

Alkalimetall-trialkylhydroxyborate und (Alkalimetalloxy)dialkylborane^[1]

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 12. Oktober 1991

Key Words: Borates, trialkyl-, hydroxy- / Alkalimetall hydroxides / BC protolysis, BH-borate catalysis / Boranes, (alkali-metalloxy)dialkyl- / Dimers with BOB bonds, MOM bonds / 1,3,2-Diboroxanes, organosubstituted

Alkalimetal Trialkylhydroxyborates and (Alkalimetalloxy)dialkylboranes^[1]

Et_3B (**1**) and 9-Et-9-BBN (**2**) react with alkalimetal hydroxides (LiOH , NaOH , KOH) to yield the alkalimetal hydroxytriorganoborates **M-3** and **M-4**, resp. Heating (about 100°C) of the borates, catalyzed by NaHBET_3 , leads to elimination of ethane with formation of the boranes MOBET_2 (**M-5**, $\text{M} = \text{Na}$, K) or $\text{MOBC}_6\text{H}_{14}$ (**M-7**, $\text{M} = \text{Li}$, Na , K), which associate to compounds with BOB, BOM, or MOM bridge bonds. At temperatures higher than 160°C (without catalyst), **M-3** ($\text{M} = \text{Li}$, Na)

and **Li-4** dissociate. **Na-4** is dehydroborated with formation of H_2 and $\text{NaOB}(\text{Et})\text{C}_6\text{H}_{13}$ (**Na-9**). From **K-7** and ClSiMe_3 9- Me_3SiO -9-BBN (**10**) is obtained. **Na-9** reacts with ClSiMe_3 to give a mixture of the unsaturated mixed borane **11** and the mixed diboroxane **12**. The degree of the association of the alkalimetal compounds were determined by the specific electric conductivity measurements (κ) and by ^{17}O -NMR spectroscopy.

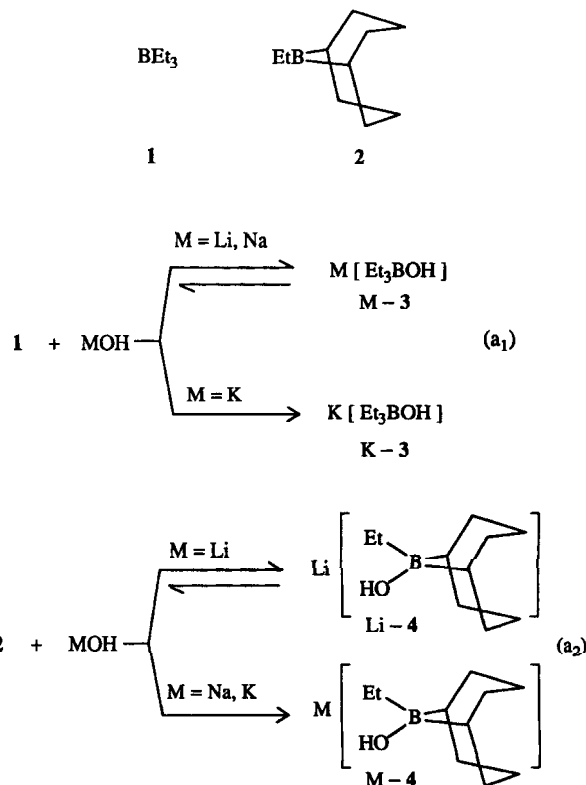
Alkalimetall-hydroxytriorganoborate $\text{M}[\text{R}_3\text{BOH}]$ gehören zu den am längsten bekannten Organobor-Verbindungen^[2-4], über deren Eigenschaften allerdings nur wenig bekannt ist. Der leicht erfolgende Ringschluß organosubstituierter *cis*-2-Boryl-1-silylalkene mit Kaliumhydroxid zu Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaboratolaten^[5] veranlaßte uns, Bildung und Reaktionen der Alkalimetall-hydroxytriorganoborate zu untersuchen, wobei vor allem die Bedingungen der thermischen Umwandlung in die von uns schon früher beschriebenen (Alkalimetalloxy)diorganoborane MOBR_2 ^[6] interessierten. Diese sowie andere Diorgano(metalloxy)borane sind vereinzelt bereits als Komplexpартner eingesetzt^[7,8] und hierfür stets aus Hydroxydiorganoborane HOBR_2 mit z. B. Butyllithium hergestellt worden^[9].

Aus Triethylboran (**1**) und 9-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**2**) haben wir mit den wasserfreien Alkalimetallhydroxiden MOH ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K) in Tetrahydrofuran (THF) sowie in Toluol die Alkalimetall-triethylhydroxyborate **M-3** und Alkalimetall-1,5-cyclooctandiylethylhydroxyborate **M-4** nach den Gl. (a₁) bzw. (a₂) hergestellt.

Alkalimetall-triethylhydroxyborate **M-3**

Die nach Gl. (a₁) in exothermer Reaktion entstehenden, farblosen, klaren Lösungen der Salze **Li-3** und **Na-3** (^{11}B -NMR) verhalten sich beim Einengen im Vakuum unterschiedlich. Während **Li-3** bereits bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck (0.001 Torr) wieder vollständig in die Ausgangsverbindungen zerfällt, läßt sich **Na-3** unter den gleichen Bedingungen als farblose, hochviskose, THF-haltige Flüssigkeit isolieren, deren IR-Absorptionen für die Hydroxy-Gruppe bei 3640 und 3570 cm^{-1} liegen. In Toluol

erhält man bei Raumtemperatur ebenfalls unter Wärmeabgabe aus **1** und Natriumhydroxid hochzähes, Toluol-haltiges **Na-3** (^{11}B -NMR). Die Verbindung läßt sich im Vakuum bei Raumtemperatur nicht vollständig vom Lösungsmittel befreien, ohne daß das Borat dissoziiert. Erhitzt man das THF-haltige Borat **Na-3** in Paraffinöl unter Atmosphären-



druck auf ca. 190°C, so wird Triethylboran langsam freigesetzt. Trockenes Na-3 spaltet **1** beim Erhitzen auf 180–190°C ab (lebhafter Rückfluß). Nach Abkühlen des Gemischs und Aufnehmen in THF ist das reine Natriumsalz Na-3 wieder vollständig zurückgebildet.

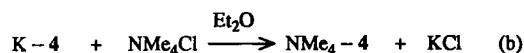
Mit wasserfreiem Kaliumhydroxid erhält man aus Triethylboran (**1**) in Toluol in exothermer Reaktion kristallisiertes K-3 ($\delta^{11}\text{B} = -1.6$) praktisch quantitativ.

Alkalimetall-1,5-cyclooctandiylethylhydroxyborate M-4

9-Ethyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**2**) reagiert in THF bei Raumtemperatur nach Gl. (a₂) mit der äquimolaren Menge wasserfreien Lithiumhydroxids exotherm. Man erhält eine farblose Lösung, aus der beim Einengen im Vakuum (0.001 Torr) mit hoher Ausbeute das THF-haltige, weiße Lithium-Salz Li-4 erhalten wird. Die Verbindung spaltet ab ca. 120°C das Boran **2** wieder ab, so daß man i. Vak. beide Komponenten quantitativ zurückerhält. In siedendem Toluol bleiben Lithiumhydroxid und **2** nebeneinander vollkommen unverändert.

Wasserfreies Natriumhydroxid und das Boran **2** bilden bei Raumtemperatur in Toluol unter Wärmeabgabe entsprechend Gl. (a₂) das Borat Na-4 (^{11}B -NMR). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei maximal 50°C erhält man das analysenreine, bei 144°C (DSC) schmelzende Natriumsalz Na-4 mit 90% Ausbeute. In Hexan läßt sich Na-4 mit tmeda zum analysenreinen Addukt tmeda · Na-4 komplexieren.

Auch wasserfreies Kaliumhydroxid reagiert mit **2** in Toluol zu einem kristallisierten Hydroxyborat K-4, das mit tmeda in Hexan die analysenreine Komplexverbindung tmeda · K-4 bildet. – K-4 und Tetramethylammoniumchlorid reagieren in siedendem Diethylether nach Gl. (b) unter Austausch der Kationen. Das praktisch quantitativ anfallende, analysenreine NMe₄-4 schmilzt unter Zersetzung oberhalb 171°C und reagiert bei 182°C exotherm (DSC-Messung).

