

Ringschluß zu organosubstituierten Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolaten^[1]

Roland Köster* und Günter Seidel

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

Eingegangen am 12. Oktober 1991

Key Words: Borylalkenes, *cis*-1,2-di-, organosubstituted / 1,2,5-Oxoniadiboratolates, hexaorgano-, sodium, potassium salts / Cyclization, thermal / 1,2,5-Oxadiboratolates, 2,5-dihydro-, organosubstituted, alkalimetal salts

Ring Formation to Organo-Substituted Alkalimetal 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiboratolates^[1]

The organo-substituted *cis*-1,2-diborylalkenes **1**–**6** react with alkali metal hydroxides MOH (M = Na, K) in toluene to form the corresponding 1:1 addition compounds M[OB(Et₂)C(Et)=C(R')BR₂] (**M-7** to **M-12**) quantitatively. On heating to $\geq 100^\circ\text{C}$ of **M-7**, **M-9**, and **M-12** 1 mol of ethane is split off to yield the salts M[OB(Et₂)C(Et)=C(R')BR₂] and M[OB(R₂)C(R')=C(Et)BEt] with regiosomeric anions (**M-13**/**M-iso13**: R = Et, R' = Me; **M-15**: R,R' = Et; **M-19/M-iso19**: R = Et, R' = Ph) of not yet identified structures. Heating of **M-8** and **M-10** yields the salts M[OB(C₈H₁₄)C(R)=C(Et)BEt] (**M-14**: R = Me; **M-16**: R = Et), whereas **M-11** gives the two salts M[OB(Et₂)C(Et)=C(Et)BPh] (**M-17**) and M[OB(Ph₂)C(Et)=C(Et)BEt] (**M-18**).

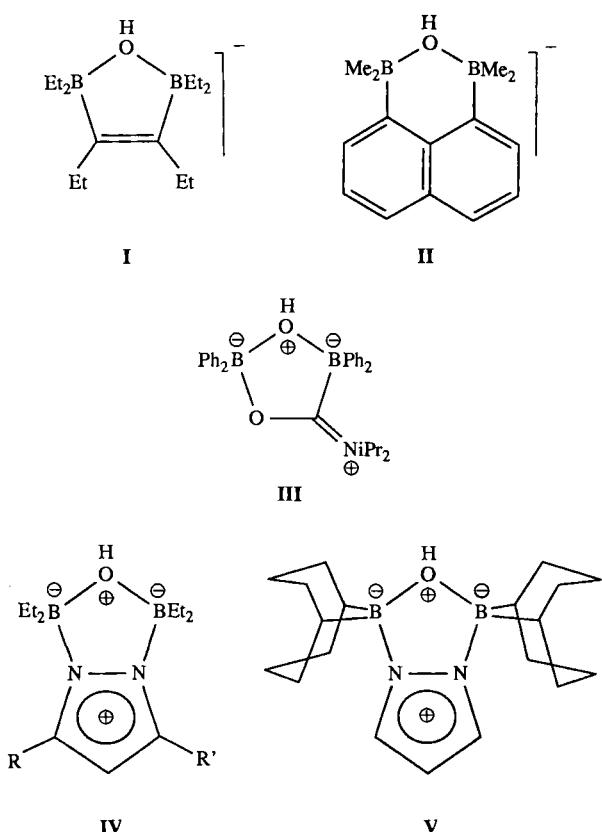
Die aus Alkalimetall-1-alkinyltriorganoboraten^[2] mit Chlordiorganoboranen in stereospezifischer Reaktion präparativ leicht zugänglichen *cis*-1,2-Diborylalkene **1**–**6**^[3] eignen sich als Chelatbildner für verschiedene Anionen^[4]. Über die Reaktionen der *cis*-1,2-Diborylalkene mit wasserfreien

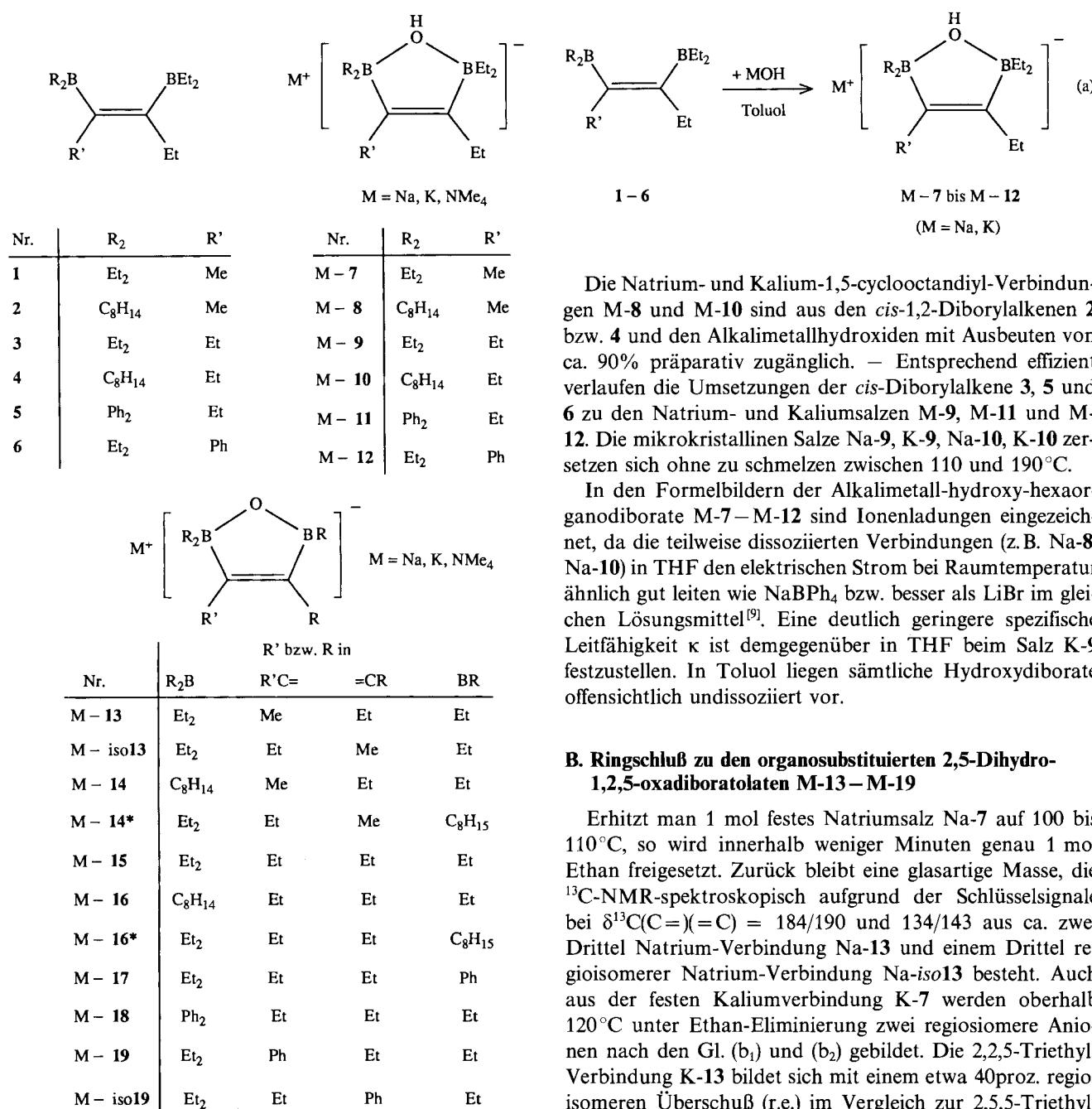
Alkalimetallhydroxiden MOH (M = Na, K) zu den fünfgliedrigen cyclischen μ -Hydroxy-diboraten **I** liegen bisher nur Notizen vor^[4a,b]. Vergleichbare anionische sechsgliedrige Ringverbindungen **II** sind dagegen aus 1,8-Diborylnaphthalinen mit Alkalimetallhydroxiden und anderen Nucleophilen bereits hergestellt worden^[5]. Man kennt außerdem neutrale zwitterionische Verbindungen mit verschiedenen fünfgliedrigen μ -Hydroxy-dibor-Strukturen wie z.B. **III**^[6] sowie **IV** und **V**^[7].

Den Ringschluß organosubstituierter *cis*-2-Boryl-1-silylalkene mit Kaliumhydroxid zu den einfach ungesättigten Kaliumsalzen der organosubstituierten OSiC₂B-Fünfringe^[8] haben wir auf die Alkalimetallhydroxid-Reaktion organosubstituierter *cis*-1,2-Diborylalkene^[3] **1**–**6** übertragen. Dabei erhielten wir die μ -Hydroxy-diborate **M-7** bis **M-12**, die sich zur Herstellung der organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiboratolate **M-13**–**M-19** bzw. von deren Isomeren **M-iso13** und **M-iso19** eignen.

