

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

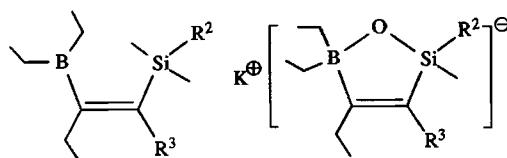
Key Words: *O*-Lewis base – triorganoboranes, cyclic / Boranes, vinyl-, diethyl-substituted / 1,2,5-Oxoniasilaboratoles, 2,5-dihydro-, organo-substituted / 1,2,5-Oxasilaborolanes, organo-substituted / 1,2,5-Oxasilaboroles, 2,5-dihydro-, organo-substituted

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, $(\text{CH}_3)_3\text{NHC}\text{l}$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$: CH_3I , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$; or $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{E}^{\text{IV}}$: $\text{CLE}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3$, $\text{E}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$] 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; $\text{E}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3$: 3E $^{\text{IV}}$]. 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** [$\text{R}^1 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_3$] ($^{11}\text{B-NMR}$), 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 Chlortrimethyl-element-Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{E}^{\text{IV}}\text{Cl}$ ($\text{E}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$). Es gilt zu prüfen, aus welchem Stoffpaar und unter welchen Bedin-

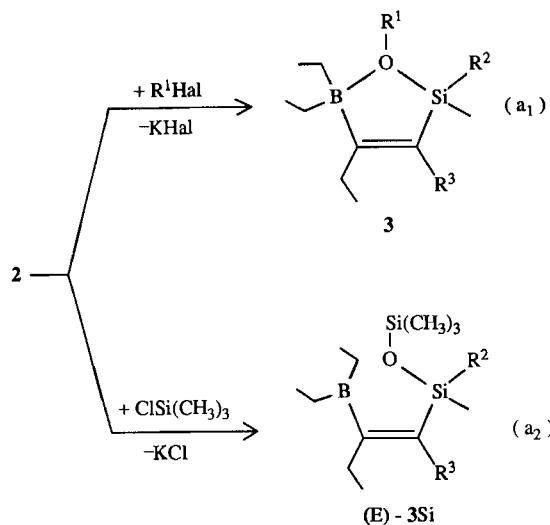
gungen die Verbindungen **3**, **4** oder **5** gebildet werden bzw. wann diese stabil sind und wie sie sich isolieren und von einander trennen lassen.

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-Alkinylborane⁷ 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**

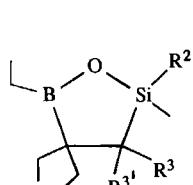
Die verschiedenen organosubstituierten Kalium-Salze **2a–d** haben wir zunächst nach Gl. (a₁) mit Chlorwasserstoff in Diethylether zu den gegenüber Temperatursteigerung sehr empfindlichen Protonsäuren **3aH**–**3dH** ($\text{R}^1 = \text{H}$) umgesetzt. Auch bei Raumtemperatur lassen sich die Hydroxonium-Verbindungen **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

$R^1\text{Hal}$: HCl, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}] \text{Cl}$
 CH_3I
 $(\text{CH}_3)_3\text{E}^{\text{IV}}\text{Cl}$



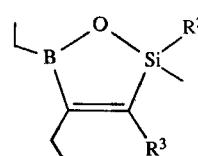
| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ |
|------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 3aH | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 3aMe | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 3aGe | Ge(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 3aSn | Sn(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 3aPb | Pb(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 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 |



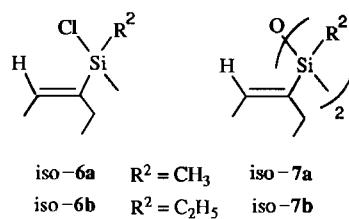
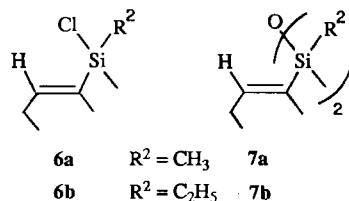
| Nr. | R ² | R ³ | R ^{3'} |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 4a | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 4aSn | CH ₃ | CH ₃ | Sn(CH ₃) ₃ |
| 4b* | C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| 4bSn* | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Sn(CH ₃) ₃ |
| 4c* | C ₆ H ₅ | CH ₃ | H |
| 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_{viny}-Spaltungsprodukte **6** und **7** um.



