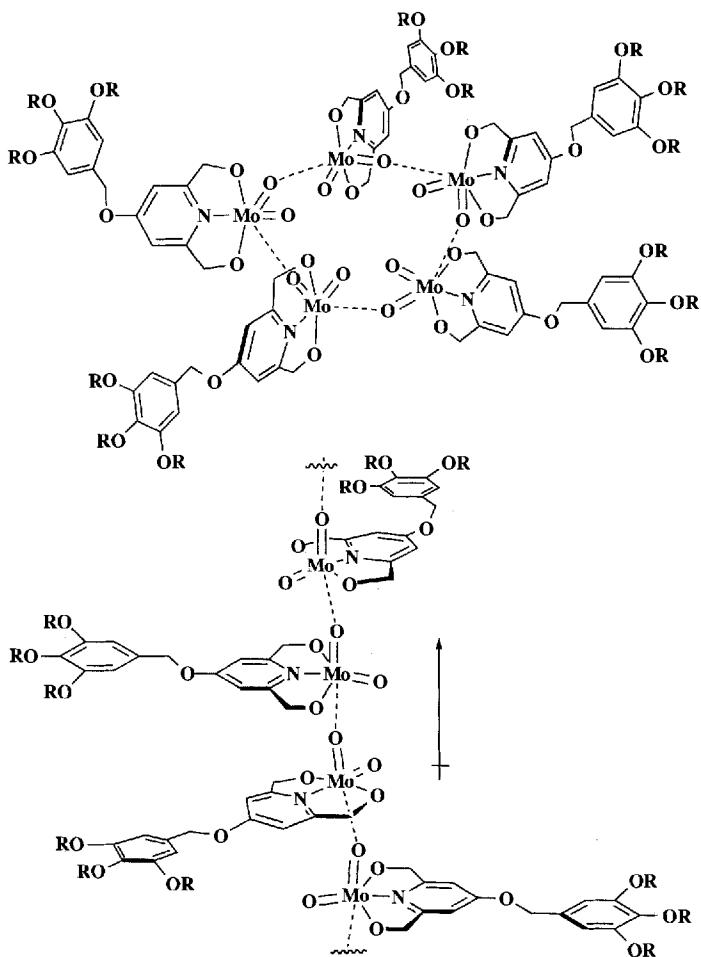


radial um die Säulenmitte angeordnet sind. Die temperaturabhängigen IR-Messungen zeigten nur geringe Verschiebungen der Mo=O-Banden in den flüssigkristallinen Phasen. Daß aber in den kristallinen Phasen stark assoziierte Systeme mit ähnlicher Struktur wie in den  $\phi_b$ -Phasen vorliegen, weist doch auf eine zumindest schwache Polymerassoziation auch schon in der Mesophase hin. Aus den IR-Ergebnissen allein können wir aber oligomere makrocyclische Systeme (Rosetten, Schema 2 oben)



Schema 2. Mögliche Strukturen der  $\phi_b$ -Phasen von 1. Wie im Text diskutiert, ist die Rosettenstruktur (oben) unwahrscheinlich. In der wahrscheinlicheren Struktur wird die columnare Überstruktur durch eine polymere ( $\cdots$  Mo=O  $\cdots$  Mo=O  $\cdots$ )<sub>n</sub>-Kette stabilisiert, so daß sich entlang der Säulenachse ein Dipol (Pfeil) manifestieren kann.

