

Synthese und Reaktivität von 2-Borolenen und von 3-Borolenen¹⁾

Gerhard E. Herberich*, Wilfried Boveleth, Bernd Heßner,
Martin Hostalek, Dieter P. J. Köffer, Holger Ohst und Dietmar Söhnen

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 29. Mai 1985

C-Unsubstituierte 3-Borolene C_4H_6BR (**1**) mit Alkyl-, Aryl- oder Dialkylamino-Substituenten am Bor werden durch Umsetzung von RBX_2 ($MeBBR_2$, $C_6H_{11}BCl_2$, $PhBCl_2$, $o\text{-Tol}BCl_2$, $MesBCl_2$, Me_2NBCl_2 , Et_2NBCl_2 , $(iPr)_2NBCl_2$) mit $Mg(C_4H_6) \cdot 2 THF$ in Ether erhalten. Katalytische Isomerisierungsreaktionen liefern die entsprechenden 2-Borolene C_4H_6BR (**2**) ($R = Ph, NMe_2, NEt_2, N(iPr)_2$). Weitere 2-Borolene ($R = Me, Ph, Cl, OMe$) können günstig mit Hilfe von 1-(Diisopropylamino)-2-borolen (**2h**) erhalten werden. Addition von lithiorganischen Agenzien ($LiMe, LiPh$) und anschließende Behandlung mit HCl in Et_2O liefert 1-R-2-borolene ($R = Me, Ph$). Addition von polaren Agenzien HX ($HCl, MeOH$) und danach von HCl in Et_2O ergibt 1-heterosubstituierte 2-Borolene ($R = Cl, OMe$). Alle Borolene sind sehr luft- und wasserempfindliche Flüssigkeiten von hoher Reaktivität. Zusätzlich zur üblichen Charakterisierung werden einige einfache kristallisierte Derivate beschrieben, darunter einige Boratacyclopenten-Salze.

Synthesis and Reactivity of 2-Borolenes and of 3-Borolenes¹⁾

C-Unsubstituted 3-borolenes C_4H_6BR (**1**) with alkyl, aryl, or dialkylamino substituents at boron are obtained by treating RBX_2 ($MeBBR_2$, $C_6H_{11}BCl_2$, $PhBCl_2$, $o\text{-Tol}BCl_2$, $MesBCl_2$, Me_2NBCl_2 , Et_2NBCl_2 , $(iPr)_2NBCl_2$) with $Mg(C_4H_6) \cdot 2 THF$ in ether. Catalytic isomerization reactions produce the corresponding 2-borolenes C_4H_6BR (**2**) ($R = Ph, NMe_2, NEt_2, N(iPr)_2$). Additional 2-borolenes ($R = Me, Ph, Cl, OMe$) can be obtained efficiently via 1-(diisopropylamino)-2-borolene (**2h**). Addition of organolithium reagents ($LiMe, LiPh$) and subsequent treatment with HCl in Et_2O affords 1-R-2-borolenes ($R = Me, Ph$). Addition of polar reagents HX ($HCl, MeOH$) and subsequently of HCl in Et_2O produces 1-heterosubstituted 2-borolenes ($R = Cl, OMe$). All borolenes are highly air- and watersensitive liquids of high reactivity. In addition to the usual characterization a number of simple crystalline derivatives, including some boratacyclopentene salts, are also described.

Über ungesättigte B-C-Fünfringe ist wenig bekannt^{2,3)}. Wir berichten hier über eine allgemeine Synthese von 3-Borolenen **1** und 2-Borolenen **2**.



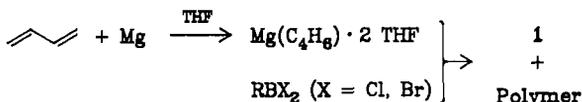
Vor unserer Arbeit, über die schon vorläufige Mitteilungen erschienen sind^{4,5)}, waren 2-Borolene völlig unbekannt⁶⁾, ebenso einfache (d. h. C-unsubstituierte)

3-Borolene⁵). In verschiedenem Zusammenhang sind vereinzelt mehrfach substituierte 3-Borolene⁶⁻⁸) und 2-Borolene^{8,9}) beobachtet oder isoliert worden.

I. Die Synthese von 3-Borolenen

Die Reaktion von (2-Buten-1,4-diyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium¹⁰) mit Halogenboranen kann im Prinzip zu Ringbildung oder zur Bildung von Kettenpolymeren führen. Mit Alkyl- und Aryldihalogenboranen sowie mit (Dialkylamino)dichlorboranen erhält man nach Schema 1 bei -80 bis -60°C in Diethylether glatt die 3-Borolene **1a-h** neben polymerem Material. Umsetzungen mit BCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, B(OMe)_3 und MeOBCl_2 waren im wesentlichen erfolglos; mit MeOBCl_2 fand man im flüchtigen Produktanteil geringe Mengen der Methoxyverbindung **1j** ($\delta(^{11}\text{B}) = 61$ ppm; vgl. Lit.¹¹).

Schema 1



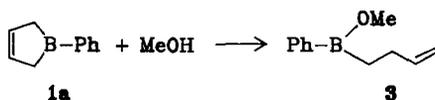
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R	Ph	<i>o</i> -Tol	Mes	Me	C_6H_{11}	NMe_2	NEt_2	$\text{N}(i\text{Pr})_2$	Cl	OMe
Ausb. (%)	58	25	9	(25)	65	55	55	88	0	(Spur)

Die Borolene wurden im allgemeinen durch destillative Aufarbeitung in Substanz erhalten; nur die sehr flüchtige Methylverbindung **1d**, die so vom THF nicht getrennt werden kann, wurde als Addukt mit Trimethylamin isoliert.

II. Eigenschaften von 3-Borolenen

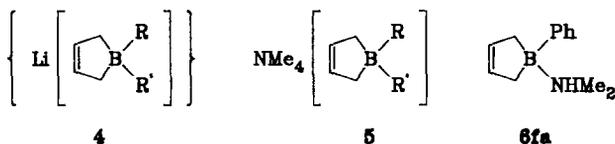
Die 3-Borolene sind konstitutionell Allylborane und daher hochreaktiv. 1-Alkyl- und 1-Aryl-3-borolene sind nicht lagerfähig und extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Beim Stehenlassen polymerisieren sie auch bei -30°C langsam, wahrscheinlich beschleunigt durch Sauerstoffspuren, durch ringöffnende Umorganoborierung; durch Kochen des Polymeren in THF bilden sich die 3-Borolene langsam zurück. Protische Agenzien bewirken schnelle Ringöffnung. Wir geben in Schema 2 als übersichtliches Beispiel die Reaktion von **1a** mit Methanol, die glatt zur 3-Butenylverbindung **3** führt.

Schema 2



Die Aminoverbindungen **1f-h** sind deutlich weniger reaktiv. Sie sind lagerfähig, aber immer noch sehr empfindlich gegen Luft, Wasser und andere protische Agenzien.