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

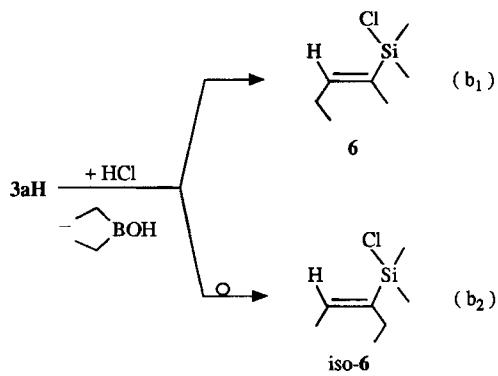
HCl und erwärmt noch vier Stunden auf ca. 40°C, isoliert man nach Abtrennen des quantitativ abgeschiedenen Kaliumchlorids verunreinigtes, farbloses organosubstituiertes 1,2,5-Oxoniasilaboratol **3aH**. Aus ¹⁷O-angereichertem **2a***²⁾ wird ein Produkt **3a*H** mit mehreren ¹⁷O-NMR-Signalen erhalten, 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 [$\delta^{11}\text{B} = 33$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{BO})_?$] sowie der borfreien Verbindung *iso*-**6a**, Gl. (b₁) und (b₂). **2a** wird vom überschüssigen HCl an der BC_{viny}-Bindung protolysiert. Dabei erfolgt auch die bereits bekannte dyotrope Umlagerung¹²⁾, Gl. (b₂).

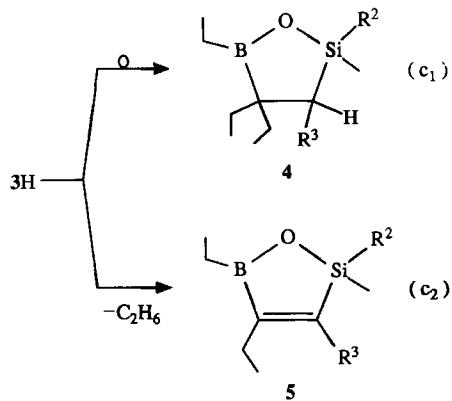
Erhitzt man äquimolare Mengen **2a** und Trimethylammonium-chlorid in siedendem Tetrahydrofuran, so werden sehr langsam (≈ 10 h) ca. 90% Trimethylamin entsprechend Gl. (a) freigesetzt. Man isoliert nach Abtrennen des gesamten Kaliumchlorids die Hydroxonium-Verbindung **3aH** in

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratole

etwa 65proz. Reinheit. 1,2,5-Oxasilaborolan **4a**, der ungesättigte Heterocyclicus **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 entstandinem 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 Ethylen-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 $\text{BC}_{\text{vinyl}}\text{-Protolyse}$ ¹⁴⁾ 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*-Diastereomerengruppenpaar **4b/b'** und dem 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **5b** [Gl. (c)]. Verbindung **3bH** spaltet oberhalb

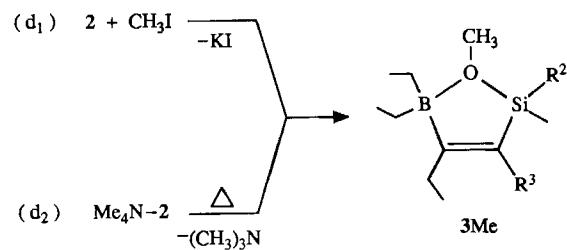
90°C Ethan ab und bildet ein Gemisch aus den diastereomeren 1,2,5-Oxasilaborolnen **4b/b'**, der Verbindung **5b**, Diethylhydroxyboran und weiteren nicht identifizierten Organobor-Verbindungen. Die Ethylen-Gruppierung [$\delta^1\text{H} = 5.9$ (q)] der Verbindung *iso-6b* ist im Gemisch ebenfalls nachzuweisen.

