierten Kaliumsalz **2c** mit der äquimolaren Menge $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$ in siedendem THF entsprechend Gl. (c) gewonnen. Dabei ist allerdings nicht zu verhindern, daß die Hydroxonium-Verbindung **3cH** verunreinigt mit ca. 20% Gemisch aus dem *erythro/threo*-Diastereomerenpaar **4c/4c'** [Gl. (c₁)] und dem ungesättigten Heterocyclus **5c** anfällt. Versetzt man aber die Kalium-Verbindung **2c** in Diethylether mit der genau gleichen Molmenge von etherischem HCl, läßt sich etherhaltiges **3cH** ohne weitere Begleitstoffe mit hoher Ausbeute herstellen. Versucht man bei Raumtemperatur den Ether i. Vak. zu entfernen, wandelt sich die H-acide Verbindung **3cH** langsam unter Ethan-Abspaltung in das 2-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5c** um, das sich aus **3cH** nach Gl. (c₂) beim Destillationsversuch in reiner Form nahezu quantitativ bildet.

Die am Ringatom C³ phenylierte Kalium-Verbindung **2d** reagiert bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge an etherischem HCl entsprechend Gl. (a₁) mit 95proz. Ausbeute zur etherfreien, schwach viskosen Verbindung **3dH**, die jedoch wegen der Folgereaktionen entsprechend den Gl. (c₁) und (c₂) verunreinigt mit 5% Gemisch aus Borolan **4d** und ungesättigtem Heterocyclus **5d** isoliert wird. Oberhalb etwa 80°C wird aus **3dH** quantitativ Ethan freigesetzt. Man erhält das kristallisierte 3-Phenyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5d**. — Aus gleichen Stoffmengen an **2d** und $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$ ist in siedendem THF die wachsartige Hydroxonium-Verbindung **3dH** mit 93% Ausbeute nach Gl. (a₁) präparativ zugänglich.

Methylierung der Salze 2

Beim 5stdg. Erhitzen des Kalium-Salzes **2a** mit überschüssigem Iodmethan in siedendem THF bildet sich entsprechend Gl. (d₁) das analysenreine, farblose und therm stabile *O*-Methyl-Derivat **3aMe** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) mit 88% Ausbeute. Das Bor-Atom des bei Raumtemperatur flüssigen, unzersetzt destillierbaren 1,2,5-Oxoniasilaboratols **3aMe** ist vierfach koordiniert ($\delta^{11}\text{B} = 21$). Dieses Produkt ist auch aus dem Tetramethylammonium-Salz $\text{Me}_4\text{N-2a}$, hergestellt aus dem Kalium-Salz **2a** mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ ², beim Erhitzen auf $170\text{--}180^\circ\text{C}$ nach Gl. (d₂) unter Abspalten von Trimethylamin präparativ zugänglich.



Die bei Raumtemperatur flüssige Verbindung **3cMe** ($\delta^{11}\text{B} = 20$) sowie das feste 3-Phenyl-Derivat **3dMe** ($\delta^{11}\text{B} = 20$) lassen sich aus den Kalium-Salzen **2c** bzw. **2d** und Iodmethan in siedendem THF mit über 90proz. Ausbeute entsprechend Gl. (d) herstellen. Beide sind wie die Verbindung **3aMe** im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Silylierung der Salze 2

Die Kalium-Verbindungen **2a**, **2c** und **2d** reagieren mit Chlortrimethylsilan in siedendem Diethylether nach Gl. (a₂) unter Bildung der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen **3aSi**, **3cSi** bzw. **3dSi** [$\text{R}^1 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. Die mit Ausbeuten von ca. 90% erhaltenen, unzersetzt destillierbaren, farblosen Produkte dürften aufgrund der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Befunde keine OB-Koordinationsbindung aufweisen ($\delta^{11}\text{B} = 78$, Tab. 6). Die bis 160°C vollkommen stabilen, nichtcyclischen Diethylvinylborane¹⁵ mit (*E*)-konfigurierter C=C-Bindung [(*E*)-**3Si**] haben vermutlich deshalb keine OB-Koordinationsbindung, da wegen der in der SiOSi-Gruppierung vorhandenen $p_\pi p_\pi$ -Wechselwirkung die Donatorstärke des Sauerstoff-Atoms deutlich reduziert ist. In sämtlichen anderen Verbindungen **3** mit den *O*-Substituenten $\text{R}^1 = \text{H}$, CH_3 , $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ treten dagegen cyclisierende Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und Bor-Atom auf.

Germylieung der Kalium-Salze 2

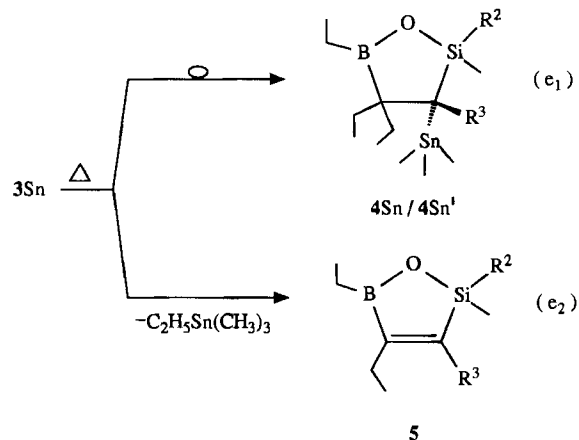
Läßt man auf das Kalium-Salz **2a** in siedendem Diethylether 2–3 Stunden Chlortrimethylgerman einwirken, isoliert man nach Entfernen des KCl das analysenreine, farblose **3aGe** [$\text{R}^1 = \text{Ge}(\text{CH}_3)_3$] mit 93% Ausbeute [Gl. (a₁)]. Die bei Raumtemperatur flüssige Trimethylgermyl-Verbindung **3aGe** läßt sich wie die entsprechende Silicium-Verbindung im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Lage des ^{11}B -NMR-Signals von **3aGe** ($\delta^{11}\text{B} = 32$)⁹ weist auf eine OB-Koordinationsbindung hin, so daß die Verbindung als cyclisches *O*-Lewisbase–Triorganoboran vorliegt.

Die bei Raumtemperatur flüssige, am Silicium-Atom phenylierte Germanium-Verbindung **3cGe** ($\delta^{11}\text{B} = 35$)⁹ und auch das feste an C³ phenylierte Derivat **3dGe** ($\delta^{11}\text{B} = 29$)⁹ sind aus den Kalium-Verbindungen **2c** bzw. **2d** mit $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_3$ in siedendem Diethylether ebenfalls mit hohen Ausbeuten (94%) und in hoher Reinheit präparativ zugänglich. Sämtliche *O*-Trimethylgermyl-Verbindungen lassen sich unzersetzt im Vakuum destillieren.

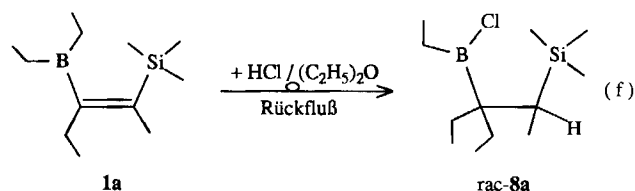
Stannylierung der Salze 2

Die Kalium-Verbindung **2a** reagiert in siedendem Diethylether mit der 1,2fachen Stoffmenge Chlortrimethylstannan entsprechend Gl. (a₁) mit 90% Ausbeute unter Bildung des *O*-Trimethylstannyl-Derivats **3aSn** [$\text{R}^1 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$]. Das farblose, im Vakuum unterhalb 100°C unzersetzt destillierbare **3aSn** haben wir auch als ^{17}O -angereicherte Verbindung **3a*Sn** hergestellt, um die dreifache Koordination des Sauerstoff-Atoms ($\delta^{17}\text{O} = 3$) am vierfach koordinierten Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = 20$) zu bestätigen und die Umlagerung von **3aSn** ^{17}O -NMR-spektroskopisch verfolgen zu können.

Erhitzt man **3aSn** drei Stunden auf ca. 160°C, so wird unter 1,2-Eliminierung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ nach Gl. (e₂) das organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5a** ($\delta^{17}\text{O} = 136,5$)¹¹ mit 50% Ausbeute gebildet. Man erhält außerdem entsprechend Gl. (e₁) das organosubstituierte racemische 1,2,5-Oxasilaborolan **4aSn** ($\delta^{17}\text{O} = 151$), das sich destillativ abtrennen läßt.



Die hier diskutierte Umlagerung der Silicium-haltigen Diethylvinylborane **3Sn** und **3H** (s.o.) in die Borolane **4Sn** bzw. **4** kennt man als intermolekulare 1,3-Addition verschiedener H-acider Reagentien wie z. B. von Methanol oder Eisessig an *cis*-2-Boryl-1-silylalkene^{16a–c} unter 1,2-Wanderung einer Bor-gebundenen Alkylgruppe. Auch die als Ausgangsverbindung für die Herstellung von **2a** eingesetzte ungesättigte Verbindung **1a**¹⁾ reagiert mit Chlorwasserstoff in Diethylether analog: Nach Gl. (f) erhält man unter Umlagerung die gesättigte Verbindung **8a**.



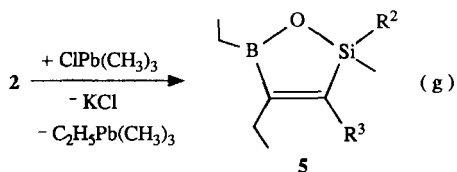
Aus dem am Silicium-Atom ethylierten Salz **2b** und $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ wird in siedendem Diethylether nach Gl. (a₁) die 2-Ethyl-Verbindung **3bSn** mit ebenfalls vierfach koordiniertem Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = 20$) gewonnen. Die Stannan-Eliminierung aus der *O*-Trimethylstannyl-Verbindung **3bSn** erfolgt unter Bildung von 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5b** entsprechend Gl. (e₂) bereits während der Herstellungsprozess in siedendem Ether. Analysenreines **3bSn** kann daher nur nach kurzfristigem (≤ 1 h) Erhitzen isoliert werden. Die ungelöste Verbindung **3bSn** wird erst bei etwa 160°C in den Heterocyclus **5b** umgewandelt. Dabei werden auch die Diastereomeren **4bSn** und **4b'Sn** neben unbekannten RBO_2 -Verbindungen gebildet.

Aus dem *Si*-phenylierten Kalium-Salz **2c** und $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ erhielten wir in siedendem Diethylether praktisch quantitativ die reine *O*-Trimethylstannyl-Verbindung **3cSn**. Beim

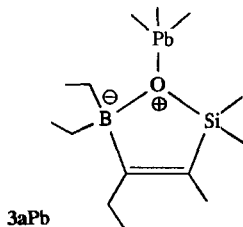
Erhitzen auf ca. 160°C wird diese unter $C_2H_5Sn(CH_3)_3$ -Abspaltung in Verbindung **5c** und unter Umlagerung in das *erythro/threo*-Diastereomerengemisch **4cSn/4c'Sn** umgewandelt. — Entsprechend läßt sich aus dem 3-phenylierten Kalium-Salz **2d** mit $ClSn(CH_3)_3$ nach Gl. (a₁) die kristallisierte *O*-Trimethylstannyl-Verbindung **3dSn** mit annähernd 90% Ausbeute gewinnen. Das feste **3dSn** bildet bei ca. 160°C unter relativ langsamer 1,2-Eliminierung von $C_2H_5Sn(CH_3)_3$ ausschließlich und quantitativ das farblose, bei Raumtemperatur flüssige, 3-phenylierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5d**. — Aus den *O*-Trimethylstannyl-Verbindungen **3Sn** bilden sich somit die gleichen Verbindungen **5** wie aus den Hydroxonium-Verbindungen **3H**.