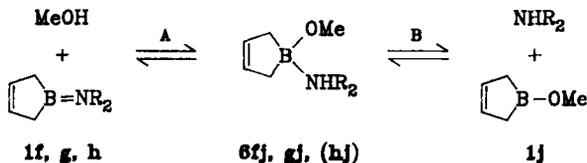
Die Reaktivität der 3-Borolene **1** wird überwiegend durch die Elektrophilie am Boratom bestimmt. Die Alkyl- und Arylverbindungen bilden erwartungsgemäß stabile kristalline Addukte mit Trimethylamin, wenn nicht wie bei **1c** und **1e** sterische Hinderung vorliegt. Mit lithiorganischen Verbindungen bilden sie Quartärisierungsprodukte wie **4aa**, **ak** und **ea**, die sich aus wäßriger Lösung als kristallisierte Tetramethylammonium-Salze **5aa**, **ak** und **ea** fällen lassen. Die Aminoverbindungen addieren in der Regel lithiorganische Verbindungen zu Amidoboraten. So erhält man aus **1f** mit LiPh das Amidoborat **4fa**, welches mit Wasser zum stabilen Addukt **6fa** protoniert wird. Versuche zur Spaltung von **6fa** mit Lewis-Säuren oder mit etherischer Hydrogenchlorid-Lösung führten zu Ringöffnung. Bei den sterisch anspruchsvolleren Aminoverbindungen **1g** und **1h** entstehen bereits im Quartärisierungsschritt Nebenprodukte vom Typ **4aa**; auch beobachtet man Ringöffnung, wenn man versucht, die Amidoborate **4ga** und **4ha** zu protonieren. Diese Versuche zeigen insgesamt, daß es offenbar nicht möglich ist, ausgehend von 1-Amino-3-borolenen, andere 3-Borolene mit Alkyl- und Arylsubstituenten am Bor zu synthetisieren. Schließlich kann bei extremer sterischer Hinderung mit starken Basen statt der Quartärisierung eine Metallierung im Ring eintreten, wie im System **1h**/Li*t*Bu⁹⁾ und im System **1c**/Lithium-(2,2,6,6-tetramethylpiperid)^{1b)} beobachtet.



	aa	ak	ea	fa	ga	ha
R	Ph	Ph	C ₆ H ₁₁	NMe ₂	NEt ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂
R'	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	Ph	Ph	Ph

Auf ähnliche Verhältnisse stößt man auch bei der Reaktion der 1-Amino-3-borolene mit stöchiometrischen Mengen von Methanol (Schema 3).

Schema 3



Die 3-Borolene **1f**–**h** addieren zunächst Methanol an die B–N-Bindung (¹¹B-NMR-Versuche in CD₂Cl₂ oder CDCl₃). In der Methyl-Reihe **f** bildet sich das bei Raumtemperatur stabile Addukt **6fj** (δ(¹¹B) = 12.8 ppm). In der Ethyl-Reihe **g** läßt sich das Addukt **6gj** bei 0°C noch auskristallisieren. In Lösung ist **6gj** jedoch

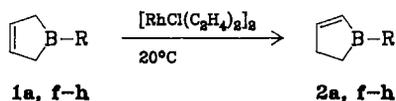
über das mobile Gleichgewicht B teilweise in 1-Methoxy-3-borolen (**1j**) und Diethylamin dissoziiert; man beobachtet eine temperaturabhängige ^{11}B -Resonanz (27 ppm bei 20°C, 41 ppm bei 50°C). Das bezüglich der NMR-Zeitskala langsame Gleichgewicht A erlaubt eine geringe Konzentration von freiem MeOH, so daß langsam (bei 20°C im Verlauf von Tagen) irreversible Ringöffnung eintritt ($\delta(^{11}\text{B}) = 32$, wie für $\text{C}_4\text{H}_7\text{B}(\text{OMe})_2$ zu erwarten; $\delta(^{11}\text{B}) = 51$ von dem jetzt überschüssigen **1g**). In der Isopropyl-Reihe **h** erfolgt die Methanoladdition deutlich langsamer, und das Gleichgewicht B liegt ganz rechts ($\delta(^{11}\text{B}) = 61$ von **1j**); man beobachtet daher Gemische von Ausgangsmaterial **1h** mit **1j** und dessen Ringöffnungsprodukten. In keinem dieser Systeme, auch nicht ausgehend von reinem Addukt **6fj**, konnte eine Möglichkeit zur Isolierung der Methoxyverbindung **1j** gefunden werden.

III. Die Synthese von 2-Borolenen

Im Prinzip lassen sich 2-Borolene durch katalytische Isomerisierung von 3-Borolenen darstellen; der Katalysator wird dabei u. a. durch Bildung von (Borol)metall-Komplexen verbraucht⁴⁾. Ferner ist die gezielte Synthese von (Borol)metall-Komplexen durch dehydrierende Komplexierung von 3-Borolenen in aller Regel von mehr oder minder schneller Isomerisierung der 3-Borolene begleitet¹²⁾. 2-Borolene sind also thermodynamisch stabiler als 3-Borolene, verursacht durch Resonanzstabilisierung der Vinylboranstruktur.

Die Aminoverbindungen **1f–h** lassen sich mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ fast quantitativ in die entsprechenden 2-Borolene umwandeln (Schema 4). In dem besonders günstigen Fall **1h** erweist sich ein Molverhältnis (Substrat:Katalysator) von 1000:1 als ausreichend, wenn der Katalysator portionsweise zugegeben wird. Der gleiche Katalysator isomerisiert auch **1a** zu **2a**, wobei jedoch für volle Umsetzung ein Molverhältnis < 20:1 notwendig ist⁴⁾.

Schema 4

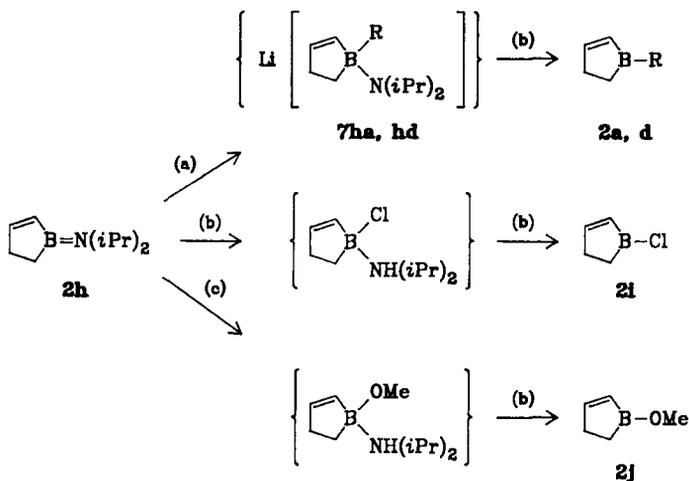


Die Phenylverbindung **1a** wird auch durch die bekannten Hydrierkatalysatoren RuCl_2L_3 , RuH_2L_4 , RuClHL_3 , OsCl_2L_3 , RhClL_3 , $\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3$ und $\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3$ mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ sowie durch RuH_2L_4 , RuClHL_4 und RuCl_2L_4 mit $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ isomerisiert¹³⁾. Dabei ist $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei weitem am wirksamsten; bei Raumtemperatur wird ein Substrat/Katalysator-Verhältnis von 200:1 erreicht¹³⁾.

