



mit den Alkyldientrialkylphosphoran – Boranen<sup>7)</sup> erkennen. Ist  $R^1$  oder  $R^2 = H$ , so zeigt das entsprechende Signal im  $^1H$ -NMR-Spektrum wegen zahlreicher Kopplungen mit den benachbarten Protonen, dem Phosphoratom und dem Bor keine Feinstruktur mehr. Die direkt an das Boratom gebundenen H-Atome lassen sich in den meisten Fällen im  $^1H$ -NMR-Spektrum kaum erkennen, ein Effekt, den wir auf das hohe Quadrupolmoment und den Kernspin  $3/2$  des  $^{11}B$ -Kernes zurückführen. Letzteres spaltet die Signale der am Bor befindlichen H-Atome in Quartetts mit erfahrungsgemäß hohen Kopplungskonstanten (ca. 100 Hz) auf<sup>9)</sup>, so daß die Signale bestenfalls sehr verschwommen sichtbar werden.

Durch Kopplung mit Phosphor und Bor sowie die kurze Relaxationszeit des letzteren erscheint das  $^{13}C$ -Resonanzsignal des zwischen den beiden Atomen liegenden C-Atoms sehr stark verbreitert und wird oft erst nach langen Akkumulationszeiten sichtbar.

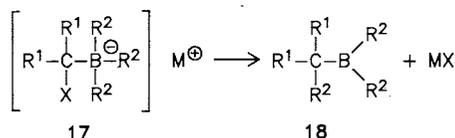
In der  $^{31}P$ -Kernresonanz gibt das Phosphoratom in **3** Anlaß zu einem Signal zwischen +27 und +29 ppm, einem Bereich, der für Phosphoniumsalze charakteristisch ist.

Das Boratom in **3** absorbiert im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum im Bereich der Boranate bei –23 bis –29 ppm und liefert ein verbreitertes Quartett mit einer B,H-Kopplungskonstanten von 80–90 Hz. Das H-entkoppelte Spektrum läßt eine geringe Kopplung des  $^{11}B$ - mit dem  $^{31}P$ -Atom erkennen.

In den Elektronenstoßmassenspektren zeigen die Verbindungen **3** wie die Alkyldientrialkylphosphoran – Borane ein Molekül-Ion, das jedoch in seiner Intensität von denen mit  $M^+ - 1$ ,  $M^+ - 2$  und  $M^+ - 3$  übertroffen wird (Abspaltung von molekularem Wasserstoff und einem zusätzlichen H-Atom)<sup>7)</sup>.

## B. Umlagerung der Alkyldientriphenylphosphoran – Borane **3**

Es gibt viele Beispiele dafür in der Literatur, daß in Borat-Komplexen **17**, die in  $\alpha$ -Stellung zum Boratom eine Abgangsgruppe tragen, eine mehr oder weniger leichte Umlagerung zu Boranen **18** unter Austritt von  $X^-$  eintritt<sup>10)</sup>.



In den Betainen **3** liegt, wie eingangs erwähnt, ein Borat-Komplex vor, der mit der Triphenylphosphoniumgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Bor eine gute Austrittsgruppe besitzt. Die früher beobachtete Umlagerung<sup>4)</sup> ist daher nicht verwunderlich. Sie läßt sich in der  $^{31}P$ -Kernresonanz zeitlich verfolgen, da sich das  $^{31}P$ -Signal der Ausgangsverbindung und das des primären Umlagerungsproduktes bezüglich der chemischen Verschiebung gut unterscheiden.

Abb. 1 zeigt das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum in Abhängigkeit von der Zeit, wenn man Ethyldientriphenylphosphoran – Boran (**3b**,  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$ ) in Chlorbenzol auf 130°C erhitzt. Schon nach 6 Minuten erscheint neben der Resonanzlinie von **3b** bei +34.1 ppm ein weiteres verbreitetes Signal bei

15.6 ppm, das bei fortschreitender Zeit auf Kosten des erstgenannten wächst. Nach 20 Minuten ist das  $^{31}P$ -Signal von **3b** verschwunden und nur noch das der neuen Verbindung vorhanden. Bei weiterem Erhitzen findet man zwei neue Signale, von denen eines bei –5.7 ppm dem Triphenylphosphan zuzuordnen ist, während das bei +20.5 ppm zum Addukt **10** aus Triphenylphosphan und Boran gehört.

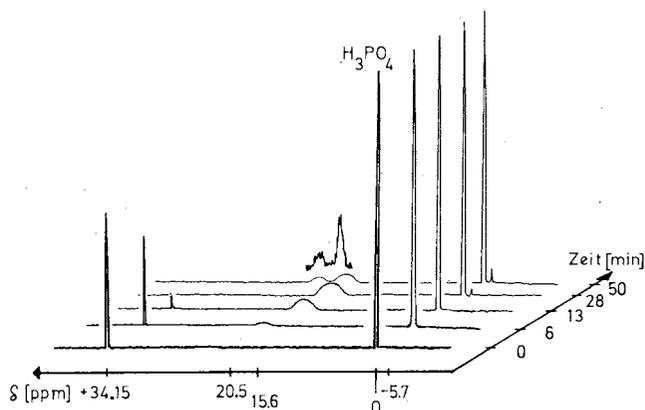


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Umlagerung **3b** → **6b** bei 130°C in  $C_6H_5Cl$  (100-MHz- $^{31}P$ -NMR,  $H_3PO_4$  als ext. Standard)

Die Vermutung von Köster und Rickborn<sup>4)</sup>, daß bei der Umlagerung primär die Addukte von Monoalkylboranen an Triphenylphosphan gebildet werden, konnten wir bestätigen. Ob dabei das Triphenylphosphan synchron mit der 1,2-Hydridverschiebung an das Boratom wandert, kann nicht entschieden werden. Verfolgt man die Umlagerung wie beschrieben im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum und bricht sie nach Verschwinden des  $^{31}P$ -Resonanzsignals der Ausgangsverbindung ab, so lassen sich die Addukte in wachsartiger oder öligler Form weitestgehend rein isolieren. Sie sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur lagerfähig. Bei längerem Erhitzen setzt, wie Abb. 1 zeigt, die schon früher beobachtete Disproportionierung<sup>4)</sup> ein. Tab. 1 zeigt die ermittelten Umlagerungszeiten.