Plumbylierung von 2

Während die Reaktionen der verschieden organosubstituierten Kaliumsalze **2a–d** mit $ClSn(CH_3)_3$ meist nicht einheitlich verlaufen, erhält man aus **2a–d** mit Chlortrimethylplumban in siedendem THF stets nur ein einziges Produkt. Nach Abspalten von KCl bilden sich beim Destillieren unter 1,2-Eliminierung von $C_2H_5Pb(CH_3)_3$ entsprechend Gl. (g) die ungesättigten Heterocyklen **5a–d** mit jeweils sehr hohen Ausbeuten.



Das abgespaltene, reine Ethyltrimethylplumban läßt sich abtrennen und ist massenspektrometrisch (Tab. 1) sowie 1H -NMR-spektroskopisch identifizierbar. Die bei der Reaktion nach Gl. (a₁) zu erwartende Verbindung **3aPb** [$R^1 = Pb(CH_3)_3$] konnten wir als labile Zwischenstufe im nicht destillierten Reaktionsgemisch mit Hilfe des ^{11}B -NMR-Signals sicher nachweisen. Aus der Signallage der *O*-Trimethylplumbyl-Verbindung **3aPb** ($\delta^{11}B = 31$)⁹⁾ folgt die für die Folgereaktion zu Verbindung **5a** notwendige OB-Koordination.



Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

IR-Spektren

Die THF-Lösungen der Hydroxonium-Verbindungen **3aH**, **3bH** und **3dH** haben scharfe OH-Absorptionsmaxima, z. B. bei 3390 (**3aH**) und 3380 cm^{-1} (**3bH**). — Die C=C-Absorptionsbanden der ungesättigten Fünfringverbindungen **3** und **5** liegen wie bei ähnlich zusammengesetzten Heterocyklen¹¹⁾ im Bereich von 1585 (**3aH**) bis 1550 cm^{-1}

(**3dH**), die bei den Verbindungen **3cH** und **3dH** von denen der Phenylgruppen (1600 cm^{-1}) überlagert sind.

Massenspektren

Tab. 1 enthält Auszüge aus den EI-Massenspektren der neu hergestellten Verbindungen **3–5**.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Produkte

Verbindung		Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
Nr.	Mol-masse	M ⁺	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
3aH	212.2	212(<1)	183	197(3), 141(46), 127(35), 115(54), 59(86)
3aMe	226.3	—	197	211(1), 103(15), 89(37), 59(31)
(E)- 3aSi	284.5	—	73	269(3), 255(38), 167(19), 147(32)
3aGe	328.9	—	119	301(9), 193(7)
3aSn	375.0	—	165	347(20)
3cMe	288.3	—	259	273(21), 151(18), 121(15)
(E)- 3cSi	346.5	—	209	331(16), 317(70), 135(52), 73(43)
3cGe	391.0	—	119	363(13), 255(4), 180(13)
3cSn	437.1	—	165	409(6)
3dMe	288.3	—	259	273(1), 231(4), 135(14), 121(10), 103(15), 89(21)
(E)- 3dSi	346.5	—	73	331(1), 317(31), 229(15), 147(72)
3dGe	391.0	—	119	363(12), 193(12)
3dSn	437.1	—	165	409(6), 244(8), 202(6), 188(13)
4a	212.2	212(1)	115	197(3), 183(87), 141(36), 99(13), 87(39), 73(23), 59(50), 43(14)
4aSn	375.0	—	73	361(1), 347(1), 211(53), 165(16), 155(32)
4bSn/4b'Sn	389.0	—	87	375(6), 361(6), 225(83), 169(51), 73(36), 59(71)
4c/4c'	274.2	274(1)	177	259(<1), 245(48), 203(14), 149(36), 121(62), 105(36)
4d	274.2	274(1)	245	259(<1), 203(69), 162(28), 148(79), 114(61)
5a^{b)}	182.1	182(65)	111	167(20), 153(19), 140(39), 126(62), 97(59), 59(46)
5b	196.2	196(57)	167	181(10), 139(83), 111(37)
5c	244.3	244(43)	173	229(22), 215(25), 202(30), 188(54), 166(19), 159(91), 105(60)
5d	244.3	244(66)	173	229(6), 215(10), 202(26), 188(26), 159(43)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV): Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ^{12}C , 1H , ^{11}B , ^{16}O , ^{28}Si , ^{74}Ge , ^{120}Sn bzw. ^{208}Pb . — ^{b)} Vgl. Lit.¹¹⁾, dort S. 603.

Die EI-Massenspektren der Verbindungen **3** enthalten keinen Molekülpeak (M^+), ausgenommen das Spektrum von **3aH** mit intensitätsschwachem (<1%) M^+ . — In den ausnahmslos M^+ -freien Massenspektren der *O*-Methyl-Ver-

bindungen **3aMe**, **3cMe** und **3dMe** treten die charakteristischen Hauptbruchstückmassen $[M - 29]^+$ auf, während in den Spektren der nichtcyclischen, *O*-trimethylsilylierten Verbindungen (*E*)-**3aSi** und (*E*)-**3dSi** das ursprüngliche Elektrophil $(CH_3)_3Si^+$ die Hauptbruchstückmasse m/z 73 bildet. Entsprechend entstandene Basispeaks registriert man bei den Germanium-Verbindungen **3aGe**, **3cGe** und **3dGe** mit m/z 119 $[(CH_3)_3Ge]^+$ und bei den Zinn-Verbindungen **3aSn**, **3cSn** und **3dSn** mit m/z 165 $[(CH_3)_3Sn]^+$. — Die Massenspektren der Borolane **4Sn** haben demgegenüber keine charakteristische Hauptbruchstückmasse (**4aSn**: m/z 73; **4bSn**: 87), enthalten aber im oberen Massenbereich Bruchstück-Ionen aus der stufenweisen Abspaltung von 14 Neutramasseneinheiten; z. B. **4aSn** mit m/z 361, 347 und **4bSn/4b'Sn** mit m/z 375, 361. Bei den in 3-Stellung Heteroatom-freien, gesättigten Verbindungen **4** treten die Bruchstück-Ionen mit $[M - 29]^+$ mit relativ hoher Intensität, z. T. auch als Hauptbruchstückmasse (**4d**) auf. — Die Massenspektren der ungesättigten organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole **5** sind bereits besprochen worden¹¹⁾.

Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Daten der ungesättigten Verbindungen **3** und **5** findet man in den Tab. 2 und 3, die der gesättigten cyclischen Verbindungen **4** in Tab. 4.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **3H** und **3Me**

Verbindung Nr.	δ^1H bei 200 MHz in CD_2Cl_2 ^{a)}				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
3aH ^{b)}	5.26	0.21	1.65	2.02 0.89	0.33 0.65
3bH ^{b)}	5.53	0.20; 0.7 0.99	1.67	2.03 0.90	0.32 0.67
3cH	5.63	0.62 7.66; 7.49	1.74	2.19 1.02	0.47 0.74
3dH	4.4	0.38	7.39 7.20; 7.11	2.09 0.89	0.56 0.87
3aMe ^{b)}	3.39	0.27	1.70	2.04 0.92	0.41 0.59
3cMe	3.41	0.70 7.73; 7.5	1.84	2.27 1.11	0.54 0.79; 0.70
3dMe	3.53	0.38	7.34 7.22; 7.11	2.09 0.88	0.55 0.79

^{a)} Falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} In $CDCl_3$ gemessen.

Die Lagen der ¹H-NMR-Signale bestätigen beim Vergleich mit Literaturangaben⁹⁾ die Zusammensetzung und die Gerüststruktur der Verbindungen **3H** mit einem Proton $[\delta^1H \approx 5.9$ (**3aH**) bis 4.4 (**3dH**)] am dreifach koordinierten Sauerstoff-Atom. — Die Methylprotonen der Methyloxonium-Gruppe der Verbindungen **3Me** findet man bei $\delta^1H \approx 3.4$ (**3aMe**, **3cMe**) bzw. 3.5 (**3dMe**). Die ¹H-NMR-Signallagen der Methylen- und Methylprotonen der Ethylbor-Gruppe von **3** eignen sich zur Identifizierung der Heterocyclen (*O*-Substituent R¹ = H, Me: Tab. 2; GeMe₃, SnMe₃:

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **3** und **5** in CD_2Cl_2 ^{a)}

Verbindung Nr.	δ^1H bei 200 MHz in CD_2Cl_2 ^{a)}				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(<i>E</i>)- 3aSi	0.14 ^{b)}	0.14	1.67	2.02 0.95	1.16 0.91
(<i>E</i>)- 3cSi	0.14	0.59 7.73; 7.44	1.70	2.22 1.12	1.37 1.14
(<i>E</i>)- 3dSi	0.29	0.20	7.39; 7.25 7.12	1.99 0.88	1.39 1.17
3aGe	0.62 ^{b)}	0.24	1.66	1.97 0.91	0.52 0.68
3cGe	0.48	0.66 7.76; 7.44	1.67	2.20 1.08	0.77 0.92
3dGe	0.75	0.34	7.34; 7.19 7.10	2.02 0.83	0.67 0.89
3aSn	0.68 ^{b)}	0.23	1.65	1.99 0.90	0.3 0.6
3bSn	0.60 ^{b)}	0.18	1.68	1.98 0.88	0.3 0.99
3cSn	0.49	0.67 7.77; 7.48	1.73	2.19 1.10	0.56 0.88; 0.86
3dSn	0.72 < 7.5 >	0.30	7.29; 7.16 7.07	2.01 0.81	0.45 0.80
5a ^{c)}	—	0.13 ^{b)} (80 MHz) 0.16 ^{d)} (80 MHz)	1.69	2.07 0.78 2.25 0.96	0.9 1.20
5b	—	0.64 ^{b,e)}	1.82	2.21 0.89	0.64 ^{e)}
5c	—	0.75 7.7; 7.5	2.08	2.52 1.19	1.37 1.25
5d	—	0.48	7.48 7.34 7.25	2.45 1.16	1.35 1.23

^{a)} Falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} Gemessen in $CDCl_3$. — ^{c)} Vgl. Lit.¹¹⁾. — ^{d)} Gemessen in $[D_6]Benzol$. — ^{e)} Die Signale für Et(Si) und Et(B) im Bereich von $\delta = 0.7$ bis 1.3 sind nicht sicher zuzuordnen.

