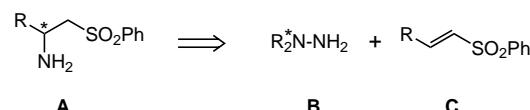


Enantioselektive Synthese von β -Amino-sulfonen über azaanaloge Michael-Addition an Alkenylsulfone**

Dieter Enders,* Stephan F. Müller und Gerhard Raabe

Professor Elias J. Corey zum 70. Geburtstag gewidmet

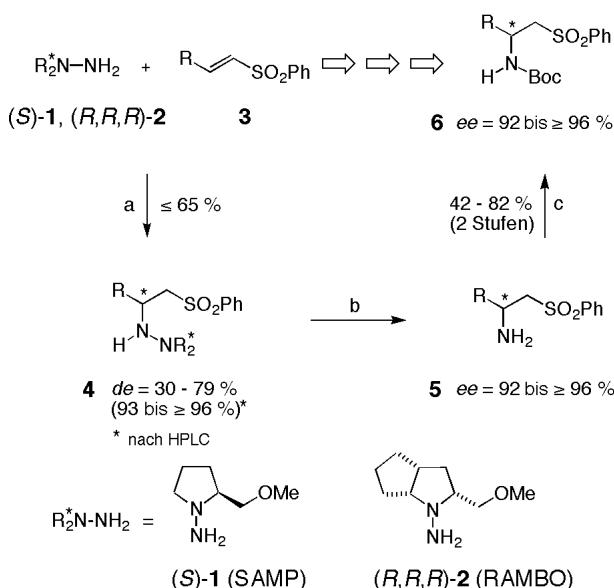
Sulfone haben in der organischen Synthese in jüngster Zeit ständig an Bedeutung gewonnen. Dies ist in ihren vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten begründet, z. B. der leichten Funktionalisierung in α -Position durch elektrophile Substitution, der Einführung anderer Funktionalitäten durch Austausch der Sulfongruppe und deren einfache reduktive oder eliminierende Entfernung. Darüber hinaus sind α,β -ungesättigte Sulfone hervorragende Michael-Acceptoren und reagieren mit einer Vielzahl von Kohlenstoff- und Heteroatom-Nucleophilen wie Alkoholen, Thiolen und Aminen.^[1] Insbesondere die azaanaloge Michael-Addition unter C-N-Verknüpfung hat sich als wertvolles Synthesekonzept erwiesen.^[2] Diese Addition eines enantiomerenreinen Ammoniak-Äquivalents **B** mit abspaltbarer Hilfsgruppe an Alkenylsulfone **C** sollte daher einen neuen, enantioselektiven Zugang zu den synthetisch wertvollen β -Aminosulfonen **A** eröffnen.



Enantiomerenreine β -Aminosulfone spielen eine wichtige Rolle in physiologischen Prozessen,^[3] können leicht in α -Stellung elektrophil substituiert werden und wurden z. B. als Intermediate bei der Synthese von α -Aminosäuren,^[4, 5] Aminoalkoholen,^[6] substituierten Uridinen und Adenosinen,^[7] Alkaloiden,^[8] β -Lactamen^[9] und Stickstoff-Heterocyclen^[10, 11] eingesetzt. Bereits in den sechziger Jahren untersuchten Stirling und McDowell die Kinetik der intermolekularen Addition achiraler Amine an Alkenylsulfone.^[12] Heute gibt es einige Verfahren zur intramolekularen^[6, 8, 13] und intermolekularen^[7, 10, 11, 14] Aza-Michael-Addition an Alkenylsulfone. Unseres Wissens ist jedoch die enantioselektive Aza-Michael-Addition mit wiederabspaltbarer Chiralitätsinformation im Stickstoff-Nucleophil noch nicht beschrieben worden. Es ist uns nun gelungen, mit Hilfe des in der asymmetrischen Synthese bereits vielfach bewährten (S)-1-Amino-2-methoxyethylpyrrolidins [SAMP, (S)-1]^[15] als chiralem Ammoniak-Äquivalent die Titelverbindungen durch asymmetrische 1,4-Addition zu synthetisieren. Wie in Schema 1 gezeigt, erfolgt diese Addition von (S)-1 an die (E)-Alkenylsulfone (E)-3a–e zu den Michael-Addukten (R,S)-4a–e in An-

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. S. F. Müller, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Fax: (+49) 241-8888127
E-mail: Enders@RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis und Sonderforschungsbereich 380) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Hoechst AG, Bayer AG und Wacker Chemie für Chemikalienspenden.