noch nicht ausschließen. Eine makrocyclische Struktur würde am ehesten den bisher für ähnliche Stoffe vorgeschlagenen Strukturen<sup>[6]</sup> entsprechen, ist in unserem Fall jedoch nicht sinnvoll, weil die freien, polaren Oxygruppen nach innen zeigen und somit starke Abstoßungskräfte im Säuleninnern auftreten würden. Außerdem müßten dann alle Pyridinringe parallel zur Säulenachse orientiert sein, eine sehr ungünstige Anordnung für einen thermotropen Flüssigkristall, in der die dipolaren Wechselwirkungen zwischen benachbarten aromatischen Ringen stark gehindert wären. Wir schlagen daher für 1 die in Schema 2 unten gezeigte Struktur vor, in der eine polymere ( $\cdots$  Mo=O  $\cdots$  Mo=O  $\cdots$ )<sub>n</sub>-Kette parallel zur Säulenachse verläuft. Dadurch entstehen supramolekulare Dipole entlang der Säulenachse, die durch die hexagonale Symmetrie frustriert sind. Die Fluidität des Materials sollte eine Umordnung dieser

Dipole leicht machen und zu interessanten elektrischen Eigenschaften führen, die wir weiter untersuchen werden.

Eingegangen am 17. Juni 1994 [Z 7044]

- [1] Übersichten über Metallomesogene: a) A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375; b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215; c) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861.
- [2] a) J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 602; b) C. K. Lai, A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7949; c) H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1991**, *6*, 101.
- [3] a) J. Malthéte, A.-M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L875; b) J. Malthéte, N. H. Tinh, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *1*, 548; c) J. Malthéte, A. Collet, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 123.
- [4] a) J. Malthéte, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7544; b) *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 151; c) A.-M. Levelut, J. Malthéte, A. Collet, *J. Phys. (Paris)* **1986**, *47*, 351; d) R. Poupko, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6094; e) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A* **1985**, *40*, 149; f) *ibid.* **1986**, *41*, 1137; g) L. Lei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *146*, 41, zit. Lit.; h) W. Kranig, H. W. Spiess, H. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 123; i) G. Cometti, E. Dalcanale, A. Duvesel, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 163; j) L. Wang, Z. Sun, X. Pei, Y. Zhu, *Chem. Phys.* **1990**, *142*, 335; k) B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1159.
- [5] H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 761.
- [6] a) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 1411; b) D. Tomazos, G. Out, J. Heck, G. Johansson, V. Percec, M. Möller, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 509; c) V. Percec, D. Tomazos, J. Heck, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *31*; d) V. Percec, J. Heck, D. Tomazos, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1993**, 2799; e) V. Percec, J. Heck, M. Lee, G. Ungar, A. Alvarez-Castillo, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1033; f) M. Ebert, R. Kleppinger, M. Soliman, M. Wolf, J. H. Wendorff, G. Latterman, G. Staufer, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 533; g) W. Paulus, H. Ringsdorf, S. Diele, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 807.
- [7] a) A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8879; b) H. Zheng, P. J. Carroll, T. M. Swager, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1421; c) A. Serrette, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1887.
- [8] Diskussion polarer Frustration bei Flüssigkristallen aus schüsselförmigen Molekülen in Lit. [4e].
- [9] 2,6-Pyridindimethanolato)dioxomolybdän hat eine gewinkelte polymere Struktur mit einem Mo=O  $\cdots$  Mo-Winkel von 157°: J. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1768.
- [10] Da die Mesogene nicht scheibenförmig sind, bezeichnen wir die Phase als  $\phi_b$ .
- [11] Andere  $[\text{LMo}(\text{O}_2)]$ -Systeme zeigen ähnliche Verschiebungen: O. A. Rajan, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 660.
- [12] Die Größe des mesogenen Kerns ist definiert als der Abstand zwischen zentralem Molybdänatom und 4'-Sauerstoffatom am Phenylring. Er beträgt laut Molecular-modeling-Rechnungen 13.0 Å.