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der gesättigten Produkte **4**

Verbindung Nr.	δ^1H bei 200 MHz in CD_2Cl_2 ^{a)}			
	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
4a ^{b)}	0.22	n.b.	1.6–1.15 0.76	0.9 (5H)
4aSn ^{b)}	0.34; 0.21	0.06 < 46.2 > 1.15 < >	1.60; 1.40 0.81; 0.77	0.87
4c/4c'	0.59; 0.52	n.z. ^{c)}	1.66; 1.36 0.90; 0.67	n.z. ^{c)}
4d	0.49; 0.34	2.54 7.34; 7.22 7.12	1.84; 1.68 1.48; 1.1 1.08; 0.82	1.17

^{a)} Falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} Gemessen in $CDCl_3$. — ^{c)} n.z. = nicht zugeordnet.

Tab. 3) mit $\delta H^5 = 0.5 - 0.9$ und der nichtcyclischen Verbindungen **3Si** (Tab. 3) mit $\delta H^5 = 1.1 - 1.4$.

Von (*E*)-**3aSi** in $CDCl_3$ wurden 300-MHz- 1H -NMR-Spektren zwischen $+25$ und $-60^\circ C$ in 15- bzw. $10^\circ C$ -Schritten aufgenommen. Dabei geht mit sinkender Temperatur die Quartett-Aufspaltung der BCH_2 -Protonen verloren. Bei $-40^\circ C$ beobachtet man ein sehr breites Signal, das bei $-60^\circ C$ in zwei Multipletts ($\delta^1H = 1.22, 2H; 0.78, 2H$) aufspaltet, die den AB-Teil des $[ABC_3]_2$ -Spinsystems darstellen. Die 1H -NMR-Signale der $=C-C_2H_5$ - und der $Si(CH_3)_2$ -Gruppe bleiben hierbei unverändert. Dieses Verhalten ist typisch (vgl. die temperaturabhängigen Spektren von **1a**¹⁷⁾) für die behinderte Rotation der $(C_2H_5)_2B$ -Gruppe um die $=C-B$ -Bindung ($\Delta G^\ddagger = 54 \pm 2$ kJ/mol) mit Verdrehung der C_2B -Ebene gegen die $C=C-B$ -Ebene. So bleibt die C_S -Symmetrie des Moleküls erhalten, jedoch werden die Protonen der BCH_2 -Gruppen oberhalb und unterhalb der Symmetrieebene diastereotop. Damit wären von der Seite des Bors gute Voraussetzungen für eine koordinative OB-Bindung in (*E*)-**3Si** gegeben. Die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (s. u.), gemessen bei $-60^\circ C$, sprechen jedoch übereinstim-

mend gegen signifikante OB-Wechselwirkungen (vgl. oben).

NMR-Signale der Gerüst-atome: Die Tabellen 5–7 fassen die ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten (^{11}B , ^{17}O , ^{29}Si) der Verbindungen **3–5** zusammen.

Tab. 6. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten [δ -Werte; J (Hz)] der Verbindungen **3Ei**^{IV} in $CDCl_3$ (falls nicht anders vermerkt)

Verbin- dung	$\delta^{11}B^{a,b)}$	$\delta^{13}C$ [$J^{IV} \text{ } ^{13}C$ (Hz)]					δEi [J_{SnSi} (Hz)]
		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	
(<i>E</i>)- 3aSi	78 ^{b,c)} 77 ($-60^\circ C$)	2.1 [57.9]	0.7[59.2]	128.7[84.6] 13.7	162 22.2 12.6	20.0 9.5	36 ^{e)} (^{17}O) 11.3;0.4 (^{29}Si)
(<i>E</i>)- 3cSi	78 ^{b)}	2.4 ^{d)} [59.1]	-1.2[59.5] 139.3[73.3] 135.0 o 128.3 m 130.0 p	127.6 13.2	165.4 23.0 14.4	20.8 10.1	12.4; -9.2 ^{f)} (^{29}Si)
(<i>E</i>)- 3dSi	77 ^{b)}	2.2 [59.1] ($-50^\circ C$)	0.8[57.8]	139.2[81.1] 143.0 i 129.3 o 128.3 m 125.3 p	164.3 24.2 13.6	20.0 10.1	12.3; -0.2 (^{29}Si)
3aGe	32 ^{b)}	4.3	1.4[53.5]	126.6[86.2] 12.0	171 22.7 12.9	16.2 10.4	19.1(^{29}Si)
3cGe	35 ^{b)}	4.6 ^{d)}	-1.1[57.6] 137.7[74.2] 135.8 o 128.4 m 130.6 p	127.7[87.9] 12.6	174 23.5 13.4	17.5 11.1	7.7 ^{f)} (^{29}Si)
3dGe	29 ^{b)}	4.9 ^{d)}	2.1[55.5]	137.6[n.b.] 143.4 i 128.5 o 129.0 m 125.2 p	174.3 24.3 13.8	16.8 10.8	18.9(^{29}Si)
3aSn	20 ^{a)}	-0.3 [373, 390]	1.6[54.0]	126.6 11.9	174 22.8 12.9	16.7 10.4	3 ^{e)} (^{17}O) 21.9(^{29}Si) 165.7 (^{119}Sn)
3bSn	20 ^{a,c)}	-0.3 [373, 389]	-0.46[52.3] 6.6;7.5	125.7[78] 12.9	174 22.8 13.0	16.8 10.6;10.5	23.3(^{29}Si) [10.5] ^{f)}
3cSn	20 ^{b)}	0.2 ^{d)} [372, 388]	-0.9[57.1] 137.7[68.9] 135.8 o 128.4 m 130.7 p	125.3[88.1] 12.6	177.6 23.7 13.5	18.3;17.0 11.5;11.1	12.2(^{29}Si) [10.3] 174.1 ^{f)} (^{119}Sn)
3dSn	20 ^{b)}	0.2 ^{d)} [388, 371]	2.3[55.0]	137.6[84.0] 143.6 i 128.4 o 128.8 m 124.9 p	177 24.3 13.8	17.2 10.7	21.4(^{29}Si) [10.8] 172.4 (^{119}Sn)

a) Halbhöhenbreite $h_{1/2} > 150$ bis < 300 Hz. — b) $h_{1/2} > 300$ Hz. —
c) Gemessen in Neohexan. — d) Gemessen in CD_2Cl_2 . — e) $h_{1/2} = 120$ Hz. — f) Gemessen in C_6D_6 .

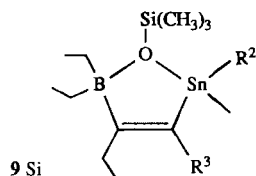
Tab. 5. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten [δ -Werte; J (Hz)] der Verbindungen **3H** und **3Me** mit *cis*- $SiC=CB$ -Gruppierung (in $CDCl_3$, falls nicht anders vermerkt)

Verbin- dung	$\delta^{11}B^{a-c)}$ (δEi)	$\delta^{13}C$ [$J^{29}Si, ^{13}C$ (Hz)]				
		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
3aH	16 ^{b)} 19(^{17}O)	—	0.4	125.3[86.4] 12.1	176 23.2 13.4	16.6 10.8
3bH	16 ^{b)}	—	-2.0[53.3] 9.2;7.0	124.0 12.5	176.7 22.7 13.0	16.0 10.6
3cH	19 ^{c,d)} 11.9(^{29}Si)	—	-2.7 135.5 i 134.6 o 128.0 m 130.5 p	121.4 12.2	178 23.0 12.9	15.6 10.2
3dH	19 ^{c,d)}	—	0.9[56.8]	135.1 142.8 i 128.6 o 128.9 m 125.3 p	178 24.5 13.9	16.6 10.5
3aMe	21 ^{a,e)} -24(^{17}O) 29.5(^{29}Si)	47.4	-2.2[55.5]	123.5[87.9] 11.8	174 23.0 12.8	13 9.9
3cMe	20 ^{c,e)} 18(^{29}Si)	49.5 ^{d)}	-4.6[57.8] 133.7[73.7] 135.7 128.6 131.4	121.9[89.9] 12.7	178.5 23.9 13.4	13.9 10.5;10.8
3dMe	20 ^{b)} 28.6(^{29}Si)	48.9 ^{d)} ($-50^\circ C$)	-1.8[56.0]	133.9[85.4] 141.6 i 128.4 o 128.2 m 125.1 p	176.7 24.0 13.7	13.1 10.1

a) Halbhöhenbreite $h_{1/2} \leq 150$ Hz. — b) $h_{1/2} > 150$ bis ≤ 300 Hz. —
c) $h_{1/2} > 300$ Hz. — d) Gemessen in CD_2Cl_2 . — e) Gemessen in Neohexan. — f) $h_{1/2} = 340$ Hz.

A) ^{11}B -NMR-Spektren: Die ^{11}B -NMR-Signallagen der Hydroxygruppen-haltigen Verbindungen **3H** [$\delta^{11}B = 16$ (**3aH**) bis 19 (**3cH**)] machen deutlich, daß diese als cyclische Borane mit 4fach koordiniertem Bor-Atom in einem O-Lewisbase-Triorganoboran⁹⁾ vorliegen. Dies gilt auch für die Methyloxonium-Verbindungen **3Me** ($\delta^{11}B = 20 - 21$); Tab. 5.

Demgegenüber liegt in den *O*-Substitutionsprodukten **3Si** [$R^1 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$] wegen der deutlich entschirmten Bor-Atome [$\delta^{11}\text{B}$ (27°C) 78.0, (−60°C) 77.0] keine OB-Koordination vor. — Die ^{11}B -NMR-Signale der Germanium-Heterocyclen **3Ge** ($\delta^{11}\text{B} = 29\text{--}35$) sind in den Bereich für $\text{KZ}(\text{B}) = 3$ verschoben. Damit wird ein Gleichgewicht zwischen offener und cyclischer Struktur angezeigt. Nach dem Kriterium der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte folgt, daß die OB-Bindung in der Zinn-Verbindung **3Sn** ($\delta^{11}\text{B} = 20.0$) stärker ist; Tab. 6.