A. Herstellung der organosubstituierten Alkalimetall- μ -hydroxy-diborate **M-7**–**M-12**

Bei der Herstellung der organosubstituierten Alkalimetall- μ -hydroxy-diborate (-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolate) **M-7**–**M-12** aus den organosubstituierten *cis*-1,2-Diborylalkenen **1**–**6** nach Gl. (a) ist darauf zu achten, daß die Reaktionswärme laufend so rasch abgeführt wird, daß die Temperatur in der Reaktionsmischung möglichst nicht über Raumtemperatur ansteigt. Andernfalls können bei der Komplexierung bereits Kohlenwasserstoff-Moleküle wie Ethan oder Benzol eliminiert werden. Die *cis*-1,2-Diborylalkene sind allerdings gegenüber der Cyclisierung mit Alkalimetallhydroxiden resistenter als die entsprechend substituier-





ten *cis*-2-Boryl-1-silylalkene^[8], bei denen die Isolierung der reinen Hydroxyborate bei Raumtemperatur nicht gelingt. Beim Vereinigen von Verbindung 1 mit Natriumhydroxid in Toluol fällt bei ca. 20°C das Chelatsalz Na-7 als voluminöser Niederschlag aus, der sich i.Vak. vom Lösungsmittel befreien und mit einer Ausbeute von 66% isolieren lässt.

Die Herstellung der analysenreinen Kaliumverbindung K-7 aus dem *cis*-Diborylalken 1 mit Kaliumhydroxid nach Gl. (a) gelingt dann, wenn beim Vereinigen der Reaktionspartner die Temperatur nur bis maximal 0°C ansteigt. Andernfalls spaltet sich Ethan unter Bildung der 1,2,5-Oxadiboratolate K-13/K-*iso*13 (s.u.) ab. Beim langsamen Abkühlen der Lösung von K-7 auf -78°C gewinnt man das mikrokristalline Salz mit 62% Ausbeute.

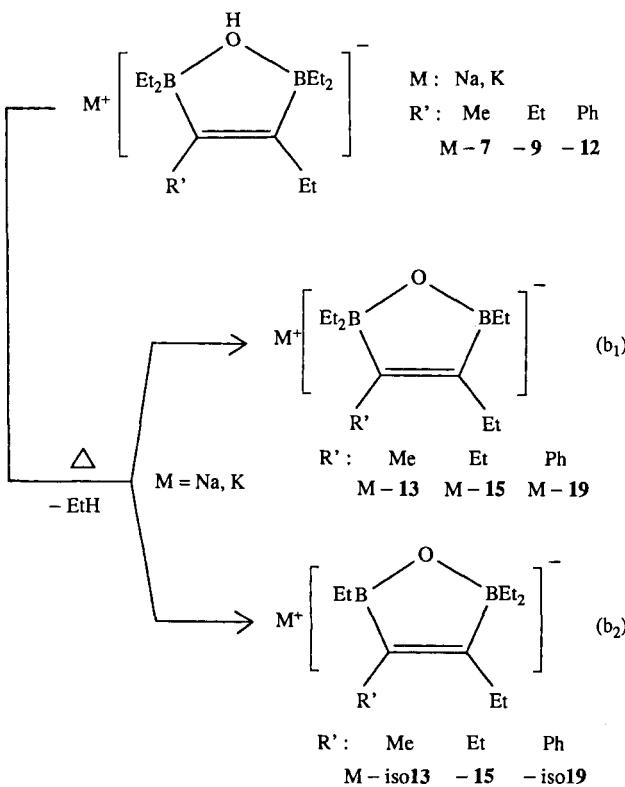
Die Natrium- und Kalium-1,5-cyclooctandiyl-Verbindungen M-8 und M-10 sind aus den *cis*-1,2-Diborylalkenen 2 bzw. 4 und den Alkalimetallhydroxiden mit Ausbeuten von ca. 90% präparativ zugänglich. — Entsprechend effizient verlaufen die Umsetzungen der *cis*-Diborylalkene 3, 5 und 6 zu den Natrium- und Kaliumsalzen M-9, M-11 und M-12. Die mikrokristallinen Salze Na-9, K-9, Na-10, K-10 zersetzen sich ohne zu schmelzen zwischen 110 und 190°C.

In den Formelbildern der Alkalimetall-hydroxy-hexaorganodiborate M-7–M-12 sind Ionenladungen eingezeichnet, da die teilweise dissozierten Verbindungen (z.B. Na-8, Na-10) in THF den elektrischen Strom bei Raumtemperatur ähnlich gut leiten wie NaBPh₄ bzw. besser als LiBr im gleichen Lösungsmittel^[9]. Eine deutlich geringere spezifische Leitfähigkeit κ ist demgegenüber in THF beim Salz K-9 festzustellen. In Toluol liegen sämtliche Hydroxydiborate offensichtlich undissoziiert vor.

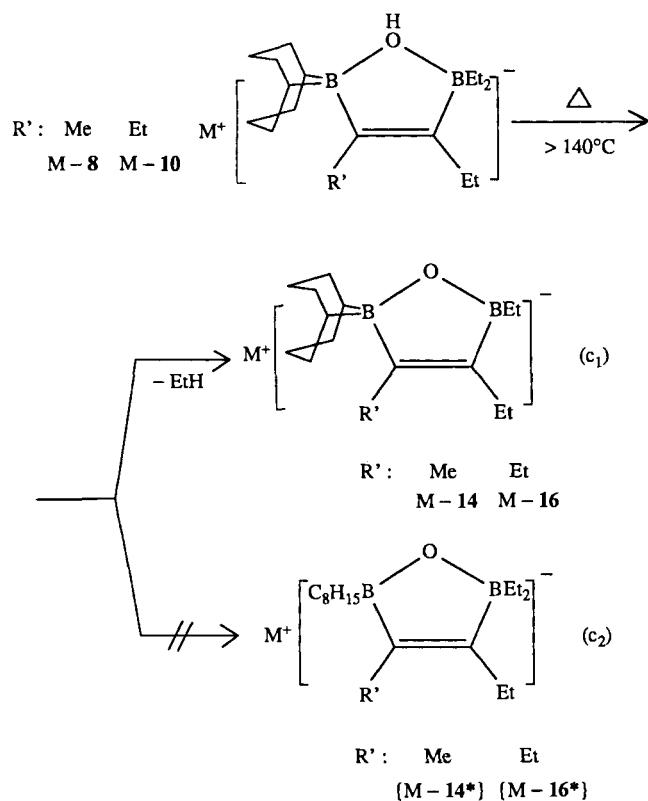
B. Ringschluß zu den organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiboratolen M-13–M-19

Erhitzt man 1 mol festes Natriumsalz Na-7 auf 100 bis 110°C, so wird innerhalb weniger Minuten genau 1 mol Ethan freigesetzt. Zurück bleibt eine glasartige Masse, die ¹³C-NMR-spektroskopisch aufgrund der Schlüsselsignale bei $\delta^{13}\text{C}(\text{C}=\text{C}) = 184/190$ und 134/143 aus ca. zwei Dritteln Natrium-Verbindung Na-13 und einem Drittel regiosiomerer Natrium-Verbindung Na-*iso*13 besteht. Auch aus der festen Kaliumverbindung K-7 werden oberhalb 120°C unter Ethan-Eliminierung zwei regiosiomere Anionen nach den Gl. (b₁) und (b₂) gebildet. Die 2,2,5-Triethyl-Verbindung K-13 bildet sich mit einem etwa 40proz. regiosiomeren Überschuß (r.e.) im Vergleich zur 2,5,5-Triethyl-Verbindung K-*iso*13.

Der die Regioselektivität der Ethan-Abspaltung lenkende Einfluß der CMe- bzw. CEt-Gruppen ist bei den Alkalimetall-hydroxydiboraten M-7 äußerst gering. Demgegenüber variiert beim Erhitzen der Alkalimetall-hydroxydiborate M-12 das Mengenverhältnis der regiosiomeren Salze M-19 und M-*iso*19 deutlich. Die CET- und CPh-Gruppen beeinflussen den Ort der Ethan-Abspaltung aus den beiden Diethylborylgruppen. Abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit erhält man entsprechend den Gl. (b₁) und (b₂) verschiedene zusammengesetzte Gemische beider Regiosiomerer (variable r.e.) mit einer Gesamtausbeute von ca. 90%. Die 2,2,5-Triethyl- und 2,5,5-Triethyl-Derivate M-19 und M-*iso*19 lassen sich ¹³C-NMR-spektroskopisch leicht unterscheiden, getrennt wurden sie aber nicht.



