

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 4 · SEITE 1271 – 1690

Dieses Heft wurde am 5. April 1983 ausgegeben.

Borierungsreaktionen an 1-Alkinen

*Ralf-Jürgen Binnewirtz, Helmut Klingenberger,
Rainer Welte und Peter Paetzold**

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 16. Juli 1982

Halogendiorganoborane R_2BHal ($R = Et, Ph$) und Benzylidihalogenborane $PhCH_2BHal_2$ addieren sich regiospezifisch an die Dreifachbindung von 1-Alkinen $AC \equiv CR'$. Die reversible Haloborierung (1) ergibt Alkene in der stabileren *Z*-Form. Bei höherer Temperatur setzt sich die irreversible, unter 1,2-Verschiebung von A ablaufende 1,1-Organoborierung (2) durch, während die 1,2-Organoborierung (3) nur als unbedeutende Nebenreaktionen in einigen Fällen beobachtet wird. Die Cyclisierung (4) tritt im Fall von $PhCH_2BCl_2$ als eine Folge von *cis*-Haloborierung und intramolekularer aromatischer Alkenylierung in Erscheinung.

Boration Reactions with 1-Alkynes

Halodiorganoboranes R_2BHal ($R = Et, Ph$) as well as benzylidihaloboranes $PhCH_2BHal_2$ undergo a regiospecific addition to the triple-bond of 1-alkynes $AC \equiv CR'$. The reversible haloboration (1) gives *Z*-alkenes as the more stable isomers. At elevated temperatures, the irreversible 1,1-organoboration (2) predominates, accompanied by a 1,2-transfer of A, whereas the 1,2-organoboration (3) is observed only as an unimportant side-reaction in a few cases. The cyclisation (4) occurs as a sequence of *cis*-haloboration and intramolecular aromatic alkenylation in the case of $PhCH_2BCl_2$ as borating agent.

Literaturbefunden zufolge können sich Halogenorganoborane $Hal-B(X)-R$ an CC-Dreifachbindungen sowohl in Form einer Haloborierung [Gl. (1)] als auch einer 1,2-Organoborierung [Gl. (3)] addieren¹⁻³). Eine von einer 1,2-Verschiebung von A

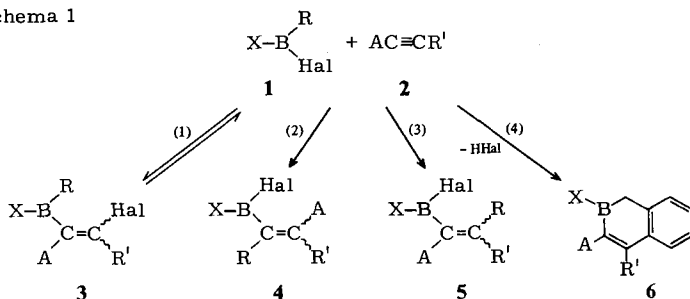
Chem. Ber. **116**, 1271 – 1284 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009 – 2940/83/0404 – 1271 \$ 02.50/0

begleitete 1,1-Organoborierung [Gl. (2)] wurde bei der Einwirkung von Triorganoborane BR_3 auf 1-Stannyl-1-alkine ($\text{A} = \text{Me}_3\text{Sn}$) beobachtet⁴⁾. Im Fall $\text{R} = \text{PhCH}_2$ hat man auch mit einer Cyclisierung der beiden Komponenten zum 1,2-Dihydro-2-boraphthalin zu rechnen [Gl. (4)]⁵⁾. Wir haben die Borane **1a–e** jeweils mit einigen der fünf Alkine vom Typ **2** umgesetzt, um herauszufinden, welcher der vier Reaktionswege beschriftet wird, ob die Additionsrichtung jeweils so regioselektiv ist, wie es das Formelschema 1 angibt, und wie es um den konfigurativen Verlauf der jeweiligen Reaktion bestellt ist. Die nachgewiesenen und meist auch isolierten und charakterisierten Produkte vom Typ **3–6** sind in Schema 1 summarisch zusammengestellt.

Schema 1



	X	R	Hal	A	R'		X	R	Hal	A	R'
1a	Ph	Ph	Cl	–	–	4a'	Ph	Ph	Cl	H	Bu
b	Ph	Ph	Br	–	–	b'	Ph	Ph	Br	H	Bu
c	Cl	PhCH_2	Cl	–	–	a''	Ph	Ph	Cl	H	<i>t</i> Bu
d	Br	PhCH_2	Br	–	–	b''	Ph	Ph	Br	H	<i>t</i> Bu
e	Et	Et	Br	–	–	c''	Cl	PhCH_2	Cl	H	<i>t</i> Bu
2	–	–	–	H	H	d''	Br	PhCH_2	Br	H	<i>t</i> Bu
2'	–	–	–	H	Bu	e''	Et	Et	Br	H	<i>t</i> Bu
2''	–	–	–	H	<i>t</i> Bu	a''''	Ph	Ph	Cl	Me_3Si	Bu
2'''	–	–	–	EtO_2C	H	b''''	Ph	Ph	Br	Me_3Si	Bu
2''''	–	–	–	Me_3Si	Bu	5a'	Ph	Ph	Cl	H	Bu
3b'	Ph	Ph	Br	H	Bu	a''	Ph	Ph	Cl	H	<i>t</i> Bu
b''	Ph	Ph	Br	H	<i>t</i> Bu	b''	Ph	Ph	Br	H	<i>t</i> Bu
c''	Cl	PhCH_2	Cl	H	<i>t</i> Bu	6c	Cl	–	–	H	H
d''	Br	PhCH_2	Br	H	<i>t</i> Bu	c'	Cl	–	–	H	Bu
b'''	Ph	Ph	Br	EtO_2C	H	c''	Cl	–	–	H	<i>t</i> Bu

Die Haloborierung, Gl. (1)

1-Hexin (**2'**) läßt sich von Ph_2BBr (**1b**) zu **3b'** bromoborieren, während die entsprechende Chloroborierung mit Ph_2BCl (**1a**) nicht stattfindet; von $\text{PhCH}_2-\text{BCl}_2$ (**1c**) wird 1-Hexin primär wohl auch chloroboriert, aber das Primäraddukt kondensiert direkt nach Gl. (4) zu **6c'** weiter (s. u.). – 3,3-Dimethyl-1-butin (**2''**) reagiert ebenfalls mit Ph_2BBr , aber nicht mit dem weniger Lewis-aciden Ph_2BCl unter Haloborierung; die Reaktion von $\text{PhCH}_2-\text{BCl}_2$ (**1c**) mit **2''** führt hier – offenbar wegen der Sperrigkeit

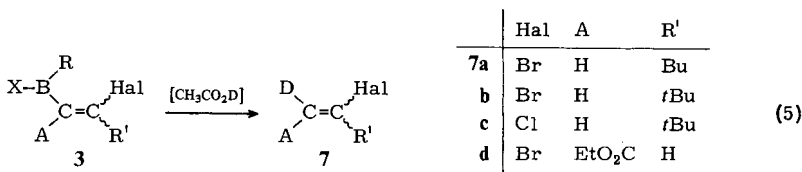
der *t*Bu-Gruppe – nicht zum Bicyclus **6c''**, sondern zum Chlorborierungsprodukt **3c''**, und $\text{PhCH}_2\text{-BBr}_2$ (**1d**) führt ganz analog zu **3d''**. Ethincarbonsäure-ethylester (**2'''**) wird von Ph_2BBr (**1b**) langsam zu **3b'''** bromoboriert. – 1-(Trimethylsilyl)-1-hexin (**2''''**) erfährt durch Ph_2BHal schon bei Raumtemperatur eine irreversible 1,1-Organoborierung nach Gl. (2), so daß wir ein eventuell nebenher ablaufendes Haloborierungsgleichgewicht (1) nicht nachweisen konnten.