In den 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniastannaboratolen **9** sind die koordinativen OB-Bindungen stärker als in den cy-

Tab. 7. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten [δ -Werte; J (Hz)] der Verbindungen **4** und **5** in CDCl_3 (falls nicht anders vermerkt)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{a-c)}$	$\delta^{13}\text{C}$ [$J_{\text{SiC}}(\text{Hz})$]; $\langle J_{\text{SnC}}(\text{Hz}) \rangle$				δEl [$J_{\text{SnSi}}(\text{Hz})$]
		R^2	R^3	R^4	R^5	
4a	59	0.63[56.4] −1.84[55.1]	22.8[60.1] 11.7	40.7 28.8;26.5 7.8;7.3	≈12 11.0	n.g.
4aSn (−20°C)	59 ^{c)}	3.2[55.4] −0.7[56.8]	26.5[54.0] <337.8> −7.2 <296.0> 18.2<17.0>	43.9 30.5<45.4> 21.0<8.5> 11.2;8.2	13.9 7.3	151(^{17}O) 40.3(^{29}Si) <20.5> 0.7(^{119}Sn)
4c/4c'	59	0.4 ^{e)} 137.9 i 134.0 o 128.4 m 130.2 p	24.6 15.8	41.7 29.1;27.2 12.2;11.5	12.7 8.6	n.g.
4d	59 ^{c)}	2.0[57.2] ^{e)} 0.9[55.7]	43.2[56.3] 141.6 i 128.5 o 130.6 m 125.4 p	43.3 28.0;25.3 11.6; 9.5	13.4 8.0	30.3(^{29}Si)
5a	51 ^{c)}	−2.1[57.4]	159.2[73.2] 13.0	158.8 21.8 14.3	11.3 7.5	136.5(^{17}O) 26.8(^{29}Si) [73.2;57.4]
5b	51 ^{b)}	−4.0[56.5] 6.6[59.0]	157.3[71.9] 13.4 6.2	159 21.4	10.9 7.2 14.1	26.6(^{29}Si)
5c	51 ^{b,d)}	−4.1[59.3] 134.9 i 133.7 o 128.0 m 130.2 p	157.1[75.1] 13.5	160.1 21.7 14.2	11.1 7.2	14.5(^{29}Si)
5d	51 ^{c)}	−0.8[58.3] ^{e)}	163.0[71.6] 140.9 i 127.6 o 128.1 m 126.8 p	160.0 23.5 15.5	12.2 7.9	26.2(^{29}Si)

^{a)} Halbhöhenbreite $h_{1/2} \leq 150$ Hz. — ^{b)} $h_{1/2} > 150$ bis ≤ 300 Hz. — ^{c)} $h_{1/2} > 300$ Hz. — ^{d)} Gemessen in Neohexan. — ^{e)} Gemessen in CD_2Cl_2 .

clischen Silicium-Verbindungen **3**: Die ^{11}B -Resonanzen für **9** ($\delta^{11}\text{B} = 9 \pm 2^{18}$) finden sich bei niedrigeren Frequenzen als für **3**, und auch das Derivat **9Si** ($\delta^{11}\text{B} = 11$) weist eine OB-Bindung auf, im Gegensatz zu **3Si**.

Ein dreifach koordiniertes Bor-Atom mit C_2BO -Gruppierung tritt in den 1,2,5-Oxasilaborolanen **4** ($\delta^{11}\text{B} \approx 59$) auf. Auch die Bor-Atome der C_2BO -Gruppierung der ungesättigten Fünfringe **5** sind 3fach koordiniert ($\delta^{11}\text{B} = 51$). Das ^{11}B -NMR-Signal des Chlordialkylborans **8a** findet man bei $\delta = 81$, in guter Übereinstimmung mit den dokumentierten Signallagen von Chlordiorganoboranen⁹⁾.

B) ^{13}C -NMR-Spektren: Die Strukturvorschläge der Verbindungen **3** und **5** mit organosubstituierter *cis*- $\text{BC}=\text{CSi}$ -Gruppierung lassen sich mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Signale (Tab. 5–7) widerspruchlos akzeptieren. Die Signallagen der Verbindungen **3H** und **3Me** stimmen bei gleichem Substitutionsmuster weitestgehend miteinander überein. Erwartungsgemäß (γ -Effekt) sind die $^{13}\text{C}(\text{SiMe})$ - und $^{13}\text{C}(\text{BCH}_2)$ -Resonanzen der Oxonium-Heterocyclen **3Me** um 2–3 ppm zu niedrigeren Frequenzen gegenüber **3H** verschoben. Die $^{13}\text{C}^4$ -Kerne der offenkettigen Verbindungen **3Si** sind aber um 10–12 ppm stärker abgeschirmt als die am 4fach koordinierten Bor-Atom gebundenen $^{13}\text{C}^4$ -Kerne der Ringverbindungen **3H**, **3Me**, **3Ge** und **3Sn**. Wird die Me_2Si -Einheit in den cyclischen Verbindungen **3** durch die Me_2Sn -Einheit in **9** ersetzt, so erhält man ganz ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte¹⁸⁾.

Die ^{13}C -Resonanzen der Gerüstatoome der ungesättigten Heterocyclen **3** und **5** weichen nicht signifikant voneinander ab. — Die gesättigte Natur der Borolane **4** folgt aus den Signallagen von C^3 (δ ca. 20–40) und C^4 (ca. 40–45). Die Verbindungen **4c** und **4d** sind Diastereomerenpaare, erkennbar an jeweils zwei CH_2 - und CH_3 -Signalgruppen der beiden 4-Ethylreste; Tab. 7. In **4aSn** findet man die beiden 4- $^{13}\text{CH}_2$ -Resonanzen um 9.5 ppm getrennt, wobei man für das Signal bei höheren Frequenzen die größere Kopplungskonstante $|^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ (45.4 Hz) beobachtet, im Vergleich zu 8.5 Hz für das andere 4- $^{13}\text{CH}_2$ -NMR-Signal. Die Abhängigkeit dieses Parameters vom Diederwinkel Θ ¹⁹⁾ spricht für die größere Kopplung (45.4 Hz) bei einem Diederwinkel von ca. 150° oder 0°, während für die kleinere Kopplung $\Theta \approx 90^\circ$ sein sollte. Auch die Kopplungskonstante $^2J[^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(3\text{-CH}_3)]$ (17.0 Hz) in **4aSn** verdient Interesse. Über eine zweidimensionale (2D) heteronukleare $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation folgt, daß $^3J[^{119}\text{Sn}^1\text{H}(3\text{-CH}_3)]$ und $^2J[^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(3\text{-CH}_3)]$ verschiedene Vorzeichen haben. Da erstere Kopplung in der Regel ein negatives Vorzeichen besitzt [die reduzierte Kopplungskonstante, $K(\text{AB}) = 4\pi^2 J(\text{AB})(\gamma_A \gamma_B \hbar)^{-1}$, ist positiv], ergibt sich $^2J[^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(3\text{-CH}_3)] > 0$. Dies bereichert die Liste der geminalen Kopplungen in organometallisch substituierten Methanen²⁰⁾.

C) ^{17}O -NMR-Spektren: Die ^{17}O -NMR-Signale (Tab. 5–7) eignen sich beim Vergleich mit Literaturdaten^{21a)} zur Kennzeichnung der Produkte **3–5**. Während das Borolan **4aSn** und das 2,5-Dihydroborol **5a** entschirmte, zweifach koordinierte Sauerstoff-Atome ($\delta^{17}\text{O} = 136, 151$) enthalten, steigt die Abschirmung der dreifach koordinierten Sauerstoff-Atome der *O*-Lewisbase–Triorganoborane **3** in der

Reihe **3aH** (19), **3aSn** (+3) und **3aMe** (−24 ppm) kontinuierlich an. Das nichtcyclische ($\delta^{11}\text{B} = 78$) Triorganoboran (*E*)-**3aSi** ($\delta^{17}\text{O} = +36$) hat ein relativ stark entschirmtes Sauerstoff-Atom im Vergleich mit den O-Atomen aller Verbindungen des Typs **3**. Die ^{17}O -Resonanzlage der Verbindung (*E*)-**3aSi** ähnelt der des Sauerstoff-Atoms im hexamethylierten Disiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta = +42$) oder besser im monophenylierten Pentamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta = +39$)^{21b)}.

D) ^{29}Si -NMR-Spektren: Einige Aussagen, so z. B. über die cyclische bzw. offenkettige Struktur der Verbindungen **3**–**5**, sind mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Signallagen²²⁾ möglich. Die ^{29}Si -Resonanzen der *O*-methylierten Verbindungen **3Me** weisen – ausgenommen das Phenylsilicium-Derivat **3cMe** mit dem bekannten abschirmenden Effekt ($\Delta\text{Si} \approx 10$ ppm) der Si-Phenylgruppe – auf deutlich entschirmte Si-Atome ($\delta^{29}\text{Si} = 28$ – 30 für **3aMe**, **3dMe**) am dreifach koordinierten Sauerstoff-Atom hin.

Die *O*-Germyl-Heterocyclen **3aGe** und **3dGe** sowie die *O*-stannylierten Fünfringe **3aSn** und **3dSn** haben ebenfalls relativ stark entschirmte Si-Atome in der Diorgano(vinyl)silicium-Gruppierung ($\delta^{29}\text{Si} \approx 19$ bzw. ≈ 22). Die ^{29}Si -NMR-Signale sämtlicher Phenylsilicium-Verbindungen (**3cMe**, **3cGe**, **3cSn**) treten auch hier um ca. 10 ppm im höheren Feld auf. Die ^{29}Si -Atome der Dialkyl(vinyl)silicium-Gruppierung am O-Atom der offenkettigen Verbindungen **3Si** sind am stärksten abgeschirmt: $\delta^{29}\text{Si} = 0.4$ (**3aSi**); -0.2 (**3dSi**). Die Signallagen beider Silicium-Atome der **3Si**-Verbindungen ($\delta^{29}\text{Si} = +12$ bzw. 0 bis -9) sind gut unterscheidbar, Tab. 6.

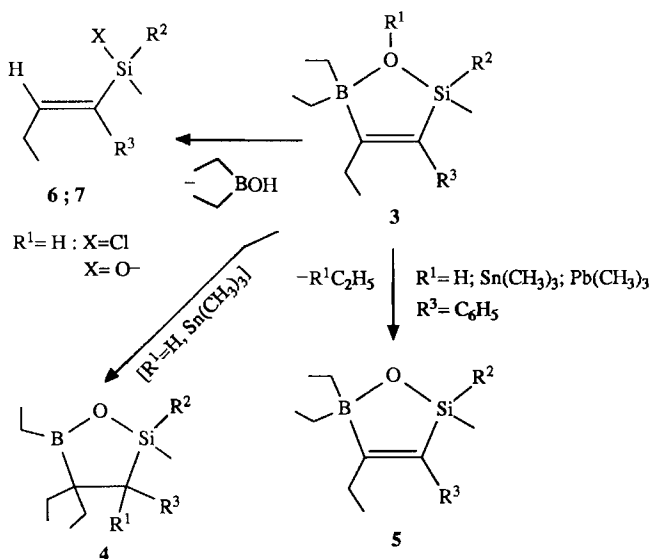
Für **4aSn** beobachtet man im ^{29}Si -NMR-Spektrum die Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$. Auch hier ist das Vorzeichen zu bestimmen, wenn die Protonen der 3-Me-Gruppe für den Polarisationstransfer im 2D-heteronuklearen $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -NMR-Spektrum benutzt werden. Dann folgt, daß die reduzierten Kopplungskonstanten $^2K(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ und $^3K[^{119}\text{Sn}^1\text{H}(3\text{-CH}_3)]$ entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, d. h. $^2K(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ sowie $^2J(^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si})$ haben negatives Vorzeichen.

Ergebnis und Deutung

Die Substitution des Kalium-Ions in den Salzen **2a**–**d** durch die Elektrophile H^+ , CH_3^+ und $[(\text{CH}_3)_3\text{El}^{\text{IV}}]^+$ ($\text{El}^{\text{IV}} = \text{Germanium, Zinn und Blei}$) liefert nach Gl. (a₁) die Organobor-Heterocyclen des Typs **3**. Die Blei-Verbindungen **3Pb**

haben die weitaus geringste thermische Stabilität. Mit dem Elektrophil $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ bilden sich nach Gl. (a₂) die nichtcyclischen Verbindungen (*E*)-**3Si**.