## 1-Carba-arachno-pentaborane(10) aus Dimethyl-di-1-propinylsilan und Ethyldiboranen(6) \*\*

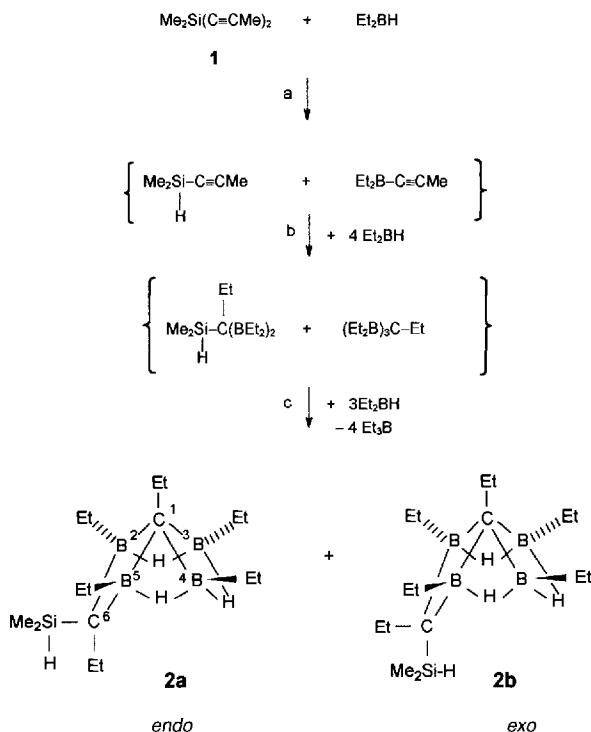
Roland Köster, Günter Seidel und Bernd Wrackmeyer \*

Bei 1-Alkinyltrimethylsilanen tritt die Si-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungsspaltung unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiH}$  mit der C≡C-Hydroborierung in Konkurrenz<sup>[11]</sup>, wenn Alkyldiborane(6) [z. B.  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ , nicht jedoch  $(9\text{-H-9-BBN})_2$ ] während der Reaktion im Überschuß vorhanden sind. So beträgt die experimentell ermittelte Hydridzahl<sup>[12]</sup> für Dimethyldi-1-propinylsilan **1** nicht 4,

[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. + 921/55-2535  
Prof. Dr. R. Köster, Dipl.-Ing. G. Seidel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-45466 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] 118. Mitteilung (von R.K.) über Borverbindungen. – 117. Mitteilung: R. Köster, W. Schüßler, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1843–1849.

sondern 4.7, d. h. zusätzliches Hydrid wird durch Si-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungsbruch verbraucht. Die Kombination Si-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungsspaltung und erschöpfende C≡C-Hydroborierung haben wir jetzt bei der Umsetzung von **1** mit Ethyldiboranen(6) („Et<sub>2</sub>BH“<sup>[3, 4]</sup>) untersucht (Schema 1). Dabei isoliert man ohne Optimierung die neuartigen 1-Carba-*arachno*-pentaborane(10) **2** (Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>B<sub>4</sub>Si,  $M = 304 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 61% Ausbeute und >92% Reinheit.



Schema 1. Reaktion von **1** mit Et<sub>2</sub>BH; *endo/exo* bezieht sich auf die Stellung von SiMe<sub>2</sub>H zu C<sup>1</sup>-Et.

Der erforderliche große Überschuß an Et<sub>2</sub>BH (im Gegensatz zu anderen üblichen Hydroborierungsagentien unverdünnt und Lewis-Base-frei) hat zumindest drei verschiedene Funktionen und wird deshalb als „Hydridbad“ bezeichnet, alternativ zur vergleichsweise unspezifischen Beschreibung als Hydridüberschuß. Zunächst dominiert im Hydridbad die für die Bildung von **2** notwendige Si-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungsspaltung<sup>[1, 5]</sup>. Diese führt zu Dimethyl(1-propinyl)silan und Diethyl(1-propinyl)boran (Schema 1, Schritt a), die im Hydridbad nach weiterer Hydroborierung und BEt/BH-Austausch vermutlich über BHB-Brücken „zusammengehalten“ werden. Das Hydridbad sorgt dabei auch für die rasche, vollständige Hydroborierung aller ungesättigten C-C-Bindungen (Schritt b). Die dritte Funktion des im Überschuß vorhandenen Et<sub>2</sub>BH besteht in der abschließenden, B-H-katalysierten Et<sub>3</sub>B-Abspaltung<sup>[6]</sup> (Schritt c). Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der Reaktionslösung belegen, daß sich die beiden Stereoisomere **2a** und **2b** unter diesen Bedingungen spontan bilden.