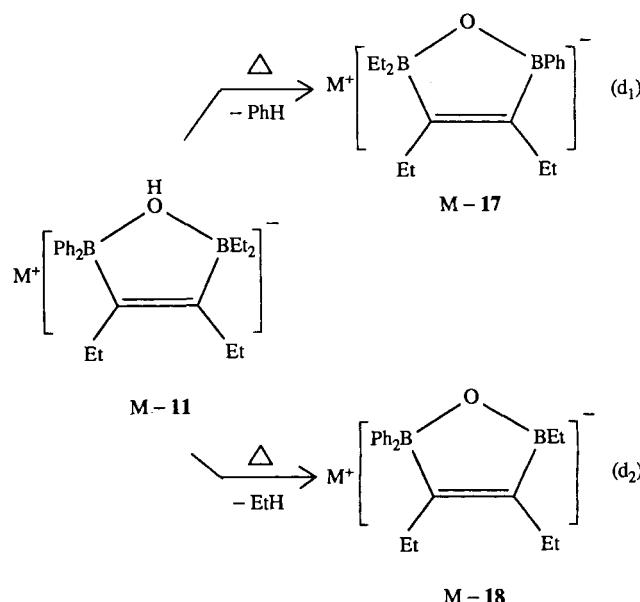
Aus den Alkalimetallsalzen Na-9 und K-9 sind nach Gl. (b) mit erstaunlich großer Geschwindigkeitsdifferenz die Alkalimetall-1,2,5-oxadiboratole M-15 präparativ zugänglich. Die Kaliumverbindung K-9 spaltet Ethan deutlich langsamer ab als die Natriumverbindung Na-9. Das feste K-15 wird mit einer Ausbeute von >95% gewonnen.



Auch die Salze M-8 und M-10 mit einer 1,5-Cyclooctadiylboryl-Gruppierung reagieren beim Erhitzen unter Ethan-Eliminierung. Aus der Natrium-Verbindung Na-8 erhält man nach Gl. (c₁) 85%, aus der Kalium-Verbindung K-8 praktisch 100% Ethan. Die 1,2,5-Oxadiboratole M-14 und M-16 fallen unmittelbar rein an. Der 1,5-Cyclooctadiyl-Rest wird offensichtlich nicht nachweisbar (¹³C-NMR) aufgespalten. Die 2-Cyclooctyl-Derivate M-14* bzw. M-16* konnten wir im Produktgemisch jedenfalls nicht nachweisen.

Das farblose Natriumsalz Na-14 zersetzt sich nach DSC-Messungen oberhalb 160°C, die Kaliumverbindung K-14 schmilzt bei 189°C unter Zersetzung. Auch die 2,2-CyclooctandiyI-Derivate Na-16 und K-16 sind thermisch erstaunlich stabil.

Aus den B,B-Diphenylsalzen Na-11 und K-11 erhält man beim Erhitzen auf 100–130°C Benzol und Ethan. Nach den Gl. (d₁) und (d₂) bilden sich Gemische aus den jeweiligen Salzen M-17 und -18.

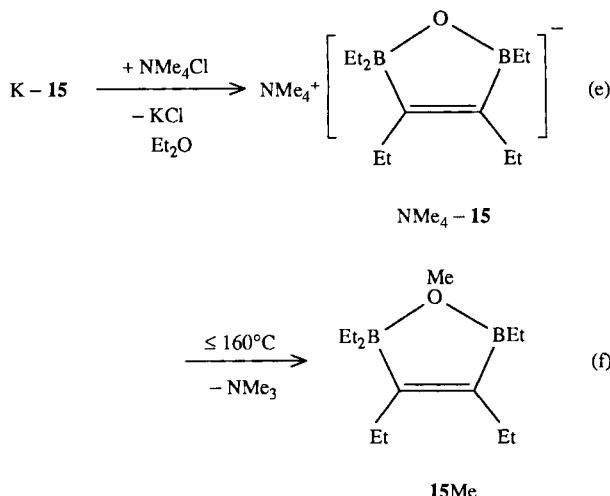


Die Salze M-17 und M-18 lassen sich aus den festen M-11 reproduzierbar mit jeweiligem Überschuß eines bestimmten Produkts (p.e.) herstellen, auch bei unterschiedlich rascher Temperatursteigerung.

Auch die Salze M-13–M-19 haben wir ionisch formuliert, denn ihre Kationen (s.u.) lassen sich leicht austauschen, und Messungen der spezifischen Leitfähigkeit κ in THF (z. B. K-16: $\kappa = 1.54 \text{ mScm}^{-1}$ in 0.56 M THF-Lösung bei 20°C) bestätigen die Dissoziation. K-16 hat danach in THF bei Raumtemperatur eine ähnliche Leitfähigkeit wie NaBPh₄ in THF^[9]. Die in Toluol gelösten Verbindungen K-14–K-16 leiten den elektrischen Strom überhaupt nicht, was mit dem Ergebnis von Molmassebestimmungen in Benzol übereinstimmt. Hier könnte z.B. ein nicht dissoziiertes Molekül (K-15)₂ mit zehngliedrigem Ring vorliegen. Strukturanalysen der festen Verbindungen M-13–M-19 konnten wegen ungenügender Kristallqualität bisher nicht durchgeführt werden.

C. Tetramethylammonium-1,2,5-oxadiboratolate durch Kationen-Austausch

Die Kalium-Ionen der Verbindungen **K-15** und **K-16** sind in Diethylether gegen Tetramethylammonium-Ionen leicht auszutauschen. Aus **K-15** erhält man mit Tetramethylammonium-chlorid in siedendem Ether entsprechend Gl. (e) ein kristallisiertes, bei 100–102°C schmelzendes Salz **NMe₄-15** mit 90% Ausbeute.



Beim sechsständigen Erhitzen von **NMe₄-15** auf etwa 140°C wird nach Gl. (f) Trimethylamin frei und mit 83% Ausbeute die *O*-Methylverbindung **15Me** gebildet. Dieses 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiborat ist auch aus dem Kaliumsalz **K-9** mit Iodmethan präparativ zugänglich^[10], in Analogie zum entsprechend hergestellten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniasilaborat^[11].

Nach Gl. (e) läßt sich aus **K-16** und **NMe₄Cl** das bei 158°C (DSC) schmelzende Tetramethylammonium-Salz **NMe₄-16** mit 82% Ausbeute gewinnen. Dieses 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiboratolat spaltet bei ca. 200°C Trimethylamin ab. Das signalreiche ¹¹B-NMR-Spektrum weist auf eine komplizierte Zusammensetzung des nichtflüchtigen Produktgemischs hin.

Ergebnis und Ausblick

Die intramolekulare Cyclisierung der Alkalimetall-1,2,5-oxoniadiboratolate zu den 1,2,5-Oxadiboratolaten dürfte wie der schon früher diskutierte Ringschluß zu den 1,2,5-Oxasilaboratolaten^[8] erfolgen. Die Eliminierung des Kohlenwasserstoffs (Ethan, Benzol) ist von sterischen Gegebenheiten deutlich abhängig. So wird der 1,5-Cyclooctandiylyl-Rest am Bor-Atom beispielsweise nicht nachweisbar angegriffen.

Die organosubstituierten Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate lassen sich mit elektrophilen Reagentien in neue neutrale Organobor-Heterocyclen mit BOB-Gruppierung überführen, wobei u.a. die Einflüsse der Substituenten auf das Reaktionsgeschehen von Interesse sind, in Analogie zum erst kürzlich bekannt gewordenen Verhalten der Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaboratolate^[11,12].

Charakterisierung der Produkte

Die analysenreinen, farblosen Hydroxydiborate **M-8**–**M-11** (**M** = Na, K) zersetzen sich ohne zu schmelzen zwischen 100 und 190°C. Die Salze **M-12** verändern sich bereits unter 100°C irreversibel. Den höchsten exothermen Umwandlungspunkt von mehr als 180°C haben die 1,5-Cyclooctandiylyl-Derivate **M-8** und **M-10** (**M** = Na, K).

IR-Spektren: Die schmalen Absorptionsbanden der Hydroxoniumgruppe der Kalium- μ -hydroxy-diborate **M-7**–**M-12** findet man zwischen 3580 (**K-11**) und 3650 cm⁻¹ (**K-12**) und damit kaum verschoben gegenüber der Frequenz der thermostabileren Kalium-Salze **K[HOEt^{IV}(Me₃)-C(Me)=C(Et)BEt₂]** mit **El^{IV}** = Ge, Sn bei ca. 3660 cm⁻¹^[4a,b]. Die C=C-Bindungen im fünfgliedrigen Ring von **M-7**–**M-12** absorbieren im Bereich um 1545 cm⁻¹. Die Raman-Frequenzen der substituierten Ethengruppierung liegen entsprechend bei 1542 (**K-10**)–1546 cm⁻¹ (**K-9**). Die IR-Spektren der 1,2,5-Oxadiboratolate **M-13**–**M-19** (**M** = Na, K, NMe₄) haben in THF-Lösung C=C-Absorptionsmaxima bei 1530 (**K-15/K-16**), 1538 (**K-14**) und 1550 cm⁻¹ (**K-17/K-18**), übereinstimmend mit den IR-Spektren der Kalium-Salze der 1,2,5-Oxasilaboratolate mit OSi(Me,R)CR = C(Et)BEt₂-Anionen^[8,11].