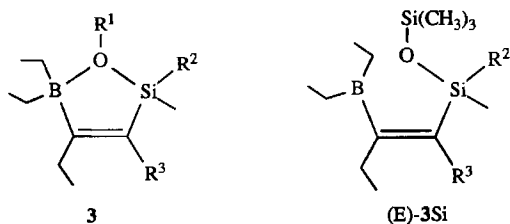
Die Verbindungen **3** mit den *O*-Substituenten $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ reagieren unterschiedlich leicht ($\text{Pb} \gg \text{H} \gg \text{Sn}$) unter 1,2-Eliminierung²³⁾ nach Gl. (c₂) zu den 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborolen **5**. Nur aus den Heterocyclen **3H** und **3Sn** bilden sich unter intramolekularer 1,2-Addition von R^1 -Substituent und *B*-Ethyl-Gruppe an die C=C-Bindung die SiOB-haltigen enantiomeren bzw. diastereomeren Borolane **4** [Gl. (c₁)].



Die unterschiedliche Stabilität der Verbindungen des Typs **3** führen wir auf zwei Einflüsse zurück: Die verschieden starke OB-Koordination der Ringverbindungen **3** und die verschieden große Beweglichkeit des aus dem ursprünglichen Elektrophil stammenden R^1 -Substituenten am Sauerstoff-Atom. Die Verbindungen (*E*)-**3Si** ohne nachweisbare OB-Koordinationsbindung (^{11}B) sind thermisch stabil. Auch die Verbindungen **3Me** und **3Ge** werden bei Temperatursteigerung bis auf 160°C nicht verändert. Demgegenüber spalten sich Ethyltrimethylstannan und -plumban aus den Verbindungen **3Sn** und **3Pb** wegen wachsender Beweglichkeit des *O*-Substituenten R^1 und wegen dessen vermutlich zunehmender Wechselwirkung mit dem *B*-Ethyl-Substituenten besonders leicht ab (Tab. A).

Die bei den Verbindungen **3H** und **3Sn** [$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$] parallel zur 1,2-($\text{R}^1\text{C}_2\text{H}_5$)-Eliminierung erfolgenden Umlagerungen in die substituierten Borolane **4** bzw. **4Sn** sind vermutlich auf eine zu geringe Wechselwirkung des CH_2 -Kohlenstoff-Atoms des *B*-Ethylrests mit dem H(O)-Atom bzw. mit dem Zinn-Atom der an das Sauerstoff-Atom gebundenen $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe zurückzuführen.

Die zu den Silaboratolen **3** weitgehend analogen Stanaboratole **9Si** neigen weder zur Bildung von **5** unter 1,2-($\text{R}^1\text{C}_2\text{H}_5$)-Eliminierung ($\text{R}^1 = \text{O}$ -Substituent) noch zur Bildung von **4** unter intramolekularer 1,2-($\text{R}^1\text{C}_2\text{H}_5$)-Addition an die C=C-Bindung von **3**. Wir vermuten, daß hierfür in **9Si** eine zu feste OB-Koordinationsbindung vorliegt. Vor-



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ge}(\text{CH}_3)_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3, \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$

$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Tab. A

R ¹ in 3:	H	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	Ge(CH ₃) ₃	Sn(CH ₃) ₃	Pb(CH ₃) ₃
δ ¹¹ B (OB)	16	20	77	30	20	30
			thermisch stabile 3			
R ¹ -Beweglichkeit und RB-Wechselwirkung	3H ≫	3Me ≈	3Si	≈ 3Ge	< 3Sn	≪ 3Pb

aussetzung für Eliminierung und/oder Addition ist somit auch eine nicht zu starke OB-Wechselwirkung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die C-, H-, B-, Cl-, Ge-, Si- und Sn-Werte bestimmte man bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 mit Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. — IR: Perkin-Elmer 297. — MS²⁴: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 für flüssige und feste Proben, EI-MS-Gasanalysen mit CEC-103. — ¹H-NMR²⁵: Bruker AM 200. — ¹¹B-NMR²⁵: Bruker AC 200 (64.2 MHz), δ¹¹B = 0 für (C₂H₅)₂O–BF₃ extern. — ¹³C-NMR²⁵: Bruker AC 200 (50.3 MHz). — ¹⁷O-NMR: Bruker WH 400 (50.8 MHz), reines H₂O extern. — ²⁹Si-NMR (refokussierte INEPT-Pulssequenz): Bruker AC 300 (59.7 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — ¹¹⁹Sn-NMR: Bruker AC 300 (111.75 MHz), (CH₃)₄Sn extern.

Ausgangsverbindungen: **1a**²⁶, **2a** bis **2d**²¹, ¹⁷O-angereichertes **2a**²³, NMe₄-**2a**²¹ und NMe₄-**2d**²¹ sind nach Literaturvorschrift hergestellt worden. — Gekauft wurden ClSi(CH₃)₃ (Bayer); ClGe(CH₃)₃, ClSn(CH₃)₃, ClPb(CH₃)₃ (Ventron); CH₃I, [(CH₃)₃NH]Cl (Schuchardt); (CH₃)₄NCl (Fluka) und HCl/Ether (eigene Herstellung). — Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Neohexan, [D₆]-Benzol, CDCl₃, Ether, THF, [D₈]THF) wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon als Schutzgas aufbewahrt. Ether = Diethylether.

rac-3-(Chlorethylboryl)-3-ethyl-2-(trimethylsilyl)pentan (*rac*-**8a**) aus *cis*-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten (**1a**) mit etherischer HCl: Beim raschen Vereinigen von 2.05 g (9.8 mmol) **1a** (δ¹¹B = 83) mit 3.5 ml 6.1 M (21.3 mmol) HCl/Ether-Lösung kommt der Ether zum Sieden [δ¹¹B = 80.7 (**8a**)]. Es wird 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. werden 1.78 g (73%) farbloses, klares **8a** mit Sdp. 42°C/0.001 Torr abdestilliert. — MS: Nicht auswertbar (hydrolyseempfindlich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–1.15 (CCH₃); 1.04 (EtB); 0.95 (CCH₃); 0.82, 0.81 (CCH₂CH₃); 0.01 (SiMe₃); n. b. (CH). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 81 (h_{1/2} = 360 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42 (C³); 27 (C²); 27.2, 27.0 (C⁴); 21.1 (BCH₃); 12.3 (C¹); 10.6, 10.4 (C⁵); 9.0 (BCH₂CH₃); 0.11 (SiMe₃; J_{SiC} = 50.7 Hz).

C₁₂H₂₈BClSi (246.7)

Ber. C 58.42 H 11.44 B 4.38 Cl 14.37 Si 11.38

Gef. C 58.28 H 11.86 B 4.42 Cl 14.16 Si 11.21

Reaktionen der Kaliumsalze 2

a) Mit etherischer HCl

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxoniasilaboratol, Diethylether-haltig (**3aH**): Ca. 7 ml (C₂H₅)₂O-Lösung mit 12 mmol HCl tropft man rasch zu 2.97 g (11.9 mmol) **2a** in 35 ml Ether (Temperaturanstieg). Nach 4stdg. Erwärmen auf ca. 40°C wird von 0.66 g Feststoff (ber. 0.89 g KCl) abfiltriert und i. Vak. (14 Torr)

eingengt. 2.78 g rohes, flüssiges Ether-haltiges **3aH** werden erhalten. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 3390 cm⁻¹ (OH). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 16 (**3aH**, 72%); 55.8 [(C₂H₅)₂BOH] mit sh ≈ 51 (**5a**) und 59 (**4a**), zusammen 23%, und 30.0 (≈ 5%). — MS- und weitere NMR-Daten von **3aH** Tab. 1, 2 und 5.

¹⁷O-Angereichertes **3a***H aus **2a*** und HCl: 2.8 ml 4.14 M (11.5 mmol) HCl/Ether-Lösung gibt man in wenigen min zu 2.88 g (11.5 mmol) **2a*** in 30 ml Ether (Temperaturanstieg auf 25°C). Man läßt 4 h bei 30–40°C rühren, filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (12 Torr) und erhält 1.49 g (61%) farbloses Gemisch mit Sdp. 38°C/0.001 Torr. — ¹⁷O-NMR (CDCl₃): δ = 165 (5% **4a**), 136 (53% **5a**¹¹), 97 (13% Et₂BOR), 19 (29% **3aH**).

rac-4,4,5-Triethyl-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborolan (**4a**), Disiloxan *iso*-**7a**, (C₂H₅)₂BOH und (C₂H₅BO)₃ aus **2a** mit HCl/Ether (1:6): Die Lösung aus 2.54 g (10.1 mmol) **2a** in 10 ml Ether tropft man in 30 min zu 6.1 mmol HCl in 10 ml Ether. Unter Temperaturanstieg (auf 28°C) bildet sich eine gelartige Suspension, die 4 h unter Rückfluß erhitzt wird. Dann werden 0.89 g Feststoff (ber. 0.75 g KCl) abfiltriert. Nach Einengen i. Vak. erhält man 1.57 g flüssigen Rückstand mit 58% **4a** (δ¹¹B = 59), 33% (C₂H₅)₂BOH (55) und 9% unbekannte Verbindung (31). Anschließend lassen sich 0.83 g farbloses, klares Gemisch (Sdp. 23°C/0.001 Torr) mit 59% **4a** (δ¹¹B = 59), 31% (C₂H₅)₂BOH (55) und 10% (C₂H₅BO)₃ (33) abdestillieren (NMR-Daten s. Tab. 4 und 7). Außerdem erhält man 0.17 g farbloses, klares *iso*-**7a** mit Sdp. 27°C/0.001 Torr. — MS (70 eV): m/z (%) 270 (5) [M⁺], 255 (8), 200 (27), 181 (54), 133 (Basis Masse), 73 (57). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 5.88 (q, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, HC=), 2.14 (2H, CH₂), 1.66 (d, 3H, H₃CC=), 0.92 (3H, CH₂CH₃), 0.10 (6H, SiCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 143.8 (SiC=), 134.2 (HC=CSi), 21.5 (CH₂), 14.2 (CH₂CH₃), 13.8 (H₃CC=), 0.6 (SiCH₃).

2,4,5,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (**3bH**): 6.55 ml 1.63 M HCl-Lösung in Ether (10.7 mmol HCl) tropft man rasch zu 2.81 g (10.8 mmol) **2b** in 25 ml Ether (Temperaturanstieg auf 30°C). Nach 5stdg. Rühren filtriert man von ca. 0.7 g KCl (ber. 0.79 g) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 2.78 g Ether-haltiges, flüssiges **3bH**. — IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm⁻¹ (OH). — NMR-Daten: Tab. 2 und 5.

erythro/*threo*-2,4,4,5-Tetraethyl-2,3-dimethyl-1,2,5-oxasilaborolane (**4b**/**4b'**), Diethylhydroxyboran und 3-(Chlorethylmethylsilyl)-2-penten (*iso*-**6b**) aus **3bH** mit HCl/Ether: Nach Zufügen eines Tropfens etherischer HCl zur Lösung von **3bH** (δ¹¹B = 16.7) in CDCl₃ lassen sich 24% **4b**/**4b'** (δ¹¹B = 59) und 76% (C₂H₅)₂BOH (55) nachweisen; außerdem bildet sich *iso*-**6b** [¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.63 (H¹), 5.86 (H²) mit ³J_{HH} = 6.6 Hz].