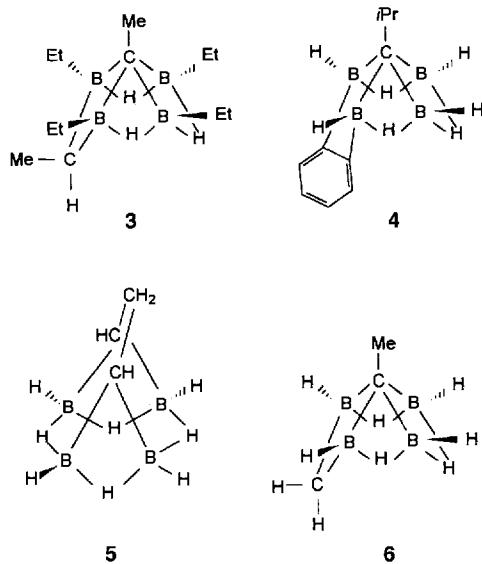
Der Strukturvorschlag für die im Verhältnis von ca. 55:45 gebildeten BHB-haltigen Isomere **2a** und **2b** stützt sich experimentell auf die 1-Decen-Hydroborierung, die erst oberhalb 120 °C zur vollständigen Umwandlung in Trialkylborane führt, gefolgt von der oxidativen Bestimmung der zwölf B-C-Bindungen mit Me<sub>3</sub>NO<sup>[7]</sup>. Die geringe Reaktivität gegenüber 1-Decen unterscheidet **2** drastisch von Alkyldiboranen(6). Der Abbau von **2** durch Alkoholyse ergibt den Hydridgehalt, aus dem die Zahl

der B-H-B- und Si-H-Bindungen resultiert. Die Deuterierung mit Et<sub>2</sub>BD führt bis zum D<sub>3</sub>-Derivat (laut MS), und im IR-Spektrum ist die bei **2a, b** auffallend hohe Intensität der (BHB, SiH)-Bande bei ca. 2100 cm<sup>-1</sup> drastisch reduziert. In Gegenwart von  $\gamma$ -Picolin bleiben **2a, b** unverändert, d. h. sie bilden anders als Alkyldiborane(6) keine N-B-Additionsverbindungen.