NMR-Spektroskopie der Produkte

Die NMR-Daten der Alkalimetall-Verbindungen **M-7**–**M-12** und **M-13**–**M-19** sind in den Tab. 1–4 zusammengefaßt.

¹H-NMR: Die ¹H-NMR-Resonanzen der salzartigen Verbindungen **M-7**–**M-12** (Tab. 1) mit **M** = Na, K, NMe₄ liegen im Erwartungsbereich^[4b] und bestätigen Struktur und Substitutionsmuster.

Der relativ stark entschirmte ¹H-Kern am Sauerstoff-Atom der beiden Diphenylbor-Verbindungen **Na-11** und **K-11** ($\delta^1\text{H}$ = 2.4 bzw. 3.4) fällt auf im Vergleich zu den Signallagen der *O*-gebundenen ¹H-Atome aller übrigen μ -Hydroxy-Verbindungen ($\delta^1\text{H}$ = 1.1–1.6)^[6]. Die feste BOB-Gruppierung der Verbindungen **M-11** wird offensichtlich durch die Diphenylbor-Gruppe hervorgerufen. Auch die 1,5-Cyclooctandiylylboryl-Gruppierung bewirkt eine Erhöhung der Acidität des an das Sauerstoff-Atom gebundenen Protons, z.B. bei **M-8** im Vergleich zu **M-7**. Die Entschirmung des ¹H-Kerns beträgt dabei $\Delta\delta \approx 0.3$ ppm. Die ¹H-NMR-Spektren der organosubstituierten Kalium-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate **M-13**–**M-19** stimmen mit den Erfahrungswerten^[4b] ebenfalls überein (Tab. 2).

In den Gemischen sind die Einzelverschiebungen von **M-17** und **M-18** bzw. **M-19** und **M-iso19** ¹H-NMR-spektroskopisch zwar eindeutig unterscheidbar, doch lassen sie sich nicht sicher zuordnen (vgl. Tab. 2). Dies gilt beispielsweise für die Position der Methyl- und Ethyl-Gruppen an den beiden sp²-hybridisierten C-Atomen dieser Salze.

¹¹B-NMR: Aus der Lage der Signale (Tab. 3) der μ -Hydroxy-diborate **M-7**–**M-12** mit $\delta^{11}\text{B} = 5.7$ –7.2 bei Halböhnenbreiten 150–400 Hz folgt, daß in sämtlichen Ver-

Organosubstituierte Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (200 MHz) der organosubstituierten Alkalimetall- μ -hydroxydiborate M-7–M-12 mit *cis*-BC=CB-Gruppierung in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Verbindung	$\delta^1\text{H}$				
	H(O)	R_2B	$\text{RC}=\text{}$	=CEt	BEt_2
Na-7	1.18 0.67	0.12 0.67	1.36	1.86 0.77	0.12 0.67
K-7	1.34 0.69	0.14 0.69	1.38	1.87 0.79	0.14 0.69
Na-8	1.48 2.2; 1.9; 1.5	0.51 2.2; 1.86; 1.55	1.73	1.91 0.80	0.10 0.67
K-8	1.60 2.2; 1.86; 1.55	0.52 2.2; 1.86; 1.55	1.75	1.91 0.83	0.12 0.69
Na-9	1.13 0.68	0.14; 0.13 0.81	1.88 0.81	1.88 0.81	0.14; 0.13 0.68
K-9	1.26 0.71	0.16; 0.14 0.83	1.90 0.83	1.90 0.83	0.16; 0.14 0.71
Na-10	1.40 2.15; 1.85; 1.52	0.53 2.22	1.93 0.86	0.10 0.67	
K-10	1.53 2.15; 1.88; 1.5	0.52 0.87	2.22 1.95	0.12 0.69	
Na-11	2.48 6.95(4H) 6.84(2H)	7.46(4H) 2.07; 2.08 0.62; 0.98	2.07; 2.08 0.75	0.34; 0.30 0.75	
K-11	3.39 7.04(4H) 6.93(2H)	7.50(4H) 2.11; 2.11 0.74; 1.04	2.11; 2.11 0.87	0.45; 0.26 0.87	
Na-12	1.52 0.81	0.28 6.9	1.82 0.75	0.19 0.68	
K-12	1.59 0.82	0.29 ≈7.0	1.84 0.76	0.20 0.69	

bindungen zwei vierfach koordinierte Bor-Atome mit einer festen BOB-Brückengruppierung vorliegen.

In den ^{11}B -NMR-Spektren der organosubstituierten Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate M-13 bis M-19 (Tab. 4) treten jeweils zwei intensitätsgleiche, unterschiedlich breite, voneinander getrennte Signale auf. Die breite Resonanz des dreifach koordinierten Bor-Atoms findet man bei $\delta = 45$ –47, das schmale Resonanzsignal des vierfach koordinierten Bor-Atoms bei $\delta = 2$ –6. Die regioisomeren Verbindungen M-19 und M-iso19 lassen sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden.

^{13}C -NMR: Sämtliche ^{13}C -NMR-Signale der Hydroxydiborate M-7–M-12 (vgl. Tab. 3) treten im Erwartungsbereich auf und bestätigen damit Struktur und Substitutionsmuster. Beim Abkühlen auf -30°C lassen sich wegen Verschärfung der $^{13}\text{C(B)}$ -NMR-Signale die beiden Ethen-Kohlenstoffatome und deren Alkylsubstituenten voneinander unterscheiden (z.B. bei Na-12). Zwischen den Natrium- und Kalium-Salzen des gleichen Anions sind keine signifikanten Signalverschiebungen festzustellen. Einige ^{13}C -Resonanzen der Verbindungspaare M-17/M-18 und M-19/M-iso19 (vgl. Tab. 4) eignen sich zur quantitativen Bestimmung jeweils beider Isomerer. Eine qualitative Zuordnung gelingt allerdings nicht, da die Position der C-Ethyl- und C-Phenylgruppen nicht eindeutig ist. Im Gegensatz zu den μ -Hydroxy-diboraten M-7–M-12 (Tab. 3) liegen bei den 1,2,5-

Oxadiboratolaten M-13–M-19 (Tab. 4) die beiden C-Atome deutlich voneinander getrennt mit Lagen bei $\delta = 142$ –158 am dreifach koordinierten Bor-Atom bzw. bei $\delta = 188$ –192 am vierfach koordinierten Bor-Atom.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der organosubstituierten Alkalimetall-1,2,5-oxadiboratolate M-13–M-19 in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Verbindung	$\delta^1\text{H}$			
	R_2B	$\text{RC}=\text{}$	=CR	BR
Na-13 (ca. 65%)	0.21; -0.12 0.43	1.55	2.03 1.0 - 0.7	1.0 - 0.7
Na-iso13 (ca. 35%)	1.0 - 0.7	2.06	1.56 1.0 - 0.7	0.21; -0.12 0.43
K-13 (ca. 70%)	0.23; -0.05 0.5	1.59	2.05 1.0 - 0.8	1.0 - 0.8
K-iso13 (ca. 30%)	1.0 - 0.8	2.10	1.57 1.0 - 0.8	0.23; -0.05 0.5
Na-14	2.24(2H) 2.0 - 1.4(10H) 0.24(2H)	1.96	2.10 0.85	0.73 0.99
K-14	2.18(2H) 1.87(4H) 1.54(6H) 0.18(2H)	1.92	2.05 0.81	0.72 0.96
Na-15	0.29; -0.10 0.45	2.08; 2.04 0.90; 0.84	≈0.9	
K-15	0.25; -0.05 0.48	2.09; 2.04 0.91; 0.86	≈0.9	
NMe ₄ -15 ^{a)}	0.99-0.7	2.10; 2.07 0.92; 0.89	0.22; 0.10 0.48	
Na-16	2.20(2H) 2.0 - 1.4(10H) 0.26(2H)	2.46; 2.10 0.91; 0.86	1.1 - 0.7	
K-16	2.1; 1.9; 1.6 0.22(2H)	2.45; 2.07 0.90; 0.85	≈0.9	
NMe ₄ -16 ^{b)}	0.22 2.4 - 1.3	2.46; 2.05 0.91; 0.85	1.0 - 0.7	
Na-17 Na-18 ^{c)}	0.40; -0.05 0.56; 0.52 7.6 - 6.9	2.15 ≈0.9	7.6 - 6.9 ≈0.9	
K-17 K-18 ^{c)}	0.33; 0.07 0.54; 0.53 7.42; 7.02 6.9	2.24; 2.19 2.11; 2.07 0.96; 0.86	7.7; 7.2 ≈1.0	
Na-19 Na-iso19 ^{c)}	0.36; 0.02 0.61 ≈0.8	≈7 2.16; 2.01 1 - 0.8 ≈7	≈0.8 0.36; 0.02 0.57	
K-19 K-iso19 ^{c)}	0.34; 0.04 0.61 ≈0.9	≈7 2.16; 2.01 1 - 0.8 ≈7	≈0.9 0.34; 0.04 0.57	

^{a)} Me₄N: $\delta^1\text{H} = 3.32$. – ^{b)} Me₄N: $\delta^1\text{H} = 3.12$. – ^{c)} Die Signale der Produkte M-17/18 und der Regioisomeren M-19/iso19 können nicht sicher zugeordnet werden.