Alle Addukte **6** bilden bei der sauren Hydrolyse zwei Mole Wasserstoff.

Als Folge der durch die Umlagerung eingetretenen Änderung der BH-Bindungsverhältnisse erscheinen die B–H-Streckschwingungen in den IR-Spektren von **6** gegenüber denen von **3** nach längeren Wellenlängen verschoben, bei Wellenzahlen größer  $2300\text{ cm}^{-1}$ .

Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Spektren sind wenig aussagekräftig, da die bereits erwähnten Kopplungen mit dem  $^{11}B$ -Kern zu stark verbreiterten, teilweise sich überlagernden Signalen führen.

Das  $^{31}P$ -NMR-Signal erscheint wegen der unmittelbaren B,P-Kopplung stark verbreitert zwischen +15 und +18 ppm, in einem Bereich, in dem man auch die Signale von Phosphoniumyriden findet und damit erheblich gegenüber der  $^{31}P$ -Resonanzlinie der Ausgangsverbindung **3** verschoben (Abb. 1).

Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum erscheint das Resonanzsignal als ange deutetes Doppeltriplett zwischen –24 und –26 ppm.

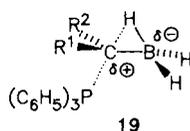
Tab. 1 Alkylditriphenylphosphoran – Borane **3** aus Phosphoniumyliden **1** und Boran **2**, sowie Triphenylphosphan – Monoalkylboran-Addukte **6** durch Umlagerung von **3**

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Dargestellt aus <b>1</b> in	% Ausb.	Schmp. [°C]	<sup>31</sup> P-NMR (δ)	IR ν <sub>B-H</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Umlagerungszeit/-temp. <b>3</b> → <b>6</b> [min/°C]	<b>6</b>		
								% Ausb.	<sup>31</sup> P-NMR (δ)	IR ν <sub>B-H</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>a</b> H	H	Benzol <sup>c)</sup>	94	190	+ 31.81 <sup>d)</sup>	2250, 2195	420/131	95	+ 17.37 <sup>d)</sup>	2330, 2260
<b>b</b> CH <sub>3</sub>	H	Ether <sup>a)</sup> Benzol <sup>b)</sup>	93	171	+ 34.15 <sup>d)</sup>	2240, 2200	30/131	93	+ 15.64 <sup>d)</sup>	2310, 2250
<b>c</b> <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Ether <sup>a)</sup>	86	135	+ 34.09 <sup>d)</sup>	2250, 2200	28/131	93	+ 16.92 <sup>d)</sup>	2320, 2260
<b>d</b> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Ether <sup>a)</sup> Benzol <sup>b)</sup>	82	126	+ 33.30 <sup>d)</sup>	2250, 2200	25/131	91	+ 17.24 <sup>d)</sup>	2320, 2260
<b>e</b> <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	Ether <sup>a)</sup>	89	140	+ 33.28 <sup>d)</sup>	2240, 2205	25/131	94	+ 17.53 <sup>d)</sup>	2310, 2250
<b>f</b> CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	H	Ether <sup>a)</sup>	89	131	+ 34.37 <sup>d)</sup>	2260, 2205	25/131	90	+ 17.05 <sup>d)</sup>	2320, 2260
<b>g</b> <i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	Ether <sup>a)</sup>	57	109	+ 33.40 <sup>d)</sup>	2260, 2210	25/131	88	+ 17.34 <sup>d)</sup>	2340, 2260
<b>h</b> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ether <sup>a)</sup> Benzol <sup>b)</sup>	93	113	+ 38.82 <sup>d)</sup>	2240, 2200	12/100	94	+ 15.00 <sup>d)</sup>	2305, 2250
<b>i</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Benzol <sup>b)</sup>	92	143	+ 27.78 <sup>d)</sup>	2260, 2200	20/100	93	+ 16.20 <sup>d)</sup>	2310, 2250
<b>j</b> CH <sub>3</sub> S	H	THF <sup>a)</sup>	88	92	+ 27.37 <sup>d)</sup>	2280, 2220	20/70	92	+ 15.78 <sup>d)</sup>	2350, 2260
<b>k</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	H	THF <sup>a)</sup>	92	116	+ 27.25 <sup>d)</sup>	2260, 2210	18/90	94	+ 15.27 <sup>d)</sup>	2340, 2260

Darstellung von **1** durch: <sup>a)</sup> 15proz. Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei 0°C, anschließend Raumtemp.; <sup>b)</sup> NaNH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-Methode; <sup>c)</sup> Na-Silazid-Methode. -- Lösungsmittel: <sup>d)</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl; <sup>e)</sup> DMSO; <sup>f)</sup> CDCl<sub>3</sub>; <sup>g)</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Es ist gegenüber den Signalen von **3** nur wenig verschoben und zeigt den Boranat-Charakter der Verbindungen **6** an. Die B,H-Kopplungskonstante beträgt 92–97 Hz. Im <sup>1</sup>H-entkoppelten Spektrum erhält man ein Dublett mit einer B,P-Kopplung von ca. 30 Hz.

Ein Vergleich der Umlagerungstemperaturen in Tab. 1 zeigt, daß die 1,2-Hydridverschiebung durch Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mit Donoreigenschaften begünstigt wird. Ein Hyperkonjugationseffekt ist besonders deutlich beim Übergang von **3a** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H) nach **3b** (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>) und von dort nach **3h** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>). Bei **3i**–**k** machen sich die π-Donoreigenschaften offensichtlich stärker bemerkbar als die Akzeptoreigenschaften des Phenylrings oder der Mercaptogruppe. Dieser Befund läßt sich mit einem At-Ylid-Übergangszustand<sup>11)</sup> während der Umlagerung, der durch **19** symbolisiert sei, deuten. At-Ylide werden durch π-Donatoren und σ-Akzeptoren stabilisiert<sup>12)</sup>, d.h. die gleichen Substituenten sollten eine über **19** verlaufende Umlagerung erleichtern<sup>13)</sup>.