Die Strukturen von **2a** und **2b** sind durch die NMR-Daten<sup>[8]</sup> gesichert. Bereits die  $\delta$ (<sup>11</sup>B)-Werte (**2a**, **2b**: 14.9, -12.1, 13.5, -12.1) belegen, daß es sich nicht um „einfache“ Alkyldiborane(6) mit BH<sub>2</sub>B-Brücken handeln kann<sup>[9]</sup>. Das Auftreten von Me<sub>2</sub>SiH-Signalen in den <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren ist nur mit dem Si-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungsbruch vereinbar (vgl. Schema 1, Schritt a). Ausgehend von je einer Me<sub>2</sub>SiH-Gruppe in **2a** und **2b** läßt sich die Struktur der Isomere „aufrollen“, indem zahlreiche NMR-Techniken eingesetzt werden. Neben Routineanwendungen von 2D-<sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-COSY, 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-HETCOR und 2D-<sup>29</sup>Si/<sup>1</sup>H-HETCOR bei Raumtemperatur zum Nachweis der Verknüpfung der jeweiligen Kerne über Kopplungskonstanten (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H), <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H), <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H), <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H), <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H) und <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H)) wurden auch 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experimente bei tiefer Temperatur durchgeführt, die auf <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) und auf <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) basieren. Damit lassen sich die bei Raumtemperatur breiten <sup>13</sup>C-NMR-Signale von BCH<sub>2</sub>, C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup> den jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR-Signalen zuordnen. Von den 1D-NMR-Techniken verdienen <sup>13</sup>C/<sup>13</sup>C-INADEQUATE-Messungen [Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C)], selektive <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-Doppelresonanzexperimente (Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Signale), <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NOE-Differenzspektren (z. B. Nachweis der räumlichen Nachbarschaft der B<sup>2</sup>/B<sup>5</sup>-Et- und C<sup>6</sup>(Et)SiMe<sub>2</sub>H-Gruppen) sowie <sup>13</sup>C-J-modulierte NMR-Spektren bei -60 °C besondere Erwähnung. Letztere Experimente ermöglichen die ungestörte Beobachtung der bei Raumtemperatur sehr breiten, intensitätsschwachen Resonanzsignale der quartären Kohlenstoffatome C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup>. Anhand der nur auf diesem Weg gut beobachtbaren <sup>29</sup>Si-Satellitensignale lassen sich die <sup>13</sup>C<sup>6</sup>- sicher von den <sup>13</sup>C<sup>1</sup>-Resonanzsignalen unterscheiden. Die Ergebnisse all dieser Experimente führen letztlich zwingend zur Zahl und Abfolge der B-H-, B-C-, C-H-, C-C-, Si-H- und Si-C-Bindungen. Auffällig ist die Lage der <sup>13</sup>C<sup>6</sup>-NMR-Signale bei niedriger Frequenz (**2a**: -6.8; **2b**: -13.2). Charakteristisch<sup>[10]</sup> für ein apikales Kohlenstoffatom sind die <sup>13</sup>C<sup>1</sup>-Resonanzsignale ebenfalls bei niedriger Frequenz (**2a**: 10.3; **2b**: 6.2). Die vergleichsweise<sup>[11]</sup> große Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>1</sup>, <sup>13</sup>C<sub>Et</sub>) = 45.1 Hz ist in Einklang mit einer erhöhten s-Elektronendichte im C<sup>1</sup>-C<sub>Et</sub>-Hybridorbital, wie sie wegen der formalen sp-Hybridisierung dieses Kohlenstoffatoms zu erwarten ist. Aus der Analyse des 500MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums im Bereich der B-Ethyl- und C-Ethyl-Gruppen ergibt sich ein weiteres Strukturelement von **2a, b**, nämlich eine Spiegelebene, die durch C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup> verläuft. Deshalb tritt für die C<sup>1</sup>- und C<sup>6</sup>-Ethylgruppen jeweils ein A<sub>2</sub>M<sub>3</sub>-Spinsystem auf, während für alle B-Ethylgruppen ABM<sub>3</sub>-Spinsysteme resultieren.

Der 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10)-Typ, isoelektronisch mit *arachno*-Pentaboran(11), wurde schon früher für **3** als eines der zahlreichen Produkte der Lithiummetall-Enthalogenierung von Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>B-Gemischen in THF vorgeschlagen<sup>[12]</sup>. Die Existenz des Grundkörpers CB<sub>4</sub>H<sub>10</sub> wurde aufgrund von massenspektrometrischen Daten und einem nicht näher beschriebenen IR-Spektrum vermutet<sup>[13]</sup>. Das CB<sub>4</sub>-Carboran **4** mit  $\mu$ -C<sub>2</sub>-Brücke zwischen den Atomen B<sup>2</sup> und B<sup>5</sup> stellte man jetzt auf ganz anderem Weg her<sup>[14]</sup>. NMR-Daten<sup>[15, 16]</sup> und MO-Rechnungen<sup>[17]</sup> geben Anlaß zu der Annahme, daß das wiederholt diskutierte C<sub>3</sub>B<sub>4</sub>H<sub>12</sub>-Produkt aus Tetraboran(10) und Propin nicht die vorgeschlagene Struktur **5**<sup>[15]</sup>, sondern ebenfalls eine 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10)-Struktur (**6**) hat. 1-Carba-