Es handelt sich bei Reaktion (1) um eine selbst bei -20°C noch schnell ablaufende Gleichgewichtsreaktion; dies trifft jedoch nicht für die auch bei Raumtemperatur langsame Umsetzung von Ph_2BBr mit $\text{EtO}_2\text{C-C}\equiv\text{CH}$ zu. Bei 1:1-Umsätzen findet man im Gleichgewicht bei Raumtemperatur nur das jeweilige Addukt **3** außer im Fall von **3b'** und **3b''**, neben denen sich kleine Mengen an Edukten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gerade noch nachweisen lassen. Bei 50°C liegen die Edukte und Produkte von Reaktion (1) in vergleichbarer Menge nebeneinander vor; dies trifft aber für **3b'''**, das bei 50°C in unkontrollierter Weise verharzt, nicht zu. Aus den übrigen vier Produkten vom Typ **3** lassen sich bei $150^\circ\text{C}/0.01$ Torr die Edukte vom Typ **1** und **2** abdampfen und in geeignet temperierten Vorlagen getrennt sammeln; im Fall von **3d''** geht dabei auch eine kleine Menge an 1,1-Organoborierungsprodukt **4d''** über. Alle einer Haloborierung unterliegenden Komponenten **1** und **2** gehen bei höherer Temperatur die irreversible 1,1-Organoborierung (2) ein; dies trifft für $\text{EtO}_2\text{C-C}\equiv\text{CH}$ als Alkin-Komponente nicht zu.

Die Additionsreaktion (1) verläuft regiospezifisch, und zwar addiert sich die Boryl-Gruppe von **1** ausschließlich an die sterisch günstigere 1-Position des Alkins **2**, es sei denn ein stark elektronenziehender Substituent A wie die EtO_2C -Gruppe positiviert die CH-Position an der Dreifachbindung allzu sehr, wie es bei der Umsetzung von Ph_2BBr mit **2''''** der Fall ist; hier begibt sich der Boryl-Rest ausschließlich in die 2-Position. Die Regiospezifität läßt sich durch Protolyse mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ in einer zu Gl. (5) analogen Reaktion nachweisen; sie folgt für die Produkte **3** mit $\text{R}' = \text{Bu}, \text{tBu}$ aus der Geminalität der olefinischen Protonen im Protolyseprodukt $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Hal})-\text{R}'$ und für das Produkt **3b'''** aus der Vicinalität der olefinischen Protonen im Protolyseprodukt $\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$. – Im Fall von **3b'''** muß noch eine Konstitution ausgeschlossen werden, die aus einer 1,1-Bromoborierung in Analogie zu (2) entstanden sein könnte: $\text{Ph}_2\text{B}-(\text{Br})\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$; die Stellung von Deuterium im Deuterolyseprodukt **7d** ermöglicht diesen Ausschluß.

Eine erste Aussage über die Zahl der gebildeten Stereoisomeren vom Typ **3** gestatten die NMR-Spektren. Liegen nämlich *Z*- und *E*-Isomere im nicht durch Destillation trennbaren Gemisch nebeneinander vor, so findet man einen doppelten Satz an NMR-Signalen im entsprechenden Intensitätsverhältnis. Es ergibt sich, daß **3b'**, **3b''** und **3c''** sterisch rein vorliegen, die Bildungsreaktion (1) war insoweit stereospezifisch. – Die besonders reaktive Lewis-Säure $\text{PhCH}_2\text{BBr}_2$ reagiert dagegen bei -40°C weniger selektiv mit $\text{tBu-C}\equiv\text{CH}$, denn es entsteht ein Gemisch zweier Isomere **3d''** im Verhältnis 3.4:1; das Gemisch ist aber nicht konfigurationsstabil, und bei Raumtemperatur gewinnt mit einem Isomerenverhältnis von 15:1 das thermodynamisch stabilere Isomere die Oberhand. – Die Bromoborierung von $\text{EtO}_2\text{C-C}\equiv\text{CH}$ mit Ph_2BBr ist ebenfalls wenig selektiv, das Isomerenverhältnis von frisch bereitetem **3b'''** beträgt bei Raumtemperatur 1:1.4.

Ein Konfigurationsentscheid kann mit Hilfe der gewöhnlich unter Konfigurationserhalt verlaufenden Deuterolyse⁶⁾ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ nach Gl. (5) unternommen werden; problematisch ist dabei, ob die Stereospezifität der Deuterolyse auch für die Bildung von Halogenolefinen gilt und ob die im Fall von **3c''** und **3d''** entstehenden Deuterolyseprodukte DHal nicht Isomerisierungen sauer katalysieren. Der Konfigurationsentscheid beruht auf der Zuordnung der ¹H-NMR-Signale für die *trans* bzw. *cis* zum Halogen stehenden H-Atome im Deuterolyseprodukt **7**, und diese Zuordnung läßt sich durch Vergleich der gemessenen Werte mit solchen Werten der chemischen Verschiebung ermöglichen, die nach einer bekannten Regel berechnet werden können⁷⁾; sofern als Folge eines stereospezifischen Verlaufs von Reaktion (1) nur eines der beiden Signale nach der Deuterolyse meßbar ist, läßt sich das zweite ermitteln, indem eine zu Gl. (5) analoge Protolyse durchgeführt wird.



Es ergibt sich, daß die Produkte **3b'**, **3b''** und **3c''** durch *cis*-spezifische Halobromierung gebildet werden. Für **3b''** und **3c''** ist dies insofern klar, als die Deuterolyse reines *Z*-**7b** bzw. *Z*-**7c** erbringt; daß sich der übliche sterische Verlauf der protolytischen BC-Spaltung durch die Eigenart unserer Olefine vom völligen Erhalt zur völligen Inversion der Konfiguration hätte wenden können, darf man wohl ausschließen. Im Falle von **3b'** machte uns das Produkt **7a** deshalb Ärger, weil es nicht konfigurationsstabil ist; bei 30–32°C/23 Torr destilliertes **7a** liegt im *Z*:*E*-Verhältnis 6:1 vor, bei 102–108°C geht **7a** in der statistischen 1:1-Verteilung über. Immerhin spricht der Gang des *Z*:*E*-Verhältnisses mit der Temperatur dafür, daß das sterisch einheitliche **3b'** das *Z*-Isomere ist. – Die Deuterolyse von **3d''** führten wir bei –20°C durch und fanden für das dabei entstehende **7b** ein *Z*:*E*-Verhältnis von 4:1; hieraus folgt, daß auch hier das stabilere Isomere **3d''** durch *cis*-Bromobromierung entsteht. – Die Deuterolyse von **3b'''** ergibt, daß das oben angegebene Verhältnis 1:1.4 dem *Z*:*E*-Verhältnis entspricht.

Die Bevorzugung der *cis*-Halobromierung bedeutet für diese Gleichgewichtsreaktion, daß *Z*-**3** thermodynamisch stabiler ist als *E*-**3**, und zwar offenbar deshalb, weil der Rest R' sterisch anspruchsvoller ist als Hal und somit bevorzugt die *trans*-Stellung zur Boryl-Gruppe einnimmt; im Fall von **3b'''** konkurrieren die Boryl- und die Ethoxycarbonyl-Gruppe mit ihrem Platzbedarf um die *trans*-Stellung zum Brom. Das Verhalten des reaktiven $\text{PhCH}_2\text{BBR}_2$ bei der Bromobromierung von $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{CH}$ zeigt, daß eine kinetisch determinierte *trans*-Addition durchaus möglich ist.

Die 1,1- und die 1,2-Organobromierungen, Gl. (2) und (3)

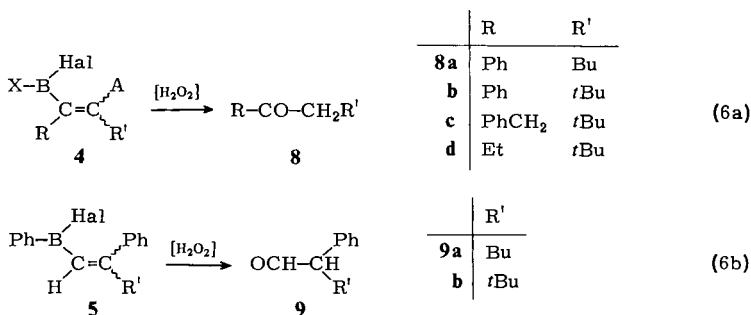
Die irreversible 1,1-Organobromierung (2) ist die bei der Umsetzung von Halogenorganoboranen **1** mit 1-Alkinen **2** bei genügend hoher Temperatur vorherrschende Reaktion. Wir haben sie nur dann nicht beobachtet, wenn der elektrophile Angriff des

Bor-Atome an der CH-Position der Dreifachbindung elektronisch ungünstig ist wie im Fall von $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ oder wenn sie durch eine schnelle Weiterreaktion der rasch, aber reversibel gebildeten Haloborierungsprodukte **3** verhindert wird wie im Fall der Bildung der Cyclisierungsprodukte **6**. Die 1,2-Organoborierung (**3**) tritt neben der Reaktion (2) allenfalls als Nebenreaktion auf; ihre Produkte vom Typ **5** haben wir nur neben der Bildung der Hauptprodukte **4a'**, **4a''** und **4b''** beobachtet; dies widerspricht einem Bericht in der Literatur, nach welchem sich bei der Umsetzung von Ph_2BBr mit $\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{CH}$ nur **5a'**, aber kein **4a'** bilden soll¹⁾.