Nachweis von 4,5,5-Trimethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (**3cH**) und 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (**5c**) aus **2c** und HCl/Ether (1:1): Zu 4.45 g (14.2 mmol) **2c** in 50 ml Ether tropft man in ca. 20 min 1.90 ml 7.47 M HCl/Ether-Lösung (14.2 mmol), verdünnt mit ca. 10 ml Ether (leichte Temperaturerhöhung), erhitzt ca. 5 h unter Rückfluß und kühlt ab. Dann werden ca. 25 ml Pentan zugefügt

(Suspension), und es wird von 1.1 g (ber. 1.1 g) KCl abfiltriert. Man erhält nach Einengen i. Vak. (12 Torr) 4 g farbloses, schwach viskoses **3cH** · 0.5 (C₂H₅)₂O (¹H-NMR). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 3640, 3550 cm⁻¹ (OH), 1590 (C₆H₅), 1565 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2 und 5.

Aus 0.88 g Ether-haltigem **3cH** erhält man i. Vak. (0.001 Torr) bei Raumtemp. nach ca. 6 h 0.71 g viskose Flüssigkeit, bestehend aus (¹H, ¹¹B) 70% **5c** ($\delta^{11}\text{B}$ = 51.3) und 30% **3cH** (19.8).

Trockenes Erhitzen: Rohes **3cH** liefert bei 50–90°C in etwa 3 h (>65°C zügig) Ethan und 95proz. (GC) **5c**. Beim Destillieren des Rohprodukts i. Vak. bildet sich reines **5c** mit Sdp. 55°C/0.001 Torr.

erythro/threo-4,4,5-Triethyl-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaborolane (4c/4c') und 3-(Chlormethylphenylsilyl)-2-penten (iso-6c) aus 2c und HCl/Ether im Überschuß: Zu 5.5 mmol HCl in Ether (0.8 ml 6.9 M Lösung) gibt man rasch 1.32 g (4.2 mmol) **2c** in 30 ml Ether (Temperaturanstieg auf 27°C). Die weiße Suspension wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, dann wird von 0.27 g (86%) KCl abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (12 Torr) verbleibt 1 g farblos klares, schwach viskoses Gemisch aus (GC/MS): 3.1% *iso-6c* [gef. *m/z* 224; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.78 (d, H¹), 6.11 (q, H²)] 71.3% **4c** [MS: *M*⁺ 274] und 25.6% **4c'** [*M*⁺ 274, Intensitätsunterschiede zu **4c**]; MS- und NMR-Daten von **4c/4c'** Tab. 1, 4 und 7.

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (3dH), 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (5d) und Nachweis von rac-4,4,5-Triethyl-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaborolan (4d): 1.3 ml 6.9 M Ether-Lösung von HCl (9.2 mmol) gibt man rasch zu 2.89 g (9.2 mmol) **2d** in 25 ml Ether (Temperaturanstieg auf 31°C). Nach 3stdg. Rühren bei max. 40°C filtriert man von 0.6 g KCl (ber. 0.69 g) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält nach Trocknen (20°C/0.001 Torr) 2.4 g (95%) Ether-freies, schwach viskoses **3dH** [$\delta^{11}\text{B}$ (CD₂Cl₂): δ = 19 (95%)] und insgesamt 5% **5d** (51) und **4d** (59). — ¹H- und ¹³C-NMR-Daten: Tab. 2 und 5.

Destillation von 3dH: Man erhält beim Erhitzen von **3dH** auf >80°C/0.001 Torr unter C₂H₆-Abspaltung quantitativ einheitliches **5d** (NMR-Daten: Tab. 3, 7) mit Sdp. 61°C/0.001 Torr.

b) Mit Trimethylammonium-chlorid

3aH, 4a, 5a und (C₂H₅)₂BOH aus 2a/[(CH₃)₃NH]Cl in THF: Aus 1.11 g (11.6 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl und 2.90 g (11.6 mmol) **2a** in 70 ml THF erhält man nach Erhitzen unter Rückfluß (10 h) 10.3 mmol (89%) (CH₃)₃N (Vorlage 1 N H₂SO₄). Nach Abfiltrieren von 0.94 g Feststoff (ber. 0.87 g KCl) und Abdestillieren des THF i. Vak. verbleiben 2.62 g milchig trüber, THF-haltiger (¹H-NMR) Rückstand mit 32% **4a**/(C₂H₅)₂BOH-Gemisch [$\delta^{11}\text{B}$ = 55, 59 (sh)], 3% RBO₂-Verbindung (30) und 65% **3aH** (16). Beim Erhitzen auf ca. 90°C (4 h) erhält man daraus ein Gemisch mit 9% BR₃-Verbindung ($\delta^{11}\text{B}$ = 84), 21% **4a** (59), 41% (C₂H₅)₂BOH/**5a**-Gemisch [55, 51 (sh)], 18% RBO₂-Verbindung (29.7) und 11% nicht identifizierte Verbindung (5.5). Außerdem läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch die HC(CH₃)= -Gruppierung [$\delta^1\text{H}$ = 5.9 (q)] nachweisen.

erythro/threo-2,4,4,5-Tetraethyl-2,3-dimethyl-1,2,5-oxasilaborolane (4b/4b'), 2,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol (5b) und (C₂H₅)₂BOH aus 2b und [(CH₃)₃NH]Cl: Nach ca. 6stdg. Erhitzen des Gemischs aus 4.04 g (15 mmol) **2b** und 1.46 g (15 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl in 80 ml siedendem THF sind 13.5 mmol (90%) (CH₃)₃N freigesetzt. Man filtriert von 1.21 g Feststoff (ber. 1.12 g KCl) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 3.54 g THF-haltigen (¹H-NMR) farblosen, klaren, flüssigen Rückstand mit (¹¹B-NMR) 73% **3bH** ($\delta^{11}\text{B}$ = 16) und 27% Gemisch aus (C₂H₅)₂BOH

($\delta^{11}\text{B}$ = 55), **4b/4b'** [59 (sh)] und **5b** (51). Beim Erhitzen von 3.45 g Gemisch auf 60–90°C spalten sich in 1.5 h 83 ml (3.7 mmol) C₂H₆ (MS) ab. Der gelblich klare, flüssige Rückstand [¹H-NMR: δ = 5.9 (q) für =C(CH₃)H] besteht aus (¹¹B-NMR) 3% (C₂H₅)₂BOH ($\delta^{11}\text{B}$ = 83), 47% Gemisch aus (C₂H₅)₂BOH (55) und **4b/4b'** (sh 59), 35% **5b** (51), 4% (30) und 11% (5) unbekannten Verbindungen.

4,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (3cH), erythro/threo-4,4,5-Triethyl-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaborolane (4c/4c') und 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (5c): 2.94 g (9.4 mmol) **2c** und 0.90 g (9.4 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl in 50 ml THF entwickeln beim Erhitzen unter Rückfluß in 7 h 8.9 mmol (95%) (CH₃)₃N. Nach Abfiltrieren von 0.69 g Feststoff (ber. 0.7 g KCl) engt man i. Vak. ein und erhält 2.76 g THF-haltiges Rohprodukt mit ca. 80% **3cH** ($\delta^{11}\text{B}$ = 19) und 20% Gemisch aus **4c/4c'** (sh 59), (C₂H₅)₂BOH (55) und **5c** (51). Beim 3stdg. Erhitzen des rohen **3cH** auf 60–100°C bildet sich nach Abspalten von 85.6 ml (3.82 mmol) C₂H₆ (MS) ein gelber, flüssiger Rückstand ($\delta^1\text{H}$ = 6.0 für =CH) mit 8% ($\delta^{11}\text{B}$ = 87) B(C₂H₅)₃, 74% Gemisch aus **4c/4c'** (sh 59), **5c** (51) und (C₂H₅)₂BOH (sh 55) sowie 18% Verbindung mit RBO₂-Gruppierung (30).

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (3dH) und 5d aus 2d und [(CH₃)₃NH]Cl: 4.71 g (15.1 mmol) **2d** und 1.44 g (15.1 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl in 70 ml THF erhitzt man 7 h unter Rückfluß. 13.1 mmol (87%) (CH₃)₃N werden abgespalten (N H₂SO₄). Nach Abfiltrieren von 1.16 g Feststoff (ber. 1.13 g KCl) engt man i. Vak. (14 Torr) ein, trocknet (0.001 Torr) und erhält 3.86 g (93%) wachsartiges **3dH**. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3500 cm⁻¹ (OH), 1550 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2 und 5.

Beim Erhitzen auf 80–100°C (2.5 h) spalten sich ca. 0.9 mol C₂H₆ pro mol **3dH** ab. Das farblose, trübe Gemisch besteht aus 88% **5d** ($\delta^{11}\text{B}$ = 51), (C₂H₅)₂BOH (55), **4d** (59) sowie drei weiteren Borverbindungen [1% (78), 4% (30), 7% (6)]. **5d** kristallisiert langsam aus. — MS- und NMR-Daten von **5d**: Tab. 1, 3 und 7.

C₁₄H₂₁BOSi (244.3)

Ber. C 68.85 H 8.67 B 4.42 Si 11.50

Gef. C 68.84 H 8.60 B 4.36 Si 11.66

c) Mit Iodmethan

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (3aMe): 4.38 g (31 mmol) CH₃I in 10 ml THF werden rasch mit 5.68 g (23 mmol) **2a** in 50 ml THF vereinigt (keine Wärmetönung!) und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des KI engt man bei 14 Torr ein und erhält beim Destillieren i. Vak. 4.5 g (88%) farbloses, bis 160°C stabiles (¹H-NMR) **3aMe** mit Sdp. 52°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 1575 cm⁻¹ (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 2 und 5.

C₁₂H₂₇BOSi (226.2)

Ber. C 63.68 H 12.09 B 4.77 Si 12.42

Gef. C 63.41 H 12.22 B 4.90 Si 12.31

3aMe aus Me₄N-2a beim Erhitzen: 562.2 mg (19.7 mmol) Me₄N-**2a** spalten bei 170–180°C in 3 h 1.68 mmol (85%) (CH₃)₃N ab. Man erhält beim Destillieren (Bad: 30–35°C/0.001 Torr) farbloses **3aMe**. — NMR-Daten: Tab. 2 und 5.