*arachno*-pentaborane(10) mit ihrer offensichtlich hohen Bildungstendenz und Stabilität müssen bei künftigen Untersuchungen von mehrfach C-borylierten organischen Verbindungen Beachtung finden. Gemeinsam ist bisher allen Derivaten eine  $\mu$ -C<sub>1</sub>- oder  $\mu$ -C<sub>2</sub>-Brücke zwischen B<sup>2</sup> und B<sup>5</sup>. Die Einbindung des mehrfach borylierten Kohlenstoffatoms in ein B-H-reiches System zwingt dieses bei **2–4** und **6** in die hochkoordinierte apikale Position, die sonst bei *nido*- oder *arachno*-Clustern von den Kohlenstoffatomen gemieden wird<sup>[18]</sup>.



Nach den hier mitgeteilten Ergebnissen birgt die Hydroborierung metallsubstituierter 1-Alkine ein viel größeres Synthesepotential als bisher angenommen. Dieses beruht außer auf dem bekannten regioselektiv dirigierenden Effekt von Organometallsubstituenten<sup>[19]</sup> auf der Labilität bestimmter Element-Kohlenstoff-Bindungen<sup>[1, 20]</sup>.

### Experimentelles

**2a, b:** Zu 35.9 g (387.7 mmol Hydrid) Et<sub>2</sub>BH [3, 4] werden in 4 h bei Raumtemperatur 6.04 g (44.3 mmol) I getropft [64.2 MHz: <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 87$  (ca. 52% Et<sub>3</sub>B), 28.5 (ca. 24% Et<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>), 14, -12 (1:1, ca. 24% **2a, b**)]. Bei 50–55 °C wird Ethen eingeleitet, um überschüssiges Hydrid in Et<sub>3</sub>B zu überführen [ $\delta(^{11}B) = 87.0$  (ca. 78%), 14, -12 (ca. 22%)], und danach wird die Hauptmenge Et<sub>3</sub>B im Vakuum (10–0.001 Torr) entfernt. Die farblose, klare Flüssigkeit [ $\delta(^{11}B) = 87$  (ca. 13%), 14, -12 (ca. 87%)] liefert nach 0.61 g Vorlauf (0.001 Torr; Bad  $\leq 95$  °C) 0.93 g hochviskosen Rückstand und 9.0 g Destillat, das zu 8.26 g **2a, b** ist (61%; Sdp. 96–100 °C, 0.001 Torr; Bad  $\leq 130$  °C). **2a, b:** IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2097$  cm<sup>-1</sup> (vs, BHB, SiH); EI-MS (70 eV): *m/z*: 304 (M<sup>+</sup>, 11% rel. Int.), 261 (18), 162 (50), 133 (B<sub>3</sub>-Fragment, 100), 93 (B<sub>2</sub>-Fragment, 47, 59 (17), 41 (22)).

Umsetzung von **2a, b** mit Me<sub>3</sub>NO [7]: Aus 0.304 g (1 mmol) **2a, b** bildet sich mit wasserfreiem Me<sub>3</sub>NO (im Überschuss) in siedendem Toluol eine Mischung aus B(OR)<sub>3</sub> und [(RO)<sub>2</sub>B]<sub>2</sub>O ( $\delta(^{11}B) = 18.2$ ): gef. 11.4% B<sub>c</sub>; ber. 14.22% B für B(OR)<sub>3</sub> (gebildet aus **2a, b**); nach Vorbehandlung mit 1-Decen bei 135 °C (zur Vermeidung der Bildung von [(RO)<sub>2</sub>B]<sub>2</sub>O; gef. 13.68% B<sub>c</sub>).