Schema 1. Enantioselektive Synthese der β -Aminosulfone durch aza-analoge Michael-Addition an Alkenylsulfone. a) Methode A: 1.5 Äquiv. des Stickstoff-Nucleophils (*S*)-**1** oder (*R,R,R*)-**2** pro Äquiv. Sulfon **3**, 0.1 Äquiv. $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, THF, RT, 20 d; Methode B: 1.5 Äquiv. des Stickstoff-Nucleophils (*S*)-**1** oder (*R,R*)-**2** pro Äquiv. Sulfon **3**, 0.1 Äquiv. $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, THF, Rückfluß, 3 d; b) 10.0 Äquiv. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1N in THF), THF, Rückfluß, 5 h; 4 N HCl , RT, 2 h; c) 10.0 Äquiv. Boc_2O , Et_3N , MeOH, RT, 2 d. – OTf = Trifluormethansulfonat.

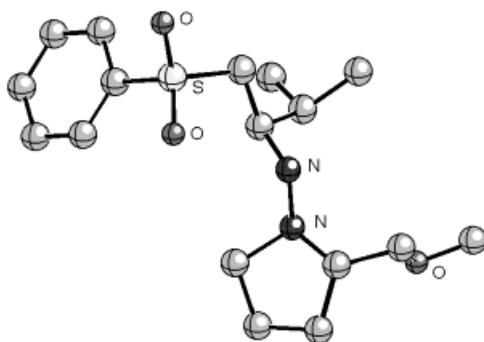
wesenheit einer katalytischen Menge Ytterbiumtrifluormethansulfonat ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$)^[16] in mittleren Ausbeuten bei mäßigen bis guten Diastereoselektivitäten. Durch präparative HPLC lassen sich die Epimere trennen, so daß man zu den nahezu diastereomerenreinen β -Hydrazinosulfonen (*R,S*)-**4a–e** gelangt ($de = 93$ bis über 96 %, Tabelle 1). Die absolute Konfiguration am neu gebildeten stereogenen Zentrum in den Hauptdiastereomeren wurde durch eine Kristallstrukturanalyse von (*R,S*)-**4b** ermittelt (Abbildung 1).^[17, 18]

Alternativ kann als chirales Ammoniak-Äquivalent (*R,R,R*)-2-Amino-3-methoxymethylazabicyclo[3.3.1]octan

Tabelle 1. Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse der durch Aza-Michael-Addition von SAMP an (*E*)-Alkenylsulfone **3** erhaltenen β -Hydrazinosulfone **4**

Produkt	R ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	Methode	de [%] ^[c, d]
(R,S)-4a	Et	42	A	64 (≥ 96)
(R,S)-4a	Et	58	B	40 (≥ 96)
(R,S)-4b	iPr	25	A	79 (≥ 96)
(R,S)-4b	iPr	52	B	43 (≥ 96)
(R,S)-4c	iBu	34	A	54 (93)
(R,S)-4c	iBu	58	B	44 (93)
(R,S)-4d	cHex ^[e]	6	A	61 (≥ 96)
(R,S)-4d	cHex	35	B	50 (≥ 96)
(R,S)-4e	BOM ^[f]	32	A	36 (≥ 96)
(R,S)-4e	BOM	65	B	30 (> 96)

[a] 2-Aryl-substituierte Alkenylsulfone sind als Michael-Aczeptoren in der azaanalogen konjugierten Addition leider nicht geeignet. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt **4**. Die Ausbeute bezogen auf den Umsatz beträgt in der Regel 90 bis 95 %, das heißt, die Edukte sind nahezu die einzigen Nebenprodukte. [c] Die *de*-Werte wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit einem Varian-Gemini-300-MHz-Spektrometer bestimmt. [d] In Klammern: Nach HPLC-Trennung der Diastereomeren (SiO_2 , Diethylether/Pentan 3/1). [e] *c*Hex = cyclohexyl. [f] BOM = Benzylloxymethyl.

Abbildung 1. Struktur des β -Aminosulfons ((R,S) -4b) im Kristall.^[19]

[RAMBO, (*R,R,R*)-2] in der Aza-Michael-Addition eingesetzt werden, dessen Enantiomer SAMBO erstmals von Martens et al. synthetisiert wurde.^[20] Man erhält es in einer fünfstufigen Synthese^[21] aus dem bei der Produktion des Angiotensin-Converting-Enzyme(ACE)-Inhibitors Ramipril der Hoechst AG^[22] anfallenden Benzylester der (*R,R,R*)-2-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-carbonsäure. Bei Einsatz von (*R,R,R*)-2 als Nucleophil konnten deutlich höhere Diastereomerenüberschüsse als mit (*S*)-1 erreicht werden. Auch hier gelingt die Trennung der Diastereomeren durch HPLC (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse der durch Aza-Michael-Addition von RAMBO an (*E*)-Alkenylsulfone 3 (Methode A) erhaltenen β -Hydrazinosulfone 4.