Die Geschwindigkeit der Reaktion (2) hängt stark von den Substituenten an den reagierenden Zentren ab. Mit dem Silylhexin **2''''** ist (2) schon bei Raumtemperatur eine rasche Reaktion, während die Alkine **2'** und **2''** erst ab 100°C mit nennenswerter Geschwindigkeit reagieren. Die Lewis-Acidität der Borane **1** scheint die Geschwindigkeit von Reaktion (2) erwartungsgemäß zu beeinflussen, denn unter den 5 eingesetzten Boranen erwies sich das am stärksten saure $\text{PhCH}_2\text{BBr}_2$ als das relativ schnellste, das am wenigsten saure Ph_2BCl als das langsamste bei der Reaktion mit $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Offenkundig erfährt der Rest A eine 1,2-Verschiebung, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion (2) beteiligt ist, wie der unterschiedliche Einfluß von $\text{A} = \text{Me}_3\text{Si}$ und $\text{A} = \text{H}$ auf die Geschwindigkeit lehrt. Die hohe Geschwindigkeit von Reaktion (2) im Fall von $\text{A} = \text{Me}_3\text{Sn}$ mit BR_3 als Boran-Komponente ist literaturbekannt⁴⁾.

Die Produkte vom Typ **4** können im allgemeinen durch Destillation isoliert werden. Eine destillative Trennung der Hauptprodukte **4** von gegebenenfalls mitentstandenen **5** ist nicht möglich, ebensowenig eine Trennung eines *Z*- von einem *E*-Isomeren, sofern diese nebeneinander vorliegen.

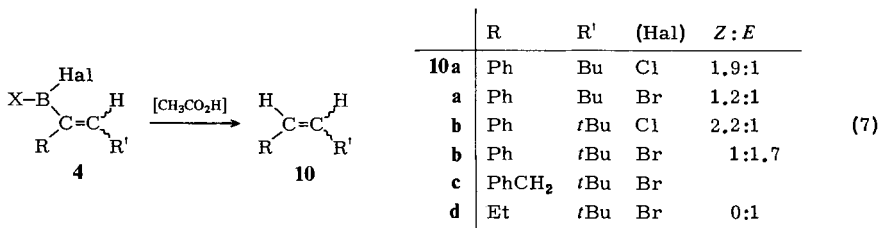
Zur Bestätigung der Konstitution von **4** und gegebenenfalls von **5** diene uns die Überführung der Produkte in bekannte Oxo-Verbindungen durch oxidative Spaltung der BC-Bindung. Die übliche Spaltung mit Hydroperoxid in alkalischem Medium versagt hier, da die Vinyl-Bor-Bindungen schneller hydrolysiert als oxidiert werden, so daß wir die bewährte Oxidation mit phosphatgepuffertem H_2O_2 anwendeten⁸⁾. Dennoch konnte eine Hydrolyse als Nebenreaktion nur im Fall der aus Ph_2BCl hervorgegangenen Produkte **4** und **5** vermieden werden; die Hydrolyseprodukte vom Typ **10** [(s. Gl. (7))] können aber von den nach Gl. (6a) entstandenen Ketonen vom Typ **8** leicht abgetrennt werden. Die aus **4** gebildeten Ketone **8** können von den aus **5** nach Gl. (6b) gebildeten Aldehyden **9** mit konventionellen Methoden unterschieden werden. Die Silyl-Gruppen in **4a''''** und **4b''''** werden bei Reaktion (6a) hydrolytisch abgespalten;



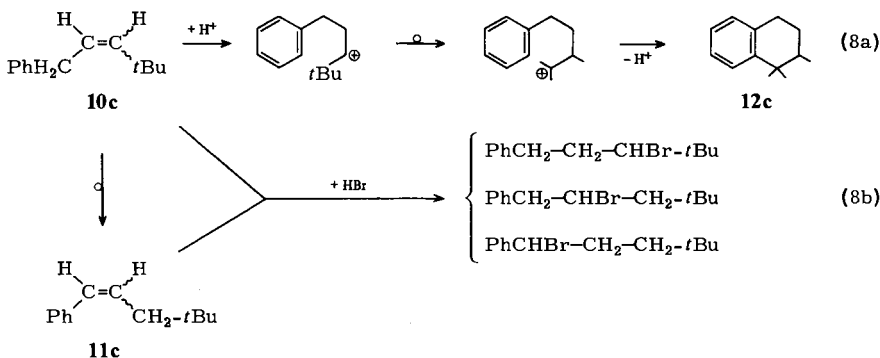
diese SiC-Spaltung ist allerdings langsamer als die oxidative BC-Öffnung. Insgesamt ergeben die neun Borane vom Typ **4** vier Ketone vom Typ **8** und die drei Nebenprodukte vom Typ **5** zwei Aldehyde vom Typ **9**.

Unter den neun Produkten **4** zeigen vier einen einfachen Satz an NMR-Signalen und liegen demzufolge in nur einer Konfiguration vor, nämlich die beiden Benzyl-Verbindungen **4c''** und **4d''** und die beiden Silyl-Verbindungen **4a''''** und **4b''''**. Die übrigen fünf Produkte entstehen als Isomerenpaare, bei denen das eine Isomere das andere mengenmäßig jeweils überwiegt, und zwar um die Faktoren 1.9 (**4a'**), 1.2 (**4b'**), 2.2 (**4a''**), 1.6 (**4b''**) bzw. 2.8 (**4e''**).

Zur Festlegung der Konfiguration versuchten wir, den protolytischen Abbau mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ nach Gl. (7) heranzuziehen. Die entstehenden Olefine vom Typ **10** können konfiguratativ leicht zugeordnet werden, z. B. aufgrund der charakteristischen NMR-Kopplungen der vicinalen olefinischen Protonen. Die Vinylboran-Isomerenpaare *Z*- und *E*-**4a'**, -**4b'** und -**4a''** erbrachten Olefinpaare *Z*- und *E*-**10a** bzw. *Z*- und *E*-**10b** in jeweils demselben Mengenverhältnis wie die Edukte; hier hat offenbar die bei Reaktion (7) freierwerdende starke Säure HHal keine Isomerisierung bewirkt, so daß das *Z*:*E*-Verhältnis von **10** dem von **4** entspricht.



Anders im Fall von **4e''**: Hier entsteht aus einem Paar Isomere reines *E*-**10d**. – Das für **4b''** gefundene Verhältnis von 1.6 entspricht dem *E*:*Z*-Verhältnis 1.7 des Protolyseprodukts nur scheinbar; in Wahrheit läßt sich dieses Verhältnis vermindern, wenn man das bei der Acetolyse freierwerdende HBr , das die *E*/*Z*-Isomerisierung von **10b** katalysiert, im Vakuum abzieht, so daß der Wert 1.6 für **4b''** offenbar das *Z*:*E*- und nicht das *E*:*Z*-Verhältnis repräsentiert. – Die in konfigurativ reiner Form erhaltenen



Benzyl- und Silyl-Verbindungen **4c''**, **4d''**, **4a'''** und **4b'''** ergaben bei ihrer Protolyse ein mehr oder weniger kompliziertes Isomerengemisch, so daß eine Zuordnung ihrer Konfiguration nicht möglich ist. Wir haben uns um eine Aufklärung nur bei der Protolyse von **4d''** bemüht, die acht Produkte ergibt, nämlich das *Z/E*-Paar **10c**, das hieraus durch Doppelbindungsverschiebung hervorgehende *Z/E*-Paar **11c**, das aus **10c** durch Wagner-Meerwein-Umlagerung und Friedel-Crafts-Alkylierung nach Gl. (8a) entstehende **12c** und schließlich die drei durch Addition von HBr an **10c** und **11c** nach Gl. (8b) sich bildenden Bromalkane; präparativ isoliert wurden **12c** und das Hauptprodukt **E-11c**.

Leider erlauben die zur Zeit nur lückenhaften Kenntnisse über den konfigurativen Ablauf der 1,1-Organoborierung (2) keinen Schluß auf den Mechanismus dieser unerwarteten Reaktion.