^{17}O -NMR: Die ^{17}O -NMR-Signale der ^{17}O -angereicherten Anionen von K-8–K-11 finden man in $[\text{D}_8]\text{THF}$ im Bereich von $\delta = 10$ –15 (Tab. 3). Diese Lage ist vergleichbar mit der ^{17}O -Resonanz von K[Et₃BOH] in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 10.5$)^[11]. Wir vermuten deshalb, daß sämtliche Hydroxy-Sauerstoff-Atome im zeitlichen Mittel zweifach koordiniert sind. Das Resonanzsignal des fixiert zweifach koordinierten Sau-

erstoffkerns in den Diboroxanat-Anionen K-14 bis K-16 findet man deutlich entschirmt bei $\delta^{17}\text{O} = 173 - 183$.

Tab. 3. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der organosubstituierten Alkalimetall- μ -hydroxy-diborate M-7 – M-12 mit cis-BC=CB-Gruppierung

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a,b}}$ (δEl)	$\delta^{13}\text{C}$ bei 20°C [$J_{\text{SiC}}(\text{Hz})$] c)			
		R ₂ B	RC=	=CEt	BEt ₂
Na-7	7.0 ^{a)}	$\approx 17.5^{\text{d)}$ 11.4	144 14.5	151 23.0 15.8	≈ 17.5 11.5
K-7	7.0 ^{a)}	17.3 ^{d)} 11.5	145 14.6	152 23.2 15.9	17.8 11.6
Na-8	5.7 ^{a)}	-30°C: 29.1 34.4, 34.3 27.0, 26.5	144.8 18.5	151.2 22.8 15.4	18.1 11.7
K-8	5.9 ^{a)} 10.9($\delta^{17}\text{O}$)	-30°C: 29.6 34.5, 34.4 26.9, 26.4	145 18.5	152 22.9 15.4	18.1 11.7
Na-9	6.9 ^{a)}	17.8 11.5		151.0 23.0 16.7	17.8 11.5
K-9	6.8 ^{a)} 10.3($\delta^{17}\text{O}$)	18.0 11.5		151.1 23.1 16.8	18.0 11.5
Na-10	5.3 ^{b)}	-30°C: 29.3 34.4, 34.0 27.2, 26.5		152.9; 150.6 24.8; 22.8 17.5; 16.2	18.7 11.7
K-10	7.2 ^{b)} 10.9($\delta^{17}\text{O}$)	29.6 34.5, 34.0 27.0, 26.3		152.7 24.6; 22.9 17.3; 16.2	18.4 11.4
Na-11	6.2 ^{b)}	160.9 (i) 134.6 (o) 125.8 (m) 123.1 (p)		154.8; 148.6 23.4; 22.8 16.9; 16.5	17.7 11.6
K-11	5.9 ^{a)} 15($\delta^{17}\text{O}$)	-30°C: 160.5 (i) 134.6 (o) 126.2 (m) 123.4 (p)		156.1; 148.4 23.4; 22.5 17.3; 16.9	17.5 11.9
Na-12	7.3 ^{a)}	-30°C: 17.4 11.8	153.7 (i) 129.4 (o) 126.5 (m) 121.2 (p)	155 24.6 16.8	18.0 11.9
K-12	7.0 ^{b)}	18 11.6	153.7 (i) 129.5 (o) 126.6 (m) 121.3 (p)	155.0 24.5 16.5	17.5 11.5

[a] Halbhöhenbreite $h_1 > 150$ bis 300 Hz. — [b] $h_1 > 300$ Hz. — [c] In CDCl_3 gemessen, falls nicht anders vermerkt. — [d] In $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Experimenteller Teil

Reaktionen und Messungen wurden unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Argon als Schutzgas durchgeführt. — Die C-, H-, B-, K-, N- und Na-Werte sowie die Molmassen wurden bei der Firma Dornis und Kolbe in Mülheim an der Ruhr bestimmt. — Geräte: DSC^[13]: DuPont 9900 mit Vorrichtung für Einwaagen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR^[14]: Nicolet 700. — Raman^[14]: Coderg T 800, Ar-Laser 4880 Å. — $^1\text{H-NMR}$ ^[15]: Bruker AC 200; $\delta^1\text{H} = 0$ für SiMe_4 , intern. — $^{11}\text{B-NMR}$ ^[15]: Bruker AC

Tab. 4. Heteroatom- und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der organosubstituierten Alkalimetall-1,2,5-oxadiboratolate M-13 – M-19 in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (δEl)	$\delta^{13}\text{C}$			
		R ₂ B	RC=	=CR	BR
Na-13 (ca. 65%)	47.0 4.6	≈ 17 10.3	184 14.9	143 21.4 16.7	≈ 11 9.5
Na-iso13 (ca. 35%)		≈ 17 10.5	190 23.9 13.3	134 12.9	≈ 11 9.4
K-13 (ca. 70%)	46.4 4.4	≈ 17.3 10.5	184 15.0	143 21.5 16.7	≈ 11 9.9
K-iso13 (ca. 30%)		≈ 17.3 10.7	190 23.9 13.4	135 12.9	≈ 11 9.8
Na-14	47.3 4.0	30.0(α) 35.4; 34.0(β) 26.6; 26.2(γ)	190 19.3	143 21.5 16.1	11.7 9.6
K-14	46.5 4.4 183.8($\delta^{17}\text{O}$)	30.4(α) 35.4; 34.3(β) 26.8; 26.6(γ)	189 19.4	143 21.6 16.3	11.4 9.7
Na-15	47.3 4.9	17.5 10.5	189 23.6 17.3; 14.3	144 21.6	11.4 9.6
K-15	46.6 4.4 173($\delta^{17}\text{O}$)	17.5 10.6	188 23.6 17.3; 14.4	143 21.7	11.3 10.0
NMe ₄ -15	46.2 4.6	18 ^{b)} 10.9	189 23.8 17.7; 14.6	143 22.0	11.5 10.5
Na-16	47.6 3.7	30.7(α) 35.5; 34.2(β) 26.9; 26.4(γ)	195 25.4 17.1; 15.7	143 21.6	12.1 9.5
K-16	47.1 3.3 184.6($\delta^{17}\text{O}$)	30.8(α) 35.4; 34.3(β) 27.0; 26.5(γ)	194.5 25.3 17.1; 15.7	142.5 21.6	11.5 9.6
NMe ₄ -16	46.0 2.5	31.4 ^{b)} (α) 35.4; 34.5(β) 27.6; 27.4(γ)	193 25.6 17.3; 16.0	143 22.0	12.5 9.8
Na-17 Na-18	48.0 4.0	17.6 10.7 (-30°C) 142.8(i) 133.3(o) 127.2(m) 124.4(p)	189.3 23.0 17.0; 14.4	157 21.7	144 (i) 133.6 (o) 127.8 (m) 128.4 (p)
K-17 K-18	47.0 4.0	17.5 10.8 (-30°C) 143.2(i) 133.6(o) 127.1(m) 124.1(p)	188.9 23.2 17.0; 14.4	158 21.8	145.7 (i) 133.7 (o) 127.9 (m) 128.0 (p)
Na-19 Na-iso19	46.6 5.8	186 25.1; 22.7 17.4; 14.2 10.6; 10.5 (-30°C)	145 142 149.3; 146.9(i) 129.3; 127.6(o) 127.4; 127.1(m) 123.3(p)	22.7 14.2	11.5; 11.1 9.6; 9.5
K-19 K-iso19	47.0 5.2	186.6 25.1; 22.8 17.5; 14.4 10.8; 10.7 (-30°C)	145.1 145.1 147.2(i) 150.0; 147.2(i) 129.3; 127.5(o) 127.3; 127.1(m) 123.1(p)	145.1 22.8 14.4 14.1 10.7	11.5; 11.2 10.2; 10.0

[a] Die beiden $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale (Halbhöhenbreite $h_1 \geq 1000$ und ≈ 300 Hz) der Verbindungen M-13 – M-19 stehen jeweils im 1:1-Intensitätsverhältnis. — [b] Me₄N: $\delta^{13}\text{C} = 56$, $J_{\text{NC}} = 3.9$ Hz. — [c] Die Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Et- und der Ph-Gruppen am C= oder =C=Atom von M-19/M-iso19 ist nicht endgültig gesichert.

Organosubstituierte Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate

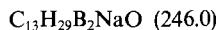
200 (64.2 MHz), $\delta^{11}\text{B} = 0$ für $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$, extern. — $^{13}\text{C-NMR}$ ^[15]: Bruker AC 200 (50.2 MHz), $\delta^{13}\text{C} = 0$ für SiMe_4 , extern. — $^{17}\text{O-NMR}$ ^[16]: Bruker WH 400 (50.8 MHz), $\delta^{17}\text{O} = 0$ für reines H_2O , extern. — Leitfähigkeitsmessungen: Die spezifischen Leitfähigkeiten κ [mScm^{-1}] wurden mit einer Zelle LTA1 der Firma WTW und einem Widerstandsgerät LF 535 der WTW ermittelt.