Interessanterweise tritt eine Umlagerung bei den Alkylditriphenylphosphoran-Boranen (**3** mit drei Alkylresten anstelle von Phenylresten am P-Atom) nicht ein<sup>7)</sup>. Der stärker nucleophile Charakter des zugrundeliegenden Trialkylphosphans bewirkt eine so starke P–C-Bindung, daß ein At-Ylid-Übergangszustand wie **19** nicht erreicht werden kann. Weitere Untersuchungen über den Umlagerungsmechanismus werden zur Zeit durchgeführt.

### C. Hydroborierungen

Das Addukt **6** steht mit seinen beiden Komponenten, dem Monoalkylboran **4**<sup>14)</sup> und Triphenylphosphan **5** im Gleichgewicht, das jedoch bei Raumtemperatur soweit auf die Seite

der Bildung von **6** verschoben ist, daß, wie Abb. 1 zeigt, ein <sup>31</sup>P-Resonanzsignal von **5** nicht erscheint. Beim Erhitzen wird das Gleichgewicht jedoch so weit zur Seite von **4** und **5** verschoben, daß **4** eine Disproportionierungsreaktion zu **9** eingeht und das entstehende Boran mit **5** einen Komplex **10** bildet.

Gibt man bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **6** in Tetrahydrofuran Methyljodid (**7**, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) oder Benzyljodid (**7**, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), so wird das Triphenylphosphan **5** durch Bildung der Phosphoniumsalze **11**, die aus der Lösung ausfallen, aus dem Gleichgewicht entfernt. Die nunmehr frei werdenden Monoalkylborane können mit Olefinen **8** Hydroborierungsreaktionen zu den gemischt substituierten Boranen **12** eingehen. Praktisch verfährt man am günstigsten so, daß man zu einer Lösung von **6** und zwei Mol-äquivalenten **8** in Tetrahydrofuran das Iodid **7** gibt. Die Reaktionszeit, die man anhand der Menge des gebildeten Salzes **11** verfolgen kann, beträgt bei Verwendung von Methyljodid ca. 60 Stunden und mit Benzyljodid ca. 20 Stunden.

Die entstehenden Trialkylborane **12** wurden nicht isoliert, sondern nach der DCME-Methode<sup>15)</sup> durch Reaktionen mit dem Dichlormethylether **13** und Lithium-triethylcarbinolat (**14**) und anschließende Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH<sup>15)</sup> in die

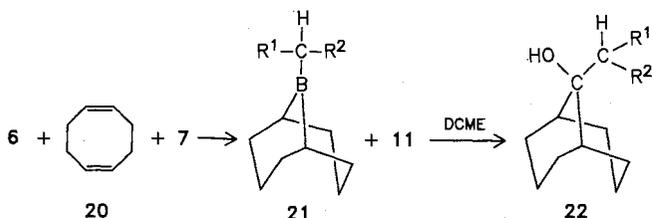
Tab. 2. Tertiäre Alkohole **16** durch Reaktion der Addukte **6** mit Methyljodid (**7**) in Gegenwart eines Olefins **8** und Umwandlung des entstandenen Borans **12** nach der DCME-Methode

<b>16</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Reaktionszeit [h]	Sdp. [°C/Torr]	% Ausb.
<b>a</b>	H	H	– [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	–	H	70	79–82/0.15 <sup>a)</sup>	30
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	88	85–88/0.12	41
<b>g</b>	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	60	128–131/0.05	40
<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	41	114–117/0.05	50
<b>i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	87	128–132/0.05	52

<sup>a)</sup> Lit.<sup>23)</sup>; Sdp. 156°C/12 Torr.

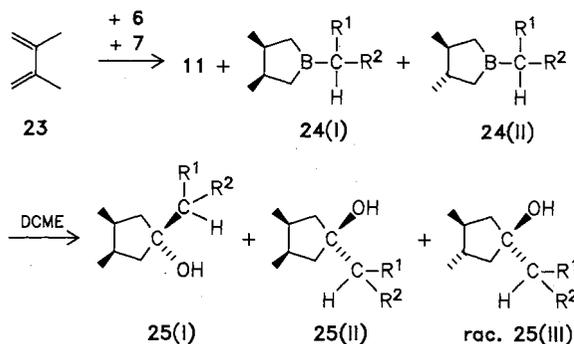
Carbinole **16** übergeführt. Tab. 2 gibt Aufschluß über durchgeführte Hydroborierungen.

Am Beispiel von Monoethylboran wurde gezeigt, daß Monoalkylborane mit Bisolefinen zu cyclischen Boranen reagieren<sup>16</sup>. Setzt man 1,5-Cyclooctadien (**20**) mit **6** in Gegenwart von **7** um, so entstehen die 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **21**, wobei im Gegensatz zu deren Synthese nach anderen Methoden<sup>10b,17</sup> der Aufbau des Ringsystems und die Einführung des exocyclischen Liganden am Boratom in einem Schritt erfolgen.



Bei der Umsetzung von **21** nach der DCME-Methode entstehen nach GC-Analyse nur die tertiären Alkohole des Bicyclo[3.3.1]nonans **22** mit den Substituenten an C-9. Die Bildung von 9-Borabicyclo[4.2.1]nonan-Derivaten, wie sie bei der Umsetzung von Boran mit **20** beobachtet wird<sup>10b,18</sup>, tritt bei der Reaktion von **6** mit **20** offensichtlich nicht ein; Tab. 3 zeigt Beispiele.