Die Cyclisierung, Gl. (4)

Die Cyclisierung (4) setzt den Benzyl-Rest im Boran **1** ($R = \text{PhCH}_2$) voraus. Sie ist u. a. bekannt für die Reaktion von $\text{PhCH}_2\text{BCl}_2$ mit $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ⁵⁾, und sie verläuft, wie wir jetzt zeigten, ebenso glatt mit $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und $\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Es liegt nahe, daß im Primärakt von (4) die Chlorborierungsprodukte **3c** bzw. **3c'** nach Reaktion (1) entstehen, die in ihrer *Z*-Konfiguration für eine nachfolgende, zu **6c** bzw. **6c'** führende Friedel-Crafts-Alkenylierung prädestiniert sind.

Experimenteller Teil

Mit den hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Boranen arbeiteten wir unter trockenem Stickstoff und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln. – C, H und N wurden durch mikroanalytische Verbrennung, Cl und Br argentometrisch bestimmt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 580. – NMR-Spektren: In CDCl_3 (wenn nicht anders angegeben) bei üblicher Standardisierung, Jeol JNM-C-60 HL (¹H) bzw. JNM-PS-100 (¹¹B und ¹³C). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – Gaschromatographische Trennungen: Fractovap Gaschromatograph Modell 2150 von Carlo Erba (analytisch) bzw. APG 402 von Dr. Hupe (präparativ). – GC/MS-Kopplung: Varian 2700 (GC) und Varian CH 7 (MS). – Benzylchlorboran⁹⁾, Benzyl dibromboran¹⁰⁾, Chlordiphenylboran⁹⁾, Bromdiphenylboran¹¹⁾, Bromdiethylboran⁹⁾, 3,3-Dimethyl-1-butan¹²⁾ und 1-(Trimethylsilyl)-1-hexin¹³⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt, die übrigen Ausgangsverbindungen waren handelsübliche Substanzen.

Haloborierung (1): Bei 10 bis 20°C wird ohne Lösungsmittel langsam unter Rühren eine äquimolare Menge des Alkins **2** zum Boran **1** getropft. Eine destillative Aufarbeitung der flüssigen Produkte **3** ist wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht möglich. Nur das in Form brauner Nadeln kristallisierende **3b'''** ist bis zu seiner Zersetzung bei ca. 60°C fest und wird zweckmäßigerweise in CHCl_3 als Lösungsmittel hergestellt; zur Vervollständigung der Reaktion muß hier 3.5 h bei Raumtemp. gerührt werden, sodann wird das Produkt bei –20°C zur Kristallisation gebracht und das Lösungsmittel dekantiert bzw. Reste davon i. Vak. entfernt. Eine Reinigung der sowohl thermolabilen als auch äußerst luftempfindlichen fünf Produkte vom Typ **3** erfolgte nicht. Zur Identifizierung dienten die NMR-Spektren, aus denen im Fall von **3b'** und **3b''** auch hervorging, daß sich nur 87% bzw. 91% der Edukte umgesetzt hatten.

(Z)-2-Brom-1-(diphenylboryl)-1-hexen (3b'): Ansatz: 10.9 g (44.5 mmol) **1b**, 3.66 g (44.5 mmol) **2**; Kühlung auf 0°C; der Umsatz beträgt 87%. – ¹H-NMR der Gleichgewichtsmischung

(C_6D_6): δ = 0.88 (mc; 3H an C-6), 1.45 (mc; 4H an C-4 und C-5 sowie 0.13 H an C-1 von **2'**), 2.51 (mc; 2H an C-3), 6.75 (s; 0.87 H an C-1 von **3b'**), 7.29 (mc; 6H, *m*-H und *p*-H von Ph), 7.78 (mc; 4H, *o*-H von Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 65.7.

(*Z*)-2-Brom-1-(diphenylboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (**3b''**): Ansatz: 15.0 g (61.2 mmol) **1b**, 5.03 g (61.2 mmol) **2''**; Kühlung auf 0°C; 91% Umsatz. – 1H -NMR der Gleichgewichtsmischung (C_6D_6): δ = 1.13 (s; 9% von 9H, *t*Bu von **2''**), 1.20 (s; 91% von 9H, *t*Bu von **3b''**), 1.85 (s; 0.09 H an C-1 von **2''**), 6.76 (s; 0.91 H an C-1 von **3b''**), 7.22 (mc; 6H, *m*-H und *p*-H von Ph), 7.81 (mc; 4H, *o*-H von Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 68.9.

(*Z*)-1-(Benzylchlorboryl)-2-chlor-3,3-dimethyl-1-buten (**3c''**): Ansatz: 3.67 g (21.2 mmol) **1c**, 1.74 g (21.2 mmol) **2'**; Kühlung auf –20°C. – 1H -NMR: δ = 1.22 (s; 9H, *t*Bu), 3.15 (s; 2H, CH_2), 6.09 (s; 1H an C-1), 7.18 (mc; 5H, Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 66.5. – MS: *m/e* = 254 (12%; M^+), 163 (35; $M - C_7H_7$), 117 (42; $M - C_7H_7BCl$), 91 (100; $C_7H_7^+$), u. a.

(*Z*)- und (*E*)-1-(Benzylbromboryl)-2-brom-3,3-dimethyl-1-buten (**3d''**): Ansatz: 18.0 g (69.8 mmol) **1d**, 5.65 g (68.8 mmol) **2''**; Kühlung auf –20°C. – 1H -NMR: δ = 1.19 (s; 82% von 9H, *t*Bu I), 1.23 (s; 18% von 9H, *t*Bu II), 2.93 (s; 18% von 2H, CH_2 II), 3.18 (s; 82% von 2H, CH_2 I), 6.39 (s; 82% von 1H, H an C-1 I), 6.52 (s; 18% von 1H, H an C-1 II), 7.12 (mc; 5H, Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 71.2.

(*Z*)- und (*E*)-2-Brom-1-(diphenylboryl)-1-ethencarbonsäure-ethylester (**3b'''**): Ansatz: 26.4 g (108 mmol) **1b**, 10.6 g (108 mmol) **2'''**, 50 ml $CHCl_3$ bei 10°C. – 1H -NMR (270 MHz): δ = 1.35 (t, *J* = 6.99 Hz; 42% von 3H, CH_3 I), 1.51 (t, *J* = 6.99 Hz; 58% von 3H, CH_3 II), 5.45 (q, *J* = 6.99 Hz; 42% von 2H, CH_2 I), 5.68 (q, *J* = 6.99 Hz; 58% von 2H, CH_2 II), 9.11 (s; 42% von 1H, H an C-2 I), 9.80 (mc; 6H, *m*-H und *p*-H von Ph sowie 58% von 1H an C-2 II), 10.00 (mc; 4H, *o*-H von Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 37.8.

(*Z*)- und (*E*)-1-(Chlorphenylboryl)-1-phenyl-1-hexen (**4a'**) und 1-(Chlorphenylboryl)-2-phenyl-1-hexen (**5a'**): 81.0 g (404.0 mmol) **1a** werden auf 130°C erhitzt, und unter Rühren werden innerhalb 1.5 h 33.2 g (404.1 mmol) **2'** in kleinen Portionen zugetropft; hierbei wartet man nach jeder Zugabe das Ende der Reaktion ab, erkennbar am Nachlassen des Rückflusses durch tiefsiedendes **2'**. Die destillative Aufarbeitung ergibt bei 88–90°C/2·10⁻³ Torr 55.9 g unumgesetztes **1a** und bei 127–130°C/2·10⁻³ Torr 28.7 g (25%) einer Mischung aus *Z*- und *E*-**4a'** und **5a'**. Durch längeres Erhitzen des Reaktionsansatzes auf 130–140°C konnte der Umsatz nicht gesteigert werden. – 1H -NMR der Mischung aus 3 Isomeren: δ = 0.84 (mc; 3H an C-6), 1.34 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.09 (mc; 2H an C-3), 6.31 (t, *J* = 7.5 Hz; 58% von 1H an C-2 I von **4a'**), 6.38 (s; 11% von 1H an C-1 von **5a'**), 6.76 (t, *J* = 7.5 Hz; 31% von 1H an C-2 II von **4a'**), 7.26 (mc; 8H, C–Ph sowie *m*-H und *p*-H von B–Ph), 7.97 (mc; 2H, *o*-H von B–Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 63.6. – MS: *m/e* = 282 (64.5%; M^+), 200 (36; Ph_2BCl^+), 123 (100; $PhBCl^+$), 117 (95.5; $C_9H_9^+$), 105 (82; $C_8H_9^+$), 91 (77; $C_7H_7^+$), u. a.