Produkt	R ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	de [%] ^[c,d]
(<i>S,R,R,R</i>)-4a	Et	46	82 (≥ 96)
(<i>S,R,R,R</i>)-4b	iPr	21	≥ 96
(<i>S,R,R,R</i>)-4c	iBu	32	90 (≥ 96)
(<i>S,R,R,R</i>)-4d	cHex	29	94
(<i>S,R,R,R</i>)-4e	BOM	29	90
(<i>S,R,R,R</i>)-4f	nBu	45	86 (≥ 96)

[a] 2-Aryl-substituierte Alkenylsulfone sind als Michael-Acceptoren in der azaanalogen konjugierten Addition nicht geeignet. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt 4. Die Ausbeute bezogen auf den Umsatz beträgt in der Regel 90 bis 95 %, d.h., als Nebenprodukte werden nahezu ausschließlich die Edukte erhalten. [c] Die de-Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch mit einem Varian-Gemini-300-MHz-Spektrometer bestimmt. [d] In Klammern: Nach HPLC-Trennung der Diastereomere (SiO₂, Diethylether/Pentan 3/1).

Die β -Aminosulfone (*R*)-5a–e werden racemisierungsfrei durch Abspaltung der chiralen Hilfsgruppe aus den β -Hydrazinosulfonen (*R,S*)-4a–e unter reduktiver N-N-Bindungsspaltung mit BH₃·THF^[23] unter Rückfluß erhalten. Die Einführung der Boc-Schutzgruppe mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc₂O) und Triethylamin in Methanol zu den N-Boc-geschützten β -Aminosulfonen 6 (*ee* = 92 bis über 96 %) erfolgte ohne Reinigung der Amine 5 (Tabelle 3). Der chirale Hilfsstoff (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin wird nach der N-N-Bindungsspaltung in N-Boc-geschützter Form zurückgewonnen und nach Entschützen, Nitrosierung und Reduktion wieder als chirales Ammoniak-Äquivalent eingesetzt.

Die Abspaltung des chiralen Hilfsstoffs aus den mit (*R,R,R*)-2 hergestellten β -Hydrazinosulfonen (*S,R,R,R*)-4a–f (Tabelle 2) verläuft ebenfalls racemisierungsfrei und

Tabelle 3. Ausbeuten, Drehwerte und Enantiomerenüberschüsse der N-Boc-geschützten β -Aminosulfone 6.

Produkt	R	Ausb. [%] ^[a]	$[\alpha]_{D}^{25}$ (c, CHCl ₃)	<i>ee</i> ^[b] [%]
(<i>R</i>)-6a	Et	60	–2.1 (0.78)	≥ 96
(<i>R</i>)-6b	iPr	42	–12.9 (0.31)	≥ 96
(<i>R</i>)-6c	iBu	73	+7.1 (1.25)	92
(<i>R</i>)-6d	cHex	58	–8.1 (0.16)	≥ 96
(<i>R</i>)-6e	BOM	82	–9.7 (0.57)	≥ 96

[a] Ausbeute über zwei Stufen. [b] Die *ee*-Werte wurden über die *de*-Werte der entsprechenden Mosher-Amide ¹H-NMR-spektroskopisch mit einem Varian-Gemini-300-MHz-Spektrometer bestimmt.^[24]

mit guten Ausbeuten.^[25] Wechselt man von SAMP zu RAMBO oder verwendet man die enantiomeren Ammoniak-Äquivalente RAMP bzw. SAMBO, so können wahlweise beide Enantiomere der Titelverbindungen synthetisiert werden.

Die hier beschriebene asymmetrische Aza-Michael-Addition unter C-N-Verknüpfung eröffnet also einen effizienten Zugang zu annähernd enantiomerenreinen β -Aminosulfonen, die sich als wertvolle Synthesebausteine erwiesen haben.^[26]