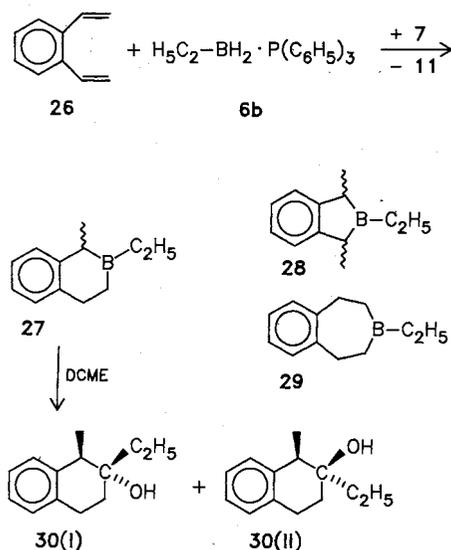
Setzt man in die cyclisierende Hydroborierung (durchgeführt mit **6e**: R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>2</sup> = H und **6i**: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H) Dimethylbutadien (**23**) ein, so bilden sich die beiden diastereoisomeren Dimethylborolane **24(I)** und **24(II)**. DCME-Reaktion liefert dann die Cyclopentanole **25**, in denen das C-Atom, das die OH-Gruppe trägt, pseudochiral ist. Daher ist das Entstehen der beiden Mesoformen **25(I)** und **25(II)** sowie des Racemates des chiralen **25(III)** zu erwarten. GC-Analysen ergaben wie erwartet drei Verbindungen, ausgehend von **6e** im Mengenverhältnis 55:43:2 und ausgehend von **6i** im Verhältnis 58:34:8. <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und MS-Daten sind mit der Cyclopentanolstruktur vereinbar. Eine genaue Zuordnung der Isomeren konnte nicht durchgeführt werden. Wir nehmen aus sterischen Gründen an, daß es sich bei der in geringster Menge vorhandenen Verbindung um die Mesoform **25(I)** mit der *all-cis*-Stellung der Alkylsubstituenten handelt.



Weiterhin wurde die Umsetzung von **6b** mit dem leicht aus *o*-Phthalaldehyd und Methyltriphenylphosphoran

zugänglichen *o*-Divinylbenzol<sup>19</sup> (**26**) untersucht. Dabei ist eine Cyclisierung unter Ausbildung eines Sechsrings zu **27** als auch eines Fünfringes zu **28** und eines Siebenringes zu **29** möglich. Die DCME-Reaktion liefert ein Gemisch von 3 Alkoholen im Mengenverhältnis 52:44:4 (GC-Analyse). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden Hauptisomeren sind nur mit den diastereoisomeren Dialkyltetrahydronaphthalinen **30(I)** und **30(II)** vereinbar. Die Konstitution des dritten Isomeren konnte nicht geklärt werden.

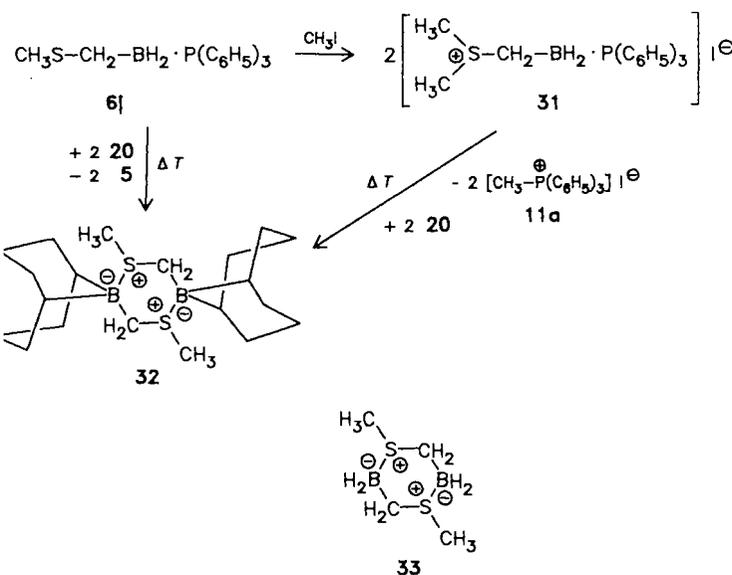
Unter der Voraussetzung, daß beim Austausch von Bor gegen Kohlenstoff bei der DCME-Methode keine Strukturisomerisierung der Boracyclane **27**–**29** eintritt, verläuft also die cyclisierende Bis-hydroborierung von **26** mit **6** in sehr hohem Grade regiospezifisch. Damit unterscheidet sich die Selektivität dieser Reaktion in der Produktverteilung deutlich von der, die bei der cyclischen Hydroborierung von 1,5-Hexadien mit dem THF–Boran-Komplex<sup>20</sup> und mit dimerem Thexylboran erhalten wurde. Hier überwiegt die Bildung der Siebenringverbindungen<sup>16,21</sup>.



Während das Phenylthiomethylboran–Triphenylphosphan-Addukt **6k** bei der Reaktion mit Methyljodid in Gegenwart von Cyclooctadien (**20**) die normale Hydroborierungsreaktion zu **21** eingeht (vgl. Tab. 3), verhält sich das entsprechende Methylthio-Derivat **6j** offensichtlich wegen der erhöhten Nucleophilie des Schwefels abweichend.

**6j** reagiert mit Methyljodid (**7**) zum isolierten Sulfoniumsalz **31**. Erhitzt man diese Verbindung mit Cyclooctadien (**20**), so scheidet sich Triphenylmethylphosphoniumjodid (**11a**) ab. Das primäre Hydroborierungsprodukt dimerisiert zum 1,4-Dithia-2,5-diboracyclohexan-Derivat **32**, das man auch durch Erhitzen von **6j** mit **20** und anschließende Ausfällung des Triphenylphosphans mit **7a** zu **11a** erhält.

Die dimere Struktur ergibt sich u. a. aus dem <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum, das ein Signal bei +0.64 ppm aufweist und damit die Borat-Struktur anzeigt. Für eine monomere Verbindung sollte man im Bereich von +80 ppm Absorption erwarten. Auch im Massenspektrum treten Fragmente wie z. B. 168 auf, die nur mit dem Vorliegen von **32** vereinbar sind.