Eine andere und praktisch erfolgreichere Strategie zur Synthese von 2-Borolenen verwendet die Diisopropylaminoverbindungen **1h** und **2h** als Zwischenprodukte (Schema 5) und bietet vier Vorteile: größte Ausbeute (88%) bei der Synthese des 3-Borolens **1h**, günstige katalytische Isomerisierung zum 2-Borolen **2h**, geringere Empfindlichkeit der Diisopropylaminoverbindungen und große Variabilität in den am Boratom einzuführenden Substituenten.

Zum ersten kann man an **2h** lithiumorganische Verbindungen addieren, wobei in der Regel Amidoborate wie **7ha** und **7hd** gebildet werden. Dagegen wird im System **2h**/*Li*tBu die *tert*-Butylgruppe am Kohlenstoffatom C-3 unter Verschiebung des Reaktionszentrums addiert^{1b)}. Die erwähnten Amidoborate kann man dann bei -80°C mit Hydrogenchlorid in Ether sauber in die entsprechenden 1-R-2-borolene wie **2a** und **2d** umwandeln. Zum zweiten kann man Verbindungen HX wie HCl oder MeOH an die B-N-Bindung von **2h** addieren. Durch Dissoziation der primären Additionsprodukte wird Diisopropylamin freigesetzt, welches mit Hydrogenchlorid in Ether gebunden und in abtrennbare Form gebracht werden kann. Die Synthesen der Chlor- und der Methoxyverbindung **2i** bzw. **2j** wurden als Beispiele für diese Methodik ausgearbeitet. In scharfem Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen in der 3-Borolen-Reihe verlaufen alle diese Reaktionen im ^1H - und ^{11}B -NMR-Experiment praktisch quantitativ; die erzielten präparativen Ausbeuten sind im wesentlichen durch die nicht unerheblichen Aufarbeitungsverluste bestimmt.

Schema 5



(a) *Li*R in Et₂O, -80°C ; (b) HCl in Et₂O, -80°C ; (c) MeOH, -80°C .

Wenn die Methylverbindung **2d** für präparative Zwecke weiterverarbeitet werden soll, ist es von großem Vorteil, die aufwendige und verlustreiche Isolierung in Substanz zu vermeiden. In diesem Fall isoliert man **2d** als gut lagerfähiges Trimethylamin-Addukt. Aus dem Addukt lassen sich nach Bedarf Lösungen von **2d** in Alkanen oder Aromaten durch Spaltung mit Hydrogenchlorid herstellen.

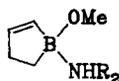
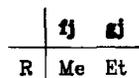
IV. Eigenschaften von 2-Borolenen

Die 2-Borolene sind als Vinylborane deutlich weniger reaktiv als die 3-Borolene. 1-Phenyl- und 1-Methyl-2-borolen (**2a** und **d**) sind bei Raumtemperatur lagerfähig, aber sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Methylverbindung **2d** ist selbst-

entzündlich. Protische Agenzien bewirken Ringöffnung; so reagiert **2a** mit Methanol zur gleichen 3-Butenylverbindung **3** wie **1a**, wenn auch viel langsamer. Die Trimethylamin-Addukte von **2a**, **d** und **i** und ein zu **5aa** isomeres Salz $[\text{NMe}_4][\text{C}_4\text{H}_6\text{BPh}_2]$ (**8**) sind nach gängigen Methoden zu erhalten.

Die geringere Neigung der 2-Borolene zur Ringöffnung ist entscheidend für den Erfolg der in Schema 5 beschriebenen Synthesen. So werden **2a**, **d**, **i** und **j** von Hydrogenchlorid nur sehr langsam angegriffen. Die Chlorverbindung **2i** reagiert mit einem Äquivalent MeOH in Chloroform glatt unter HCl-Entwicklung zur Methoxyverbindung **2j**, diese ist bei Raumtemperatur gegen Methanol praktisch beständig.

Die in Abschnitt III erwähnte Resonanzstabilisierung zeigt sich auch bei der Reaktion der 1-Amino-2-borolene mit MeOH, wenn man mit den entsprechenden Reaktionen in der 3-Borolen-Reihe (Schema 3) vergleicht. Die Addition von MeOH ist langsamer, die gebildeten Amin-Addukte von **2j** sind weniger stabil. So läßt sich im System **2g**/MeOH (1:1 in CDCl_3) das Addukt **9gj** nicht mehr nachweisen; Zugabe von Dimethylamin zum Reaktionsgemisch liefert dann das kristallisierte Addukt **9fj**, welches jedoch in Lösung bereits merklich dissoziiert ist.

**8****9fj**, (**gj**)

V. Spektren und Konstitution

Die neuen Verbindungen wurden nach den üblichen Methoden charakterisiert. Die Reinheit wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert; in den meisten Fällen wurden auch C,H-Analysen durchgeführt.

Die NMR-Spektren der Borolene (Tab. 1–4) belegen die angenommenen Konstitutionen. Die ^{13}C - ^{11}B -Wechselwirkung verbreitert die ^{13}C -NMR-Signale der dem Bor benachbarten C-Atome. Das erlaubt eine eindeutige Zuordnung aller Ring-C-Atome. Die ^{13}C - ^{11}B -Kopplung ist in einigen Fällen aufgelöst; so beobachtet man insbesondere beim 1-Chlor-2-borolen (**2i**) Signale (Tab. 4), die als Dublett (C-2) bzw. Triplet (C-5) von Quartetts mit ganz grob $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}) \approx 2 \ ^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{11}\text{B})$ zu deuten sind. Die beiden Alkylgruppen der 1-(Dialkylamino)-2-borolene **2f**–**h** sind jeweils chemisch nicht äquivalent; eine hohe Rotationsbarriere um die B–N-Bindung entspricht dabei der Erwartung¹⁴.

Bemerkenswert ist weiter die unsymmetrische Störung der Doppelbindung der 2-Borolene. Die Signale der zum Bor β -ständigen Atome C-3 und 3-H sind um 27–40 ppm bzw. 1.0–1.6 ppm gegen die Signale von C-2 und 2-H tieffeldverschoben; ähnliche Verhältnisse sind von Alkenylboranen bekannt und sind als Folge der Konjugation zwischen Doppelbindung und trigonalem Bor zu verstehen¹⁵. Aus dem gleichen Grund liegen die ^{11}B -Signale der 2-Borolene bei höherem Feld als die der 3-Borolene, und zwar erwartungsgemäß am meisten bei 1-Alkyl-

Tab. 1. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren^{a)} der 3-Borolene

	3,4-H (2H)	2,5-H (4H)	^1H -NMR	R	^{11}B -NMR	Solvens
1a	6.01 „s“	2.12 „s“	7.6 m br (2H_o), 7.15 m br ($2\text{H}_m + \text{H}_p$)		86.2	—
1b	6.15 „s“	2.45 „s“	7.93 m (1H_o), 7.24 m br ($2\text{H}_m + \text{H}_p$), 2.32 s (Me)		87.0	C_2Cl_4
1c	6.10 „s“	2.09 „s“	6.80 s (2H_m), 2.31 s (2 Me), 2.27 s (Me)		95.0	CDCl_3
1e	5.94 „s“	1.89 „s“	2.13–1.20 m (C_6H_{11})		95.5	—
1f	5.87 m	1.50 m	2.75 s (2 Me)		51.1	CD_2Cl_2
1g	5.86 m	1.52 m	3.09 q (2CH_2), 1.08 t (2 Me), $^3J = 7.0$ Hz		52.3	C_2Cl_4
1h	5.97 m	1.68 m	3.57 sept (2CH), 1.16 d (4 Me), $^3J = 7.0$ Hz		50.1	CDCl_3