$C_{18}H_{20}BCl$ (282.6) Ber. C 76.50 H 7.13 Cl 12.54 Gef. C 76.47 H 7.60 Cl 11.91

(*Z*)- und (*E*)-1-(Bromphenylboryl)-1-phenyl-1-hexen (**4b'**): Zu 27.3 g (111.5 mmol) **1b** werden im Verlauf von 4 h bei 80–90°C 9.2 g (112 mmol) **2'** gegeben. Eine destillative Auftrennung von Produkten und unumgesetzten Edukten ist ohne Verharzung der Produkte nicht möglich. Der Umsatz beträgt laut 1H -NMR-Spektrum 68%. – 1H -NMR (der Reaktionsmischung in C_7D_8 unter Weglassen der Edukt-Signale): δ = 0.80 (mc; 3H an C-6), 1.22 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.01 (mc; 2H an C-3), 6.17 (t, *J* = 7.5 Hz; 55% von 1H, H an C-2 I), 6.67 (t, *J* = 7.5 Hz; 45% von 1H, H an C-2 II), 7.12 (mc; 8H, C–Ph sowie *m*-H und *p*-H von B–Ph), 7.84 (mc; 2H, *o*-H von B–Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 67.4.

(*Z*)- und (*E*)-1-(Chlorphenylboryl)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-buten (**4a''**) und (*Z*)- und (*E*)-1-(Chlorphenylboryl)-3,3-dimethyl-2-phenyl-1-buten (**5a''**): Zu 33.7 g (168.1 mmol) **1a** wurden in 4 h bei 150°C 13.8 g (168.1 mmol) **2''** getropft. Bei 87–119°C/8 · 10⁻³ Torr erhält man 33.2 g (70%) eines Gemisches aus *Z*- und *E*-**4a''** sowie *Z*- und *E*-**5a''**. – ¹H-NMR der Mischung aus 4 Isomeren: δ = 0.92 (s; 12% von 9H, *t*Bu I), 0.95 (s; 24% von 9H, *t*Bu II), 1.10 (s; 52% von 9H, *t*Bu III), 1.19 (s; 12% von 9H, *t*Bu IV), 6.02 (s; 12% von 1 olefin. H I oder IV), 6.19 (s; 52% von 1 olefin. H III); 6.57 (s; 24% von 1 olefin. H II), 6.63 (s; 12% von 1 olefin. H IV oder I), 7.40 (mc; 8H, C–Ph sowie *m*-H und *p*-H von B–Ph), 8.09 (mc; 2H, *o*-H von P–Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 63.0. – MS: *m/e* = 282 (3.5%; M⁺), 200 (36.5; Ph₂BCl⁺), 154 (100; PhBC₅H₆⁺), 123 (23; PhBCl⁺), u. a.

C₁₈H₂₀BCl (282.6) Ber. C 76.50 H 7.13 Cl 12.54 Gef. C 76.31 H 6.72 Cl 12.42

(*Z*)- und (*E*)-1-(Bromphenylboryl)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-buten (**4b''**) und (*Z*)- und (*E*)-1-(Bromphenylboryl)-3,3-dimethyl-2-phenyl-1-buten (**5b''**): Zu 74.4 g (305 mmol) **1b** werden in 4 h bei 100°C 25.1 g (305 mmol) **2''** gegeben. Bei 110–135°C/2 · 10⁻³ Torr gehen 89.5 g (90%) eines Gemisches aus *Z*- und *E*-**4b''** sowie *Z*- und *E*-**5b''** über. – ¹H-NMR: δ = 0.91 (s; 12% von 9H, *t*Bu I), 0.95 (s; 29% von 9H, *t*Bu II), 1.09 (s; 47% von 9H, *t*Bu III), 1.18 (s; 12% von 9H, *t*Bu IV), 5.92 (s; 12% von 1 olefin. H I oder IV), 6.06 (s; 47% von 1 olefin. H III), 6.45 (s; 29% von 1 olefin. H II), 6.56 (s; 12% von 1 olefin. H IV oder I), 7.17 (mc; 5H, C–Ph), 7.42 (mc; 3H, *m*-H und *p*-H von B–Ph), 8.00 (mc; 2H, *o*-H von B–Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 67.0. – MS: *m/e* = 326 (11%; M⁺), 311 (6; M – Me), 244 (19; Ph₂BBr⁺), 231 (15; Ph₂BC₅H₆⁺), 165 (100; Ph₂B⁺), u. a.

C₁₈H₂₀BBr (327.1) Ber. C 66.10 H 6.16 Br 23.43 Gef. C 66.00 H 6.17 Br 24.57

2-(Dichlorboryl)-4,4-dimethyl-1-phenyl-2-penten (**4c''**): 32.8 g (128.6 mmol) **3c''** werden 12 h auf 100°C erhitzt. Die destillative Aufarbeitung ergibt bei 75–78°C/5 · 10⁻³ Torr 22.9 g (70%) **4c''**. – ¹H-NMR: δ = 1.11 (s; 9H, *t*Bu), 3.46 (d, *J* = 1.5 Hz; 2H, CH₂), 5.69 (mc; 1H an C-3), 7.21 (mc; 5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 60.2. – MS: *m/e* = 254 (5%; M⁺), 211 (33; M – C₃H₇), 197 (11; M – C₄H₉), 175 (20; M – C₃H₇ – HCl), 163 (18; M – C₄H₈Cl), 119 (91; C₉H₁₁⁺), 91 (100; C₇H₇⁺), 70 (70; C₅H₁₀⁺), 57 (59; C₄H₉⁺), u. a.

C₁₃H₁₇BCl₂ (255.0) Ber. C 61.23 H 6.72 Cl 27.81 Gef. C 60.28 H 6.68 Cl 27.19

2-(Dibromboryl)-4,4-dimethyl-1-phenyl-2-penten (**4d''**): 110.9 g (322.5 mmol) **3d''** werden 0.5 h auf 100°C erhitzt; bei Eintritt der Reaktion erwärmen sich die Reaktanden kurzfristig auf ca. 150°C. Die anschließende Destillation erbringt 90.9 g (82%) **4d''** vom Sdp. 100–101°C/10⁻² Torr. – ¹H-NMR: δ = 1.12 (s; 9H, *t*Bu), 3.43 (d, *J* = 1.5 Hz; 2H, CH₂), 5.59 (mc; 1H an C-3), 7.20 (mc; 5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 60.4. – MS: *m/e* = 344 (20%; M⁺), 329 (12; M – Me), 301 (60.5; M – C₃H₇), 287 (16; M – C₄H₉), 274 (41; M – C₅H₁₀), 253 (54; M – C₇H₇); 219 (48; C₁₀H₉BBr⁺), 205 (28; C₉H₇BBr⁺), 173 (23.5; C₁₃H₁₇⁺), 157 (40.5; C₁₂H₁₃⁺), 119 (100; C₉H₁₁⁺), 91 (100; C₇H₇⁺), u. a.

C₁₃H₁₇BBr₂ (343.9) Ber. C 45.40 H 4.98 Br 46.57 Gef. C 45.25 H 5.86 Br 46.97

(*Z*)- und (*E*)-4-(Bromethylboryl)-2,2-dimethyl-3-hexen (**4e''**): Zu 9.0 g (61 mmol) **1e** werden in 12 h bei 110°C 5.0 g (61 mmol) **2''** getropft. Bei 76–77°C/10 Torr gehen 9.4 g (68%) eines Gemisches aus *Z*- und *E*-**4e''** über. – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 1.01 (s; 74% von 9H, *t*Bu I), 1.03 (t, *J* = 7.6 Hz; 3H, CH₃ von B–Et), 1.11 (t, *J* = 7.3 Hz; 3H an C-6), 1.20 (s; 26% von 9H, *t*Bu II), 1.52 (q, *J* = 7.6 Hz; 2H, CH₂ von B–Et), 2.03 (q, *J* = 7.3 Hz, mit d, *J* = 1.5 Hz; 74% von 2H an C-5 I), 2.57 (q, *J* = 7.3 Hz; 26% von 2H an C-5 II), 5.44 (s, breit, ohne Auflösung der mit *J* = 1.5 Hz erwarteten Allyl-Kopplung; 74% von 1H, H an C-3 I), 6.71 (s; 26% von 1H, H an C-3 II). – ¹¹B-NMR: δ = 75.9. – MS: *m/e* = 230 (28%; M⁺), 215 (14; M – Me), 201 (24.5;

M – Et), 186 (18; M – Me – Et), 151 (37; M – Br), 121 (47; EtBC₆H₉⁺), 110 (83; C₈H₁₄⁺, 95 (100; BC₆H₁₂⁺), 55 (99; C₄H₇⁺), u. a.