Diese Dimerisierung steht in Übereinstimmung mit Befunden von Nöth und Sedlak<sup>22</sup>, die bei der Reaktion des Methylthiomethylboran-Trimethylamin-Adduktes mit Methyljodid das **31** entsprechende Sulfoniumsalz erhielten. Beim Erhitzen des Boranamin-Adduktes entstand das Dimer **33**, dessen Generierung uns weder aus **6j** noch **31** gelang. Über weitere Reaktionen von **6j** und **6k** werden wir gesondert berichten.

Tab. 3. 9-Alkylbicyclo[3.3.1]nonan-9-ole **22** aus **6** und **20** über **21** und anschließender DCME-Reaktion

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Reakt.-zeit [h]	Sdp. [°C/Torr]	% Ausb.
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	29 <sup>a)</sup>	80–85/0.05	41
<b>e</b>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	78	96–100/0.05	50
<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	48	85–90/0.01	38
<b>i</b>	Ph	H	78	122–125/0.05	40
<b>k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	H	78	128–130/0.01 <sup>b)</sup>	31

<sup>a)</sup> Verwendung von **7**, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, sonst R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>. – <sup>b)</sup> Schmp. 45°C.

Die hier vorgelegten Ergebnisse zeigen, daß man Phosphoniumylide leicht in Monoalkylborane überführen kann, die sich in Hydroborierungsreaktionen von Olefinen einsetzen lassen, die ihrerseits mit Hilfe von Phosphoniumyliden darstellbar sind. Damit ist ein direkter Übergang von der olefinbildenden Phosphoniumylidchemie zur olefinreduzierenden Hydroborierungschemie hergestellt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth für hilfreiche Diskussionen und Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer für die Aufnahme von <sup>11</sup>B-NMR-Spektren am Anfang unserer Untersuchungen und der DFG für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß bis zur Beendigung der Oxidation durchgeführt und Lö-

sungsmittel sowie Reagenzien nach konventionellen Methoden entwässert. – NMR-Spektren: Jeol A 60, PS 100, WMX 400, Bruker WP 200 (TMS als int. oder Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als ext. Standard). – GC/MS-Kombination: Finnigan 3200 E mit Datensystem 6000; SE-30-Glaskapillarsäule (30 m). – MS-Spektren: Varian MAT, CH-4 B und 311 A (70 eV).

Die Ylide **1** wurden nach der Natriumasilid-Methode<sup>6)</sup>, der Natriumamid-Methode<sup>5)</sup> oder mit 15proz. Butyllithium in *n*-Hexan aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen dargestellt.

**Darstellung der Alkylidetriphenylphosphoran-Borane 3.** – Allgemeine Vorschrift: Ca. 500 ml einer Lösung von **1** (100 mmol) in Ether, THF oder Benzol (Tab. 1) werden bei 0°C oder Raumtemp. langsam mit der äquimolaren Menge an ca. 2.0 M THF–BH<sub>3</sub><sup>10b)</sup>, 10.0 M Et<sub>2</sub>S–BH<sub>3</sub> oder 7.8 M 1,4-Oxathian–BH<sub>3</sub> versetzt, wobei sich die Ylidlösung entfärbt. Man rührt einige Stunden bei Raumtemp., saugt das ausgefallene **3** ab, wäscht mehrmals mit Ether nach und trocknet im Hochvakuum. Die Rohprodukte können aus Aceton/Wasser oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umkristallisiert werden. Die aktive Wasserstoffbestimmung erfolgt gasvolumetrisch mit CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Folgende Verbindungen wurden aus diesem Wege hergestellt; Ausb., Schmp., <sup>31</sup>P-NMR- und IR-Daten siehe Tab. 1.

**Methylidetriphenylphosphoran-Boran (3a):** Aus Methylidetriphenylphosphoran (**1a**). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.98 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.68 (m<sub>c</sub>, 15 arom. H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 290 (4) [M<sup>+</sup>], 289 (13) [M<sup>+</sup> – H], 288 (28) [M<sup>+</sup> – 2H], 287 (100) [M<sup>+</sup> – 3H].

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>BP (290.2) Ber. C 78.65 H 6.95 Gef. C 78.75 H 6.93

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.99H.

**Ethylidetriphenylphosphoran-Boran (3b):** Aus Ethylidetriphenylphosphoran (**1b**). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (dd, *J* = 7 Hz, *J*<sub>PH</sub> = 21 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (m<sub>c</sub>, 1H, c-H), 7.58 (m<sub>c</sub>, 15 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.80 (d, *J*<sub>CP</sub> = 3.06 Hz), 12.31 (breit), 121.7, 124.9, 128.7, 129.1, 132.7, 132.8, 133.8, 134.1. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –27.0 (q, *J*<sub>BH</sub> = 88 Hz). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 304 (1) [M<sup>+</sup>], 303 (4) [M<sup>+</sup> – H], 302 (10) [M<sup>+</sup> – 2H], 301 (37) [M<sup>+</sup> – 3H], 290 (11) [M<sup>+</sup> – BH<sub>3</sub>], 262 (100) [PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>].

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BP (304.2) Ber. C 78.94 H 7.29 Gef. C 78.70 H 7.38

Aktive Wasserstoffbestimmung: 3.02H.

**Butylidetriphenylphosphoran-Boran (3c):** Aus Butylidetriphenylphosphoran (**1c**). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20–2.10 (m, 5H, CH<sub>2</sub>, CH), 7.65 (m<sub>c</sub>, 15 arom. H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 332 (2) [M<sup>+</sup>], 331 (5) [M<sup>+</sup> – H], 330 (10) [M<sup>+</sup> – 2H], 329 (25) [M<sup>+</sup> – 3H], 318 (11) [M<sup>+</sup> – BH<sub>3</sub>], 262 (100) [PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>BP (332.2) Ber. C 79.50 H 7.80 Gef. C 78.61 H 7.69

**Pentylidetriphenylphosphoran-Boran (3d):** Aus Pentylidetriphenylphosphoran (**1d**). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.60–2.00 (m, 10H, CH), 7.66 (m<sub>c</sub>, 15 arom. H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 346 (2) [M<sup>+</sup>], 345 (6) [M<sup>+</sup> – H], 344 (9) [M<sup>+</sup> – 2H], 343 (20) [M<sup>+</sup> – 3H], 332 (14) [M<sup>+</sup> – BH<sub>3</sub>], 262 (100) [PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>].