Ausgangsverbindungen: Feinpulvrige, wasserfreie NaOH, KOH und ^{17}O -angereicherte K*OH wurden aus MH [NaH in Paraffinöl (Dynamit Nobel), KH in Paraffinöl (Fluka)] mit H_2O bzw. H_2^*O (Ventron) hergestellt^[8]. Die organosubstituierten *cis*-1,2-Diborylalkene **1–6** gewann man nach Literaturangaben^[3]. — Me_4NCl wurde käuflich erworben (Merck-Schuchardt).

Sämtliche Lösemittel (Toluol, Mesitylen, Pentan, Paraffinöl, Et_2O , THF, C_6D_6 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, DMSO, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon als Schutzgas aufbewahrt.

a) Organosubstituierte Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolate M-7 – M-12

Natrium-2,2,3,5,5-pentaethyl-2,5-dihydro-4-methyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (Na-7): Zur Suspension von 0.50 g (12.5 mmol) NaOH in 25 ml Toluol tropft man in 30 min 2.72 g (13.2 mmol) **1** in 5 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 28°C) und röhrt die voluminöse Suspension noch 4 h bei Raumtemp. Nach Abdestillieren des Toluols (20°C/0.001 Torr) wird der Rückstand in Pentan aufgenommen, vom Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2.03 g (66%) weißes Na-7 mit (DSC) Umwandlungs-Punkt (endotherm) 92.5°C und Zers. ≥110°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ (OH, scharf), 1570 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



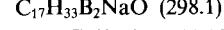
Ber. C 63.47 H 11.88 B 8.78 Na 9.34
Gef. C 63.23 H 10.98 B 9.06 Na 9.55

Kalium-2,2,3,5,5-pentaethyl-2,5-dihydro-4-methyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (K-7): Die Lösung aus 3.74 g (18.1 mmol) **1** in 5 ml Toluol tropft man bei 0°C (Vorsicht: Bereits bei Raumtemp. wird Ethan langsam abgespalten!) in 1 h zu 1.02 g (18.1 mmol) KOH in 25 ml Toluol, wobei KOH in Lösung geht. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen, filtriert nach 2stdg. Röhren von wenig Schwebstoffen ab und erhält beim langsamen Abkühlen auf -78°C 2.95 g (62%) kristallines, weißes K-7 mit (DSC) Schmp. 80.4°C und Zers.-P. ≥120°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ (OH, scharf), 1560 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



Ber. C 59.27 H 11.15 B 8.24 K 14.91
Gef. C 59.73 H 11.20 B 8.51 K 15.24

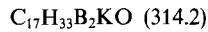
Natrium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-3-methyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (Na-8): 8.64 g (33.5 mmol) **2** tropft man bei Raumtemp. in 30 min zur Suspension von 1.34 g (33.5 mmol) NaOH in 150 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 27°C). Man röhrt die voluminöse Suspension noch ca. 20 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (0.001 Torr) und erhält 9.1 g (91%) weißes Na-8 mit Zers. >160°C (DSC). $\kappa = 1.78$ [0.08 M in THF (21°C)], 4.78 [0.26 M in THF (21°C)], 5.22 mS cm^{-1} [0.26 M in THF (40°C)]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1535 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



Ber. C 68.49 H 11.15 B 7.25 Na 7.71
Gef. C 68.01 H 11.47 B 6.99 Na 7.60

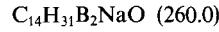
Kalium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-3-methyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (K-8): Zu 1.65 g (29.4 mmol) KOH in 60 ml Toluol tropft man in 1 h 7.59 g (29.4 mmol) **2** (Temperatur-

anstieg auf 33°C). Aus der ansangs klaren Lösung bildet sich eine voluminöse Suspension. Nach 5stdg. Röhren bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. (0.001 Torr) und erhält 8.1 g (88%) weißes K-8 mit Zers. >169°C (DSC). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3650$, 3620 (scharf, OH), 3500 (OH, br), 1553 cm^{-1} (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



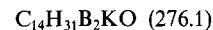
Ber. C 64.99 H 10.60 B 6.87 K 12.44
Gef. C 64.80 H 10.51 B 6.90 K 12.56

Natrium-2,2,3,4,5,5-hexaethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolat (Na-9): Zur Suspension von 1.57 g (39.2 mmol) NaOH in 100 ml Toluol tropft man in ca. 45 min 8.64 g (39.2 mmol) **3** (Temperaturanstieg auf 31°C). Nach 5stdg. Röhren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel vom mikrokristallinen Feststoff i. Vak. (0.001 Torr) entfernt. Man gewinnt 9.4 g (92%) weißes Na-9 mit zwei endothermen Umwandlungen (DSC) >68–80°C und Zers. ≥115°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3605 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1540 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



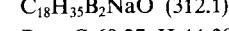
Ber. C 64.69 H 12.00 B 8.31 Na 8.84
Gef. C 64.22 H 12.13 B 8.20 Na 8.60

Kalium-2,2,3,4,5,5-hexaethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolat (K-9): 10.36 g (47 mmol) **3** tropft man in 30 min zur Suspension von 2.64 g (47 mmol) KOH in 150 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 34°C), wobei sich eine sehr voluminöse Suspension bildet. Nach 5stdg. Röhren bei Raumtemp. wird filtriert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 11.5 g (89%) weißes K-9 mit Zers. ≥145°C (DSC). $\kappa = 1.22$ [0.45 M in THF (21°C)], 0.0 mS cm^{-1} (Toluol). — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3607 \text{ cm}^{-1}$ (OH, scharf), 1544 (C=C). — Raman (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 3610 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1546 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



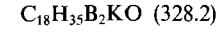
Ber. C 60.92 H 11.30 B 7.82 K 14.16
Gef. C 60.77 H 11.21 B 7.90 K 14.89
Molmasse 282 (kryoskop. in Benzol)

Natrium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-3,4,5,5-tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolat (Na-10): 9.25 g (34 mmol) **4** tropft man in 20 min zur Suspension von 1.36 g (34 mmol) NaOH in 160 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 31°C). Aus der ansangs voluminösen Suspension bildet sich nach 18stdg. Röhren bei Raumtemp. eine Suspension mit mikrokristallinem Niederschlag. Nach Einengen i. Vak. (0.001 Torr) erhält man 9.6 g (91%) weißes Na-10 mit Zers.-P. 188°C (DSC). $\kappa = 5.2$ mS cm^{-1} [0.27 M in THF (21°C)]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3595 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1525 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



Ber. C 69.27 H 11.30 B 6.92 Na 7.36
Gef. C 69.68 H 10.91 B 6.80 Na 7.42

Kalium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-3,4,5,5-tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxoniadiboratolat (K-10): 7.95 g (29.2 mmol) **4** tropft man in 40 min zu 1.64 g (29.2 mmol) KOH in 60 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 33°C). Nach 5stdg. Röhren entfernt man aus der dickflüssigen, trüben Suspension das Lösungsmittel i. Vak. (0.001 Torr) und erhält 8.65 g (90%) weißes K-10 mit Zers. >191°C (DSC). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 3650$ (sh 3620) cm^{-1} (OH), ≈1550 (schwach) (C=C). — Raman: $\tilde{\nu} = 3620 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1542 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.



Ber. C 65.87 H 10.75 B 6.58 K 11.91
Gef. C 65.66 H 10.51 B 6.60 K 11.99

Natrium-2,2,3,4-tetraethyl-2,5-dihydro-5,5-diphenyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (Na-11): Die Lösung aus 10 g (32 mmol) **5** in 15 ml

Toluol tropft man in 50 min zur Suspension von 1.26 g (32 mmol) NaOH in 60 ml Toluol (schwache Wärmeentwicklung). Nach 6stdg. Röhren bei Raumtemp. entfernt man i. Vak. (0.001 Torr) das Lösungsmittel vom feinkristallinen Niederschlag, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert nach mehrstdg. Röhren bei Raumtemp. vom Feststoff ab. Man erhält nach Trocknen i. Vak. (0.001 Torr) 9.3 g (83%) weißes Na-11 mit Zers. $\geq 134^\circ\text{C}$ (DSC). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3610 \text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{NaO}$ (356.1)
Ber. C 74.19 H 8.76 B 6.07 Na 6.46
Gef. C 73.78 H 8.65 B 5.90 Na 6.41

Kalium-2,2,3,4-tetraethyl-2,5-dihydro-5,5-diphenyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (K-11): Zur Suspension von 1.54 g (27 mmol) KOH in 70 ml Toluol tropft man in 40 min eine Lösung aus 8.69 g (27 mmol) 5 in 15 ml Toluol (leichte Erwärmung). Nach 5stdg. Röhren bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. ($20^\circ\text{C}/0.001$ Torr) von der gelben, klaren Lösung, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert vom langsam gebildeten feinkristallinen Niederschlag ab. Man erhält nach Trocknen i. Vak. (0.001 Torr) 8.5 g (83%) weißes K-11 mit (DSC) Schmp. $\approx 106^\circ\text{C}$ und Zers. $\geq 135^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3580 \text{ cm}^{-1}$ (OH). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{KO}$ (372.2)
Ber. C 70.98 H 8.38 B 5.80 K 10.51
Gef. C 70.88 H 8.38 B 5.72 K 10.59

Bemerkung: Aus Diethylether wird K-11 als Diethylether-Addukt mit Schmp. $> 80^\circ\text{C}$ (Zers.) isoliert. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 3640 \text{ cm}^{-1}$ (OH, scharf), ≈ 3400 (br, OH assoziiert). — Raman (THF): $\tilde{\nu} = 1545 \text{ cm}^{-1}$ (C=C).