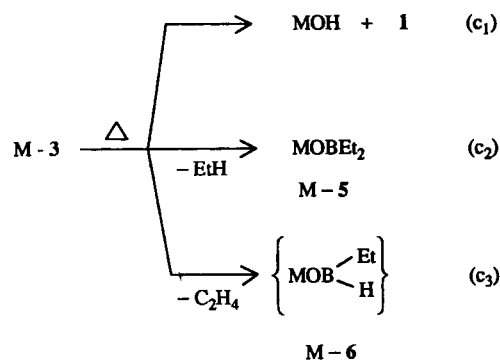


Thermische Zersetzung von M-3 und M-4

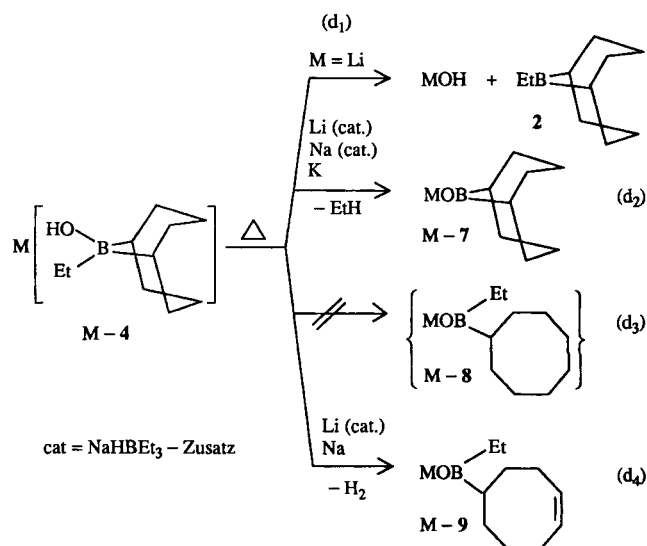
Während Lithium- und Natrium-triethylhydroxyborat beim Erhitzen nach Gl. (c₁) in Alkalimetallhydroxid und Triethylboran (**1**) dissoziieren, reagiert das Kaliumsalz K-3 ($\delta^{11}\text{B} = -1.6$) oberhalb 160°C in Paraffinöl relativ zügig nach den Gl. (c₂) und (c₃) unter Abspalten von Gas, das sich aus 90% Ethan und 10% Ethen zusammensetzt (MS).

Als Rückstand erhält man das in Hexan praktisch unlösliche, in THF und in DMSO gut lösliche (Diethylboryloxy)-kalium (K-5), dessen ^{11}B -NMR-Signal in DMSO ($\delta^{11}\text{B} = +3.2$) auf ein vierfach koordiniertes, in THF dagegen auf ein dreifach koordiniertes ($\delta^{11}\text{B} = 44.9$) Bor-Atom hinweist (s. Tab. 2). Das Boran K-6, das aufgrund der Ethen-Abspaltung (ca. 10%) nach Gl. (c₃) zu erwarten ist, konnten wir im Produkt nicht nachweisen.

Das Natrium-Borat Na-4 dissoziiert beim Erhitzen nicht nach Gl. (d₁) in die Ausgangskomponenten, im Gegensatz



zum Borat Na-3. Borat Na-4 reagiert beim trockenen Erhitzen auf 145–160°C nach Gl. (d₂) unter Bildung von wenig Ethan (ca. 5%), vor allem aber nach Gl. (d₄) unter Abspalten von Wasserstoff (ca. 95%) zu Na-9 (Ausb. 98%), einer farblosen, hochzähen Flüssigkeit mit C=C-Absorption bei $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten bestätigen das Vorhandensein einer *cis*-C=C-Bindung ($^3J_{\text{HH}} = 10.6\text{ Hz}$), die dem durch Dehydroborierung entstandenen Cyclooctenyl-Rest zuzuordnen ist. Die Spaltung einer BC-Bindung des 9-BBN-Rings unter Bildung von Na-8 nach der Gl. (d₃) konnte nicht nachgewiesen werden.



Aus Kalium-1,5-cyclooctandiylethylhydroxyborat (K-4) wird in Paraffinöl bei ca. 190°C ebenfalls ein Gasgemisch aus Ethan und Ethen (9:1, MS) freigesetzt. Die voluminöse Suspension liefert mit etwa 80% Ausbeute die analysenreine Kalium-Verbindung K-7. Die Natriumverbindung Na-7 hatten wir schon früher aus den Salzen $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}(\text{OH})_2]$ ^[10] und $\text{Na}[\text{H}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}]$ ^[11] bzw. aus $\text{Na}[\text{H}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}]$ mit Wasser bei 60–65°C hergestellt^[6].

Katalysierte Herstellung der (Alkalimetalloxy)diorganoborane

Beim Erhitzen des Kalium-Salzes $\text{K}[\text{Me}_2\text{B}(\text{OH})_2]$ wird bereits um 130°C Methan abgespalten^[12]. Demgegenüber tritt die Gasabspaltung beim Erhitzen von Kalium-triethyl-

hydroxyborat (K-3) erst oberhalb 160°C ein. Bei unseren Untersuchungen über die Thermolyse des Natriumsalzes Na-3 fanden wir, daß sich die Ethan-Abspaltung durch Zusatz fester Alkalimetallhydride MH (M = Li, Na, K) deutlich beschleunigen läßt. Dies kann präparativ von großem Nutzen sein. Kalium- und Natriumhydrid beschleunigen die Thermolyse mehr als Lithiumhydrid. Wir vermuten, daß die Metallhydride mit dem aus M-3 beim Erwärmen freigesetzten Triethylboran in Lösung gehen und als MHBET_3 wirksam werden. Die meisten Versuche haben wir daher mit dem löslichen NaHBET_3 ^[13] durchgeführt.

Erhitzt man K-3 auf 110–130°C in Mesitylen nach Zuzug von zwei Tropfen NaHBET_3 , so wird innerhalb weniger Minuten nach Gl. (c₂) quantitativ reines Ethan (MS) frei. Die farblose, klare Lösung enthält danach das Boran KOBET_2 (K-5; $\delta^{11}\text{B} = 48.1$) neben unverändertem NaHBET_3 (–12.1).

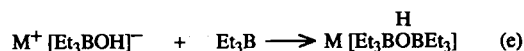
Die Hydrid-beschleunigte Reaktion ermöglicht die Herstellung des einheitlich zusammengesetzten (Natriooxy)borans NaOBET_2 (Na-5) aus dem Hydroxyborat Na-3. Die quantitative Ethan-Abspaltung nach Gl. (c₂) erfolgt hier bereits zwischen 65 und 75°C, wenn Na-3 und NaHBET_3 in gleicher Molmenge eingesetzt werden. Das NaHBET_3 bleibt während der Reaktion unverbraucht. Die Dissoziation nach Gl. (c₁) und die Dehydroborierung nach Gl. (c₃) treten wegen der durch den Katalysator ermöglichten Temperaturerniedrigung nicht ein.

Erhitzt man eine Lösung des THF-haltigen Lithium-1,5-cyclooctandiylethylhydroxyborats (Li-4) in Mesitylen in Gegenwart einer kleinen Menge NaHBET_3 auf 150–160°C, so spaltet sich in etwa 2 h ca. ein Viertel des nach Gl. (d₂) bzw. (d₄) zu erwartenden Gases ab. Man erhält eine mit THF verdünnte, farblose, trübe Lösung aus ca. 25% 9-Et-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = 82.7$), ca. 13% Li-7/Li-9-Gemisch (51.6) und ca. 62% unverändertem Li-4 (–2.5). Das ^{11}B -NMR-Signal von NaHBET_3 (–12.1) tritt nach der Umsetzung nicht mehr auf, da wegen der hohen Temperatur (>150°C!) und der dadurch bedingten Dehydroborierung im 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan das BH-Borat infolge Hydroborierung offensichtlich verbraucht wird. Die Lithiumverbindung Li-7 ist von uns bereits aus 9-Hydroxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan mit Butyllithium hergestellt worden^[6].

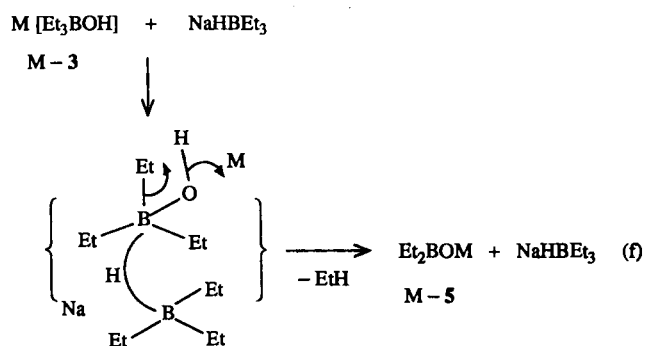
Natrium-1,5-cyclooctandiylethylhydroxyborat (Na-4) reagiert in Mesitylen nach Zugabe einiger Tropfen NaHBET_3 bei 100–120°C unter rascher Abspaltung von reinem Ethan (MS). Man erhält mit hoher Ausbeute nach Gl. (d₂) das reine, feste, aus THF kristallisierbare (Cyclooctandiylboryloxy)natrium Na-7 [Kristallstrukturanalyse liegt inzwischen (Januar 1992) vor], das aus Na-4 ohne Et_3BH -Zusatz nicht erhalten werden kann. Die Temperaturerniedrigung erlaubt es, die unter Dehydroborierung verlaufende Reaktion nach Gl. (d₄) zu Na-9 auszuschalten.