Umsetzung von **2a, b** mit 2-Ethylhexanol: Bei Raumtemperatur bleiben **2a, b** erhalten (<sup>11</sup>B-NMR): ab ca. 50 °C beginnt langsam die H<sub>2</sub>-Abspaltung und die Bildung von R<sub>2</sub>BO- ( $\delta(^{11}B) = 55.0$ ) und RBO<sub>2</sub>-Verbindungen ( $\delta(^{11}B) = 31.0$ ); ab 140 °C wird <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch kein **2a, b** mehr nachgewiesen; gef. 3.7 mmol H<sub>2</sub> (92.5%) pro mmol **2a, b**.

Umsetzung von **2a, b** mit (Et<sub>2</sub>BD)<sub>2</sub>: Mit Et<sub>2</sub>BD im Überschuss wird 40 min auf ca. 130 °C erwärmt: IR:  $\tilde{\nu} = 2490$  (BH), 2100 (SiH), 1565 (BH<sub>2</sub>B), 1465 cm<sup>-1</sup> (BDB); MS: *m/z*: 304 (kein D, ca. 17%), 305 (1D, ca. 26%), 306 (2D, ca. 31%), 307 (3D, ca. 26%).

- [1] R. Köster, G. Seidel, F. Lutz, C. Krüger, G. Kehr, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 813–820.
- [2] Zur Definition und Bestimmung der Hydridzahl vgl. R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2850–2862, speziell S. 2862.
- [3] Über Ethyldiborane(6) „Et<sub>2</sub>BH“ vgl. R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 644, 1–22.
- [4] Zusammensetzung laut <sup>11</sup>B-NMR-Messungen:  $\delta(^{11}B) = 87.0$  (Et<sub>3</sub>B), 28.5 (Et<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>), 35.2, 16.8 (Et<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>Et), 41.5, 3.7 (Et<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>) im Verhältnis 1:1.5:0.1:0.3; ein <sup>11</sup>B-NMR-Signal merklicher Intensität für EtHB<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>Et ( $\delta(^{11}B) = 23.0$ ) tritt erst bei höherem Hydidgehalt auf.
- [5] Wenn Et<sub>2</sub>BH nicht im Überschuss vorliegt, entstehen die Verbindungen **2** in deutlich geringerer Menge; Hauptprodukte sind dann Verbindungen, die sich nach vollständiger C≡C-Hydroborierung von **1** und Folgereaktionen bilden: R. Köster, G. Seidel, R. Bocse, B. Wrackmeyer, noch unveröffentlicht.
- [6] a) „Aliphatische Triorgauborane durch Austausch von Organostenen mittels Katalyse: R. Köster *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. XIII, 3a, **1982**, S. 18–24; b) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1339–1356.
- [7] R. Köster, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 704, 70–90.
- [8] <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): **2a**:  $\delta = 0.18$  (d, SiMe<sub>2</sub>, 4.02 (sept, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H) = 175 Hz; SiH), 1.62 (q), 0.93 (t), (C<sup>1</sup>-Et), 1.25 (q), 0.98 (t), (C<sup>6</sup>-Et); **2b**:  $\delta = 0.12$  (d, SiMe<sub>2</sub>, 3.58 (sept, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H) = 178 Hz; SiH), 1.61 (q), 0.92 (t), (C<sup>1</sup>-Et), 1.47 (q), 1.07 (t) (C<sup>6</sup>-Et); **2a, 2b** (nicht zugeordnet):  $\delta = 0.41$  (br. s, B<sup>3</sup>H<sup>3</sup>), -1.22 (br. s), -1.43 (br. s), (B<sup>2</sup>H<sup>3</sup> und B<sup>4</sup>H<sup>3</sup>); 0.75 (m), 0.68 (m), 0.57 (m), 0.53 (m) (BCH<sub>2</sub>), 1.07 (t), 1.03 (t), 1.02 (t), 1.00 (t), (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): **2a, 2b** (nicht zugeordnet):  $\delta = 14.9$  (s), 13.5 (s) (B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>), -12.1, -12.1 (B<sup>3</sup>, B<sup>4</sup>); <sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>; <sup>13</sup>C<sub>p</sub>-Signale bei  $\leq 50$  °C, 62.6 MHz): **2a**:  $\delta = -2.0$  (SiMe<sub>2</sub>), 10.3, 17.4, 14.6 (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sub>Et</sub>) = 45.1, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>2</sub></sub>, <sup>13</sup>C<sub>CH<sub>3</sub></sub>) = 34.9 Hz; C<sup>1</sup>-Et), -6.8, 