^{a)} $\delta(^1\text{H})$ -Werte [ppm], gegen int. TMS, 60 MHz; $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte [ppm], gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren^{a)} der 3-Borolene

	C-3/4	C-2/5	R
1a	132.7 dm (157)	30 t br (117)	136.6 dt (158, 7.5; C_o), 132.8 dt (157, 7.5; C_p), 127.8 dd (158, 7.0; C_m)
1f	133.2 dm (157)	23 m br	40.6 qq (134, $^3J(\text{CNCH}_3) = 4.5$; 2 Me)
1g	133.3 dm (157)	22 t br (112)	44.1 t, sex (135, $^2J(\text{CCH}_3) \approx ^3J(\text{CNCH}_2) \approx 4$; 2CH_3), 15.4 qt (126, $^2J(\text{CH}_2\text{CH}_3) \approx 2.4$; 2 Me)
1h	133.0 dm (157)	24 m br ^{b)}	48.7 d ^{o)} (134; 2CH), 23.0 q, quint (125, $^2J(\text{CHCH}_3) \approx ^3J(\text{CH}_2\text{CHCH}_3) \approx 4.5$; 4 Me)

^{a)} δ -Werte [ppm], gegen int. TMS, 67.88 MHz, CDCl_3 ; Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern. — ^{b)} Überlagert vom Signal der Me-Gruppen. — ^{c)} 2J - und 3J -Kopplungen nicht aufgelöst.

Tab. 3. ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren^{a)} der 2-Borolene

	2-H	3-H	4-H	¹ H-NMR		R	¹¹ B-NMR	Solvens
2a	6.86 dt (7.6, 1.4)	7.87 m ^{b)}	2.54 m	1.59 m	7.87 m (2H _o + 3-H), 7.35 (2H _m + H _p)		73.9	CD ₂ Cl ₂
2d	6.30 d br (7.5)	7.62 d br	2.36 m	1.21 m	0.86 s br (Me)		81.0	CDCl ₃
2f	6.11 d br (8.0)	7.21 br	2.38 m	0.94 m	2.89 s (Me), 2.79 s (Me)		48.3	CD ₂ Cl ₂
2g	6.05 d br (8.0)	7.14 d br	2.35 m	0.95 m	3.06 u. 3.18 q (2CH ₃), 1.07 u. 1.08 t (2 Me) (7.0)		48.3	CDCl ₃
2h	6.20 dt (8.0, 2.0)	7.17 d br	2.31 m	1.03 m	3.47 u. 3.63 sept (2 CH), 1.13 u. 1.22 d (4 Me) (7.0)		48.1	CDCl ₃
2i	6.16 d br (8.0)	7.82 br	2.43 m	1.33 m	—		71.4	CDCl ₃
2j	6.13 d br (7.5)	7.62 br	2.40 m	0.95 m	3.83 s (OMe)		54.8	CDCl ₃

^{a)} δ(¹H)-Werte [ppm], gegen int. TMS, 270 MHz bei **2a** und **2h**, sonst 60 MHz; Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern; δ(¹¹B)-Werte [ppm], gegen ext. BF₃ · OEt₂. — ^{b)} Überdeckt von H_o.

 Tab. 4. ¹³C-NMR-Spektren^{a)} der 2-Borolene

	C-2	C-3	C-4	C-5	R
2a	138.4 m br	175.7 dm (154)	35.7 tm (127)	21.0 t br	136.7 dt (157, 7; C _o), 131.9 dt (157, 7; C _p), 127.8 dd (159, 7; C _m)
2d^{b)}	140 br	174.3	35.7	23 br	7 br (Me)
2g	133 m br	162.9 dm (153)	33.0 tm (127)	13 m br	44.2 t, sex (134, ² J(CCH) ₃) ≈ ³ J(CNCH ₂) ≈ 5; 2CH ₂ ^o , 15.5 u. 16.3 qt (126, ² J(CH ₂ CH ₃) ≈ 3; 2 Me)
2h	135 m br	162.0 dm (150)	32.7 tm (127)	15 t br	46.2 u. 50.2 d ^{d)} (133 bzw. 136; 2 CH), 22.5 u. 24.7 q, quint (125, ² J(CHCH ₃) ≈ ³ J(CCCCH ₃) ≈ 5; 4 Me)
2i	138.4 m br ^{e)}	178.7 d (159)	34.5 tm (129)	23.5 m br ^{f)}	—
2j	131.6 m br	170.4 d (155)	31.5 tm (128)	13.0 m br	56.4 q (143; OMe)

^{a)} δ-Werte [ppm], gegen int. TMS, 67.88 MHz, CDCl₃; Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern. — ^{b)} Breitbandkoppelt. — ^{c)} Relative Intensitäten der Sextett-Komponenten etwa 1:5:10:10:5:1; für die beiden Methyl-C-Atome ist zufällig Fast-Isochronie anzunehmen. — ^{d)} ²J- und ³J-Kopplungen nicht aufgelöst. — ^{e)} 6 breite Linien. — ^{f)} 8 breite Linien.

derivaten (14.5 ppm für **1e/2d**) und am wenigsten bei 1-Aminoderivaten (2–4 ppm für **1f–h/2f–h**), wo der Elektronenmangel des Bors bereits durch B-N- π -Wechselwirkung stark vermindert ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Reinstickstoff oder Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften absolut von Wasser und von O₂-Spuren befreit. Wenn H₂O-Spuren zu vermeiden waren, wurden möglichst kleine Glasgefäße verwendet, die im Hochvakuum sorgfältig ausgeheizt waren. Schmelzpunkte wurden im geschlossenen Rohr unter Stickstoff bestimmt und sind nicht korrigiert.

NMR-Spektren: Spektrometer NM-L-60 H (60 MHz ¹H) der Firma Jeol, JNM-PS-100 (100 MHz ¹H und 32 MHz ¹¹B) der Firma Jeol, WH 270 (270 MHz ¹H und 67.88 MHz ¹³C) der Firma Bruker. — Massenspektren: Varian MAT CH 5-DF (70 eV). — IR-Spektren: IR-Spektrometer 580 der Firma Perkin-Elmer.