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*-Diastereomerengruppenpaar **4c/c'** [Gl. (c₁)] und dem ungesättigten Heterocyclicus **5c** anfällt. Versetzt man aber die Kalium-Verbindung **2c** in Diethylether mit der genau gleichen Molenmenge 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 Heterocyclicus **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 thermostabile *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 $\text{Me}_4\text{N}-\text{2a}$, hergestellt aus dem Kalium-Salz **2a** mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{Cl}^{2-}$, beim Erhitzen auf 170–180°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 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ge}(\text{CH}_3)_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ treten dagegen cyclisierende Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und Bor-Atom auf.

Gemylierung der Kalium-Salze 2

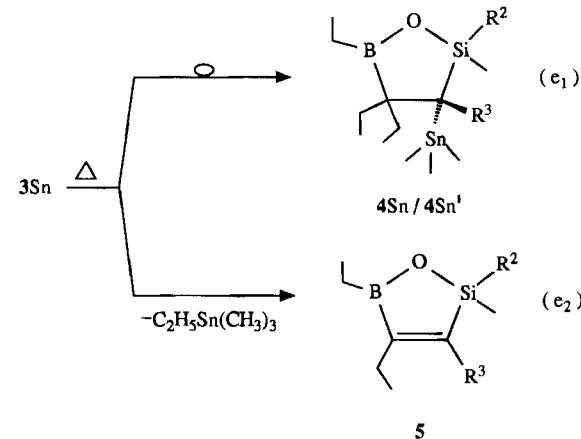
Läßt man auf das Kalium-Salz **2a** in siedendem Diethylether 2–3 Stunden Chlortrimethylgerman einwirken, isoliert man nach Entfernen des KCl das analysenreine, farblose **3aGe** [$\text{R}^1 = \text{Ge}(\text{CH}_3)_3$] mit 93% Ausbeute [Gl. (a₁)]. Die bei Raumtemperatur flüssige Trimethylgermyl-Verbindung **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 Cl-Ge(CH₃)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.

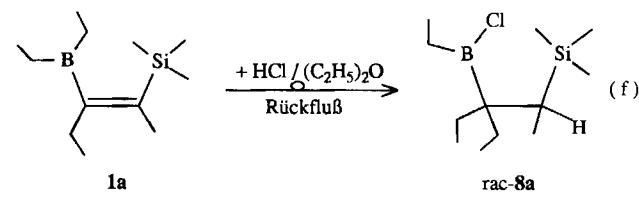
Stannylierung der Salze 2

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 Herstellungsprozedur 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.

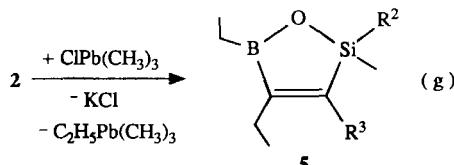
Aus dem Si-phenylierten Kalium-Salz **2c** und $\text{ClSn}(\text{CH}_3)_3$ erhielten wir in siedendem Diethylether praktisch quantitativ die reine O-Trimethylstannyl-Verbindung **3cSn**. Beim

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratole

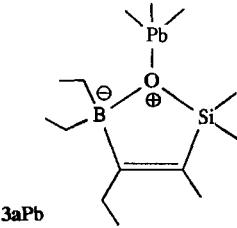
Erhitzen auf ca. 160°C wird diese unter C₂H₅Sn(CH₃)₃-Abspaltung in Verbindung **5c** und unter Umlagerung in das *erythro/threo*-Diastereomerengemisch **4cSn/4c'Sn** umgewandelt. — Entsprechend lässt sich aus dem 3-phenylierten Kalium-Salz **2d** mit ClSn(CH₃)₃ nach Gl. (a₁) die kristallisierte *O*-Trimethylstannyl-Verbindung **3dSn** mit annähernd 90% Ausbeute gewinnen. Das feste **3dSn** bildet bei ca. 160°C unter relativ langsamer 1,2-Eliminierung von C₂H₅Sn(CH₃)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 verschiedenen organosubstituierten Kaliumsalze **2a–d** mit ClSn(CH₃)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 C₂H₅Pb(CH₃)₃ entsprechend Gl. (g) die ungesättigten Heterocyclen **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** [R¹ = Pb(CH₃)₃] konnten wir als labile Zwischenstufe im nicht destillierten Reaktionsgemisch mit Hilfe des ¹¹B-NMR-Signals sicher nachweisen. Aus der Signallage der *O*-Trimethylplumbyl-Verbindung **3aPb** ($\delta^{11}\text{B} = 31$)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 Heterocyclen¹¹ im Bereich von 1585 (**3aH**) bis 1550 cm⁻¹