Auch das (Cyclooctandiylboryloxy)kalium K-7 ist aus dem Borat K-4 unter NaHBET_3 -Zusatz bereits bei 140 bis 150°C präparativ zugänglich, somit unter deutlich milderen Bedingungen als ohne den Zusatz. Ethan wird ausschließlich und quantitativ nach Gl. (d₂) gebildet.

Der Verlauf der Alkalimetallhydrid-katalysierten Protoborylierung^[14] der Triethylhydroxyborate ist noch nicht geklärt. Ein Hydroxyhexaorganodiborat^[15,16] (Gl. e) als reaktive Zwischenstufe ist allerdings ziemlich sicher auszuschließen. Die (Alkalimetalloxy)boran-Bildung entsprechend Gl. (c₂) läßt sich nämlich weder mit Triethylboran noch mit (9-H-9-BBN)₂ beschleunigen. Auch mit NaBH_4 oder $\text{NaH}_2\text{B-C}_8\text{H}_{14}$ ^[11] sowie mit NaOMe läßt sich bis 140°C die Protoborylierung von M-3 bzw. M-4 nicht durchführen.



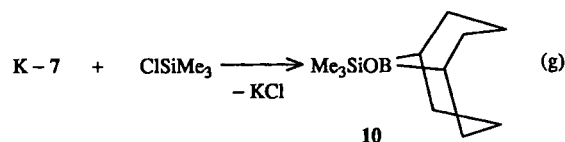
Vermutlich wird die Hydroxylgruppe infolge eines nucleophilen Hydrid-Angriffs am Bor-Atom der Hydroxyborate M-3 bzw. M-4 durch das bewegliche Hydrid-Ion aktiviert. Als Zwischenstufe könnte sich die in Gl. (f) angegebene Komplexverbindung mit einem 5fach koordinierten Bor-Atom bilden, das nach der Ethan-Eliminierung das BH-Borat wieder freisetzt. Kreuzungsversuche unter Verwendung von $\text{Na}[\text{Et}_3\text{BOD}]$ und NaHBET_3 konnten wegen eines zusätzlich erfolgenden H/D-Austauschs über die Oxonium-Zwischenstufe den vermuteten Katalyseverlauf allerdings weder bestätigen noch ausschließen.

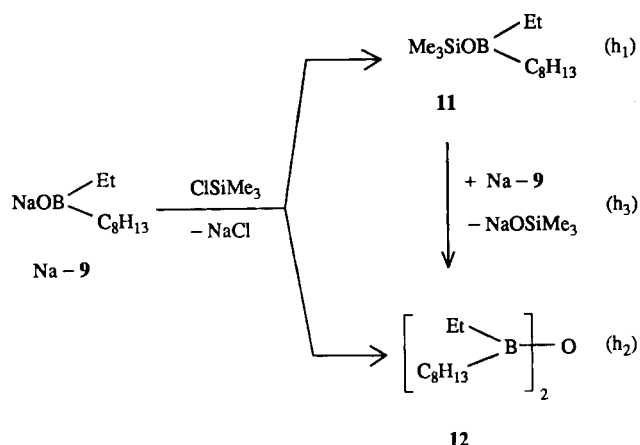


Reaktionen über ein 5fach koordiniertes Bor-Atom verlaufen vermutlich wie die Umsetzungen bestimmter Organosilicium-Verbindungen mit 5fach koordiniertem Si-Atom^[17] besonders rasch. Wie bei der lange bekannten BC-Hydrierung^[18] sind auch bei der erst kürzlich untersuchten >BH-Boran katalysierten C–C-Hydrierung von Aliphaten 5fach koordinierte Bor-Atome in den kurzlebigen Zwischenstufen postuliert worden^[19].

Reaktionen von M-7 und M-9 mit Chlortrimethylsilan

Die gesättigte Kalium-Verbindung K-7 reagiert mit Chlortrimethylsilan in Diethylether nach Gl. (g) glatt und übersichtlich unter Bildung von 9-(Trimethylsilyloxy)-9-BBN (10), dessen spektroskopische Daten mit Literaturangaben^[20] übereinstimmen.





Aus der ungesättigten Natrium-Verbindung Na-9 erhielten wir dagegen mit Chlortrimethylsilan in Diethylether ent-

sprechend den Gl. (h₁) und (h₂) ein Gemisch der Verbindungen **11** und **12**.

Während das ungesättigte Diorgano(silyloxy)boran **11** aus Na-9 durch Trimethylsilyl-Substitution des Natriums gebildet wird, entsteht das gemischt substituierte, ungesättigte Tetraorganodiboroxan **12**^[16,21-23] offensichtlich aus **11** mit Na-9 nach Gl. (h₃) unter Abspalten von Natrium-trimethylsilanolat.

Charakterisierung der Produkte

Sämtliche Alkalimetall-hydroxytriorganoborate (M-3, M-4 mit M = Na, K) sind weiße mikrokristalline Pulver mit definierten Schmelz- und Zersetzungspunkten. Die Borate sind in THF sehr gut und in Toluol nur wenig löslich. Gemäß einer Molmassebestimmung von Na-4 in Benzol

Tab. 1. NMR-Daten der Alkalimetall-trialkylhydroxyborate M-3 und M-4 (LM = Lösungsmittel; RT = Raumtemperatur)

Verbindung	Nr.	LM ^{a)}	$\delta^1\text{H}$			$\delta^{11}\text{B}^{\text{b,c)}$ ($\delta^{17}\text{O}^{\text{e)}$)	$\delta^{13}\text{C}$	
			Me(t) CH ₂ (q)	OH ^{d)}	C ₈ H ₁₄		Me CH ₂	C ₈ H ₁₄
Li-3	A		0.57 -0.10	≈1.0(sbr)	—	1.1 ^{c)} (6.2)	11.1 18.1	—
Na-3	B		1.08 0.24	-0.58	—	-0.6 ^{c)} (-7.3) ^{f)}	10.7 18	—
K-3	B		1.04 0.10	-1.0	—	-1.6 ^{c)} (10.5) ^{g)}	11.1 18.4	—
			0.60 -0.20				11.2 18.1	
Li-4	A		0.67 0.11	-0.45	1.8(6H) 1.45(4H) 1.34(2H) 0.20(2H)	-2.9 ^{b)} (-1.4)	10 17	29(αC) 34.5, 33.2(βC) 27.4, 27.2(γC)
			0.72 0.12		1.8(6H) 1.53(4H) 1.40(2H) 0.18(2H)	-3.4 ^{b)} (-7.0)	9.9 17.1	29(αC) 34.5, 33.3(βC) ^{e)} 27.2(γC)
tmeda- Na-4	A		0.72 0.12	n.b.	1.82(6H) 1.53(4H) CH ₂ N: 2.30 Me ₂ N: 2.15	-3.5 ^{b)}	9.9 17	29(αC) 34.4, 33.1(βC) 27.1, 26.9(γC)
			0.72 0.14		1.82(6H) 1.53(4H) 1.40(2H) 0.19(2H)	-3.7 ^{b)} (4.3)	10.1 16.7	29(αC) 33.6(βC) 26.9(γC)
tmeda- K-4	A		0.73 0.13	-0.5	1.83(6H) 1.53(4H) CH ₂ N: 2.30 Me ₂ N: 2.15	-3.9 ^{b)}	10.2 17.3	29.1(αC) 34.4, 33.4(βC) 27.2(γC)
			0.73 0.2		1.9(6H) 1.5(6H) Me ₄ N: 3.33	-3.8 ^{b)}	10.5 ≈18	30(αC) 35.0, 33.7(βC) 28.0, 27.7(γC)

^{a)} A = [D₈]THF; B = C₆D₆ oder [D₈]Toluol; C = [D₆]DMSO. — ^{b)} Halbhöhenbreite $h_1 > 150 < 300$ Hz. — ^{c)} $h_1 > 300$ Hz. — ^{d)} n. b. = nicht beobachtet. — ^{e)} Messungen einer etwa 20proz. THF-Lösung. Eine 10proz. THF-Lösung von Na-4 hat unter sonst gleichen Meßbedingungen ein breites βC-NMR-Signal bei δ ca. 34 (Koaleszenz). — ^{f)} In [D₈]Toluol: δ¹⁷O = -3.4. — ^{g)} In [D₈]Toluol: δ¹⁷O = 15.3.