C₁₀H₂₀BBr (231.0) Ber. C 52.00 H 8.73 Br 34.59 Gef. C 52.73 H 8.31 Br 33.74

1-(Chlorphenylboryl)-1-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-hexen (4a'''): 6.0 g (30 mmol) **1a** werden auf 5 °C gekühlt, und unter Rühren werden 4.6 g (30 mmol) **2''''** zugetropft. **4a'''** fällt zunächst als farbloses Öl an; durch Abkühlen auf –20 °C läßt sich eine langsame Kristallisation anregen, die bei Raumtemp. nach mehreren Tagen vollständig ist. Die durchsichtigen, würfelförmigen Kristalle werden aus Pentan umkristallisiert; Schmp. 50–51 °C; Ausb. 9.8 g (93%). Eine Destillation von **4a'''** war nicht möglich, da oberhalb von 100 °C eine langsame Rückreaktion zu **1a** und **2''''** beobachtet wird. – ¹H-NMR: δ = 0.06 (s; 9H, SiMe₃), 0.73 (mc; 3H an C-6), 1.18 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.08 (mc; 2H an C-3), 7.11 (s; 5H, C–Ph), 7.40 (mc; 3H, *m*-H und *p*-H von B–Ph), 8.05 (mc; 2H, *o*-H von B–Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 63.3. – ¹³C-NMR: δ = 0.4 (q; SiMe₃), 13.4 (q; C-6), 22.7 (t; C-5), 32.4 (t, C-4 und C-3), 126.5, 128.2, 128.5, 129.7, 134.2, 138.1 (6 Dubletts von *o*-, *m*- und *p*-C in C–Ph und B–Ph), 140.4 (s; C-1 von CPh), 149.2 (s; C-2), 155.9 (s; C-1). – MS: *m/e* = 354 (15%; M⁺), 339 (17; M – Me), 246 (90; M – Me₃SiCl), 217 (62; Ph₂BC₄H₄⁺), 204 (61; Ph₂BC₃H₃⁺), 189 (61; Ph₂BC₂⁺), 165 (68; M – 2Ph – Cl), 126 (78; PhBC₃H₂⁺), 73 (100; SiMe₃⁺), u. a.

C₂₁H₂₈BClSi (354.8) Ber. C 71.09 H 7.95 Cl 9.99 Gef. C 71.30 H 7.68 Cl 9.40

1-(Bromphenylboryl)-1-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-hexen (4b'''): Wie bei **4a'''** beschrieben, werden 6.5 g (27 mmol) **1b** mit 4.1 g (27 mmol) **2''''** umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 9.3 g (88%) **4b'''** vom Schmp. 46–48 °C. – ¹H-NMR: δ = 0.06 (s; 9H, SiMe₃), 0.71 (mc; 3H an C-6), 1.21 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.07 (mc; 2H an C-3), 7.13 (s; 5H, C–Ph), 7.38 (mc; 3H, *m*-H und *p*-H von B–Ph), 8.13 (mc; 2H, *o*-H von B–Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 67.1. – ¹³C-NMR: δ = 0.5 (q; SiMe₃), 13.5 (q; C-6), 22.7 (t; C-5), 32.4 (t; C-4), 32.6 (t; C-3), 126.6, 128.4, 128.6, 130.1, 134.5, 138.9 (6 Dubletts von *o*-, *m*- und *p*-C in C–Ph und B–Ph), 139.8 (s; C-1 von C–Ph), 149.0 (s; C-2), 157.8 (s; C-1). – MS: *m/e* = 398 (5%; M⁺), 246 (100; M – Me₃SiBr), 217 (40; Ph₂BC₄H₄⁺), 204 (34; Ph₂BC₃H₃⁺), 189 (41; Ph₂BC₂⁺), 165 (61; M – 2Ph – Br), 126 (77.5; PhBC₃H₂⁺), 73 (87.5; SiMe₃⁺), u. a.

C₂₁H₂₈BBrSi (399.3) Ber. C 63.17 H 7.07 Br 20.01 Gef. C 63.43 H 7.30 Br 20.05

Oxidation der Organoborierungsprodukte 4 und 5: 50 ml einer Pufferlösung aus 5 M NaH₂PO₄ und 6 M NaOH (pH = 8) werden bei 0 °C mit 15 ml 30proz. H₂O₂ vermischt. Unter kräftigem Rühren tropft man bei derselben Temperatur 50 mmol des zu oxidierenden Alkenylborans in 40 ml Pentan zu. Man rührt 2 h, erwärmt auf Raumtemp., trennt die Pentanphase ab und trocknet sie mit Na₂SO₄. Nach dem Abziehen des Pentans wird über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ansätze, Ausbeuten und Siedepunkte sind in Tab. 1 angegeben. Die bekannten Ketone **8a–d** wurden anhand ihrer analytischen Zusammensetzung, ihrer ¹H-NMR- und Massenspektren, ihrer charakteristischen IR-νCO-Bande sowie der teilweise bekannten Schmelzpunkte ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert. – Der Aldehyd **9a** ließ sich destillativ vom Keton **8a** nicht trennen. Er wurde im Gemisch mit **8a** anhand seines ¹H-NMR-Signals bei δ = 9.60 (d, *J* = 2.4 Hz; –CHO; die übrigen Signale von **9a** werden durch die von **8a** verdeckt) sowie anhand der IR-νCO-Bande bei 1720 cm^{–1} (**8a**: 1683 cm^{–1}) identifiziert. – Der Aldehyd **9b** ging als Produkt der Oxidation von **5a''** ebenso wie von **5b''** im Zuge der destillativen Aufarbeitung zusammen mit einer sehr viel größeren Menge Oxidationsprodukts Phenol als 1. Hauptfraktion über; **9b** wurde im Gemisch mit Phenol aufgrund seines vollständigen ¹H-NMR-Spektrums und der IR-νCO-Bande bei 1723 cm^{–1} identifiziert. Die 2. Hauptfraktion bestand aus reinem **8b** in einer Menge, die die Isomeren II und III (s. ¹H-NMR-Spektrum) als **4b''** und die Isomeren I und IV als **5b''** ausweist.

Protolyse bzw. Deuterolyse der Borierungsprodukte 3, 4 und 5: Das als einheitliche Substanz oder aber im entsprechenden Gemisch vorliegende Edukt wird im doppelten Volumen Pentan gelöst, und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wird die drei- bis vierfache Menge an $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ bzw. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ zugetropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. neutralisiert man die überschüssige Säure mit 30prozent. Natronlauge. Die Pentanphase wird abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Der nach dem Abziehen des Pentans verbleibende Rückstand wird über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ansätze, Ausbeuten und physikalische Daten der Produkte sind in Tab. 2 angeführt.

Tab. 1. Oxidation der Organoborierungsprodukte 4 und 5

Edukte	Einwaage		Ausbeute		Oxidations- produkte	Sdp. [°C/Torr]
	g	mmol	g	%		
4a', 5a'	13.5	47.8	4.0	47	8a, 9a	75–77/7 · 10 ⁻²
4b'	25.2	77.0	3.5	26	8a	65–66/10 ⁻²
4a'', 5a''	32.5	115.0	7.8	38	8b, 9b	58–60/8 · 10 ⁻²
4b'', 5b''	36.9	112.8	5.2	26	8b, 9b	51–53/5 · 10 ⁻³
4c''	13.0	51.0	3.6	37	8c	120–123/16
4d''	11.9	46.7	3.5	39	8c	72/5 · 10 ⁻³
4e''	21.1	91.3	5.3	45	8d	125–128
4a''''	19.7	55.5	6.9	35	8a	65–66/2 · 10 ⁻²
4b''''	19.8	49.6	3.0	34	8a	65–66/10 ⁻²