(**3dH**), die bei den Verbindungen **3cH** und **3dH** von denen 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

| Nr. | Molmasse | Verbindung | | Gef. m/z (%) rel. Intensität ^{a)} | Weitere charakteristische Bruchstückmassen |
|------------------------|----------|----------------|-----------|--|--|
| | | M ⁺ | Basispeak | | |
| 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 ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁶O, ²⁸Si, ⁷⁴Ge, ¹²⁰Sn bzw. ²⁰⁸Pb. — ^{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 Neutralmasseneinheiten; 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 | $\delta^{1}H$ 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 0.89 | 2.02 0.65 | 0.33 |
| 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 [$\delta^{1}H \approx 5.9$ (**3aH**) bis 4.4 (**3dH**)] am dreifach koordinierten Sauerstoff-Atom. — Die Methylprotonen der Methyloxonium-Gruppe der Verbindungen **3Me** findet man bei $\delta^{1}H \approx 3.4$ (**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 | $\delta^{1}H$ bei 200 MHz in CD_2Cl_2 ^{a)} | | | | |
|---------------------------|---|--|-----------------------|------------------------------|--------------------|
| | Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
| (<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 1.75 | 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 | $\delta^{1}H$ bei 200 MHz in CD_2Cl_2 ^{a)} | | | | |
|---------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------|
| | Nr. | 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/4e' | 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 ($\delta H = 1.22, 2H; 0.78, 2H$) 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 1a¹⁷) für die behinderte Rotation der $(C_2H_5)_2B$ -Gruppe um die $=C-B$ -Bindung ($\Delta G^+ = 54 \pm 2$ kJ/mol) mit Verdrillung 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-

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)

| Verbindung | $\delta^{11}B^{a-c}$ (δEl) | ^{13}C [$J_{29Si-13C}$ (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] | 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°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.

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

NMR-Signale der Gerüstatome: 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 3El^{IV} in $CDCl_3$ (falls nicht anders vermerkt)

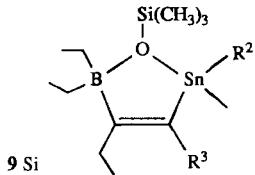
| Verbin- dung | $\delta^{11}B^{a,b}$ | ^{13}C [$J_{El^{IV}-13C}$ (Hz)] | | | | | δEl [J_{Si-Si} (Hz)] |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--|-----------------------|--|---|---|
| | | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | |
| (E)- 3aSi | 78 ^{b,c} 77 (-60°C) | 2.1 [57.9] | 0.7[59.2] 13.7 | 128.7[84.6] 12.6 | 162 22.2 | 20.0 9.5 | 36 ^e (^{17}O) 11.3;0.4 (^{29}Si) |
| (E)- 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 ^d (^{29}Si) |
| (E)- 3dSi | 77 ^b (-50°C) | 2.2 [59.1] | 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 ^d (^{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 ^c (^{17}O) 21.9(^{29}Si) | |
| 3bSn | 20 ^{a,c} | -0.3 [373, 389] | -0.46[52.3] 125.7[78] 12.9 | 174 22.8 13.0 | 16.8 10.6;10.5 [10.5] ^f | 23.3(^{29}Si) | |
| 3cSn | 20 ^b | 0.2 ^d [372, 388] | -0.9[57.1] 125.3[88.1] 12.6 | 177.6 23.7 13.5 | 18.3;17.0 11.5;11.1 [10.3] | 12.2(^{29}Si) 174.1 ^d (^{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) 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 .