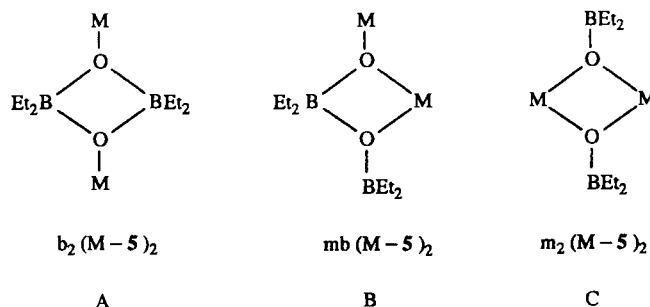
(ber. 190; gef. 365) liegt in Lösung eine assoziierte Verbindung vor. Die in THF und DMSO löslichen (Alkalimetallalkoxy)borane (M-5, M-7, M-9) fallen ebenfalls analysenrein an, haben jedoch vielfach keine definierten Schmelzpunkte und zersetzen sich um 300 °C. Von dem aus THF kristallisiert erhaltenen Boran NA-7 ist inzwischen (Januar 1992) eine Kristallstrukturanalyse angefertigt worden.

Die IR-Absorptionsbanden der Hydroxyborate M-3 und M-4 liegen zwischen 3610 und 3640 cm⁻¹. Die C=C-Bindung in Na-9 absorbiert bei 1650 cm⁻¹. — Die ¹H-NMR-Signale der Ethylbor-Gruppen der Borate M-3 und M-4 (Tab. 1) findet man übereinstimmend mit Literaturangaben^[24] als voneinander getrennte Triplets und stärker abgeschirmte Quartetts. Das breite ¹H-NMR-Signal der OH-Gruppen der Borate liegt zwischen δ = +1 und -1, konnte aber bei den Verbindungen K-3, Na-4, K-4 und NMe₄-4 nicht beobachtet werden. Die ¹H-NMR-Signale des C₈H₁₄-Bicyclus mit 2 αH-, 8 βH- und 4 γH-Atomen sind bei den M-4-Verbindungen im Verhältnis 6:4:2:2 aufgespalten.

Die ¹¹B-Resonanzen der Hydroxytriorganoborate (M-3, M-4 mit M = Na, K) findet man abhängig vom Lösungsmittel im Bereich von δ = +1 bis -4 (Tab. 1). Demgegenüber haben die (Alkalimetallalkoxy)borane (M-5, M-7, Na-9) in THF relativ breite ¹¹B-NMR-Signale bei δ = +45 bis +50 und schmale intensitätsschwache Signale bei δ = +2 bis +6 (Tab. 2). Bei K-7 treten in DMSO abhängig von der Konzentration ¹¹B-NMR-Signale bei δ = 44 und 2 im Intensitätsverhältnis von ca. 1:2 bzw. 5:1 auf. In THF-Lösung

wird dagegen für die Signale bei δ = 45 und 2.5 unabhängig von der Konzentration stets das Intensitätsverhältnis von 9:1 beobachtet.

Vermutlich liegt das monomere K-7 in DMSO und THF im Gleichgewicht auch als Dimer (K-7)₂ vor, für das wir die Struktur A mit zwei vierfach koordinierten Bor-Atomen (b₂) bevorzugen. Eine Boran-Assoziation mit dem Lösungsmittel schließen wir aus, da in diesem Fall gemittelte Lagen der ¹¹B-NMR-Signale zu erwarten wären.



In Analogie zu den dimeren Ar₂BOLi-THF-Verbindungen^[7a] und analogen R₂AlOBR₂-Dimeren^[7b] vermuten wir allerdings, daß das Dimer A auch mit den über das Alkalimetall assoziierten Dimeren mb und m₂ mit den Strukturen B bzw. C im Gleichgewicht stehen kann.

Auch bei der Verbindung Na-9 tritt im polaren Solvens (THF, DMSO) neben dem breiten ¹¹B-NMR-Signal bei δ =

Tab. 2. NMR-Daten der (Alkalimetallalkoxy)diorganoborane M-5 und M-7 (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	LM ^{a)}	δ ¹ H			Konz. %	δ ¹¹ B		(δ ¹⁷ O) ^{a)}	δ ¹³ C		
		Me	CH ₂	%		-B< (%) >B<			Me	CH ₂	
Na-5	A	0.80	0.49	82	-	46.6 (98)	5.8 (2)		9.9	16.5	
		0.60	-0.19	18		< A: 203.2; B: 209.9 >					
	B	0.76	0.41	77	5	46.4 (75)	3.7 (25)		9.6	15.8	
		0.56	-0.26	23	25	46.4 (95)	3.7 (5)				
K-5	A	0.82	0.47	76		45.0 (88)	4.3	} (12)	10.5	16.6	
		0.69	-0.05	24		<A: 257.5; B: 268.2>					
	B	0.56	-0.26	100	5	44.5 ⁽⁵⁵⁾	4 ⁽³⁹⁾	-2.7 ⁽⁵⁾	11.8	16.9	
					25	(73)	(16)	(11)			
		C ₈ H ₁₄ (H-Atome)							C ₈ H ₁₄		
									αC	βC	γC
Na-7	A;B	1.7; 1.3; 0.6			A	47.9 (94)	3.9 (6)		31.4	35.1	25.2
		(10:2:2)			B (5)	49.5 (53)	2.7 (47)		29.2	33.8	24.0
					B (25)	49.5 (86)	2.7 (14)				
						<A: 195.5; B: 204.8>					
K-7	A;B	1.7; 1.3; 0.6			A	45.3 (90)	2.9 (10)		31.1	35.1	25.3
		(10:2:2)			B (5)	44.1 (24)	2.2 (57)		29.1	33.9	24.2
							-4.8 (18)				
					B (25)	44.1 (67)	2.2 (14)	-4.8 (19)			
							<A: 255; B: 261>				

^{a)} A = [D₈]THF; B = [D₆]DMSO.

50 noch eine intensive Resonanz bei $\delta = +2$ auf, die auf ein über 4fach koordinierte Bor-Atome assoziiertes Boran hinweist.

Die ^{13}C -NMR-Signallagen der Borate M-3, M-4 (Tab. 1) entsprechen der Erwartung. Bei den 1,5-Cyclooctandiylboraten M-4 sind die Signale der βC -Atome konzentrationsabhängig und die Signale der γC -Atome relativ selten wegen der Diastereotopie in zwei Signalgruppen aufgespalten. Die Unterscheidbarkeit der βC - und γC -Atome im C_8H_{14} -Rest weist auf die im zeitlichen Mittel bevorzugte orthogonale Einstellung der OBC_{Et} -Ebene zur $\alpha\text{C}^1\text{B}\alpha\text{C}^5$ -Ebene hin^[25].

Einige ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der (Alkalimetalloxy)-diorganoborate M-5 und M-7 (Tab. 2) sind mit der Struktur A vereinbar. Die ^1H -NMR-Signale der *B*-Ethyl-Substituenten haben z.T. die bekannten Triplett/Quartett-Aufspaltungsmuster am vierfach koordinierten Bor-Atom. Die ebenfalls möglichen, im Gleichgewicht miteinander stehenden Dimeren m_1 und m_2 mit dreifach koordinierten Bor-Atomen können wir allerdings nicht ausschließen.

Die ^{17}O -Resonanzsignale der Alkalimetallborate M-3 und M-4 (Tab. 1) finden sich im Bereich von $\delta^{17}\text{O} = -7.3$ bis $+15.3$. Die Abhängigkeit der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte vom Lösungsmittel und von M zeigt an, daß die Kationen M^+ an die OH-Gruppe koordiniert sind. Die z.T. extrem großen Linienbreiten der ^{17}O -NMR-Signale, besonders für M-3 [$h_1(^{17}\text{O})$ in THF: 1260 (Li-3), 2500 (Na-3), 1400 Hz (K-3)], sind nur mit größeren Assoziaten in Lösung zu vereinbaren. Die B—OH-Gruppe konkurriert somit erfolgreich mit dem THF um die Koordination der Kationen. Die geringeren Linienbreiten der ^{17}O -Resonanzsignale für M-4 [$h_1(^{17}\text{O})$ in THF: 430 (Li-4), 800 (Na-4), 900 Hz (K-4)] sprechen für einen kleineren Assoziationsgrad von M-4, wohl als Folge des größeren sterischen Anspruchs des 1,5-Cyclooctandiyl-Rests am Bor-Atom. Die ^{17}O -Kerne sind für $\text{M} = \text{K}$ stets schlechter abgeschirmt als für $\text{M} = \text{Na}$ (siehe auch unten).