Natrium-2,2,3,5,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-phenyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (Na-12): Zur Suspension von 0.69 g (17.3 mmol) wasserfreier NaOH in 60 ml Toluol tropft man bei ca. 0°C in 30 min 4.66 g (17.3 mmol) 6. Nach 5stdg. Röhren bei 0°C entfernt man bei 0°C i. Vak. (0.001 Torr) das Lösungsmittel und erhält 5.1 g (96%) gelbes Na-12 mit Zers. $\geq 78^\circ\text{C}$ (DSC). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3590 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1565 (C=C). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{NaO}$ (308.1)
Ber. C 70.17 H 10.14 B 7.01 Na 7.46
Gef. C 70.57 H 9.91 B 7.12 Na 7.58

Kalium-2,2,3,5,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-phenyl-1,2,5-oxoniadiboratolat (K-12): Zur Aufschämmung von 1.53 g (27.3 mmol) KOH in 60 ml Toluol tropft man in 45 min 7.31 g (27.3 mmol) 6 (Temperaturanstieg auf 30°C): Die maisgelbe Suspension wird 5 h bei Raumtemp. gerührt, das Toluol i. Vak. (0.001 Torr) entfernt und der gelbe matschige Rückstand in Pentan aufgenommen. Man entfernt Pentan i. Vak. (14 Torr) und erhält nach Trocknen i. Vak. 8.89 g (100%) gelbes kristallines K-12 mit Zers. $\geq 70^\circ\text{C}$ (DSC). — IR (THF): $\tilde{\nu} = 3650, 3490$ (br) cm^{-1} (OH). — NMR-Daten: Tab. 1, 3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{KO}$ (324.1)
Ber. C 66.70 H 9.64 B 6.67 K 12.06
Gef. C 66.10 H 9.61 B 6.72 K 12.08

b) Organosubstituierte Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratole M-13—M-19 aus M-7—M-12

Natrium-2,2,4,5-tetraethyl-2,5-dihydro-3-methyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-13) und Natrium-2,2,3,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-methyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-iso13): Beim Erhitzen von festen 506 mg (2.05 mmol) Na-7 auf $100\text{--}110^\circ\text{C}$ bilden sich nach dem Schmelzen (s. DSC von Na-7) in 10 min 42.1 Nml (92%) Ethan und ein glasartiger Rückstand aus ($^{13}\text{C-NMR}$) ca. 65% Na-13 und ca. 35% Na-

iso13. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1565 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{NaO}$ (215.9)
Ber. C 61.19 H 10.75 B 10.00 Na 10.65
Gef. C 60.90 H 10.89 B 10.21 Na 10.93

Kalium-2,2,4,5-tetraethyl-2,5-dihydro-3-methyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-13) und Kalium-2,2,3,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-methyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-iso13): Aus 817 mg (3.11 mmol) festem K-7 werden oberhalb des Schmp. von 80.4°C (DSC) beim Erhitzen auf über 120°C (vgl. DSC von K-7) in 5 min 68.4 ml (98%) Ethan abgespalten. Man erhält ein weißes, festes Gemisch aus ($^{13}\text{C-NMR}$) ca. 70% K-13 und ca. 30% K-iso13. — NMR-Daten: Tab. 2, 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{KO}$ (232.0)
Ber. C 56.94 H 9.99 B 9.31 K 16.85
Gef. C 56.90 H 9.84 B 9.31 K 16.72

Natrium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-methyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-14): Man erwärmt 0.77 g (2.58 mmol) trockenes Na-8 10 min auf $165\text{--}180^\circ\text{C}$ und erhält 49.3 Nml (85%) Ethan (MS) sowie 0.62 g (90%) glasartig erstarrendes Na-14 mit Zers. $> 160^\circ\text{C}$ (DSC); in Toluol bei Raumtemp. sehr wenig löslich, in THF leicht löslich. — NMR-Daten: Tab. 2, 4.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{NaO}$ (268.0)
Ber. C 67.22 H 10.15 B 8.06 Na 8.57
Gef. C 67.26 H 10.39 B 8.18 Na 8.63

Kalium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-methyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-14): Beim 1stdg. Erhitzen von 12 g (38 mmol) trockenem K-8 auf $120\text{--}140^\circ\text{C}$ spalten sich 850 Nml (100%) Ethan ab. Man gewinnt 10 g (93%) weißes K-14 vom Schmp. 189°C (Zers.) (DSC), $\kappa = 1.36 \text{ mScm}^{-1}$ [0.42 M in THF (40°C)]. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1538 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{KO}$ (284.2)
Ber. C 63.41 H 9.57 B 7.60 K 13.76
Gef. C 63.30 H 9.64 B 7.71 K 13.51

Natrium-2,2,3,4,5-pentaethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolat (Na-15): Beim Erhitzen von 3.1 g (11.9 mmol) trockenem Na-9 auf $110\text{--}120^\circ\text{C}$ werden in ca. 10 min 232.4 Nml (87%) Ethan (MS) freigesetzt. Man erhält 2.74 g (95%) hochviskoses, in THF lösliches Na-15; NMR-Daten: Tab. 2, 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{NaO}$ (229.9)
Ber. C 62.69 H 10.96 B 9.40 Na 9.99
Gef. C 62.42 H 10.89 B 9.06 Na 10.28

Kalium-2,2,3,4,5-pentaethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolat (K-15): Beim trockenen Erhitzen von 4.2 g (15 mmol) K-9 auf 110 bis 115°C werden in 90 min 341 Nml (100%) Ethan frei. Man gewinnt 3.7 g (100%) weißes K-15 mit Schmp. 96.5°C (DSC), $\kappa = 1.1 \text{ mScm}^{-1}$ [0.49 M in THF (40°C)]. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 1535 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{KO}$ (246.1)
Ber. C 58.55 H 10.24 B 8.78 K 15.88
Gef. C 58.41 H 10.29 B 8.60 K 15.69
Molmasse 530 (kryoskop. in Benzol)

Natrium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-3,4,5-triethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolat (Na-16): Aus 1.12 g (3.58 mmol) trockenem Na-10 erhält man in 2 h bei ca. 200°C 67.6 Nml (84%) Ethan (MS) und 0.89 g (89%) glasartig erstarrendes Na-16 mit Zers. $> 190^\circ\text{C}$ (DSC); NMR-Daten: Tab. 2, 4.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{NaO}$ (282.1)
Ber. C 68.12 H 10.36 B 7.66 Na 8.14
Gef. C 68.19 H 9.98 B 7.74 Na 8.26

Organosubstituierte Alkalimetall-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate

Kalium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-3,4,5-triethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolat (K-16): Aus 4.42 g (13.5 mmol) K-10 werden beim trockenen Erhitzen auf 160–180°C in 30 min 291 Nml (96%) Ethan (MS) abgespalten. Die hellbeige erstarrte Schmelze wird zerkleinert und mit etwa 100 ml Pentan beim 2stdg. Rühren bei ca. 20°C gründlich gewaschen. Nach Filtrieren und wiederholtem Waschen mit Pentan wird i. Vak. (0.1 Torr) getrocknet. Man erhält 3.87 g (96%) K-16 mit Schmp. 168°C (Zers.) (DSC). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.



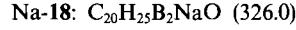
Ber. C 64.46 H 9.80 B 7.25 K 13.11
Gef. C 64.64 H 10.10 B 7.22 K 13.01

Molmasse 362 (kryoskop. in Benzol)

Natrium-2,2,3,4-tetramethyl-2,5-dihydro-5-phenyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-17) und Natrium-3,4,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2-diphenyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-18): 2.68 g (7.5 mmol) trockenes Na-11 entwickeln beim Erhitzen auf 95–120°C (Benzolrückfluß!) in ca. 20 min 83.6 Nml (50%) Ethan (genau reproduzierbar). Benzol lässt sich qualitativ (¹H-NMR) nachweisen. Man erhält 2.27 g Gemisch aus Na-17 und Na-18 mit Zers. >180°C (DSC), $\kappa = 1.74$ [0.56 M in THF (40°C)], 0.0 mScm⁻¹ (Toluol).