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>BP (346.3) Ber. C 79.77 H 8.17 Gef. C 79.72 H 8.08

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.97H.

**Hexylidetriphenylphosphoran-Boran (3e):** Aus Hexylidetriphenylphosphoran (**1e**). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30–1.00 (m, 9H, CH<sub>2</sub>, CH), 7.63 (m<sub>c</sub>, 15 arom. H). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –28.10 (q, *J*<sub>BH</sub> = 88 Hz). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 360 (3) [M<sup>+</sup>], 359 (6) [M<sup>+</sup> – H], 358 (10) [M<sup>+</sup> –

2H], 357 (23)  $[M^+ - 3H]$ , 346 (13)  $[M^+ - BH_3]$ , 262 (100)  $[PPh_3^+]$ .

$C_{24}H_{30}BP$  (360.3) Ber. C 80.01 H 8.39 Gef. C 79.78 H 8.23

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.96H.

*Isohexylidetriphenylphosphoran-Boran (3f)*: Aus Isohexylidetriphenylphosphoran (**1f**). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.80$  (d, 6H,  $CH_3$ ), 2.0–1.3 (m, 6H,  $CH_2$ ), 7.60 ( $m_c$ , 15 arom. H). —  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -29.07$  (q,  $J_{BH} = 88$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 360 (2)  $[M^+]$ , 359 (6)  $[M^+ - H]$ , 358 (8)  $[M^+ - 2H]$ , 357 (20)  $[M^+ - 3H]$ , 262 (100)  $[PPh_3^+]$ .

$C_{24}H_{30}BP$  (360.3) Ber. C 80.01 H 8.39 Gef. C 79.33 H 8.43

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.98H.

*Decylidetriphenylphosphoran-Boran (3g)*: Aus Decylidetriphenylphosphoran (**1g**). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.88$  ( $m_c$ , 3H,  $CH_3$ ), 1.25 ( $m_c$ , 18H,  $CH_2$ , CH), 7.70 ( $m_c$ , 15 arom. H).

$C_{28}H_{38}BP$  (416.4) Ber. C 80.77 H 9.20 Gef. C 80.31 H 9.15

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.98H.

*Isopropylidetriphenylphosphoran-Boran (3h)*: Aus Isopropylidetriphenylphosphoran (**1h**). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.50$  (d,  $J_{PH} = 20$  Hz, 6H,  $CH_3$ ), 7.65 ( $m_c$ , 15 arom. H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 318 (3)  $[M^+]$ , 304 (2)  $[M^+ - BH_3]$ , 262 (100)  $[PPh_3^+]$ .

$C_{21}H_{24}BP$  (318.2) Ber. C 79.27 H 7.60 Gef. C 78.89 H 7.68

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.91H.

*Benzylidetriphenylphosphoran-Boran (3i)*: Aus Benzylidetriphenylphosphoran (**1i**). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.75$  (m, 1H, CH), 7.07 (s, 5 arom. H), 7.55 ( $m_c$ , 15 arom. H). —  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -25.6$  (q,  $J_{BH} = 88$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 366 (6.5)  $[M^+]$ , 365 (7.3)  $[M^+ - H]$ , 364 (4)  $[M^+ - 2H]$ , 363 (9)  $[M^+ - 3H]$ , 352 (8.5)  $[M^+ - BH_3]$ , 262 (100)  $[PPh_3^+]$ .

$C_{25}H_{24}BP$  (366.3) Ber. C 81.99 H 6.61 Gef. C 81.78 H 6.44

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.98H.

*(Methylthio)methyltriphenylphosphoran-Boran (3j)*: Aus (Methylthio)methyltriphenylphosphoran (**1j**). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.66$  (s, 3H,  $SCH_3$ ), 3.53 ( $m_c$ , 1H, CH), 7.33–8.10 (m, 15 arom. H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 336 (0.5)  $[M^+]$ , 335 (0.6)  $[M^+ - H]$ , 334 (0.1)  $[M^+ - 2H]$ , 322 (0.2)  $[M^+ - BH_3]$ , 262 (100)  $[PPh_3^+]$ .

$C_{20}H_{22}BPS$  (336.2) Ber. C 71.44 H 6.59 Gef. C 71.12 H 6.39

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.95H.

*(Phenylthio)methyltriphenylphosphoran-Boran (3k)*: Aus (Phenylthio)methyltriphenylphosphoran (**1k**). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.00$  ( $m_c$ , 1H, CH), 7.03 (s, 5 arom. H), 7.10–7.95 (m, 15 arom. H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 398 (0.2)  $[M^+]$ , 397 (0.1)  $[M^+ - H]$ , 396  $[M^+ - 2H]$ , 384  $[M^+ - BH_3]$ , 262 (100)  $[PPh_3^+]$ .

$C_{25}H_{24}BPS$  (398.3) Ber. C 75.39 H 6.07 Gef. C 75.08 H 6.15

Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.89H.

*Thermische Umlagerung der Alkylidetriphenylphosphoran-Borane 3 zu den Triphenylphosphan-Monoalkylboran-Addukten 6*. — *Allgemeine Vorschrift*: Die Umlagerung von **3**  $\rightarrow$  **6** erfolgt bezüglich Zeit und Temperatur unter den  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch ermittelten Bedingungen (Tab. 1). — 20 mmol trockenes **3** werden in ca. 50 ml Chlorbenzol suspendiert und mit einem entsprechend vorgeheiztem Ölbad auf die jeweilige Umlagerungstemperatur erhitzt, wobei **3** allmählich vollständig in Lösung geht. Nach beendeter Reaktion wird sofort abgekühlt und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Hochvakuum entfernt. **6** bleibt als kristalline oder ölige Substanz zurück und wird ohne weitere Reini-

gung für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet. — Folgende Verbindungen wurden auf diesem Wege dargestellt (Ausbeuten, Siedepunkte, IR- und  $^{31}P$ -NMR-Spektren vgl. Tab. 1).