In den ^{17}O -NMR-Spektren der Verbindungen M-5 und M-7 (Tab. 2) findet man nur Signale bei tiefem Feld (z.B. $\delta^{17}\text{O} = 195$ für Na-7 bis 257 für K-5), charakteristisch für die Nachbarschaft des Sauerstoff-Atoms zum trigonal planar umgebenen Bor-Atom. Diese ^{17}O -NMR-Signale entsprechen somit den ^{11}B -Resonanzsignalen im Bereich von $\delta^{11}\text{B} = +44$ bis $+50$. Demnach müssen ^{17}O -Resonanzsignale für Vertreter der Strukturen A oder B aufgrund großer Linienbreite nicht detektiert worden sein. Vermutlich handelt es sich hierbei nicht nur um Dimere (A, B) sondern auch um Oligomere. Die ^{17}O -Linienbreiten für Na-5 und Na-7 in THF sind so gering [$h_1(^{17}\text{O}) = 120$ bzw. 140 Hz], daß monomere Einheiten R_2BONa vorliegen müssen, in denen das THF die weitere koordinative Absättigung des Natriums übernimmt. Dagegen findet man, daß die ^{17}O -Linienbreiten von Na-5 und Na-7 in DMSO beträchtlich größer sind [$h_1(^{17}\text{O}) = 325$ bzw. 420 Hz]. Dies läßt darauf schließen, daß in DMSO eine Dimerisation entsprechend dem Strukturvorschlag C erfolgt. Die ^{17}O -Resonanzsignale für K-5 sind gegenüber denen für Na-5 und Na-7 zu höheren Frequenzen ($\Delta^{17}\text{O} = 54\text{--}56$ ppm) verschoben, was im Trend den Befunden für die Alkalimetallborate M-3 entspricht. Der Wechsel des Lösungsmittels von THF zu

DMSO bewirkt für $\delta^{17}\text{O}$ bei Na-3 ähnliche Veränderungen wie bei Na-5 und Na-7. Die ^{17}O -Linienbreiten für K-5 und K-7 in THF und DMSO [$h_1(^{17}\text{O})$ in THF: 318 bzw. 470 Hz; $h_1(^{17}\text{O})$ in DMSO: 367 bzw. 420 Hz] sind ähnlich groß wie für Na-5 und Na-7 in DMSO (siehe oben). Daraus folgt, daß Molekülgröße und Symmetrie der Umgebung der ^{17}O -Kerne unter diesen Bedingungen vergleichbar sind.

Ergebnis und Ausblick

Die thermische Umwandlung der Alkalimetall-hydroxy-triorganoborate in (Alkalimetalloxy)diorganoborate kann mit bestimmten BH-Boraten katalytisch so beschleunigt werden, daß sich Neben- und Folgereaktionen vollkommen ausschalten lassen. Die O-Diorganoborylierung der Alkalimetallhydroxide dürfte neue präparative Möglichkeiten zur Einführung von Diorganoborylgruppen aus Triorganoboraten in Oxide verschiedener Elemente eröffnen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen sind bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas durchgeführt worden. — Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — DSC^[26]: DuPont 9900. — IR^[27]: Nicolet 7000. — MS^[28]: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5. — ^1H -NMR^[29]: Bruker AC 200. — ^{11}B -NMR^[29]: Bruker AC 200 (64.2 MHz), $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$ extern. — ^{13}C -NMR^[29]: Bruker AC 300 (75.3 MHz), Me_4Si extern. — ^{17}O -NMR-Spektren der ^{17}O -angereicherten Verbindungen (ca. 5% ^{17}O): Bruker WH 400 (50.8 MHz), reines H_2O extern. — Leitfähigkeitsmessungen: Die spezifischen Leitfähigkeiten κ [mS cm^{-1}] sind in einer Zelle LTA 1 der Firma WTW mit einem Widerstandsgerät LF 535 der WTW ermittelt und mit anderen κ -Werten^[30] verglichen worden.

Ausgangsverbindungen: Et_3B (1)^[31], 9-Et-9-BBN (2)^[32], $\text{Na}[\text{HBEt}_3]$ ^[13a] und $\text{Na}[\text{H}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}]$ ^[33] wurden nach Literaturangaben hergestellt. — Wasserfreies LiOH, NaOH, KOH sowie ^{17}O -angereicherte K^*OH (ca. 5% ^{17}O) erhielten wir aus MH [LiH (Chemetall), NaH (Dynamit Nobel), KH (Fluka)] durch Eintragen von H_2O bzw. H_2^*O (Ventron) in THF bei Raumtemp.^[6] ClSiMe_3 (Bayer), tmeda (Schuchardt), NaBH_4 (Bayer), NaOMe (Merck-Schuchardt) und Me_4NCl (Fluka) wurden käuflich erworben. Die Lösungsmittel (THF, Toluol, Paraffinöl, Hexan, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, Et_2O) wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Schutzgas (Ar) aufbewahrt.

a) Alkalimetall-hydroxytriorganoborate M-3 und M-4

Lithium-triethylhydroxyborat (Li-3): Zu 1.64 g (69 mmol) wasserfreiem LiOH in 50 ml THF tropft man in 35 min 6.66 g (68 mmol) BEt_3 (1) in 10 ml THF (Temperaturanstieg auf 34°C) und läßt 2 h bei Raumtemp. rühren. Dann engt man die farblose, klare Lösung von Li-3 (NMR-Daten in $[\text{D}_6]\text{THF}$, Tab. 1) i. Vak. (12 Torr/0.001 Torr) weitgehend ein und erhält 1.48 g LiOH als festen Rückstand und in der -78°C -Vorlage farbloses, flüssiges 1 in THF ($\delta^{11}\text{B} = 70.6$)^[34].

Natrium-triethylhydroxyborat (Na-3)

a) In THF: Nach Vereinigen von 3.5 g (36 mmol) BEt_3 (1) in 5 ml THF mit der Suspension von 1.4 g (35 mmol) NaOH in ca. 50 ml THF (Temperaturanstieg bis ca. 35°C) wird kurz gerührt und anschließend von wenig Schwebstoffen abfiltriert. Die klare Lösung (^{11}B -NMR: $\delta = -1.7$) engt man i. Vak. (12 Torr/0.001 Torr) bei Raumtemp. bis zur Trockne ein und erhält 4.8 g farbloses, hoch-

viskoses, nur wenig (^1H -NMR) THF-haltiges Na-3 mit Zers. $\geq 170^\circ\text{C}$ (DSC). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 3640, 3570\text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BNaO}$ (138.0) Ber. C 52.21 H 11.69 B 7.83 Na 16.66
Gef. C 52.10 H 11.39 B 7.52 Na 16.43

b) In Toluol: Zu 1.71 g (43 mmol) NaOH in 25 ml Toluol tropft man in 15 min 4.31 g (44 mmol) BET_3 (1) (Temperaturanstieg auf ca. 35°C) und rührt ca. 2.5 h bei Raumtemp. Dann wird die klare Lösung bei $20^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$ [Rückstand: 5.18 g (88%) hochviskoses Na-3 ($\delta^{11}\text{B} = -0.6$)], anschließend bei $50^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$ eingengt (1.6 g NaOH als Rückstand).

Na-3 aus NaHBEt_3 mit H_2O in Toluol: 1.59 g (88 mmol) H_2O tropft man in ca. 1 h zur Lösung von 10.71 g (88 mmol) NaHBEt_3 [13a] in 90 ml Toluol (Temperaturanstieg auf ca. 36°C). 1.9 l (97%) H_2 (MS) werden freigesetzt. Nach Abdestillieren des Toluols aus der Reaktionslösung ($\delta^{11}\text{B} = -0.6$) i. Vak. (0.001 Torr) bei Raumtemp. verbleiben 11.53 g (95%) farbloses, hochviskoses Na-3. — NMR-Daten Tab. 1.

Stabilität von Na-3: Rührt man die Lösung von Na-3 ca. 7 h i. Vak. (0.001 Torr) bei 20°C , so trübt sich die Lösung allmählich durch Ausscheiden von NaOH. In der Kühlfalle (-78°C) läßt sich 1 nachweisen.

Natrium-(deuteriooxy)triethylborat (Na-3D): Eine Lösung aus 2.88 g (29 mmol) 1 in 5 ml Mesitylen tropft man in 10 min zur Suspension von 1.20 g (29 mmol) NaOD in 35 ml Mesitylen (Temperaturanstieg auf 29°C). Man erhält eine farblose, klare Lösung von Na-3D mit $\delta^{11}\text{B} = -0.5$ ($h_1 = 450\text{ Hz}$), die direkt mit NaHBEt_3 (s. u.) umgesetzt wird.