Tab. 2. Protolyse bzw. Deuterolyse der Borierungsprodukte 3, 4 und 5

Edukte	Einwaage		Ausbeute		Produkte	Sdp. [°C/Torr]
	g	mmol	g	%		
3b'	14.6	44.6	3.4	47	7a	105–108
3b''	36.6	111.9	6.6	36	7b	116
3c''	32.7	128.2	8.0	53	7c	96–97
3d''	22.5	65.4	5.7	63	7b	116
3b'''	37.1	108.2	2.5	13	7d	60–66/15
4a', 5a'	24.0	84.9	4.8	35	10a	99–101/13
4b'	35.4	108.2	8.4	48	10a	99–101/13
4a'', 5a''	17.5	61.9	8.9	90	10b	78–88/8
4b'', 5b''	25.8	78.9	2.9	23	10b	45–50/5 · 10 ⁻³
4d''	53.4	155.3	22.5		10c, 11c, 12c	62–89/5 · 10 ⁻³
4e''	23.7	102.6	4.1	36	10d	97–99

2-Brom-1-hexen (7a bzw. [1-D]-7a): Das zunächst als *Z*-Isomeris anfallende [1-D]-7a isomerisiert sich bei der Destillation zum *Z/E*-Gemisch. – ¹H-NMR (7a): $\delta = 0.92$ (mc; 3H an C-6), 1.45 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.41 (mc; 2H an C-3), 5.34 (mc; 1H an C-1, *cis* zu Br; $\delta_{\text{ber.}} = 5.42$), 5.51 (mc; 1H an C-1, *trans* zu Br; $\delta_{\text{ber.}} = 5.58$). – ¹H-NMR ([1-D]-7a): Wie 7a, aber: $\delta = 5.33$ (mc; 14% von 1H an C-1, *cis* zu Br), 5.49 (t, $J = 1.2$ Hz; 86% von 1H an C-1, *trans* zu Br). – ¹³C-NMR (7a): $\delta = 13.9$ (q; C-6), 21.7 (t; C-5), 30.3 (t; C-4), 41.4 (t; C-3), 116.6 (t; C-1), 135.5 (s; C-2). – MS (7a): $m/e = 162$ (37%; M⁺), 133 (7; M – Et), 120 (98; M – C₃H₆), 83 (78; M – Br), 55 (64; C₄H₇⁺), 41 (100; C₃H₅⁺), u. a.

C₆H₁₁Br (163.1) Ber. C 44.20 H 6.80 Gef. C 44.03 H 6.68

2-Brom-3,3-dimethyl-1-buten (7b bzw. [1-D]-7b): **7b** wurde anhand seiner literaturbekanntesten spektroskopischen Daten¹⁴⁾ identifiziert. – Z-[1-D]-**7b** (aus **3b''**): ¹H-NMR: $\delta = 1.19$ (s; 9H, *t*Bu), 5.55 (s; 1H an C-1, *trans* zu Br). – MS: $m/e = 163$ (50%; M⁺), 148 (44; M – Me), 84 (67.5; M – Br), 68 (100; M – Me – HBr), 56 (84; C₄H₈⁺), 41 (80; C₃H₅⁺), u. a. – Dieselben Daten erhält man für das Gemisch von Z- und E-[1-D]-**7b** (aus **3d''**) mit einem zusätzlichen ¹H-NMR-Signal: $\delta = 5.34$ (s; 20% von 1H an C-1, *cis* zu Br) neben $\delta = 5.55$ (wie oben, 80% von 1H).

2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten (7c bzw. [1-D]-7c): ¹H-NMR (**7c**): $\delta = 1.17$ (s; 9H, *t*Bu), 5.04 (d, $J = 1.2$ Hz; 1H an C-1, *trans* zu Cl; $\delta_{\text{ber.}} = 5.05$), 5.09 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H an C-1, *cis* zu Cl; $\delta_{\text{ber.}} = 5.18$). – ¹H-NMR (Z-[1-D]-**7c**): Wie **7c**, aber $\delta = 5.04$ (s) und kein $\delta = 5.09$ (reines Z-Isomeres). – MS (**7c**): $m/e = 118$ (28%; M⁺), 103 (64; M – Me), 83 (100; M – Cl), 75 (20; M – C₃H₇), 67 (61; C₅H₇⁺), u. a.

C₆H₁₁Cl (118.6) Ber. C 60.76 H 9.35 Gef. C 60.71 H 9.30

2-Brom-1-ethencarbonsäure-ethylester (7d bzw. [1-D]-7d): Das Verhältnis von Z- zu E-Isomeren von 42: 58 folgt aus der Zuordnung der NMR-Signale der olefinischen Protonen aufgrund des Vergleichs gemessener und berechneter Werte (s. u.). – ¹H-NMR (**7d**): $\delta = 1.29$ (t, $J = 7.2$ Hz; 42% von 3H, CH₃ von Z-**7d**), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz; 58% von 3H, CH₃ von E-**7d**), 4.22 (q, $J = 7.2$ Hz; 42% von 2H, CH₂ von Z-**7d**), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz; 58% von 2H, CH₂ von E-**7d**), 6.56 (d, $J = 14.3$ Hz; 48% von 1H, H an C-1 von E-**7d**; $\delta_{\text{ber.}} = 6.50$), 6.65 (d, $J = 8.4$ Hz; 42% von 1H, H an C-1 von Z-**7d**; $\delta_{\text{ber.}} = 6.60$), 7.03 (d, $J = 8.4$ Hz; 42% von 1H, H an C-2 von Z-**7d**; $\delta_{\text{ber.}} = 6.87$), 7.64 (d, $J = 14.3$ Hz; 58% von 1H, H an C-2 von E-**7d**; $\delta_{\text{ber.}} = 7.50$). – ¹H-NMR ([1-D]-**7d**): Wie **7d**, aber kein $\delta = 6.56$ und 6.65, fernerhin $\delta = 7.03$ (t, $J_{\text{HD}} = 1.2$ Hz; 42% von 1H, H an C-2, Z-Isomeres), 7.64 (t, $J_{\text{HD}} = 2.2$ Hz, 58% von 1H, H an C-2, E-Isomeres). – MS (**7d**): $m/e = 178$ (19%; M⁺), 163 (10; M – Me), 150 (57; M – C₂H₄), 133 (100; M – EtO), 105 (59; M – CO₂Et), 99 (100; M – Br), u. a.

1-Phenyl-1-hexen (10a) entsteht aus **4a'** und **4b'** im Z/E-Verhältnis 66: 34 bzw. 54: 46, wie sich aus der analytischen GC-Trennung und den ¹H-NMR-Signalintensitäten der Mischung übereinstimmend ergibt. Die Z/E-Zuordnung folgt aus den literaturbekanntesten GC-Retentionszeiten¹⁵⁾ sowie aus den charakteristischen ¹H-NMR-Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen. Das aus **5a'** freiwerdende 2-Phenyl-1-hexen lag laut GC-Analyse zu 10% neben **10a** vor. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆), Z-**10a**: $\delta = 0.79$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H an C-6), 1.24 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.27 (mc; 2H an C-3), 5.59 (d, $J = 11.6$ Hz, mit t, $J = 7.3$ Hz; 1H an C-2), 6.43 (d, $J = 11.6$ Hz; 1H an C-1), 7.0–7.3 (5H, Ph); E-**10a**: $\delta = 0.86$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H an C-6), 1.24 (mc; 4H an C-4 und C-5), 2.07 (d, $J = 7.5$ Hz, mit t, $J = 7.0$ Hz; 2H an C-3), 6.11 (d, $J = 15.4$ Hz, mit t, $J = 7.5$ Hz; 1H an C-2), 6.33 (d, $J = 15.4$ Hz; 1H an C-1), 7.0–7.3 (5H, Ph).

C₁₂H₁₆ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.39 H 10.10

3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-buten (10b): Z- und E-**10b** lassen sich an Apiezonfett M präparativ gaschromatographisch trennen und anhand literaturbekannter Spektren¹⁶⁾ identifizieren. **10b** aus **4a''** fällt laut GC-Analyse im Z/E-Verhältnis 69: 31 an; dieses Verhältnis entspricht dem Verhältnis der Isomeren III und II gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum der Mischung aus den 4 Isomeren Z- und E-**4a''** bzw. Z- und E-**5a''**, so daß diese Mischung aus 52% Z-**4a''**, 24% E-**4a''** und je 12% Z- und E-**5a''** besteht. – **10b** bildet sich aus **4b''** im Verhältnis 37: 63, das sich jedoch mit den Acetolysebedingungen ändert; wird nämlich die Acetolyse bei Raumtemp. und 80 Torr durchgeführt, dann wird der größte Teil des Protolyseprodukts HBr entfernt, und das Z: E-Verhältnis beträgt jetzt 51: 49, so daß das für **4b''** aus den ¹H-NMR-Signalintensitäten abgeleitete Isomerenverhältnis von 1.6 ein Z: E-Verhältnis sein sollte. – Das aus **5a''** und **5b''** erwartete 1-*tert*-Butylstyrol finden wir weder bei der präparativen noch bei der analytischen GC-Trennung; es könnte bei der Acetolyse polymerisiert sein.