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** [$R^1 = Si(CH_3)_3$] wegen der deutlich entschirmten Bor-Atome [$\delta^{11}B$ (27 °C) 78.0, (-60 °C) 77.0] keine OB-Koordination vor. – Die ^{11}B -NMR-Signale der Germanium-Heterocyclen **3Ge** ($\delta^{11}B = 29 - 35$) sind in den Bereich für $KZ(B) = 3$ verschoben. Damit wird ein Gleichgewicht zwischen offener und cyclischer Struktur angezeigt. Nach dem Kriterium der $\delta^{11}B$ -Werte folgt, daß die OB-Bindung in der Zinn-Verbindung **3Sn** ($\delta^{11}B = 20.0$) 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)

| Verbin- dung | $\delta^{11}B^{a-c}$ | $\delta^{13}C$ [J_{SiC} (Hz); $<J_{SnC}$ (Hz)] | | | | δEI [J_{SnSi} (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 ^d | 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** ($\delta^{11}B = 9 \pm 2$ ¹⁸) finden sich bei niedrigeren Frequenzen als für **3**, und auch das Derivat **9Si** ($\delta^{11}B = 11$) 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** ($\delta^{11}B \approx 59$) auf. Auch die Bor-Atome der C_2BO -Gruppierung der ungesättigten Fünfringe **5** sind 3fach koordiniert ($\delta^{11}B = 51$). Das ^{11}B -NMR-Signal des Chlordialkylborans **8a** findet man bei $\delta = 81$, in guter Übereinstimmung mit den dokumentierten Signallagen von Chlordinorganoboranen⁹.

B) ^{13}C -NMR-Spektren: Die Strukturvorschläge der Verbindungen **3** und **5** mit organosubstituierter *cis*- $BC=CSi$ -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 $^{13}C(SiMe)$ - und $^{13}C(BCH_3)$ -Resonanzen der Oxonium-Heterocyclen **3Me** um 2–3 ppm zu niedrigeren Frequenzen gegenüber **3H** verschoben. Die $^{13}C^4$ -Kerne der offenkettigen Verbindungen **3Si** sind aber um 10–12 ppm stärker abgeschirmt als die am 4fach koordinierten Bor-Atom gebundenen $^{13}C^4$ -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 $\delta^{13}C$ -Werte¹⁸.

Die ^{13}C -Resonanzen der Gerüstatome 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- $^{13}CH_2$ -Resonanzen um 9.5 ppm getrennt, wobei man für das Signal bei höheren Frequenzen die größere Kopplungskonstante $|^3J(^{119}Sn^{13}C)|$ (45.4 Hz) beobachtet, im Vergleich zu 8.5 Hz für das andere 4- $^{13}CH_2$ -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 $^2J[^{119}Sn^{13}C(3-CH_3)]$ (17.0 Hz) in **4aSn** verdient Interesse. Über eine zweidimensionale (2D) heteronukleare $^{13}C/^1H$ -Verschiebungskorrelation folgt, daß $^3J[^{119}Sn^1H(3-CH_3)]$ und $^2J[^{119}Sn^{13}C(3-CH_3)]$ verschiedene Vorzeichen haben. Da erstere Kopplung in der Regel ein negatives Vorzeichen besitzt [die reduzierte Kopplungskonstante, $K(AB) = 4\pi^2 J(AB)(\gamma_A \gamma_B h)^{-1}$, ist positiv], ergibt sich $^2J[^{119}Sn^{13}C(3-CH_3)] > 0$. 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** entschirmt, zweifach koordinierte Sauerstoff-Atome ($\delta^{17}O = 136, 151$) enthalten, steigt die Abschirmung der dreifach koordinierten Sauerstoff-Atome der *O*-Lewisbase – Triorganoborane **3** in der

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratole

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}.