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,2,3-trimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (3cMe): Die Lösung von 2.02 g (14 mmol) CH₃I in 5 ml THF tropft man rasch zu 4.06 g (13 mmol) **2c** in 50 ml THF und erhitzt 5.5 h unter Rückfluß. Man filtriert von 1.96 g Feststoff (ber. 2.1 g KI) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 3.40 g (91%) farbloses **3cMe** mit Sdp. 70–73°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ =

1590 cm^{-1} (C_6H_5), 1560 ($\text{C}=\text{C}$). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 2 und 5.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BOSi}$ (288.3)

Ber. C 70.82 H 10.13 B 3.75 Si 9.75

Gef. C 70.71 H 10.15 B 3.74 Si 9.80

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,2,2-trimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxoniasilaboratol (3dMe): Zu 7.93 g (25.4 mmol) **2d** in 80 ml THF tropft man in 10 min 4.75 g (33.5 mmol) CH_3I in 10 ml THF und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Dann filtriert man von 4.18 g KI (ber. 4.22 g KI) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 6.76 g (92%) farbloses, flüssiges **3dMe** mit Sdp. 105–115°C/0.001 Torr, das in der Vorlage auskristallisiert; Schmp. 58°C (aus Hexan bei –78°C). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1600\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5), 1555 ($\text{C}=\text{C}$). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 2 und 5.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BOSi}$ (288.3)

Ber. C 70.82 H 10.13 B 3.75 Si 9.75

Gef. C 70.65 H 10.08 B 3.74 Si 9.65

3dMe aus $\text{Me}_4\text{N-2d}$: Aus 862.8 mg (2.48 mmol) $\text{NMe}_4\text{-2d}$ werden bei 180–200°C in ca. 3 h 1.52 mmol (61%) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ freigesetzt. Der feste, weiße Rückstand besteht aus **3dMe** ($\delta^{11}\text{B} = 20.4$).

d) Mit Chlortrimethylsilan

(E)-3-(Diethylboryl)-2-[dimethyl(trimethylsilyloxy)silyl]-2-penten [(E)-3aSi]: 3.10 g (28.5 mmol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ in 15 ml Ether (oder THF) tropft man in 30 min zu 6.12 g (24.5 mmol) **2a** in 50 ml Ether (Temperaturanstieg auf 27°C) und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Man filtriert 1.9 g KCl (gef. Cl 43.72; ber. 47.55) ab, entfernt das Lösungsmittel bei 14 Torr und erhält 6.33 g (91%) farbloses, bis 160°C stabiles ($^1\text{H-NMR}$) (**E**)-**3aSi** mit Sdp. 76°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1590\text{ cm}^{-1}$. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BOSi}_2$ (284.5) Ber. C 59.12 H 11.70 Si 19.75

Gef. C 59.16 H 11.79 Si 19.70

^{17}O -Angereichertes (**E**)-**3a*Si** ($\delta^{17}\text{O} = 36$) enthält man entsprechend aus **2a*** mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$.

(E)-3-(Diethylboryl)-2-[methylphenyl(trimethylsilyloxy)silyl]-2-penten [(E)-3cSi]: 1.31 g (12 mmol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ in 5 ml Ether tropft man rasch zu 3.72 g (12 mmol) **2c** in 50 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und erhitzt 5 h unter Rückfluß. Man filtriert von 0.94 g Feststoff (ber. 0.90 g KCl) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und destilliert 3.21 g (84%) 92proz. (GC) (**E**)-**3cSi** mit Sdp. 90°C/0.001 Torr ab. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BOSi}_2$ (346.5)

Ber. C 65.86 H 10.19 B 3.12 Si 16.22

Gef. C 65.70 H 10.29 B 3.01 Si 16.45

(E)-3-(Diethylboryl)-1-[dimethyl(trimethylsilyloxy)silyl]-1-phenyl-1-buten [(E)-3dSi]: 2.8 g (26 mmol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ in 10 ml Ether tropft man rasch zu 7.97 g (26 mmol) **2d** in 120 ml Ether (leichter Temperaturanstieg) und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Man filtriert vom Niederschlag ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 7.5 g (85%) farbloses (**E**)-**3dSi** mit Sdp. 103–110°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1595\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5), 1575 ($\text{C}=\text{C}$). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BOSi}_2$ (346.5)

Ber. C 65.86 H 10.19 B 3.12 Si 16.22

Gef. C 65.81 H 10.20 B 3.10 Si 16.34

e) Mit Chlortrimethylgerman

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-(trimethylgermyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3aGe): 3.70 g (24 mmol) $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_3$ in 15 ml Ether tropft man in 30 min zu 6.06 g (24 mmol) **2a** in 60 ml Ether (Temperaturanstieg auf 25°C) und erhitzt 4.5 h unter Rück-

fluß. Man filtriert von 1.88 g verunreinigtem KCl (ber. 1.79 g KCl) ab, entfernt das Lösungsmittel bei 14 Torr und destilliert 7.31 g (93%) 96.2proz. (GC) farbloses, bis 160°C stabiles **3aGe** mit Sdp. 70°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1585\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BGeOSi}$ (328.9)

Ber. C 51.14 H 10.12 B 3.28 Ge 22.07 Si 8.54

Gef. C 51.01 H 10.19 B 3.39 Ge 22.21 Si 8.65

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1-(trimethylgermyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3cGe): Zu 7.39 g (24 mmol) **2c** in 70 ml Ether tropft man in 20 min 3.61 g (24 mmol) $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_3$ in 10 ml Ether, erhitzt 5 h unter Rückflußkochen, filtriert von 1.80 g Feststoff (ber. 1.77 g KCl) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 8.78 g (94%) farbloses **3cGe** mit Sdp. 105°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BGeOSi}$ (391.0)

Ber. C 58.36 H 9.03 B 2.76 Ge 18.57 Si 7.19

Gef. C 58.20 H 9.19 B 2.49 Ge 18.81 Si 7.30

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1-(trimethylgermyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3dGe): 3.74 g (24.4 mmol) $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_3$ in 10 ml Ether tropft man in 50 min zu 7.64 g (24.4 mmol) **2d** in 60 ml Ether (leichte Wärmetönung). KCl fällt aus. Man erhitzt 4 h unter Rückfluß, filtriert von 1.72 g Feststoff (ber. 1.81 g KCl) ab, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. (14 Torr) und gewinnt 8.95 g (94%) weißes, festes **3dGe** mit Schmp. 58°C. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1595\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5), 1570 ($\text{C}=\text{C}$). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BGeOSi}$ (391.0)

Ber. C 58.36 H 9.03 B 2.76 Ge 18.57 Si 7.19

Gef. C 58.38 H 8.94 B 2.88 Ge 18.79 Si 7.11

f) Mit Chlortrimethylstannan

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3aSn): Zu 6.28 g (25 mmol) **2a** in 50 ml Ether tropft man in 25 min 5.95 g (30 mmol) $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ in 15 ml Ether, erhitzt ca. 4 h unter Rückfluß, filtriert von 1.65 g KCl (gef. Cl 44.3; ber. 47.6) ab, entfernt den Ether bei 12 Torr und erhält beim Destillieren 8.4 g (90%) farbloses **3aSn** mit Sdp. 95–99°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1575\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BOSiSn}$ (375.0) Ber. C 44.84 H 8.72 Sn 31.66

Gef. C 44.89 H 8.95 Sn 31.49

^{17}O -Angereichertes **3a*Sn**: 2.57 g (12.9 mmol) $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ in 10 ml Ether gibt man zu 2.73 g (10.9 mmol) **2a*** in 60 ml Ether, erhitzt 4 h unter Rückfluß, filtriert ab, destilliert das Lösungsmittel bei 12 Torr und erhält 3.2 g (78%) farbloses **3a*Sn** mit Sdp. 98°C/0.001 Torr. — NMR-Daten: Tab. 6.

Thermisches Verhalten von 3aSn [Bildung von 4,4,5-Triethyl-2,2,3-trimethyl-3-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxasilaborolan (4aSn) und 5a]: Man erhitzt **3aSn** 4 h auf ca. 160°C und isoliert ein Gemisch aus (GC/MS) 23% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (gef. m/z 194), 29% **4aSn** (gef. m/z 376) und 48% **5a** (gef. m/z 182); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 51$ (**5a**) mit ca. 59 (sh) (**4aSn**). Die Destillation liefert nach $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und **5a** mit Sdp. 20–33°C/0.001 Torr farbloses **4aSn** mit Sdp. 64°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

2,4,5,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3bSn): 2.26 g (11.3 mmol) $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ in 20 ml Ether tropft man in 20 min zur Lösung aus 3.0 g (11.3 mmol) **2b** in 20 ml Ether (Temperaturanstieg auf 26°C), erhitzt 4 h unter Rückfluß, filtriert von 0.97 g Feststoff (ber. 0.84 g KCl) ab und entfernt den Ether i. Vak. (14 Torr) von 4.22 g rohem, flüssigem **3bSn**

($\delta^{11}\text{B} = 19$), in dem ca. 10% **5b** ($\delta^{11}\text{B} = 51$) nachzuweisen sind. – NMR-Daten: Tab. 2 und 4.

2,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol (5b), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und *erythro/threo-2,4,4,5-Tetraethyl-2,3-dimethyl-3-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxasilaborolane (4bSn/4b'Sn)*: 0.5 ml **3bSn** werden 3 h auf 160°C erhitzt. Man erhält ein Gemisch aus 92% **5b** [$\delta^{11}\text{B}$: 50.9 mit **4bSn/4b'Sn** (sh 59)], 8% RBO_2 -Verbindung (31) und wenig $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (87). GC/MS-Analytisch sind ca. 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ /**5b**-Gemisch und ca. 10% der zwei Diastereomeren (ca. 1:1) **4bSn/4b'Sn** ($\delta^{11}\text{B} = 59$) zu identifizieren. MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3cSn): Zu 2.65 g (8.5 mmol) **2c** in 30 ml Ether tropft man in 10 min 1.69 g (8.5 mmol) $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ in 10 ml Ether (schwache Wärmetönung), erhitzt 4 h unter Rückfluß, filtriert von 0.69 g Feststoff (ber. 0.63 g KCl) ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und erhält 3.60 g (97%) flüssiges, trübes **3cSn**. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

erythro/threo-4,4,5-Triethyl-2,3-dimethyl-2-phenyl-3-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxasilaborolane (4cSn/4c'Sn) und **4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (5c)** aus **3cSn** beim Erhitzen: 2.20 g (5.0 mmol) **3cSn** werden 4 h auf 160°C erhitzt [ab 120°C Aufschäumen und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Rückfluß]. Man erhält ein Gemisch aus (GC/MS) 53% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, 7% **4cSn/4c'Sn** und 40% **5c** (^1H -, ^{11}B -NMR, Tab. 3, 7).