Kalium-triethylhydroxyborat (K-3): 15.7 g (160 mmol) 1 tropft man in 45 min zur Suspension aus 8.8 g (157 mmol) wasserfreiem KOH in etwa 100 ml Toluol (Temperaturanstieg auf ca. 32°C). KOH geht in Lösung. Man rührt kurz bei Raumtemp., filtriert von wenig Schwebstoffen ab und kühlt das Filtrat langsam auf -78°C ab: 21 g (86%) K-3 mit Schmp. 76°C (DSC: 71°C , Zers. $\geq 180^\circ\text{C}$) kristallisieren aus. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3610\text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten Tab. 1. — ^{17}O -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 16$ ($h_1 = 1200\text{ Hz}$).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BKO}$ (154.1) Ber. C 46.79 H 10.45 B 7.01 K 25.37
Gef. C 46.82 H 10.35 B 6.92 K 25.31

Lithium-1,5-cyclooctandylethylhydroxyborat (Li-4): 6.33 g (42 mmol) 2 in 5 ml THF tropft man in 25 min zu 1.0 g (42 mmol) wasserfreiem LiOH in 50 ml THF (Temperaturanstieg auf 33°C) und rührt anschließend bei Raumtemp. Dann engt man ein (12 Torr), trocknet 10 h bei $20^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$ und erhält 7.09 g (97%) weißes, feinpulvriges THF-haltiges Li-4. DSC: 56°C (Abspalten von THF), $>100^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3630\text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BLiO}$ (174.0)

Ber. C 69.02 H 11.58 B 6.21 Li 3.98

Gef. C 66.58 H 11.20 B 5.65 Li 3.75 (THF-haltig)

LiOH und 2 aus Li-4: Beim ca 1stdg. Erhitzen von 1.04 g (ca. 4.7 mmol) Li-4 spaltet sich $\geq 60^\circ\text{C}$ THF (DSC) und $\geq 120^\circ\text{C}$ 2 ab. Man erhält bei 0.001 Torr (Bad $\leq 50^\circ\text{C}$) in der gekühlten Vorlage 0.64 g 2 ($\delta^{11}\text{B} = 86.6$) neben 0.15 g festem LiOH als Rückstand.

Natrium-1,5-cyclooctandylethylhydroxyborat (Na-4): Die Lösung aus 4.74 g (32 mmol) 2 in 15 ml Toluol wird in ca. 20 min zur Suspension aus 0.94 g (24 mmol) wasserfreiem NaOH in 50 ml Toluol getropft. Unter Temperaturanstieg geht NaOH in Lösung. Beim 2stdg. Rühren bei Raumtemp. fällt Na-4 aus. Nach Abdestillieren des Toluols bei 12 Torr erhält man nach Trocknen i. Vak. (Bad $\leq 50^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$) 4.02 g (90%) Na-4 mit (DSC) Schmp.

144°C und Zers. $\geq 160^\circ\text{C}$. — Spezifische Leitfähigkeit^[30]: $\kappa = 0.13$ (0.23 M in THF) und 0.39 mScm^{-1} (0.51 M in THF, 21 und 40°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3625\text{ cm}^{-1}$ (scharf, OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BNaO}$ (190.1) Ber. C 63.19 H 10.61 B 5.69 Na 12.10
Gef. C 62.94 H 10.78 B 5.62 Na 12.12
Molmasse 365 (Kryoskopisch in Benzol)

tmeda·Na-4: Zur Suspension aus 2.22 g (11.6 mmol) Na-4 in 50 ml Hexan werden rasch 3.38 g (29 mmol) tmeda in 5 ml Hexan getropft (Temperaturanstieg). Nach Abfiltrieren, Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. (0.001 Torr) gewinnt man 3.11 g (88%) festes, weißes tmeda·Na-4 mit Schmp. 174°C (Zers. $>138^\circ\text{C}$: Abspaltung von Flüssigkeit); DSC: $U = 116^\circ\text{C}$ (endotherm), Schmp. 179°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3640\text{ cm}^{-1}$ (scharf, OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{NaO}$ (306.3)

Ber. C 62.74 H 11.84 B 3.52 N 7.05 Na 7.50

Gef. C 62.48 H 11.50 B 3.68 N 7.36 Na 7.64

Kalium-1,5-cyclooctandylethylhydroxyborat (K-4): Zur Suspension aus 1.27 g (23 mmol) KOH in 50 ml Toluol tropft man in ca. 20 min 3.68 g (25 mmol) 2 in 10 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 34°C) und läßt noch 2 h bei Raumtemp. rühren. Dann wird bei 12 Torr das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand getrocknet (Bad $\leq 50^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$). Man erhält 4.13 g (89%) weißes K-4 mit Schmp. 204°C und Zers. $\geq 210^\circ\text{C}$ (DSC). — $\kappa = 0.106$ (0.14 M in THF, 21°C); 0.73 (0.6 M in THF, 21°C); 0.84 mScm^{-1} (0.6 M in THF, 40°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3640\text{ cm}^{-1}$ (scharf, OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BKO}$ (206.2) Ber. C 58.25 H 9.78 B 5.24 K 18.96

Gef. C 58.43 H 9.80 B 5.54 K 18.92

tmeda·K-4: Beim Vereinigen von 0.7 g (3.4 mmol) K-4 in 30 ml Hexan mit 1.02 g (8.8 mmol) tmeda (geringer Temperaturanstieg) erhält man eine Suspension, die nach kurzem Rühren bei Raumtemp. von tmeda·K-4 abfiltriert wird. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 0.77 g (71%) weißes tmeda·K-4 mit Schmp. $134-137^\circ\text{C}$; DSC: Schmp. (mit U) = 139°C ; Zers. $\geq 180^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3640\text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BKN}_2\text{O}$ (322.4)

Ber. C 59.62 H 11.26 B 3.35 K 12.13 N 8.68

Gef. C 58.94 H 10.84 B 3.19 K 11.68 N 8.48

Tetramethylammonium-1,5-cyclooctandylethylhydroxyborat ($\text{Me}_4\text{N-4}$): 3.59 g (17.4 mmol) K-4 und 1.93 g (17.6 mmol) $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ erwärmt man in 70 ml Et_2O ca. 1 h unter Rückfluß, filtriert vom Feststoff ab und extrahiert 2 d mit Et_2O . Auf der Fritte verbleiben nach Trocknen 1.28 g Feststoff (ber. 1.30 g KCl). Die aus der Extraktion gewonnene Suspension wird filtriert, das feste, in Et_2O schwer lösliche $\text{Me}_4\text{N-4}$ mit Et_2O gewaschen und danach i. Vak. getrocknet. Man erhält 4 g (95%) weißes $\text{Me}_4\text{N-4}$ mit Schmp. $>171^\circ\text{C}$ (Zers.), DSC: 97°C (endotherm), 182°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3640\text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten Tab. 1.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BNO}$ (241.2) Ber. C 69.74 H 13.39 B 4.48 N 5.80

Gef. C 69.45 H 13.11 B 4.58 N 5.92

b) (Alkalimetallalloxy)diorganoborane M-5 bis M-7 aus M-3 durch Erhitzen

(Diethylboryloxy)natrium (Na-5) aus Na-3 mit NaHBEt_3 -Zusatz $\leq 75^\circ\text{C}$: Man fügt bei Raumtemp. 457.5 mg (1.99 mmol) NaHBEt_3 zu 2.6 ml einer 0.76 M (1.98 mmol) Lösung von Na-3 in Mesitylen [$\delta^{11}\text{B} = -1.3, -12.1$ (1:1)] und erhitzt auf $65-75^\circ\text{C}$. In 10 min werden 42 ml (95%) reines Ethan (MS) freigesetzt. Die farblose, klare Lösung enthält Na-5 ($\delta^{11}\text{B} = 48.0$) und NaHBEt_3 (-12.1) in gleicher Konzentration.

Na-5 aus Na-3 unter Zusatz katalytischer Mengen NaHBEt₃: Eine Lösung aus 1.66 g (12 mmol) Na-3 in 8 ml Mesitylen versetzt man mit 2 Tropfen NaHBEt₃. Beim Erwärmen auf 90–120°C werden in ca. 40 min 249 ml (93%) Ethan (MS) abgespalten. Von der gallertartigen Suspension wird das Lösungsmittel bei 0.001 Torr abdestilliert. Anschließend erhitzt man den Rückstand in siedendem Hexan und filtriert nach dem Abkühlen von 1.1 g weißem, festem Na-5 mit (DSC) Schmp. 117°C und Zers.-P. > 150°C ab. — NMR-Daten Tab. 2.

C₄H₁₀BNaO (108.0) Ber. C 44.44 H 9.35 B 10.00 Na 21.30
Gef. C 44.54 H 9.38 B 10.12 Na 21.39

Na-5 aus Na[Et₃BOD] (Na-3D) unter NaHBEt₃-Zusatz: 9 ml 0.61 M Lösung von Na-3D (5.49 mmol) in Mesitylen und 1.3 ml Lösung von NaHBEt₃ (4.8 mmol Hydrid-H pro 1000 mg) in Mesitylen entwickeln beim Erwärmen auf 80–100°C in 5 min 115 ml (93%) Gas (MS: 70% C₂H₆, 30% C₂H₅D). In der Lösung liegen danach Na-5 ($\delta^{11}\text{B} = 48$) und NaHBEt₃ (-12.1) nebeneinander vor.

Erhitzen von Na-3

a) **In Paraffinöl:** Beim Erhitzen (ca. 3 h) von ca. 1 g Na-3 in 3 ml Paraffinöl auf ca. 190°C tritt Rückfluß von 1 ohne Gasabspaltung ein. Nach Aufnehmen der gelartigen Suspension in Hexan besteht die überstehende Lösung (^{11}B -NMR) aus 28% 1 ($\delta^{11}\text{B} = 87$) und 72% Na-3 (-1.1).

b) Beim trockenen Erhitzen von Na-3 (DSC: Schmp. 117°C) auf 180–200°C (DSC > 170°C) erfolgt lebhafter BEt₃-Rückfluß ohne Abspaltung von Gas. Nach Abkühlen erhält man beim Aufnehmen in Toluol wieder reines Na-3 ($\delta^{11}\text{B} = -1.1$).