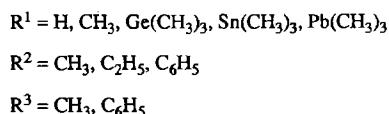
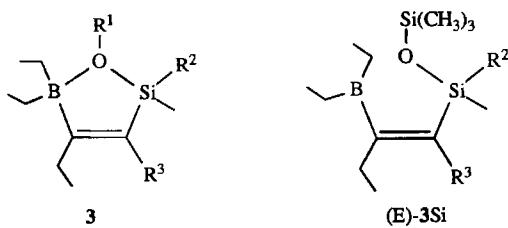
D) $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren: Einige Aussagen, so z.B. über die cyclische bzw. offenkettige Struktur der Verbindungen **3–5**, sind mit Hilfe der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signallagen²² möglich. Die ^{29}Si -Resonanzen der *O*-methylierten Verbindungen **3Me** weisen – ausgenommen das Phenylsilicium-Derivat **3cMe** mit dem bekannten abschirmenden Effekt ($\Delta\delta \approx 10$ 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 $^{29}\text{Si-NMR}$ -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 $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum die Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}C^{29}\text{Si})$. 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.

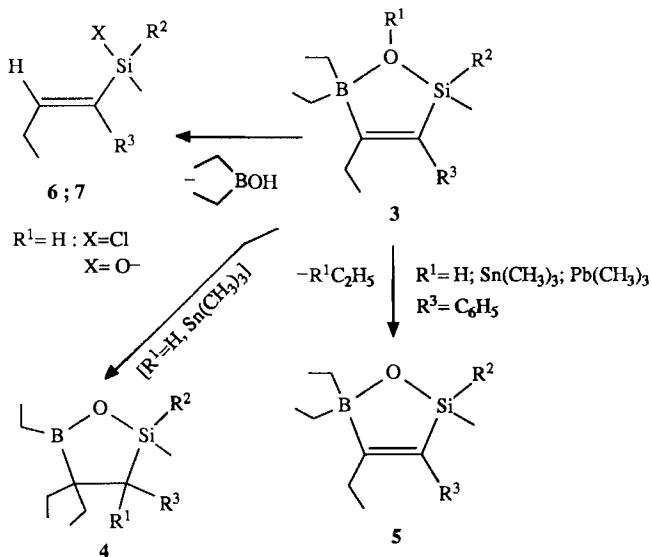
Ergebnis und Deutung

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



haben die weit aus 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 ($\text{Pb} \gg \text{H} \geq \text{Sn}$) 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 intramolekulärer 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 führt auf zwei Einflüsse zurück: Die verschieden starke OB-Koordination der Ringverbindungen 3 und die verschiedenen großen 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 intramolekulärer 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-

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 |
| $\delta^{11}\text{B}$ (OB) | 16 | | 20 | 77 | 30 | | 20 | 30 |
| R¹-Beweglichkeit und RB-Wechselwirkung | | | | thermisch stabile 3 | | | | |
| | 3H > | | 3Me | \approx 3Si | \approx 3Ge | | < 3Sn | \ll 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), $\delta^{11}\text{B} = 0$ 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***²¹⁾, 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** ($\delta^{11}\text{B} = 83$) mit 3.5 ml 6.1 M (21.3 mmol) HCl/Ether-Lösung kommt der Ether zum Sieden [$\delta^{11}\text{B} = 80.7$ (**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): $\delta = 1.8 - 1.15$ (CCH₂); 1.04 (EtB); 0.95 (CCH₃); 0.82, 0.81 (CCH₂CH₃); 0.01 (SiMe₃); n. b. (CH). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 81$ ($h_{1/2} = 360$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 42$ (C³); 27 (C²); 27.2, 27.0 (C⁴); 21.1 (BCH₂); 12.3 (C¹); 10.6, 10.4 (C⁵); 9.0 (BCH₂CH₃); 0.11 (SiMe₃; $J_{\text{SiC}} = 50.7$ Hz).



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 4 stdg. Erwärmen auf ca. 40°C wird von 0.66 g Feststoff (ber. 0.89 g KCl) abfiltriert und i. Vak. (14 Torr)

eingenngt. 2.78 g rohes, flüssiges Ether-haltiges **3aH** werden erhalten. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 3390$ cm⁻¹ (OH). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 16$ (**3aH**, 72%); 55.8 [(C₂H₅)₂BOH] mit sh \approx 51 (**5a**) und 59 (**4a**), zusammen 23%, und 30.0 (\approx 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 röhren, 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): $\delta = 165$ (5% **4a**), 136 (53% **5a**¹¹⁾, 97 (13% Et₂BOR), 19 (29% **3aH**).