*Triphenylphosphan-Monomethylboran-Addukt (6a)*. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 262 (100),  $[PPh_3^+]$ . — Aktive Wasserstoffbestimmung: 1.80H.

*Triphenylphosphan-Monoethylboran-Addukt (6b)*:  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -24.7$  (dt, breit,  $J_{BH} = 95$  Hz,  $J_{BP} = 30$  Hz). — Aktive Wasserstoffbestimmung: 1.98H.

Die Massenspektren von **6a**–**k** sind durch die Spaltung an der B–P-Bindung gekennzeichnet. Man erhält das Massenspektrum des Triphenylphosphans.

*Triphenylphosphan-Monohexylboran-Addukt (6e)*:  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -25.80$  (dt, breit,  $J_{BH} = 90$  Hz,  $J_{BP} = 30$  Hz). — Aktive Wasserstoffbestimmung: 1.92H.

Die Daten von Triphenylphosphan-Monobutylboran-, -Monopentylboran- und -Monoisohexylboran-Addukt (**6c**, **d**, **f**) stimmen mit denen von **6e** weitestgehend überein.

*Triphenylphosphan-Monodecylboran-Addukt (6g)*: Aktive Wasserstoffbestimmung: 1.83H.

*Triphenylphosphan-Monoisopropylboran-Addukt (6h)*: Aktive Wasserstoffbestimmung: 1.95H.

*Triphenylphosphan-Monobenzylboran-Addukt (6i)*:  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -24.5$  (dt, breit,  $J_{BP} = 30$  Hz). — Aktive Wasserstoffbestimmung: 2.0H.

*Triphenylphosphan-Monomethylthiomethylboran-Addukt (6j)*: Aktive Wasserstoffbestimmung 1.92H.

*Triphenylphosphan-Monophenylthiomethyl-Addukt (6k)*: Aktive Wasserstoffbestimmung 1.97H.

*Darstellung von tertiären Alkoholen durch Hydroborierung von Olefinen oder Bisolefinen mit Triphenylphosphan-Monoalkylboran-Addukten 6*. — *Allgemeine Vorschrift*. — a) *Hydroborierung*: 20 mmol **6** werden in ca. 60 ml THF gelöst und nacheinander mit 40 mmol eines endständigen Olefins **8** oder 20 mmol eines Bisolefins **20**, **23** oder **26**, sowie 20 mmol Methyl- bzw. Benzylidid **7** versetzt. Das Phosphoniumsalz **11** beginnt nach kurzer Zeit auszufallen. Die Suspension wird 24–80 h bei Raumtemp. weitergerührt, **11** anschließend durch Filtration entfernt und mit der Lösung des Trialkylborans in THF die DCME-Reaktion durchgeführt.

b) *DCME-Reaktion*: Die Lösung von 20 mmol des Trialkylborans in THF wird auf 0°C abgekühlt und mit 44 mmol (120% Überschuß) destilliertem ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether (**13**) versetzt. Man hat vorher durch langsame Zugabe von 40 mmol (100% Überschuß) Triethylcarbinol zu der äquivalenten Menge an 15proz. Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan bei 0°C die Base  $LiOC(Et)_3$  dargestellt, die in einen Tropftrichter übergeführt und bei 0°C binnen 20 min zur Organoboran-Lösung gegeben wird. Man läßt anschließend auf Raumtemp. kommen, wobei nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag von  $LiCl$  auszufallen beginnt. Man rührt die Suspension 12 h bei Raumtemp. weiter, gibt dann 40 mmol (100% Überschuß) Ethylenglycol zu und entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

c) *Oxidation*: Das nach der DCME-Reaktion erhaltene viskose Rohprodukt wird in 40 ml 95proz. Ethanol und 20 ml THF gelöst und anschließend mit 120 mmol (500% Überschuß) gepulvertem NaOH versetzt. Nachdem das meiste NaOH in Lösung gegangen ist, werden hierzu 10 ml 30proz.  $H_2O_2$  so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur 50°C nicht übersteigt. Nach Abklingen der Re-

aktion erhitzt man noch für 2–3 h auf 55–60°C, um die Oxidation zu vervollständigen.

Nach dem Abkühlen versetzt man mit Ether und wenig Wasser bis zwei Phasen erkennbar sind, die voneinander getrennt werden. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Ether, die organische Phase mit wenig Wasser extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man filtriert, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum, trennt durch fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum vom Triethylcarbinol im rotierenden Kugelrohr ab und fraktioniert anschließend im Hochvakuum weiter. – Folgende Alkohole wurden auf diesem Wege dargestellt; Siedepunkte und Ausb. bezogen auf 3 vgl. die Tab. 2 und 3.

**1,1-Dicyclohexylethanol (16a):** Aus 2.89 g (9.97 mmol) **6a** in 30 ml THF mit 1.64 g (20.00 mmol) Cyclohexan und 1.42 g (10.00 mmol) Methyljodid (7). Reaktionszeit 70 h bei Raumtemp.; es fallen 3.82 g (92%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 2.53 g (22.00 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether; 2.32 g (20.00 mmol) Triethylcarbinol und 13.33 ml (20.00 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.24 g (20.00 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 2.40 g (60.00 mmol) NaOH und 5.00 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 2 h bei 55–60°C; Ausb. 0.60 g (30%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.00$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m<sub>c</sub>, 11H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m<sub>c</sub>, 12H, CH<sub>2</sub> und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 195 [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 192 [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O].

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O (210.2) Ber. C 79.93 H 12.40 Gef. C 79.66 H 12.39

**6-Ethyl-4,8-dimethylundecan-6-ol (16b):** Aus 3.73 g (12.27 mmol) **6b** in 40 ml THF mit 2.11 g (25.12 mmol) 2-Methyl-1-penten und 1.74 g (12.27 mmol) Methyljodid (7). Reaktionszeit 88 h bei Raumtemp. Es fallen 4.40 g (90%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 3.11 g (27.04 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether; 2.85 g (24.54 mmol) Triethylcarbinol und 16.36 ml (24.54 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung, sowie 1.52 g (24.54 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 2.96 g (74.00 mmol) NaOH und 6.14 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 2 h bei 55–60°C; Ausb. 1.15 g (41%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.93$  (m<sub>c</sub>, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m<sub>c</sub>, 17H, C–H und O–H). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 210 [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O].