4,4-Dimethyl-1-phenyl-2-penten (**10c**), 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1-penten (**11c**) und 1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,2-trimethylnaphthalin (**12c**): Bei der Acetolyse von **4d''** lassen sich durch GC-Analyse 8 Produkte nachweisen, deren Molmassen sich durch GC/MS-Kopplung ergeben. Die Isomeren **10c** und **11c** unterscheiden sich im Massenspektrum u. a. durch die Intensitätsverhältnisse $a:b$ der Peaks konstitutionstypischer Fragmentationen wie $m/e = 91$ ($a:b = 4.4:1$; $C_7H_7^+$), 83 ($a:b = 50:1$; $M - C_7H_7$), 57 ($a:b = 1:1.8$; tBu^+). Von **10c** und **11c** erhält man je ein *Z*- und *E*-Isomeres mit jeweils gleicher Intensitätsverteilung der Massenpeaks; sie lassen sich durch die literaturbekannte höhere GC-Retentionszeit der *E*-Isomeren in vergleichbaren Fällen zuordnen¹⁵). Ein fünftes Isomeres derselben Masse, **12c**, läßt sich ebenso wie *Z*-**10c** und *E*-**11c** präparativ gaschromatographisch isolieren und identifizieren. Drei weitere Produkte stellen laut Molmasse die entsprechenden Bromdimethylphenylpentane dar, für die wir Brom in der 1-, 2- bzw. 3-Stellung erwarten dürfen. Die GC-Intensitätsverhältnisse ergeben folgende Stoffmengenanteile für die 8 Produkte mit steigender Retentionszeit: 0.102 (*Z*-**10c**), 0.033 (*Z*-**11c**), 0.095 (*E*-**10c**), 0.548 (*E*-**11c**), 0.090 (**12c**), 0.035 (Brompentan I), 0.047 (Brompentan II) und 0.007 (Brompentan III).

Z-10c: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.97$ (s; 9H, *t*Bu), 3.24 (mc; 2H an C-1; $\delta_{ber.} = 3.35^{17}$), 5.48 (mc; 2H an C-2 und C-3), 7.08 (mc; 5H, Ph).

E-11c: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.87$ (s; 9H, *t*Bu), 1.99 (mc; 2H an C-3; $\delta_{ber.} = 2.05^{17}$), 6.24 (mc; 2H an C-1 und C-2), 7.15 (mc; 5H, Ph); durch Entkopplung von den Methylenprotonen erhält man für die olefinischen Protonen 2 Dubletts bei $\delta = 6.16$ und 6.32 ($J = 15.3$ Hz).

12c: 1H -NMR: $\delta = 1.43 - 1.53$ (m; 3H, CH_3 an C-2), 1.63 (s; 3H, CH_3 I an C-1), 1.80 (s; 3H, CH_3 II an C-1), 2.16 (mc; 3H an C-2 und C-3), 3.26 (mc; 2H an C-4), 7.71 (mc; 4H an C-5 bis C-8). – ^{13}C -NMR: $\delta = 17.4$ (q; CH_3 an C-2), 26.7 (q; CH_3 I an C-1), 28.4 (t; C-3), 30.3 (t; C-4), 31.0 (q; CH_3 II an C-2), 38.1 (s; C-1), 40.3 (d; C-2), 126.9, 128.4, 129.4, 130.4 (4 d; C-5 bis C-8), 137.2, 147.9 (2s; C-9, C-10).

$C_{13}H_{18}$ (174.3)	Ber.	C 89.59	H 10.41
	Gef.	C 89.10	H 10.25 (Z-10c)
		C 89.41	H 10.31 (E-11c)
		C 89.45	H 10.29 (12c)

(*E*)-2,2-Dimethyl-3-hexen (**E-10d**): 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.28$ (t, $J = 7.5$ Hz; 3H an C-6), 1.36 (s; 9H, *t*Bu), 2.66 (mc; 2H an C-5), 5.38 (d, $J = 15.4$ Hz, mit t, $J = 5.7$ Hz; 1H an C-4), 5.47 (d, $J = 15.4$ Hz; 1H an C-3); aus $J = 15.4$ Hz folgt die *E*-Konfiguration von **10d**. – MS: $m/e = 112$ (54%; M^+), 97 (61; $M - Me$), 83 (97; $M - Et$), 69 (48; $M - C_3H_7$), 57 (75; tBu^+), 55 (100; $C_4H_7^+$), u. a.

2-Chlor-1,2-dihydro-2-boranaphthalin (**6c**): Durch eine Lösung von 20.0 g (116 mmol) **1c** in 170 ml Toluol werden innerhalb 0.5 h bei Raumtemp. 5 l Ethin und im Verlauf von 20 h in der Siedehitze weitere 57 l Ethin geleitet. Das bei der Reaktion freigesetzte HCl wird in 1 M NaOH aufgefangen und durch Rücktitration zu 115 mmol (100%) bestimmt. Zweimalige Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ergibt 15.5 g (82%) **6c**, Sdp. 50–53°C/0.01 Torr; **6c** kristallisiert beim Abkühlen in langen Nadeln, Schmp. 30°C. – 1H -NMR: $\delta = 2.72$ (s; 2H, CH_2), 6.33 (d, $J = 12$ Hz; 1H an C-3), 7.14 (mc; 4H an C-5 bis C-8), 7.69 (d, $J = 12$ Hz; 1H an C-4). – MS: $m/e = 162$ (57%; M^+), 146 (49; $M - CH_4$), 135 (21; $M - C_2H_2 - H$), 126 (100; $M - HCl$), 115 (48; $C_9H_7^+$), 100 (29; $C_8H_4^+$), 91 (21; $C_7H_7^+$), u. a.

C_9H_8BCl (162.4)	Ber.	Cl 21.83	Gef.	Cl 21.80
---------------------	------	----------	------	----------

4-Butyl-2-chlor-1,2-dihydro-2-boranaphthalin (**6c'**): 2.41 g (13.9 mmol) **1c** werden in 60 ml Toluol gelöst und eine Lösung von 1.23 g (15.0 mmol) **2'** in 6 ml Toluol zugegeben. Innerhalb von 7 d spalten in der Siedehitze 80% der erwarteten Menge HCl ab. Der nach dem Abziehen des Lö-

sungsmittels verbleibende Rückstand wird destilliert. Ausb. 2.0 g (66%) **6c'**, Sdp. 51–58 °C/0.01 Torr, das beim Abkühlen zu Nadeln erstarrt; Schmp. 18 °C. – ¹H-NMR: δ = 0.80–2.00 (9H, Bu), 2.71 (s; 2H an C-1), 6.30 (s; 1H an C-3), 7.23–7.61 (4H an C-5 bis C-8). – MS: *m/e* = 218 (18%; M⁺), 176 (100; M – C₃H₆), 161 (24; M – C₄H₉), 140 (14; M – C₃H₆ – HCl), 128 (16; C₁₀H₈⁺), 115 (14; C₉H₇⁺), 91 (9; C₇H₇⁺), u. a.

C₁₃H₁₆BCl (218.5) Ber. B 4.95 Cl 16.22 Gef. B 5.0 Cl 17.01

- 1) M. F. Lappert und B. Prokai, *J. Organomet. Chem.* **1**, 384 (1964).
- 2) J. R. Blackborow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1989.
- 3) J. R. Blackborow, *J. Organomet. Chem.* **128**, 161 (1977).
- 4) G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1400 (1977).
- 5) P. I. Paetzold und H. Smolka, *Chem. Ber.* **103**, 289 (1970).
- 6) H. C. Brown und G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1512 (1959).
- 7) C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **49**, 164 (1966).
- 8) H. C. Brown, C. G. Scouten und R. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 96 (1979).
- 9) R. Köster und M. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 169 (1968).
- 10) H. Klingenberger, Dissertation, TH Aachen 1974.
- 11) H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- 12) 12a) P. D. Bartlett und L. J. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 544 (1942). – 12b) V. Jäger und H. G. Viehe, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/2a, S. 79, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 13) K. C. Frisch und R. B. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4853 (1952).
- 14) A. Pross und S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **24**, 1437 (1971).
- 15) M. Schlosser und K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967).
- 16) D. Seyferth und G. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4156 (1965).
- 17) B. P. Dailey und J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3977 (1955).

[221/82]