*rac-4,4,5-Triethyl-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasiaborolan (**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** ($\delta^{11}\text{B} = 59$), 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** ($\delta^{11}\text{B} = 59$), 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 (Basismasse), 73 (57). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 5.88$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, HC=), 2.14 (2H, CH₂), 1.66 (d, 3H, H₃CC=), 0.92 (3H, CH₂CH₃), 0.10 (6H, SiCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 143.8$ (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 5 stdg. Röhren 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 **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-oxoniasilaborane (**4b**/**4b'**), Diethylhydroxyboran und 3-(Chlorethyl)methylsilyl-2-penten (**iso-6b**) aus **3bH** mit HCl/Ether:* Nach Zufügen eines Tropfens etherischer HCl zur Lösung von **3bH** ($\delta^{11}\text{B} = 16.7$) in CDCl₃ lassen sich 24% **4b**/**4b'** ($\delta^{11}\text{B} = 59$) und 76% (C₂H₅)₂BOH (55) nachweisen; außerdem bildet sich **iso-6b** [¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 1.63$ (H¹), 5.86 (H²) mit $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ 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-oxoniasilaborol (**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 kühl ab. Dann werden ca. 25 ml Pentan zugefügt

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratole

(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-oxasilaborane (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, Intensitätsunterschied 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-Dieethyl-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. Röhren 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-oxasilaborane (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 Gemisches 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)₂BR ($\delta^{11}\text{B}$ = 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-oxasilaborane (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 (δH = 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 erhitzen 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.



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.



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) **2e** 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 (C₆H₅), 1560 (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 2 und 5.



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) CH₃I 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 cm⁻¹ (C₆H₅), 1555 (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 2 und 5.



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 Me₄N-**2d**: Aus 862.8 mg (2.48 mmol) NMMe₄-**2d** werden bei 180–200°C in ca. 3 h 1.52 mmol (61%) (CH₃)₃N 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) ClSi(CH₃)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 (¹H-NMR) (E)-**3aSi** mit Sdp. 76°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 1590 cm⁻¹. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.

C₁₄H₃₃BOSi₂ (284.5) Ber. C 59.12 H 11.70 Si 19.75
Gef. C 59.16 H 11.79 Si 19.70

¹⁷O-Angereichertes (E)-**3a*Si** ($\delta^{17}\text{O}$ = 36) enthält man entsprechend aus **2a*** mit ClSi(CH₃)₃.

(E)-3-(Diethylboryl)-2-[methylphenyl(trimethylsilyloxy)silyl]-2-penten [(E)-**3cSi**]: 1.31 g (12 mmol) ClSi(CH₃)₃ in 5 ml Ether tropft man rasch zu 3.72 g (12 mmol) **2c** in 50 ml (C₂H₅)₂O 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.



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-butene [(E)-**3dSi**]: 2.8 g (26 mmol) ClSi(CH₃)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 cm⁻¹ (C₆H₅), 1575 (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.



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) ClGe(CH₃)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 cm⁻¹ (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.



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) ClGe(CH₃)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.



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) ClGe(CH₃)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 cm⁻¹ (C₆H₅), 1570 (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.



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) ClSn(CH₃)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 cm⁻¹ (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 6.



Ber. C 44.84 H 8.72 Sn 31.66

Gef. C 44.89 H 8.95 Sn 31.49

¹⁷O-Angereichertes **3a*Sn**: 2.57 g (12.9 mmol) ClSn(CH₃)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% C₂H₅Sn(CH₃)₃ (gef. m/z 194), 29% **4aSn** (gef. m/z 376) und 48% **5a** (gef. m/z 182); ¹¹B-NMR: δ = 51 (**5a**) mit ca. 59 (sh) (**4aSn**). Die Destillation liefert nach C₂H₅Sn(CH₃)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.