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3dSn): 5.22 g (26 mmol) $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ in 20 ml Ether tropft man rasch zu 8.32 g (27 mmol) **2d** in 100 ml Ether und erhitzt ca. 4.5 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. (14 Torr) wird der feste Rückstand aus Hexan durch langsames Abkühlen auf -78°C kristallisiert: 9.86 g (87%) farbloses **3dSn** mit Schmp. 68.5°C ; DSC: 64.8°C (Zers. $>140^\circ\text{C}$). – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1595\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5), 1565 ($\text{C}=\text{C}$). – NMR-Daten: Tab. 3 und 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BOSiSn}$ (437.1)

Ber. C 52.21 H 8.30 B 2.47 Si 6.43 Sn 27.16

Gef. C 52.31 H 8.15 B 2.51 Si 6.54 Sn 27.21

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (5d) aus **3dSn**: Beim Erhitzen von 5.81 g (13.3 mmol) **3dSn** auf 160°C destilliert $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ langsam ab. Nach Entfernen von insgesamt 2.1 g (82%) 95proz. (GC) „Stannan“ (Rest bei 14 Torr/Bad $<60^\circ\text{C}$) erhält man 2.72 g (84%) 98.2proz. (GC) farbloses **5d** mit Sdp. $52-57^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BOSi}$ (244.3)

Ber. C 68.85 H 8.67 B 4.42 Si 11.50

Gef. C 68.84 H 8.60 B 4.36 Si 11.66

g) Mit *Chlortrimethylplumban*

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol (5a): 4.29 g (17 mmol) **2a** in 25 ml THF tropft man rasch zu 4.92 g (17 mmol) $\text{ClPb}(\text{CH}_3)_3$ in 50 ml THF, erhitzt 6 h unter Rückfluß, filtriert von 1.38 g Feststoff (ber. KCl 1.27 g) ab und engt i. Vak. (14 Torr) ein. Im Destillat ist $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (GC) enthalten. Der gelbe flüssige Rückstand [$\delta^{11}\text{B}$ **5a**: 50.9 (73%); **3aPb**: 31.0 (27%)] liefert beim Destillieren 2.29 g (8 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (^1H -NMR) mit Sdp. $25-30^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$ und 2.60 g (84%) **5a** mit Sdp. $63-64^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7; Analysendaten s. Lit.¹¹⁾.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (281.4): MS (70 eV): m/z (%) 281 (1) [M^+], 267 (59), 258 (63), 253 (96), 223 (Basismasse). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (C_2H_5), 0.69 (CH_3).

2,4,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1,2,5-oxasilaborol (5b): Zu 5.01 g (19 mmol) **2b** in 100 ml THF tropft man in 15 min 5.42 g (19 mmol) $\text{ClPb}(\text{CH}_3)_3$ in 30 ml THF und erhitzt 5 h unter Rückfluß. Ein sehr fein verteilter, schlecht filtrierbarer Niederschlag entsteht. Man engt i. Vak. vollständig ein, rektifiziert das Destillat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (14 Torr/ $\leq 20^\circ\text{C}$) und erhält 0.77 g (GC) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (^1H -NMR). Anschließend destillieren 3.32 g (89%) **5b** (GC: 96.7proz.) mit Sdp. $30^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1555\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). – MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BOSi}$ (196.2)

Ber. C 61.21 H 10.79 B 5.50 Si 14.31

Gef. C 61.10 H 10.99 B 5.41 Si 14.50

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (5c): Die vereinigten Lösungen aus 5.25 g (16.8 mmol) **2c** in 25 ml THF und 4.83 g (16.8 mmol) $\text{ClPb}(\text{CH}_3)_3$ in 60 ml THF werden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von 1.24 g Feststoff (ber. 1.25 g KCl) destilliert man bei 14 Torr das Lösungsmittel mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (GC) ab. Aus dem Rückstand erhält man 3.47 (74%) farbloses 96.8proz. (GC) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ mit Sdp. $25^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$ und 3.54 g (86%) 98.6proz. (GC) **5c** mit Sdp. $65-70^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BOSi}$ (244.2)

Ber. C 68.85 H 8.67 B 4.42 Si 11.50

Gef. C 68.71 H 8.59 B 4.60 Si 11.58

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2,5-oxasilaborol (5d): 4.38 g (15 mmol) $\text{ClPb}(\text{CH}_3)_3$ in 60 ml THF vereinigt man in 30 min mit einer Lösung aus 4.76 g (15 mmol) **2d** in 25 ml THF, erhitzt 5 h unter Rückfluß, filtriert von 1.03 g Feststoff (ber. 1.12 g KCl) ab und engt bei 14 Torr ein [Destillat (GC): $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$]. 2.44 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (^1H -NMR) entfernt man bei 0.001 Torr (Bad $\leq 40^\circ\text{C}$) und erhält 2.99 g (82%) 97.2proz. (GC) **5d** mit Sdp. $60^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BOSi}$ (244.2)

Ber. C 68.85 H 8.67 B 4.42 Si 11.50

Gef. C 68.84 H 8.60 B 4.36 Si 11.66

CAS-Registry-Nummern

1a: 79483-02-6 / **2a**: 125901-95-3 / **2a***: 132125-20-3 / **Me₄N-2a**: 125878-70-8 / **2b**: 125878-71-9 / **2c**: 125878-72-0 / **2d**: 125878-73-1 / **Me₄N-2d**: 125878-75-3 / **3aGe** (Chelat): 132126-01-3 / **3aGe** [B(III)]: 132125-85-0 / **3aH** (Chelat): 132125-99-6 / **3aH** [B(III)]: 132125-83-8 / **3a*H** (Chelat): 132126-14-8 / **3a*H** [B(III)]: 132125-97-4 / **3aMe** (Chelat): 132126-00-2 / **3aMe** [B(III)]: 132125-84-9 / **3aPb** (Chelat): 132126-03-5 / **3aPb** [B(III)]: 132125-87-2 / (**E**)-**3aSi**: 132125-79-2 / (**E**)-**3a*Si**: 132125-80-5 / **3aSn** (Chelat): 132126-02-4 / **3aSn** [B(III)]: 132125-86-1 / **3a*Sn** (Chelat): 132126-15-9 / **3a*Sn** [B(III)]: 132125-98-5 / **3bH** (Chelat): 132126-04-6 / **3bH** [B(III)]: 132125-88-3 / **3bSn** (Chelat): 132126-05-7 / **3bSn** [B(III)]: 132125-89-4 / **3cGe** (Chelat): 132126-08-0 / **3cGe** [B(III)]: 132125-92-9 / **3cH** (Chelat): 132126-06-8 / **3cH** [B(III)]: 132125-90-7 / **3cMe** (Chelat): 132126-07-9 / **3cMe** [B(III)]: 132125-91-8 / (**E**)-**3cSi**: 132125-81-6 / **3cSn** (Chelat): 132126-09-1 / **3cSn** [B(III)]: 132125-93-0 / **3dGe** (Chelat): 132126-12-6 / **3dGe** [B(III)]: 132125-95-2 / **3dH** (Chelat): 132126-10-4 / **3dH** [B(III)]: 132155-34-1 / **3dMe** (Chelat): 132126-11-5 / **3dMe** [B(III)]: 132125-94-1 / (**E**)-**3dSi**: 132125-82-7 / **3dSn** (Chelat): 132126-13-7 / **3dSn** [B(III)]: 132125-96-3 / **4a**: 132125-63-4 / **4aSn**: 132125-64-5 / **4b** (Isomer 1): 132125-65-6 / **4b** (Isomer 2): 132125-66-7 / **4bSn** (Isomer 1): 132125-67-8 / **4bSn** (Isomer 2): 132125-68-9 / **4c** (Isomer 1): 132125-69-0 / **4c** (Isomer 2): 132125-70-3 / **4cSn** (Isomer 1): 132125-71-4 / **4cSn** (Isomer 2): 132125-72-5 / **4d**: 132125-73-6 / **5a**: 88636-30-0 / **5b**: 132125-74-7 / **5c**: 132125-75-8 / **5d**: 132020-99-6 / *iso-6b*: 132125-77-0 / *iso-6c*: 132125-78-1 / *iso-7a*: 132125-76-9 / *rac-8a*: 132125-62-3 / HCl : 7647-01-0 / $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$: 593-81-7 / CH_3I : 74-88-4 / $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$: 1529-47-1 / $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$: 1066-45-1 / $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$: 1520-78-1

- ¹⁾ 98. Mitteilung über Borverbindungen; 97. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2287.
- ²⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1253.
- ³⁾ R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1017, nachstehend.
- ⁴⁾ R. Köster, Ether-Triorganoborane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 426–430, Thieme, Stuttgart 1983.
- ^{5a)} P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1974**, 350. — ^{5b)} G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 1400. — ^{5c)} M. E. Gurskii, A. S. Shaskov, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1981**, 341; engl. 264 [*Chem. Abstr.* **95** (1981) 24124]. — ^{5d)} H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7640. — ^{5e)} S. Kersch, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 387. — ^{5f)} S. Kersch, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 25. — ^{5g)} B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1500.
- ^{6a)} B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **39** (1974) 505. — ^{6b)} B. M. Mikhailov, K. L. Cherkasova, *J. Organomet. Chem.* **246** (1983) 9. — ^{6c)} Yu. N. Bubnov, M. E. Gurskii, A. I. Grandberg, D. G. Pershin, *Tetrahedron* **42** (1986) 1079. — ^{6d)} M. E. Gurskii, T. V. Potapova, K. L. Cherkasova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 415 [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 114884].
- ^{7a)} U. Krüerke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **11** (1956) 676. — ^{7b)} E. C. Ashby, W. E. Foster, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3225. — ^{7c)} H. C. Brown, J. A. Sinclair, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 163. — ^{7d)} B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, J. Schilling, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3182.
- ⁸⁾ J. J. Eisch, J. F. Galle, S. Kozina, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 379.
- ⁹⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik von Lewisbase-Triorganobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 452, 522, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁰⁾ R. Köster, Diorgano-silyloxy-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 599–602, Thieme, Stuttgart 1982.
- ¹¹⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.
- ¹²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1013, dort S. 1018.
- ^{13a)} W. Fenzl, R. Köster, *Inorg. Synth.* **22** (1983) 193. — ^{13b)} Vgl. Lit.⁹⁾, S. 465.
- ^{14a)} P. Binger, R. Köster, *Chem. Ber.* **108** (1975) 395. — ^{14b)} R. Köster, Umwandlungen von Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 246, Thieme, Stuttgart 1984.
- ^{15a)} B. Wrackmeyer, *Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds* **6** (1982) 75. — ^{15b)} Vgl. Lit.⁹⁾, S. 431.
- ^{16a)} P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309. — ^{16b)} Vgl. Lit.^{14b)}, S. 249. — ^{16c)} Vgl. Lit.¹⁰⁾, S. 582.
- ¹⁷⁾ B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Organometallics* **9** (1990) 1881.
- ¹⁸⁾ B. Wrackmeyer, K. Wagner, *Chem. Ber.* **124** (1991) 503.
- ¹⁹⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73, und zwar S. 144.
- ^{20a)} W. Biffar, T. Gasparis-Ebeling, H. Nöth, W. Storch, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **44** (1981) 54. — ^{20b)} B. Wrackmeyer, H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, im Druck.
- ^{21a)} Vgl. Lit.⁹⁾, S. 472. — ^{21b)} U. Scheim, K. Rühlmann, J. W. Kelly, S. A. Evans jr., *J. Organomet. Chem.* **375** (1989) 33.
- ²²⁾ Vgl. Lit.⁹⁾, S. 415.
- ²³⁾ R. Köster, Diorganooxy-organo-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 738, Thieme, Stuttgart 1982. — Vgl. Lit.^{14b)}, S. 216ff.
- ²⁴⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ²⁵⁾ NMR-Karte: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ²⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.

[347/90]