(Diethylboryloxy)kalium (K-5) aus K-3 durch Erhitzen auf $\geq 160^\circ\text{C}$: Man erhitzt 1.24 g (8.1 mmol) K-3 in 5 ml Paraffinöl 1 h auf 160–180°C, wobei 190.7 Nml (85%) Gas (MS: 90% C₂H₆ und 10% C₂H₄) frei werden. Nach Aufnehmen in Hexan und Abfiltrieren von K-5 wird mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet: 0.83 g (83%) K-5 (DSC: Zers. $\geq 175^\circ\text{C}$). — NMR-Daten Tab. 2.

C₄H₁₀BKO (124.0) Ber. C 38.74 H 8.12 B 8.71 K 31.53
Gef. C 38.52 H 8.30 B 8.74 K 31.49

(K-5) aus K-3 mit NaHBEt₃-Zusatz $\leq 130^\circ\text{C}$: 0.92 g (5.9 mmol) K-3 in 6 ml Mesitylen, versetzt mit 2 Tropfen NaHBEt₃, entwickeln beim Erhitzen auf 110–130°C in ca. 15 min 123.4 ml (93%) Ethan (MS). Die farblose, klare Lösung enthält K-5 ($\delta^{11}\text{B} = 48.1$) neben wenig NaHBEt₃ (-12.1).

Bildung von (1,5-Cyclooctandiylboryloxy)lithium (Li-7) und (4-Cycloocten-1-ylethylboryloxy)lithium (Li-9) aus Li-4 mit NaHBEt₃-Zusatz: 1.34 g (7.7 mmol) Li-4 ($\delta^{11}\text{B} = -2.5$) in 4 ml Mesitylen, versetzt mit 2 Tropfen NaHBEt₃, bilden beim Erhitzen auf 150–160°C in ca. 2 h nach Abspalten von 40.2 Nml (1.8 mmol) Gas (MS: 63% EtH, 37% H₂) eine trübe Lösung, die nach Verdünnen mit THF ca. 25% 2 ($\delta^{11}\text{B} = 82.7$), ca. 13% Li-7/Li-9 und 62% Li-4 enthält.

(1,5-Cyclooctandiylboryloxy)natrium (Na-7) aus Na-4: 3.85 g (20.3 mmol) Na-4 in 25 ml Mesitylen versetzt man mit 5 Tropfen NaHBEt₃ und erhitzt ca. 30 min auf 100–120°C, wobei 445 ml (98%) Ethan (MS) freigesetzt werden. Nach Filtrieren und wiederholtem Waschen des Niederschlags mit Pentan und Trocknen bei 0.001 Torr erhält man 2.7 g (83%) weißes, festes Na-7 mit Schmp. > 270°C (Zers.); DSC: Zers. $\geq 270^\circ\text{C}$. — NMR-Daten Tab. 2.

C₈H₁₄BNaO (160.0) Ber. C 60.06 H 8.81 B 6.75 Na 14.38
Gef. C 59.36 H 8.74 B 6.85 Na 14.45

Aus THF umkristallisiert: THF · (Na-7)₂ mit zwei endothermen, irreversiblen Umwandlungspunkten bei 140 und 157°C (DSC).

C₂₀H₃₆B₂Na₂O₃ (392.1) Ber. C 61.25 H 9.25 B 5.51 Na 11.73
Gef. C 61.80 H 9.70 B 3.87 Na 11.83

(4-Cyclooctenylethylboryloxy)natrium (Na-9): 5 g (26 mmol) Na-4 werden 3.5 h auf 145–160°C erhitzt. Unter Abspalten von 542 Nml (92%) Gas (MS: 95% H₂, 5% EtH) erhält man 4.85 g (98%) Na-9 als farblosen, viskosen, in Hexan löslichen (!) Rückstand. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — ^1H -NMR ([D₈]THF): $\delta = 5.57$ ($^3J_{\text{HH}} = 10.6\text{ Hz}$; 2H), 2.26, 2.03, 1.7, 1.3, 1.1 (11H), 0.83 (3H), 0.56 (2H). — ^{11}B -NMR ([D₈]THF): $\delta = 47.5$ ($h_1 = 870\text{ Hz}$); (C₆D₆): $\delta = 50.2$ ($h_2 \approx 1000\text{ Hz}$); ([D₆]DMSO): $\delta = 50.4$ (84%), 3.4, -3.6 (16%). — ^{13}C -NMR ([D₈]THF): $\delta = 131.7$, 130.3 (C=C), 33.3, 31.7, 29.8, 28.6, 26.5 (CH₂), 33.8 (αC), 15.5 (BCH₂), 10.3 (BCH₂CH₃). — ^{17}O -NMR ([D₈]THF): $\delta = 194.9$; (C₆D₆): $\delta = 187.0$.

C₁₀H₁₈BNaO (188.1) Ber. C 63.85 H 9.62 B 5.74 Na 12.23
Gef. C 63.75 H 9.28 B 5.94 Na 12.52

Na-9 aus tmeda · Na-4: 1.2645 g (4.12 mmol) tmeda · Na-4 entwickeln bei etwa 170°C in 25 min 87.8 ml (95%) H₂ (MS). Nach Entfernen von tmeda bei 0.001 Torr erhält man hochzähes, farbloses Na-9 als Rückstand (^1H , ^{11}B , ^{13}C -NMR).

(1,5-Cyclooctandiylboryloxy)kalium (K-7) aus K-4 ohne NaHBEt₃-Zusatz: Beim 40min. Erhitzen von 3.54 g (17 mmol) K-4 in 50 ml Paraffinöl auf 190°C werden 342 ml (89%) Gas (MS: 90% C₂H₆, 10% C₂H₄) abgespalten, und eine voluminöse Suspension wird gebildet. Man verdünnt mit 100 ml Hexan, erhitzt ca. 2 h unter Rückfluß und filtriert ab. Nach wiederholtem Waschen und Trocknen i. Vak. erhält man 2.43 g (80%) weißes K-7 mit Schmp. 193°C (DSC); $\leq 270^\circ\text{C}$ Zers. (DSC). — $\kappa = 0.052$ (0.20 M in THF, 21°C); 0.087 (0.51 M in THF, 21°C), 0.09 mS cm⁻¹ (0.5 M in THF, 40°C). — NMR-Daten Tab. 2.

C₈H₁₄BKO (176.1) Ber. C 54.57 H 8.01 B 6.13 K 22.20
Gef. C 54.14 H 8.04 B 6.30 K 22.12

K-7 aus K-4 unter Zusatz von NaHBEt₃: 1.27 g (6.2 mmol) K-4 in 6 ml Mesitylen, versetzt mit 2 Tropfen NaHBEt₃, entwickeln beim Erhitzen auf 140–150°C in 4 min (!) 138 ml (100%) Ethan. Es verbleibt eine farblose, klare Lösung von K-7 [$\delta^{11}\text{B} = 46.8$ (br); wenig bei -12.1].

K-7 aus tmeda · K-4: Beim Erhitzen von 324.5 mg (1.01 mmol) tmeda · K-4 werden bei ca. 190°C 21.2 ml (94%) Ethan (MS) rasch abgespalten. Der feste Rückstand besteht aus K-7 [$\delta^{11}\text{B} = 2.1$ (DMSO)].

Thermolyse von NMe₄-4: 2.0 g (8.3 mmol) Me₄N-4 spalten beim Erhitzen auf 150–170°C in ca. 3.5 h 6.4 mmol (77%) NMe₃ ab (Vorlage: N H₂SO₄). Aus dem viskosen, trüben Rückstand läßt sich bei 0.001 Torr 2 ($\delta^{11}\text{B} = 77.9$) abkondensieren. Der Rückstand besteht danach aus ca. 14% 2 ($\delta^{11}\text{B} = 77.9$), 53% (30.5) und weiteren unbekannten Verbindungen: ca. 22% mit $\delta^{11}\text{B} = 3.2$, ca. 9% mit $\delta^{11}\text{B} = -0.4$ und ca. 1% mit $\delta^{11}\text{B} = -18.5$.

c) Verbindungen 10–12 aus M-7/M-9 mit Me₃SiCl

9-(Trimethylsilyloxy)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (10)^[20]: Zu 2.45 g (14 mmol) K-7 in 30 ml Et₂O tropft man in 25 min 1.53 g (14 mmol) ClSiMe₃ in 5 ml Et₂O (Temperaturanstieg auf 29°C), erhitzt noch 2 h unter Rückfluß, filtriert dann 1.04 g KCl (ber. 1.03 g) ab,engt bei 12 Torr ein und destilliert vom Rückstand 2.11 g (72%) 99proz. (GC) 10 mit Sdp. 31°C/0.05 Torr ab; 0.41 g weißer, fester Rückstand. — MS: m/z (%) = 210 [M⁺] (97), 195 (14), 168 (53), 153 (29), 140 (35), 127 (54), 114 (92), 101 (92), 85 (24), 73 (100), 59 (31), 45 (26). — ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = [1.8$ (10H), 1.3 (2H), 1.1

(2H); $C_8H_{14}B$, 0.21 (SiMe₃). — ^{11}B -NMR (CDCl₃): δ = 58.3 (h_1 = 180 Hz)^[20b]. — ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 33.5 (βC), \approx 27.5 (αC), 23.3 (γC), 1.7 (SiMe₃).