31.7, 15.2 (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sup>6</sup>) = 50.7, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>6</sup>, <sup>13</sup>C<sub>Et</sub>) = 33.0, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>2</sub></sub>, <sup>13</sup>C<sub>CH<sub>3</sub></sub>) = 34.9 Hz; C<sup>6</sup>-Et); **2b**:  $\delta = -2.5$  (SiMe<sub>2</sub>), 6.2, 16.8, 14.7 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>1</sup>, <sup>13</sup>C<sub>Et</sub>) = 45.1; <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>2</sub></sub>, <sup>13</sup>C<sub>CH<sub>3</sub></sub>) = 34.9 Hz; C<sup>1</sup>-Et), -13.2, 23.7, 15.9 (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sup>6</sup>) = 60.7, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>6</sup>, <sup>13</sup>C<sub>Et</sub>) = 29.1, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>2</sub></sub>, <sup>13</sup>C<sub>CH<sub>3</sub></sub>) = 34.9 Hz; C<sup>6</sup>-Et); **2a, 2b** (nicht zugeordnet):  $\delta = 10.9$ , 8.8, 3.5, 3.3 (BCH<sub>2</sub>), 13.5, 13.4, 13.36, 13.3 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (49.7 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): **2a**:  $\delta = -14.3$  (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sub>Me</sub>) = 49.6, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sup>6</sup>) = 50.7 Hz); **2b**:  $\delta = -3.5$  (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sub>Me</sub>) = 48.5, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sup>6</sup>) = 60.7 Hz).
- [9] a) B. Wrackmeyer, R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Band XIII, 3c, **1984**, S. 377–611; b) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61–203; c) A. R. Siedle, *ibid.* **1988**, *20*, 205–314.
- [10] H. Hoogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 413–420.
- [11] L. B. Krivdin, G. A. Kalabin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1988**, *57*, 1–16.
- [12] R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 187–209, speziell S. 196.
- [13] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2472–2475.
- [14] B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.
- [15] a) R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1510–1511; b) M. A. Fox, R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1849–1853.
- [16] Die in Lit. [15b] angegebenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sowie <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NOE-Differenzspektren, vorgeschlagen für die Struktur **5**, sind ebenso mit dem Strukturvorschlag **6** vereinbar.
- [17] a) M. Hofmann, P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung; M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22; b) A. Korkin, persönliche Mitteilung.
- [18] R. E. Williams in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, S. 11–93.
- [19] Für den regioselektiv dirigierenden Effekt bei der Hydroborierung von 1-Alkinyl- und 1-Alkenylboranen [6b] und von 1-Alkinyl- und 1-Alkenylsilanen siehe a) N. Hosmane, N. N. Sirmokadam, M. N. Ollenhauer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 359–371; b) B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1709–1721; c) K. Uchida, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2941–2942; d) J. A. Soderquist, J. C. Colberg, L. Del Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4873–4878.
- [20] Bei der Hydroborierung von 1-Alkinylstannanen wird stets Sn-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungsbruch beobachtet: B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, M. Schilling, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3182–3191.

Eingegangen am 6. Mai,  
veränderte Fassung am 27. Juli 1994 [Z 6903]