1. 3-Borolene (1)

a) *1-(Diisopropylamino)-3-borolen (1h)*: Zu 86.5 g (0.48 mol) (iPr)₂NBCl₂¹⁶ in 1.3 l Et₂O gibt man bei –80°C innerhalb von 1 h unter Rühren portionsweise 106 g (0.48 mol) Mg(C₄H₆) · 2 THF¹⁰. Man rührt noch 2 h bei –80°C, läßt die Temp. langsam auf +20°C ansteigen und rührt weiter über Nacht. Sodann filtriert man die Mg-Salze ab, wäscht zweimal mit 250–300 ml Et₂O, destilliert den Ether vom Filtrat ab (zuletzt bei 40°C/20 mbar) und kondensiert das Rohprodukt i. Vak. in eine auf –80°C gekühlte Vorlage um. Ausb. 69.2 g (0.42 mol, 88%) **1h**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 82°C/15 mbar. — MS (ab 10% *I*_{rel.}): *m/z* = 165 (39%; M⁺), 150 (100; – Me), 108 (61; 150 – C₃H₆), 80 (14; 108 – C₂H₄).

C₁₀H₂₀BN (165.1) Ber. C 72.76 H 12.21 Gef. C 72.90 H 12.30

b) *1-Phenyl-3-borolen (1a)*: Lit.⁹

c) *1-o-Tolyl-3-borolen (1b)* aus Dichlor(*o*-tolyl)boran¹⁷. Farblose Flüssigkeit. — MS: *m/z* = 156 (100%; M⁺), 141 (27; – Me), 128 (57; – C₂H₄), 91 (62; C₇H₇⁺).

d) *1-Mesityl-3-borolen (1c)* aus Dichlor(mesityl)boran¹⁷. Farblose Flüssigkeit. — MS: *m/z* = 184 (100%; M⁺).

e) *1-Cyclohexyl-3-borolen (1e)* aus Dichlor(cyclohexyl)boran¹⁸. Farblose Flüssigkeit, polymerisiert bei Raumtemp. innerhalb von Stunden. — MS: *m/z* = 148 (100%; M⁺).

f) *1-(Dimethylamino)-3-borolen (1f)* aus Me₂NBCl₂¹⁹; die etherische Lösung des Produkts wird zunächst bei Normaldruck eingengt, dann bei 30 mbar fraktionierend destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 44°C/30 mbar. — MS (ab 10% *I*_{rel.}): *m/z* = 109 (100%; M⁺), 108 (92; – H), 94 (22; – Me), 92 (18; 94 – H₂), 82 (25; 108 – C₂H₂), 79 (18; C₄H₆BN⁺), 65 (10; C₄H₆B⁺).

C₆H₁₂BN (109.0) Ber. C 66.13 H 11.10 N 12.85 Gef. C 66.21 H 11.34 N 12.54

g) *1-(Diethylamino)-3-borolen (1g)* aus Et₂NBCl₂²⁰; die etherische Lösung des Produktes wird zunächst bei Normaldruck eingengt, dann das Rohprodukt kurz bei 30–35°C/20 mbar gehalten und schließlich bei 10^{–6} bar in eine auf –80°C gekühlte Falle umkon-

densiert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 56–57°C/14 mbar. – MS (ab 8% $I_{rel.}$): m/z = 137 (40%; M^+), 122 (100; – Me), 94 (13; 122 – C_2H_4), 64 (8; $C_4H_5B^+$).

$C_8H_{16}BN$ (137.0) Ber. C 70.12 H 11.77 Gef. C 70.13 H 11.74

2. Die Reaktion 1a/MeOH

Im NMR-Rohr wird **1a** in $CDCl_3$ mit einem geringen Überschuß von MeOH versetzt. Die Methanolyse ist nach ca. 12 h bei Raumtemp. beendet. – 1H -NMR von (3-Butenyl)-methoxyphenylboran (**3**) (δ -Werte [ppm], int. TMS, 270 MHz, $CDCl_3$): 7.75 dm ($2H_o$), 7.30 m ($2H_m + H_p$), 5.88 ddt (3-H), 5.00 d, q⁴ (4- H_{trans}), 4.90 ddt (4- H_{cis}), 3.76 s (OMe), 2.18 m (2- CH_2), 1.35 m (1- CH_2), $^3J_{3,4trans} = 17.0$, $^3J_{3,4cis} = 10.2$, $^2J_{Acis,4trans} = 1.9$, $^3J_{2,3} = 6.5$, $^4J_{2,Acis} \approx 1.2$, $^4J_{2,4trans} \approx 1.9$ Hz; $J_{12} + J_{12'} = 16.2$ Hz. – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$, ext. $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = 49.4$.

3. Trimethylamin-Addukte der 3-Borolene

a) **1a** · NMe_3 : Lit.⁵⁾

b) **1b** · NMe_3 : Darstellung in Et_2O , Kristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O . Ausb. 73%, farblose Kristalle, Schmp. 117°C. – 1H -NMR (δ -Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, CD_2Cl_2): 7.50 m (H_o), 7.17–7.12 m ($2H_m + H_p$), 5.90 „s“ (3,4-H), 2.40 s (σ -Me + NMe_3), 1.60 „s“ (2,5-H). – ^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , ext. $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = 7$.

c) **1d** · NMe_3 : Zu 38 g (0.17 mol) $Mg(C_4H_6) \cdot 2THF^{10)}$ unter 300 ml Et_2O werden unter Rühren bei –80°C 32.2 g $MeBBr_2^{21)}$ in 100 ml Pentan zugetropft. Man rührt 2 h bei –80°C, dann über Nacht bei 20°C, filtriert die Mg-Salze ab und kondensiert alles Flüchtige in eine auf –80°C gekühlte Vorlage. Zum Kondensat gibt man 10.1 g (0.17 mol) NMe_3 in 50 ml Et_2O , läßt die Temp. ansteigen und destilliert die Lösungsmittel vorsichtig bei 20 mbar ab. Der Rückstand wird aus Pentan durch stufenweises Kühlen auf –80°C kristallisiert. Ausb. 4.70 g (34 mmol, 20%) **1d** · NMe_3 , farblose Kristalle, Zers. 54°C; luft- und wasserbeständig, leicht löslich in organischen Medien. – 1H -NMR (δ -Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, $CDCl_3$): 5.76 m br (3,4-H), 2.43 s (NMe_3), 1.02 m br (2,5- CH_2), –0.19 s (BMe). – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$, ext. $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = 4.9$. – ^{13}C -NMR (δ -Werte [ppm], int. TMS, 67.88 MHz, $CDCl_3$): 134.0 dm (152 Hz; C-3,4), 48.2 qm (138.5 Hz, $^3J(CNCH_3) = 4.0$ Hz; NMe_3), 27 m br (C-2,5), 7 m br (BMe). – MS ($I_{rel.}$): m/z = 139 (1%; M^+), 80 (100; – NMe_3).