$C_{11}H_{23}BOSi$ (210.2) Ber. C 62.85 H 11.03 B 5.14 Si 13.36
Gef. C 62.41 H 10.74 B 4.95 Si 13.46

10, 4-Cyclooctenylethyl(trimethylsilyloxy)boran (**11**) und 1,3-Bis-(4-cyclooctenyl)-1,3-diethyldiboroxan (**12**): Zur Lösung von 8.89 g (47 mmol) Gemisch aus ca. 5% Na-7 und ca. 95% Na-9 in 25 ml Et₂O tropft man in 20 min 5.54 g (51 mmol) Me₃SiCl in 10 ml Et₂O (Temperaturanstieg auf 36 °C). Man erhitzt noch 4 h unter Rückfluß, filtriert von 2.75 g NaCl (ber. 2.75 g) ab, engt bei 14 Torr ein [$\delta^{11}B$ = 88.0 (3%), 58.5 (45%), 54.9 (asym., 52%)] und erhält nach 1.21 g Vorlauf mit Sdp. 20 °C/0.001 Torr [$\delta^{11}B$ = 88 (7%), 58.4 (23%), 55.2 (63%), 29.9 (6%), 14.6 (1%)] 5.60 g Gemisch aus 52% **10**, 48% **11** (1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR) mit Sdp. 36–44 °C/0.001 Torr sowie 1.24 g **12** (HZ = 2; HZ_{BBN} = 2)^[35] mit Sdp. 116–120 °C/0.001 Torr. Spektroskopische Daten von **11** (im Gemisch): 1H -NMR (CDCl₃): δ = 5.62 (=CH), 2.24, 2.08, 1.8–1.0 ($C_8H_{13}B$), 0.82 (EtB), 0.16 (Me₃Si). — ^{11}B -NMR (CDCl₃): δ = 53.8. — ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 130.5, 130.1 (C=C), 30.2, 30.1, 27.2, 26.6, 25.8 (CH₂), \approx 27.5 (BCH), 13.8 (BCH₂), 8.1 (CH₃CH₂B), 1.6 (Me₃Si, J_{SiC} = 59.7 Hz) und **12**: IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ (C=C). — MS: m/z (%) = 285 [M – 29] (15), 205 (33), 149 (100), 121 (23), 107 (31), 97 (25), 67 (28), 41 (28). — 1H -NMR (CDCl₃): δ = 5.63 (=CH, 4H), 2.24 (4H), 2.10 (4H), 1.60 (6H), 1.24 (6H), 1.0 (2H), 0.88 (BCH₂, 4H), 0.77 (BCH₂CH₃, 6H). — ^{11}B -NMR (CDCl₃): δ = 52.0 (h_1 = 540 Hz). — ^{13}C -NMR (CDCl₃): 130.3, 130.2 (C=C), 30.1, 30.0, 27.3, 26.4, 25.8 (CH₂), 30 (CH), 12.9 (BCH₂), 7.7 (BCH₂CH₃).

$C_{20}H_{36}B_2O$ (314.1) Ber. C 76.47 H 11.56 B 6.88
Gef. C 75.81 H 10.94 B 7.12

CAS-Registry-Nummern

1: 97-94-9 / **2**: 52102-17-7 / **Li-3**: 137669-85-3 / **Na-3**: 137669-86-4 / **Na-3D**: 137669-88-6 / **K-3**: 137669-87-5 / **Li-4**: 137669-89-7 / **Na-4**: 137669-90-0 / **tmeda · Na-4**: 137669-94-4 / **K-4**: 137669-91-1 / **tmeda · K-4**: 137669-96-6 / **Me₃N-4**: 137669-93-3 / **Na-5**: 137669-76-2 / **K-5**: 137669-77-3 / **Li-7**: 137669-78-4 / **Na-7**: 137669-80-8 / **K-7**: 137669-82-0 / **Li-9**: 137669-79-5 / **Na-9**: 137669-81-9 / **10**: 82954-94-7 / **11**: 137669-83-1 / **12**: 137669-84-2 / NaHBET₃: 17979-81-6

- [1] Herrn Professor Dr. Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet: 102. Mitteilung über Borverbindungen. — 101. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Bläser, R. Boese, M. Bühl, P. v. Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2715–2724.
[2] [2a] R. Köster, „Hydroxy-triorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 834–835. — [2b] R. Köster, „Bibliographie der Anionischen Organobor-Sauerstoff-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 634–635.
[3] [3a] E. Frankland, B. F. Duppa, *Liebigs Ann. Chem.* **1862**, *124*, 129–157. — [3b] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 813–818. — [3] E. Krause, A. v. Grosse, Additionsverbindungen der Bor-alphyle, in *Chemie der metall-organischen Verbindungen*, Borntraeger, Berlin, **1937**, S. 198–199.
[4] [4a] D. L. Fowler, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1143–1144. — [4b] G. Wittig, P. Raff, *Liebigs Ann. Chem.* **1951**, *573*, 195–209.
[5] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horschler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1253–1260.
[6] R. Köster, „Diorgano-metall-oxo-borane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 602–604.
[7] [7a] K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2409–2413. — [7b] R. Köster, Y.-H. Tsay, C. Krüger, J. Serwatowski, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1174–1188.

- [8] [8a] G. Beck, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. McKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1312–1314. — [8b] H. Chen, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2884–2888.
[9] B. M. Mikhailov, V. A. Vaver, *Zh. Obshch. Khim.* **1959**, *29*, 2249–2253; *Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 10967.
[10] R. Köster, „Dihydroxy-diorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 839–842.
[11] R. Köster, „Dihydro-diorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 813–820.
[12] J. Goubeau, J. W. Ewers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *304*, 230–237.
[13] [13a] P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 136–141. — [13b] R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.
[14] R. Köster, „Protodeborylierungen von Aliphaten“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 229–242.
[15] R. Köster, „Organo-1,3,2-diboroxanate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 850–851.
[16] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032.
[17] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horschler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 945–946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 918–920.
[18] [18a] R. Köster, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 383. — [18b] G. A. Olah, P. W. Westermann, Y. K. Mo, E. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7859–7862.
[19] [19a] M. Yalpani, K. Braun, R. Köster, unveröffentlicht. — [19b] K. Braun, Dissertation, Universität Bochum, **1991**.
[20] [20a] R. Köster, „Diorgano-silyloxy-borane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 599–602. — [20b] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2022–2034.
[21] R. Köster, „Tetraorganodiboroxane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 810–822.
[22] Gemischte (RR'B)O-Verbindungen: [22a] A. Arase, Y. Masuda, Ma. Itoh, Mi. Itoh, A. Suzuki, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1971**, *74*, 1416–1420; *Nippon Kagaku Kaishi* **1972**, 395–401; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 113285. — [22b] R. Köster, H. Bellut, W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *54*–68. — [22c] T. A. Shchegoleva, E. M. Shashkova, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1981**, 1098–1104; engl. 858–864; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 169245.
[23] Cyclische Tetraorganodiboroxane: [23a] W. Haubold, A. Gemmler, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 222–230. — [23b] Vgl. Lit. [21], dort S. 819.
[24] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik der anionischen Organobor(4)-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 550–565, speziell S. 553, 563.
[25] [25a] Vgl. Lit. [24], S. 524–525. — [25b] R. Köster, M. Yalpani, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 387–394.
[26] DSC-Messungen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[27] IR-Messungen: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[28] MS-Messungen: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[29] NMR-Aufnahmen: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
[30] W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, Messungen spezifischer Leitfähigkeiten, **1975**, unveröffentlicht: LiBr in THF, 0.15 M (20 °C): κ = 0.0242 mScm⁻¹; NaBPh₄ in THF, 0.15 M (20 °C): κ = 0.0242 mScm⁻¹.
[31] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.
[32] R. Köster, „Aliphatische Triorganoborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 14–148, speziell S. 69.
[33] R. Köster, G. Seidel, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 198–201.
[34] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik von Lewisbase-Triorganobor-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 519 bis 526, speziell S. 521.
[35] R. Köster, L. Synoradzki *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2850–2862, speziell S. 2862.

[386/91]