Experimentelles

Herstellung der β -Hydrazinosulfone 4a–f: Eine Lösung von 0.31 g (0.50 mmol) Yb(OTf)₃ in 10 mL THF wird bei Raumtemperatur unter Argon mit 5.0 mmol (*E*)-Alkenylsulfon 3a–f versetzt. Man röhrt 15 min und gibt zu der farblosen bis schwach gelblichen Lösung 7.5 mmol des Stickstoff-Nucleophils (*S*)-1 oder (*R,R,R*)-2 tropfenweise hinzu. Die Reaktionslösung wird 20 d bei Raumtemperatur gerührt (Methode A) oder 3 d unter Rückfluß erhitzt (Methode B). Nach dieser Zeit gibt man die Lösung in 150 mL einer Mischung aus Pentan und Diethylether (2/1) und filtriert über Celite. Das Filtrat wird eingeengt und säulen- oder (zur Anreicherung des im Überschub vorliegenden Diastereomers) HPL-chromatographisch gereinigt (SiO₂, Pentan/Diethylether). Die Produkte 4a–f liegen als farblose Öle vor, wobei (*R,S*)-4b kristallisierte (Schmp. 63 °C).

Herstellung der β -Aminosulfone (*R*)-5a–e: Die β -Hydrazinosulfone (*R,S*)-4a–e (Tabelle 1) werden unter Argon in THF gelöst (20 mL pro mmol), mit 10 Äquivalenten BH₃·THF (1.0 N in THF) versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 10proz. Salzsäure hinzu (3 mL pro mmol) und röhrt 2 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird entfernt, und die salzaure Lösung des Amins wird mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Man extrahiert dreimal mit einem Gemisch aus Diethylether und Dichlormethan (3/1) und wäscht die vereinigten organischen Phasen viermal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das rohe β -Aminosulfon (*R*)-5a–e ohne weitere Reinigung mit Boc₂O zum geschützten β -Aminosulfon (*R*)-6a–e umgesetzt oder in die Reaktion mit (*R*)-Mosher-Säure zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses eingesetzt.

Herstellung der N-Boc-geschützten β -Aminosulfone (*R*)-6a–e: Die rohen β -Aminosulfone (*R*)-5a–e werden in Methanol (30 mL pro mmol) gelöst und bei 0 °C mit 10 Äquivalenten Boc₂O versetzt. Nach Zugabe von Triethylamin (10 Vol.-%) wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und die organische Phase dreimal mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Diethylether/Pentan). Die Produkte (*R*)-6a–e werden als farblose Feststoffe erhalten.

Eingegangen am 16. Juli 1998 [Z 12157]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 195–197

Stichwörter: Aminierungen • Asymmetrische Synthesen • Chirale Auxiliare • Michael-Additionen • Sulfone