4,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxoniasilaboratol (3bSn): 2.26 g (11.3 mmol) ClSn(CH₃)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**

Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaboratole

($\delta^{11}\text{B} = 19$), 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% RBO₂-Verbindung (31) und wenig B(C₂H₅)₃ (87). GC/MS-Analytisch sind ca. 90% C₂H₅Sn(CH₃)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-oxasilaborol (3cSn): Zu 2.65 g (8.5 mmol) **2c** in 30 ml Ether tropft man in 10 min 1.69 g (8.5 mmol) ClSn(CH₃)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 C₂H₅Sn(CH₃)₃-Rückfluß]. Man erhält ein Gemisch aus (GC/MS) 53% C₂H₅Sn(CH₃)₃, 7% 4cSn/4c'Sn und 40% **5c** (¹H-, ¹¹B-NMR, Tab. 3, 7).

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-phenyl-1-(trimethylstannyl)-1,2,5-oxasilaborol (3dSn): 5.22 g (26 mmol) ClSn(CH₃)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°C). — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$ (C₆H₅), 1565 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 3 und 6.

C₁₉H₃₅BOSiSn (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 C₂H₅Sn(CH₃)₃ langsam ab. Nach Entfernen von insgesamt 2.1 g (82%) 95proz. (GC) „Stannan“ (Rest bei 14 Torr/ Bad <60°C) erhält man 2.72 g (84%) 98.2proz. (GC) farbloses **5d** mit Sdp. 52–57°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten: 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

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) ClPb(CH₃)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 C₂H₅Pb(CH₃)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) C₂H₅Pb(CH₃)₃ (¹H-NMR) mit Sdp. 25–30°C/14 Torr und 2.60 g (84%) **5a** mit Sdp. 63–64°C/14 Torr. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7; Analysendaten s. Lit.¹¹.

C₂H₅Pb(CH₃)₃ (281.4): MS (70 eV): *m/z* (%) 281 (1) [M⁺], 267 (59), 258 (63), 253 (96), 223 (Basismasse). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.44$ (C₂H₅), 0.69 (CH₃).

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) ClPb(CH₃)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/≤20°C) und erhält 0.77 g (GC) C₂H₅Pb(CH₃)₃ (¹H-NMR). Anschließend destillieren 3.32 g (89%) **5b** (GC: 96.7proz.) mit Sdp. 30°C/0.001 Torr. — IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1555 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

C₁₀H₂₁BOSi (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) ClPb(CH₃)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 C₂H₅Pb(CH₃)₃ (GC) ab. Aus dem Rückstand erhält man 3.47 (74%) farbloses 96.8proz. (GC) C₂H₅Pb(CH₃)₃ mit Sdp. 25°C/0.001 Torr und 3.54 g (86%) 98.6proz. (GC) **5c** mit Sdp. 65–70°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

C₁₄H₂₁BOSi (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) ClPb(CH₃)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): C₂H₅Pb(CH₃)₃]. 2.44 g C₂H₅Pb(CH₃)₃ (¹H-NMR) entfernt man bei 0.001 Torr (Bad ≤40°C) und erhält 2.99 g (82%) 97.2proz. (GC) **5d** mit Sdp. 60°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten: Tab. 1, 3 und 7.

C₁₄H₂₁BOSi (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 / [(CH₃)₃NH]Cl: 593-81-7 / CH₃I: 74-88-4 / (CH₃)₃GeCl: 1529-47-1 / (CH₃)₃SnCl: 1066-45-1 / (CH₃)₃PbCl: 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.
- ⁵⁾ ^{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. Kerschl, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 387. — ^{5f)} S. Kerschl, 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.
- ⁶⁾ ^{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].
- ⁷⁾ ^{7a)} U. Krücker, *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.
- ¹³⁾ ^{13a)} W. Fenzl, R. Köster, *Inorg. Synth.* **22** (1983) 193. — ^{13b)} Vgl. Lit.⁹⁾, S. 465.
- ¹⁴⁾ ^{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.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} B. Wrackmeyer, *Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds* **6** (1982) 75. — ^{15b)} Vgl. Lit.⁹⁾, S. 431.
- ¹⁶⁾ ^{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.
- ²⁰⁾ ^{20a)} W. Bissar, 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.
- ²¹⁾ ^{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-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ²⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.

[347/90]