$C_8H_{16}BN$ (139.1) Ber. C 69.10 H 13.05 Gef. C 69.05 H 12.90

4. Quartärisierung von 3-Borolenen mit lithiumorganischen Verbindungen

a) **5aa**: Lit.⁵⁾

b) **5ak**: 1.2 g (8.4 mmol) **1a** in 5 ml Pentan werden mit 8.4 mmol $Li(tBu)$ in Pentan versetzt. Das als farbloses Pulver anfallende Borat wird in Wasser gelöst. Fällung mit wäßriger $[NMe_4]Br$ -Lösung und Kristallisation aus Aceton/ Et_2O ergibt 1.20 g (4.4 mmol, 52%) farbloses, kristallisiertes **5ak**, Schmp. 174°C (Zers.). – 1H -NMR (δ -Werte [ppm], int. TMS, 270 MHz, digitale Auflösung 0.3 Hz, CD_2Cl_2): 7.42 m ($2H_o$), 7.01 t ($2H_m$), 6.83 tt (H_p), $^3J_{om} = ^3J_{mp} = 7.2$, $^4J_{op} = 1.5$ Hz; 5.77 m (3,4-H), 2.56 s (NMe_4), 1.12 m (4 Linien eines AB-Systems, $^2J_{HH} = 15.4$ Hz; 2,5- CH_2), 0.52 (2 Linien, CMe_3). – ^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , ext. $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = -8$.

c) **5ea**: Darstellung aus **1e** in Et_2O und Kristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O . Ausb. 65%, farblose Kristalle, Schmp. 119°C, Zers. 194°C. – 1H -NMR (δ -Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, $[D_6]Aceton$): 7.32 m ($2H_o$), 6.82 m ($2H_m + H_p$), 5.62 m (3,4-H), 3.07 s (NMe_4), 1.6–0.8 br (15H; 2,5- CH_2 und C_6H_{11}). – ^{11}B -NMR ($[D_6]Aceton$, ext. $BF_3 \cdot Et_2O$): $\delta = -9.5$.

$C_{20}H_{34}BN$ (299.3) Ber. C 80.26 H 11.45 Gef. C 80.23 H 11.32

d) **6fa**: Zu 1.66 g (15.2 mmol) **1f** in 40 ml Et₂O gibt man bei 0°C 15.2 mmol LiPh in 20 ml Et₂O. Man hält 20 min bei Raumtemp., fügt 10 ml Wasser zu, trennt die Et₂O-Phase ab und wäscht sie noch zweimal mit je 3 ml Wasser. Langsames Kühlen auf -80°C ergibt 2.08 g (11.1 mmol, 73%) farblose Kristalle von **6fa**, Schmp. 136°C. - ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, CD₂Cl₂): 7.42 m (2H_o), 7.28 m (2H_m + H_p), 5.85 m br (3,4-H), 3.20 m br (NH), 2.26 d (³J_{HH} = 6.0 Hz; NMe₂), 1.45 m br (2,5-CH₂). - ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, 50°C, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 3.8. - IR (KBr): 3226 cm⁻¹ vs (ν(NH)). - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 187 (3%; M⁺), 142 (100; - NHMe₂).

C₁₂H₁₈BN (187.1) Ber. C 77.04 H 9.70 Gef. C 76.87 H 9.48

5. Addition von MeOH an **1f** und **g**

a) **6fj**: Zu 1.70 g (15.6 mmol) **1f** in 15 ml Et₂O fügt man bei -10°C 0.5 g (0.6 ml, 16 mmol) MeOH, erwärmt auf 30°C, kühlt die dann klare Lösung langsam bis -80°C und gewinnt so 0.92 g farblose Kristalle. Einengen der Mutterlauge auf das halbe Volumen, Überschichten mit 5 ml Pentan und erneutes Kühlen bis -80°C liefert weitere 0.65 g **6fj**, insgesamt 1.57 g (12.1 mmol, 78%), Schmp. 90°C, luft- und wasserempfindlich. - ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, CD₂Cl₂): 6.86 s (NH), 5.68 m br (3,4-H), 3.20 s (OMe), 2.38 s (NMe₂), 1.00 m br (2,5-CH₂). - ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 12.8. - ¹³C-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 67.88 MHz, CDCl₃): 133.8 dm (157 Hz; C-3,4), 51.4 q (138.5 Hz; OMe), 36.6 qq (138.5 Hz, ³J(CNCH₃) = 4.4 Hz; NMe₂), 21 m br (C-2,5). - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 96 (100%; M⁺ - NHMe₂).

C₇H₁₆BNO (141.0) Ber. C 59.62 H 11.44 N 9.93 Gef. C 59.34 H 11.53 N 9.76

b) **6gj**: Zu 1.62 g (11.8 mmol) **1g** fügt man bei 0°C 0.38 g (0.47 ml, 11.8 mmol) MeOH. Nach wenigen Minuten beginnen sich Kristalle abzuscheiden. Man rührt 4 h bei Raumtemp., löst mit 10 ml Et₂O, filtriert und kristallisiert durch Kühlen auf -80°C. Ausb. 1.32 g (7.8 mmol, 66%) farblose Würfel, Zers. 44°C, sehr luft- und wasserempfindlich, i. Vak. flüchtig. - ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, CDCl₃): 5.94 „s“ (3,4-H), 3.51 s (OMe), 2.82 q (7.0 Hz; 2CH₂), 2.52 s (NH), 1.31 „s“ (2,5-CH₂), 1.20 t (7.0 Hz; 2Me); Vergleich mit den Daten von **7fj** weist auf Dissoziation in Lösung. - ¹¹B-NMR (CDCl₃, 20°C, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 27; beachte Dissoziation. - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 96 (76%; M⁺ - NHEt₂), 58 (100; EtNH(CH₂)⁺).

C₉H₂₀BNO (169.1) Ber. C 63.94 H 11.92 Gef. C 63.75 H 11.84

6. 2-Borolene (**2**) durch Isomerisierung von 3-Borolenen (**1**)

a) *1-Phenyl-2-borolen* (**2a**): Zu 9.48 g (66.8 mmol) **1a** in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man innerhalb von 12 h unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 0.334 g (0.33 mmol) RuHCl(PPh₃)₃ · C₆H₆²²⁾ in 20 ml CH₂Cl₂ zu. Abziehen des Solvens bei 20 mbar und Umkondensieren des Rohprodukts bei 10⁻⁶ bar (Badtemp. ansteigend 20-80°C) in eine auf -80°C gekühlte Vorlage ergibt 8.52 g (60 mmol, 90%) **2a** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 102°C/24 mbar. MS und C,H-Analyse: Lit.⁴⁾

b) *1-(Diethylamino)-2-borolen* (**2g**): Zu 11.6 g (85 mmol) **1g** fügt man bei Raumtemp. 0.16 g (0.4 mmol) [RhCl(C₂H₄)₂]₂²³⁾ (10 Portionen, verteilt über 3 h), rührt 24 h bei Raumtemp. und kondensiert dann bei 10⁻⁶ bar in eine auf -80°C gekühlte Vorlage. Ausb. 11.1 g (81 mmol, 96%) **2g** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 52°C/15 mbar. - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 137 (30%; M⁺), 122 (100; - Me), 96 (10; 122 - C₂H₂), 94 (14; 122 - C₂H₄), 65 (12; C₄H₆B⁺), 54 (16; C₄H₈⁺ und C₃H₇B⁺).