Ber. C 69.12 H 9.06 B 7.77 Na 8.26
Gef. C 71.52 H 8.74 B 7.23 Na 7.58

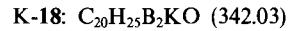


Ber. C 73.68 H 7.73 B 6.63 Na 7.05
Gef. C 71.52 H 8.74 B 7.23 Na 7.58

Kalium-2,2,3,4-tetramethyl-2,5-dihydro-5-phenyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-17) und Kalium-3,4,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2-diphenyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-18): Beim 15min. Erhitzen von 2.62 g (7 mmol) K-11 auf 110–130°C werden 65.8 Nml (42%) Ethan frei (nicht genau reproduzierbar). Außerdem lässt sich Benzol nachweisen (MS). Man erhält 2.1 g Gemisch aus K-17 und K-18. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.



Ber. C 65.36 H 8.57 B 7.35 K 13.29
Gef. C 69.11 H 7.62 B 6.64 K 11.85



Ber. C 70.22 H 7.37 B 6.32 K 11.40
Gef. C 69.11 H 7.62 B 6.64 K 11.85

Natrium-2,2,4,5-tetraethyl-2,5-dihydro-3-phenyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-19) und Natrium-2,2,3,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-phenyl-1,2,5-oxadiboratolat (Na-iso19): Beim Erhitzen von 2.18 g (7.1 mmol) trockenem Na-12 auf 105–120°C erhält man in ca. 20 min 96.2 Nml (60%) Ethan (MS) und als Rückstand 1.85 g (94%) Gemisch aus Na-19/Na-iso19 mit Zers. >200°C (DSC). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.



Ber. C 69.12 H 9.06 B 7.77 Na 8.26
Gef. C 68.48 H 8.73 B 7.98 Na 8.91

Kalium-2,2,4,5-tetraethyl-2,5-dihydro-3-phenyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-19) und Kalium-2,2,3,5-tetraethyl-2,5-dihydro-4-phenyl-1,2,5-oxadiboratolat (K-iso19): Beim Erhitzen von 28.7 g (88.5 mmol) trockenem K-12 auf 100–120°C werden in etwa 45 min 1.9 Nl (96%) Ethan frei. Der beim Abkühlen erstarrte Rückstand wird zerkleinert, in 250 ml Pentan aufgenommen, nach etwa 2 h Digerieren abfiltriert und i. Vak. getrocknet (0.001 Torr/≈40°C). Man erhält 22.9 g (88%) festes Gemisch aus K-19/K-iso19 im variablen Mengenverhältnis [¹H(=CCH₂)-NMR: $\delta = 50/50; 43/57$] und

69/31] mit Schmp. >119°C (trübe Schmelze). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{KO}$ (294.0)
Ber. C 65.36 H 8.57 B 7.35 K 13.29
Gef. C 65.04 H 8.51 B 7.41 K 13.09

c) Tetramethylammonium-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolate und Thermolyse

Tetramethylammonium-2,2,3,4,5-pentaethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolat (NMe₄-15): Man erwärmt in Diethylether (50 ml) 7.12 g (28.9 mmol) K-15 und 3.41 g (31.1 mmol) Me₄NCl 3 h unter Rückfluß, filtriert das KCl ab und erhält beim Einengen i. Vak. 7.29 g (90%) NMe₄-15 mit (DSC) endothermer Umwandlung bei 84°C (irreversibel) und Schmp. bei 96–100°C (reversibel); Zers. ≈188°C. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.



Ber. C 68.37 H 13.27 B 7.68 N 5.08
Gef. C 67.79 H 12.49 B 8.03 N 5.18

2,2,3,4,5-Pentaethyl-2,5-dihydro-1-methyl-1,2,5-oxoniadiboratol (15Me) durch Erhitzen von NMe₄-15 auf ≤160°C: Aus 5.84 g (20.8 mmol) NMe₄-15 werden beim 6stdg. Erhitzen auf 140°C 18.6 mmol (89%) NMe₃ abgespalten und in 1 N H₂SO₄ aufgefangen. Beim Destillieren i. Vak. erhält man aus 4.5 g Rohprodukt 3.84 g (83%) 15Me als farblose, klare Flüssigkeit mit Sdp. 51°C/0.001 Torr, vgl. Lit.^[10].

Tetramethylammonium-2,2-(1,5-cyclooctandiyl)-3,4,5-triethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiboratolat (NMe₄-16): Nach 3.5stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 4.30 g (14.4 mmol) K-16 und 1.59 g (14.5 mmol) Me₄NCl in 25 ml Diethylether filtriert man das KCl ab und erhält nach Einengen 3.95 g (82%) NMe₄-16 mit Schmp. (DSC) 158°C (reversibel), Zers. >241°C. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 1535 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — NMR-Daten: Tab. 2, 4.



Ber. C 72.09 H 12.40 B 6.48 N 4.20
Gef. C 71.90 H 12.51 B 6.70 N 4.12

Erhitzen von NMe₄-16 auf ca. 200°C: 9.41 g (28.2 mmol) NMe₄-16 spalten erst beim Erhitzen auf ≤200°C in etwa 2 h 26.5 mmol (94%) NMe₃ ab (Vorlage: 1 N H₂SO₄). — ¹¹B-NMR des gelben, klaren, flüssigen Gemisches (CDCl₃): $\delta = 87.2$ (scharf), 78.6, 57.3, 33.8, 19.8 (br) und –45.3 (scharf) in vergleichbaren Intensitäten.

CAS-Registry-Nummern

- 1: 138517-68-7 / 2: 138517-69-8 / 3: 138517-70-1 / 4: 138517-71-2 / 5: 138517-72-3 / 6: 138517-73-4 / K-7: 138517-76-7 / Na-7: 138517-75-6 / K-8: 138517-18-9 / Na-8: 138517-77-8 / K-9: 138517-80-3 / Na-9: 138517-79-0 / K-10: 138517-82-5 / Na-10: 138517-81-4 / K-11: 138517-84-7 / Na-11: 138517-83-6 / K-12: 138517-86-9 / Na-12: 138517-85-8 / K-13: 138517-89-2 / Na-13: 138517-87-0 / K-iso13: 138517-90-5 / Na-iso13: 138517-88-1 / K-14: 138517-92-7 / Na-14: 138517-91-6 / K-15: 138517-94-9 / Na-15: 138517-93-8 / NMe₄-15: 138518-05-5 / 15 Me [B(III)]: 138517-74-5 / 15 Me (chelat): 138518-06-6 / K-16: 138517-96-1 / Na-16: 138517-95-0 / NMe₄-16: 138518-08-8 / K-17: 138517-98-3 / Na-17: 138517-97-2 / K-18: 138517-99-4 / Na-18: 138540-74-6 / K-19: 138518-02-2 / Na-19: 138518-00-0 / K-iso19: 138518-03-3 / Na-iso19: 138518-01-1

^[1] 103. Mitteilung über Borverbindungen. — 102. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 617–625, voranstehend.

^[2] ^[2a] P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 717, 21–40. — ^[2b] P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 136–141.

^[3] ^[3a] P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901–1906. —

- [^{13b}] R. Köster, Alkendiyl-organoborane in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), 1982, S. 213–216. — [^{13c}] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [¹⁴] [^{14a}] R. Köster, Organo-1,3,2-diboroxanate in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), 1983, S. 850–851. — [^{14b}] B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), 1984, S. 377–611, dort S. 552, 562, 564–565. — [^{14c}] R. Köster, G. Seidel, K. Wagner, B. Wrackmeyer, Publikation in Vorbereitung.
- [¹⁵] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 5027–5032.
- [¹⁶] [^{16a}] A. S. Fletcher, W. E. Paget, K. Smith, K. Swaminathan, J. H. Beynon, R. P. Morgan, M. J. Haley, M. Bozorgzadeh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 347. — [^{16b}] R. Köster, Zwittringionische Organo-1,3,2-diboroxane in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), 1983, S. 744–745.
- [¹⁷] [^{17a}] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* 1989, 122, 19–24. — [^{17b}] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* 1989, 122, 1231–1236. — [^{17c}] K. Niedenzu, H. Nöth, J. Serwatowska, J. Serwatowski, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3249–3254.
- [¹⁸] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* 1990, 123, 1253–1260.
- [¹⁹] W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, unveröffentlichte Ergebnisse über spezifische Leitfähigkeiten κ [mS cm⁻¹], 1975: LiBr in THF; 0.25 M; 20°C: $\kappa = 5.4 \times 10^{-3}$ mS cm⁻¹; NaBPh₄ in THF; 0.15 M; 20°C: $\kappa = 2.42$ mS cm⁻¹.
- [¹⁰] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [¹¹] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1003–1016.
- [¹²] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1017–1023.
- [¹³] DSC-Messungen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [¹⁴] IR- und Raman-Messungen: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [¹⁵] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [¹⁶] [¹⁷] ¹⁷O-NMR-Spektren: Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die Messungen.

[387/91]