- [1] a) N. S. Simpkins in *Sulphones in Organic Synthesis*, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. 10 (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), Pergamon, Oxford, 1993; b) *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, C. J. Stirling), Wiley, Chichester, 1988; c) K. Schank, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1985, Vol. E11/2, S. 1132–1136; d) T. Durst in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 171–213; e) N. S. Simpkins, *Tetrahedron* 1990, 46, 6951–6984; f) L. Field, *Synthesis* 1978, 713–740.
- [2] a) P. Perlmutter in *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. 9 (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), Pergamon, Oxford, 1992; b) M. Schäfer, K. Drauz, M. Schwarm, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1995, Vol. E21/5, S. 5588–5642; c) D. Enders, H. Wahl, W. Bettray, *Angew. Chem.* 1995, 107, 527–529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 453–457, zit. Lit.
- [3] a) D. Braghieri, R. Avallone, M. D. Di Bella, *Tetrahedron: Asymmetry* 1997, 8, 2209–2213; b) H. Nakamura, H. Wu, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, Y. Hirata, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2494–2497; c) Y. Ichikawa, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 4957–4958; d) B. Beagley, P. H. Crackett, R. G. Pritchard, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1990, 773–781; e) Y. Girard, M. Larue, T. R. Jones, J. Rokach, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 1023–1026.
- [4] R. Pauly, A. Sasaki, P. Portier, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 237–240.
- [5] M. Hirama, H. Hioki, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 3125–3128.
- [6] J. de Blas, J. C. Carretero, E. Dominguez, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 4603–4606.
- [7] J. C. Wu, T. Pathak, W. Tong, J. M. Vial, G. Remaud, J. Chattopadhyaya, *Tetrahedron* 1988, 44, 6705–6722.
- [8] J. C. Carretero, R. G. Arrayas, J. Storch de Garcia, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 8537–8540.
- [9] D. DiPietro, R. M. Borzilleri, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 5856–5857.
- [10] D. A. Alonso, A. Costa, B. Mancheno, C. Najera, *Tetrahedron* 1997, 53, 4791–4814.
- [11] R. Giovannini, M. Petrini, *Synlett* 1997, 90–92.
- [12] a) C. J. M. Stirling, S. T. McDowell, *J. Chem. Soc. B* 1967, 343–348; b) C. J. M. Stirling, S. T. McDowell, *J. Chem. Soc. B* 1967, 348–351.
- [13] H. Hirama, H. Hioki, S. Ito, C. Kubuto, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 3121–3124.
- [14] A. Padwa, B. H. Norman, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 4801–4807.
- [15] a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, 1984, S. 275–339; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* 1987, 65, 173–182; c) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* 1987, 65, 183–202.
- [16] S. Matsubara, M. Yoshioka, K. Utimoto, *Chem. Lett.* 1994, 827–830.
- [17] Kristallstrukturanalyse von *(R,S)-4b*: $C_{17}H_{28}O_3N_2S$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19), $a = 8.2728(4)$, $b = 10.3874(5)$, $c = 22.205(1)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1908.14$ Å 3 , $Z = 4$, $M_{\text{per}} = 340.49$, $\rho = 1.185$ g cm $^{-3}$. Kristalle aus Dichlormethan/n-Hexan, Kristallabmessungen ca. $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm, Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, CuK α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 1.54179$ Å). Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (Gensin, Gentan, aus Xtal3.2).^[18] Ein Teil der Wasserstoffpositionen konnte lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet. 1826 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 208 Parameter verfeinert, $R = 0.056$, $R_w = 0.046$; maximale Restelektronendichte $-0.4/+0.3$ e Å $^{-3}$. Die Konfiguration an C-8 wurde unter Verwendung der bekannten Konfiguration an C-3 festgelegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102345“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West Australien, Genf und Maryland, Lamb, Perth, 1992.
- [19] Zur Darstellung benutzte Software: Ball & Stick Version 2.2, A. Falk, N. Müller, G. Schoppel, L. Webb, Linz (Österreich), Stafford (Großbritannien).
- [20] a) J. Martens, S. Lübben, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 949–952; b) J. Wilken, C. Thorey, H. Gröger, D. Haase, W. Saak, S. Pohl, J. Muzart, J. Martens, *Liebigs Ann. Chem.* 1997, 2133–2146, zit. Lit.
- [21] Herstellung analog SAMP (S)-1, siehe Lit. [15].
- [22] V. Teetz, R. Geiger, R. Henning, H. Urbach, *Arzneim. Forsch.* 1984, 34, 1399–1401.
- [23] a) H. Feuer, F. Brown, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 1468–1471; b) H. Susuki, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 6114–6122; c) N. Yamazaki, H. Suzuki, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 6161–6164; d) D. Enders, R. Lochtmann, *Synlett* 1997, 355–357.
- [24] a) J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 1969, 34, 2543–2549; b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 512–519.
- [25] Das uns von der Hoechst AG zur Verfügung gestellte Ausgangsprodukt zur Synthese von RAMBO, (*R,R,R*)-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-carbonsäurebenzylester-Hydrochlorid, lag in einem Enantiomerenüberschuß von $ee = 80\%$ vor (Bestimmung ^1H -NMR-spektroskopisch über den *de*-Wert des entsprechenden Mosher-Amids).
- [26] Alle neuen Verbindungen ergaben die erwarteten spektroskopischen Daten (IR, MS, NMR) und korrekte Elementaranalysen.

Die erste Si-H-B-Brücke: Kombination von 1,1-Organoborierung und Hydrosilylierung**

Bernd Wrackmeyer,* Oleg L. Tok und Yuri N. Bubnov

Das enorme Synthesepotential von Organobor-^[1] und Organosiliciumverbindungen^[2] ist umfassend beschrieben. Jedoch ist die Kombination reaktiver Spezies aus beiden Bereichen weniger intensiv bearbeitet worden.^[3–6] Es ist bekannt, daß in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen 1-Alkinylsilane mit Diorganoboranen sowohl unter 1,2-Hydroborierung^[4] als auch unter Spaltung der Si-C_{sp}-Bindung reagieren.^[5] Die 1,1-Organoborierung von 1-Alkinylsilanen findet statt, wenn man Triorganoborane wie Triethylboran **1** einsetzt und auf 100°C erhitzt.^[3c, 6] Borverbindungen, die Silylgruppen mit Si-H-Gruppen enthalten, haben bisher wenig Beachtung gefunden.

Wir haben jetzt festgestellt, daß viel milder Reaktionsbedingungen für die 1,1-Organoborierung verwendbar sind (Raumtemperatur, 0.5–1 h), wenn Triallylboran **2** anstelle

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Fax: (+49) 921-552157
E-mail: b.wrack@uni-bayreuth.de

Dr. O. L. Tok, Prof. Dr. Yu. N. Bubnov
INEOS, Russische Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.