C₈H₁₆BN (137.0) Ber. C 70.12 H 11.77 Gef. C 70.05 H 11.66

c) *1-(Diisopropylamino)-2-borolen (2h)*: Darstellung wie unter 6b)⁴⁾, Ansätze im 1-mol-Maßstab mit 0.40 g (1.0 mmol) Katalysator; Ausb. 98% **2h**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 75°C/15 mbar. MS und C,H-Analyse: Lit.⁴⁾

7. 2-Borolene (**2**) durch Umwandlung von **2h**

a) *1-Phenyl-2-borolen (2a)*: Zu 55.1 g (0.33 mol) **2h** in 600 ml Et₂O gibt man bei -10°C 0.33 mol LiPh in 250 ml Et₂O, hält 1 h bei Raumtemp. und tropft dann bei -80°C unter starkem Rühren 0.66 mol HCl in 250 ml Et₂O zu. Das ausgefallene [NH₂(iPr)₂]Cl wird abfiltriert und dreimal mit je 150 ml Et₂O gewaschen. Abziehen des Ethers bei 20 mbar und Umkondensieren des Rückstandes bei 10⁻⁶ bar (Badtemp. ansteigend 20-70°C) in eine auf -80°C gekühlte Vorlage ergibt 35.2 g (0.25 mol, 75%) farbloses **2a**.

b) *1-Methyl-2-borolen (2d) in Substanz*: 60.9 g (0.37 mol) **2h** in 1 l Et₂O werden wie unter 7a) mit 0.37 mol LiMe in 250 ml Et₂O umgesetzt. Nach der Behandlung mit HCl und der Filtration wird die etherische Rohproduktlösung zunächst mit Hilfe einer 30-cm-Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck und 40-55°C Badtemp. weitgehend vom Ether befreit. Man destilliert dann über eine Spaltrohrkolonne (60 cm, Fischer HMS 500, Rücklaufverhältnis 10:1) fraktionierend. Nach kurzem Vorlauf erhält man 13.3 g (0.17 mol, 45%) **2d** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 64-65°C/1.01 bar; an Luft selbstentzündlich, wasserempfindlich. - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 80 (86%; M⁺), 65 (54; - Me), 64 (54; - CH₄), 53 (28; - C₂H₃ oder - CH₄B), 52 (23; - C₂H₄), 51 (28; 53 - H₂), 41 (100; - C₃H₃).

c) *1-Methyl-2-borolen (2d) in Lösung*: 60.9 g (0.37 mol) **2h** werden wie unter 7b) umgesetzt. Man kondensiert in die etherische Rohproduktlösung bei -80°C 38 ml (0.40 mol) NMe₃, läßt auf Raumtemp. kommen und rührt über Nacht. Ausgefallenes [NHMe₃]Cl wird mit einer G4-Fritte, die mit einer 4-cm-Schicht von Seesand beschickt ist, abfiltriert. Man bringt das Filtrat vorsichtig zur Trockne und sublimiert den festen Rückstand bei 20°C/10⁻⁶ bar an einen auf -80°C gekühlten Finger. Das Sublimat wird mit wenig Pentan gewaschen und bei 20°C/20 mbar getrocknet. Ausb. 34.9 g (0.25 mol, 68%) farblose Kristalle von **2d** · NMe₃. Charakterisierung siehe Vorschrift 8b).

In die Lösung oder Suspension von 3.49 g (25 mmol) **2d** · NMe₃ in 35-70 ml eines aliphatischen oder aromatischen Solvens leitet man bei 0°C unter Rühren Hydrogenchlorid, hergestellt aus 4 g NH₄Cl und 4.5 ml konz. Schwefelsäure, und rührt nach beendeter Gasentwicklung noch 30 min. Vertreiben des überschüssigen HCl im N₂-Strom und Filtration liefert die gebrauchsfertige Lösung von **2d**. Bei Verwendung von Hochsiedern wie Decalin oder Mesitylen kann man **2d** bei 30-45°C/15 mbar austreiben und bei -80°C in einer Kühlfalle auffangen; das Produkt enthält dann 8-15% des Hochsieders und wird mit ca. 75% Ausb. (¹H-NMR-Analyse des Kondensats) erhalten.

d) *1-Chlor-2-borolen (2i)*: Zu 42.4 g (0.26 mol) **2h** in 1 l Et₂O tropft man bei -80°C unter starkem Rühren 0.52 mol HCl in 200 ml Et₂O. Das ausgefallene [NH₂(iPr)₂]Cl wird abfiltriert. Weitere Aufarbeitung wie unter 7b) liefert 12.8 g (0.13 mol, 50%) **2i** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 91-92°C/1.01 bar; luftempfindlich und extrem feuchtigkeitsempfindlich. - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 100 (100%; M⁺), 74 (35; - C₂H₂), 73 (47; - C₂H₃), 72 (45; - C₂H₄), 64 (18; - HCl), 63 (27; C₄H₄B⁺), 61 (43; - C₃H₃).

e) *1-Methoxy-2-borolen (2j)*: Zu 60.5 g (0.37 mol) **2h** in 800 ml Et₂O gibt man bei -80°C 11.7 g (14.5 ml, 0.37 mol) MeOH und dann wie unter 7c) 0.37 mol HCl in 120 ml Et₂O. Die Aufarbeitung liefert 23.0 g (0.24 mol, 65%) **2j** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 102°C/1.01 bar; luft- und wasserempfindlich. - MS (*I*_{rel.}): *m/z* = 96 (100%; M⁺), 81 (55; - Me), 69 (52; - C₂H₃), 68 (22; - C₂H₄), 67 (24; 69 - H₂), 55 (31; 81 - C₂H₂), 54 (26; C₄H₄⁺ und 81 - C₂H₃), 53 (29; 81 - C₂H₄), 43 (34; 69 - C₂H₂).

8. Trimethylamin-Addukte der 2-Borolene

a) **2a** · NMe₃: Darstellung in Et₂O, Kristallisation aus Et₂O durch Kühlen von 30°C bis -80°C. Ausb. 80%, farblose Kristalle, Schmp. 81°C, Zers. 190°C. — ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 270 MHz, CDCl₃): 7.46 dd (2H_o), 7.17 tm (2H_m), 7.10 tt (H_p), ³J_{om} = ³J_{mp} = 7.5, ⁴J_{op} = 1.5 Hz, 6.31 d br (3-H), 6.23 dt (2-H), 2.28 s (NMe₃), 2.25 m (4-CH₂), 0.88 m (5-CH₂), J₂₃ = 7.4, J₂₄ = 2.3 Hz; J₄₅ + J_{45'} = 13.1 Hz. — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 7.5.

C₁₃H₂₀BN (201.1) Ber. C 77.64 H 10.02 Gef. C 77.48 H 9.94

b) **2d** · NMe₃: Darstellung aus **2d** in Hexan mit NMe₃ in Hexan, Kristallisation durch Kühlen der konzentrierten Addukt-Lösung von 20°C bis -80°C. Ausb. 78%, farblose Kristalle, Schmp. 70°C. Für eine praktische Alternative siehe Vorschrift 7c). — ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 270 MHz, CDCl₃): 6.20 m (3-H), 5.80 d (2-H), 2.41 s (NMe₃), 2.20 m (4-CH₂), 0.46 m (5-CH₂), -0.17 s br (BMe), J₂₃ = 7.6 Hz, J₄₅ + J_{45'} = 13.5 Hz. — ¹¹B-NMR (CDCl₃, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 6.6. — ¹³C-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 67.88 MHz, CDCl₃): 142.8 dm (149.6 Hz; C-3), 142 m br (C-2), 48.3 q, sept (138.7 Hz, ³J(CNCH₃) = 4.5 Hz; NMe₃), 34.6 tm (124.7 Hz; C-4), 17.5 m br (C-5), 5.4 m br (BMe).

C₈H₁₈BN (139.1) Ber. C 69.10 H 13.05 Gef. C 69.15 H 12.92

c) **2i** · NMe₃: Darstellung in CH₂Cl₂, Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan durch Kühlen der konzentrierten Lösung von 20°C bis -80°C. Ausb. 86%, farblose Nadeln, Schmp. 127°C; luftempfindlich und sehr wasserempfindlich. — ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, CDCl₃): 6.43 m (3-H), 5.85 dt (2-H), 2.69 s (NMe₃), 2.34 m (4-CH₂), 0.89 m (5-CH₂), J₂₃ = 8.3, J₂₄ = 2.1 Hz, J₄₅ + J_{45'} = 12.3 Hz. — ¹¹B-NMR (CDCl₃, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 14.1. — ¹³C-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 67.88 MHz, CDCl₃): 147.3 dm (152.6 Hz; C-3), 136 br (C-2), 48.9 q, sept (140 Hz, ³J(CNCH₃) = 4.2 Hz; NMe₃), 33.6 tm (127 Hz; C-4), 18 m br (C-5). — MS (I_{rel.}): m/z = 159 (13%; M⁺), 100 (43; - NMe₃), 58 (100; N(CH₂)Me₂⁺).

C₇H₁₃BCIN (159.5) Ber. C 52.72 H 9.48 Gef. C 52.44 H 9.30

9. Tetramethylammonium-(1,1-diphenylborata-2-cyclopenten) (**8**): Zu 7.0 mmol LiPh in 8 ml Et₂O fügt man unter Rühren bei 0°C 1.00 g (7.0 mmol) **2a**, rührt noch 10 min bei Raumtemp. und zieht den Ether i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird mit 3 ml H₂O geschüttelt und dann mit 1.08 g [NMe₄]Br in 3 ml H₂O versetzt. Die Fällung wird abfiltriert und mit H₂O, wenig EtOH und zuletzt mit Et₂O gewaschen. Umkristallisation aus Aceton/Et₂O liefert 1.60 g (5.5 mmol, 79%) farbloses, kristallisiertes **8**, Schmp. 167–168°C; luftbeständig. — ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 270 MHz, [D₆]Aceton): 7.36 m br (4H_o), 6.93 tm (4H_m), 6.75 tt (2H_p), ³J_{om} = ³J_{mp} = 7.0, ⁴J_{op} = 1.5 Hz; 6.44 m (3-H), 5.82 m (2-H), 2.36 s (NMe₄), 2.20 m (4-CH₂), 0.89 m (5-CH₂). — ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton, ext. BF₃ · OEt₂): δ = -7.3.

C₂₀H₂₈BN (293.3) Ber. C 81.91 H 9.62 Gef. C 81.75 H 9.52

10. Dimethylamin-(1-methoxy-2-borolen) (**9fj**): Zu 1.70 g (12.4 mmol) **2g** in 5 ml CH₂Cl₂ gibt man bei -20°C 0.50 ml (12.4 mmol) MeOH, hält 30 min bei -20°C und fügt dann 0.60 g (13 mmol) NHMe₂ in 2 ml CH₂Cl₂ zu. Erwärmen auf Raumtemp. und anschließendes langsames Kühlen auf -80°C liefert 1.14 g (8.1 mmol, 65%) farblose Kristalle von **9fj**, Schmp. 60°C; luft- und wasserempfindlich, in Lösung merklich dissoziiert. — ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], int. TMS, 60 MHz, CD₂Cl₂): 6.12 dm (3-H), 5.93 s (NH), 5.85 m (teilweise verdeckt, 2-H), 3.27 s (OMe), 2.32 s (NMe₂), 2.20 m (4-CH₂), 0.50 m (5-CH₂). — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, ext. BF₃ · OEt₂): δ = 18 ppm bei 20°C, 36 ppm bei 40°C.

C₇H₁₆BNO (141.0) Ber. C 59.62 H 11.44 Gef. C 59.38 H 11.26

- ¹⁾ ^{1a)} Hauptsächlich aus *D. Söhnen*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1984. — ^{1b)} *H. Ohst*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1984.
- ²⁾ *J. H. Morris*, in *G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel* (Herausgeber), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S. 311, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ³⁾ *R. Köster*, in *Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 174 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- ⁴⁾ *G. E. Herberich, B. Heßner und D. Söhnen*, *J. Organomet. Chem.* **256**, C 23 (1983).
- ⁵⁾ *G. E. Herberich, B. Heßner und D. Söhnen*, *J. Organomet. Chem.* **233**, C 35 (1982).
- ⁶⁾ *G. M. Clark, K. G. Hancock und G. Zweifel*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1308 (1971); *G. Zweifel, S. J. Backlund und T. Leung*, ebenda **99**, 5192 (1977); *R. Köster*, *Pure Appl. Chem.* **49**, 765 (1977), insbesondere S. 772; *Lit.* ³⁾, S. 208 und 216.
- ⁷⁾ *H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **112**, 2884 (1979).
- ⁸⁾ *B. Wrackmeyer*, *Organometallics* **3**, 1 (1984).
- ⁹⁾ *G. E. Herberich und H. Ohst*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 1388 (1983).
- ¹⁰⁾ *K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani*, *J. Organomet. Chem.* **113**, 201 (1976).
- ¹¹⁾ Vergleichsmaterial: *H. Nöth und B. Wrackmeyer*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld* (Herausgeber), *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg 1978.
- ¹²⁾ *G. E. Herberich, B. Heßner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka*, *Angew. Chem.* **95**, 1024 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 996 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1503.
- ¹³⁾ *M. Hostalek*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1984.
- ¹⁴⁾ *K. N. Scott und W. S. Brey, jr.*, *Inorg. Chem.* **8**, 1703 (1969).
- ¹⁵⁾ Weiterführende Literatur: *J. D. Odom*, in *G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel* (Herausgeber), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S. 253, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ¹⁶⁾ *W. Gerrard, H. R. Hudson und E. F. Mooney*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168; *K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson und H. Jenne*, *Chem. Ber.* **96**, 2653 (1963).
- ¹⁷⁾ *W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney und D. E. Pratt*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1582.
- ¹⁸⁾ *H. C. Brown und A. B. Levy*, *J. Organomet. Chem.* **44**, 233 (1972).
- ¹⁹⁾ *J. F. Brown jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1219 (1952); *H. Nöth, P. Schweizer und F. Ziegelsberger*, *Chem. Ber.* **99**, 1089 (1966).
- ²⁰⁾ *M. Baudler und A. Marx*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 18 (1981); *K. Niedenzu und J. W. Dawson*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3561 (1959).
- ²¹⁾ *H. Nöth und H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- ²²⁾ *P. S. Hallman, B. R. McGarvey und G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143.
- ²³⁾ *R. Cramer*, *Inorg. Chem.* **1**, 722 (1962); *Inorg. Synth.* **15**, 14 (1974).

[122/85]