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O (228.4) Ber. C 78.86 H 14.13 Gef. C 78.44 H 14.30

**4-Methyl-6-(2-methylpentyl)hexadecan-6-ol (16g):** Aus 3.96 g (9.55 mmol) **6g** in 40 ml Ether und 15 ml THF mit 1.60 g (19.10 mmol) 2-Methyl-1-penten und 1.36 g (9.55 mmol) Methyljodid (7). Reaktionszeit 60 h bei Raumtemp.; es fallen 2.53 g (66%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 2.40 g (21.05 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 2.22 g (19.10 mmol) Triethylcarbinol und 12.73 ml (19.10 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.18 g (19.10 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 2.40 g (60.00 mmol) NaOH und 4.80 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 3 h bei 58°C; Ausb. 1.30 g (40%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.95$  (m<sub>c</sub>, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m<sub>c</sub>, 33H, CH<sub>2</sub> und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 322 [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O].

C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>O (340.6) Ber. C 81.10 H 14.20 Gef. C 80.69 H 14.47

**8-Isopropylpentadecan-8-ol (16h):** Aus 3.45 g (10.87 mmol) **6h** in 30 ml THF mit 0.213 g (21.74 mmol) 1-Hepten und 1.54 g (10.87 mmol) Methyljodid (7). Reaktionszeit 41 h bei Raumtemp., es fallen 4.24 g (97%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 2.85 g (25.00 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 2.52 g (21.74 mmol) Triethylcarbinol und 14.49 ml (21.74 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.35 g (21.74 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 2.64 g (66.00 mmol) NaOH und 5.5 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 3 h bei 58°C; Ausb. 1.47 g (50%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.93$  (m<sub>c</sub>, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.32

(m<sub>c</sub>, 26H, CH und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 252 [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O].

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O (270.5) Ber. C 79.93 H 14.16 Gef. C 80.33 H 14.30

**8-Benzylpentadecan-8-ol (16i):** Aus 4.26 g (11.64 mmol) **6i** in 40 ml THF mit 2.28 g (23.28 mmol) 1-Hepten und 1.65 g (11.64 mmol) Methyljodid (7). Reaktionszeit 87 h bei Raumtemp., es fallen 4.46 g (95%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 2.92 g (25.61 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 2.70 g (23.28 mmol) Triethylcarbinol und 15.25 ml (23.28 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.44 g (23.28 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 2.80 g (70.00 mmol) NaOH und 5.82 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 3 h bei 58°C; Ausb. 1.92 g (52%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.91$  (m<sub>c</sub>, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m<sub>c</sub>, 25H, CH<sub>2</sub> und OH), 2.80 (s, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>), 7.30 (s, 5 arom. H). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 300 [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O].

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O (318.6) Ber. C 82.95 H 12.02 Gef. C 82.86 H 12.07

**9-Ethylbicyclo[3.3.1]nonan-9-ol (22b):** Aus 4.00 g (13.16 mmol) **6b** in 40 ml THF mit 1.42 g (13.16 mmol) **20** und 2.87 g (13.16 mmol) Benzyljodid (7). Reaktionszeit 24 h bei Raumtemp.; es fallen 5.81 g (92%) (**11**) aus. DCME-Reaktion: mit 3.33 g (28.95 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 3.05 g (26.32 mmol) Triethylcarbinol und 17.55 ml 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.63 g (26.32 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 3.16 g (78.96 mmol) NaOH und 6.60 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 4 h bei 55–60°C; Ausb. 0.91 g (41%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.03$  (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3–2.6 (m, 17H, CH, CH<sub>2</sub> und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 168 [M<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.20 H 11.63

**9-Hexylbicyclo[3.3.1]nonan-9-ol (22e):** Aus 4.16 g (11.56 mmol) **6e** in 40 ml THF mit 1.25 g (11.56 mmol) **20** und 1.64 g (11.56 mmol) Methyljodid (7) Reaktionszeit 78 h bei Raumtemp.; es fallen 4.66 g (99%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 2.92 g (25.43 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 2.68 g (23.12 mmol) Triethylcarbinol und 15.40 ml (23.12 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.43 g (23.12 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 2.77 g (69.36 mmol) NaOH und 5.80 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 3 h bei 55–60°C; Ausb. 1.29 g (50%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$  (m<sub>c</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m<sub>c</sub>, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.7–2.5 (m, 15H, CH, CH<sub>2</sub> und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 224 [M<sup>+</sup>].

MS (Hochaufl.) C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O (M<sup>+</sup>) Ber. 224.214004, Gef. 224.214371

**9-Isopropylbicyclo[3.3.1]nonan-9-ol (22h):** Aus 4.10 g (12.89 mmol) **6h** in 40 ml THF mit 1.39 g (12.89 mmol) **20** und 2.81 g (12.89 mmol) Benzyljodid (7) Reaktionszeit 48 h bei Raumtemp.; es fallen 6.00 g (97%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 3.26 g (28.36 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 2.99 g (25.78 mmol) Triethylcarbinol und 17.19 ml (25.78 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.60 g (25.78 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 3.09 g (77.34 mmol) NaOH und 6.45 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Reaktionszeit 4 h bei 55–60°C; Ausb. 0.89 g (38%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.98$  (d,  $J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30–2.40 (m, 15H, CH, CH<sub>2</sub> und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 182 [M<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.48 Gef. C 78.58 H 12.19

**9-Benzylbicyclo[3.3.1]nonan-9-ol (22i):** Aus 5.66 g (15.46 mmol) **6i** in 50 ml THF mit 1.67 g (15.46 mmol) **20** und 2.20 g (15.46 mmol) Methyljodid (7). Reaktionszeit 78 h bei Raumtemp.; es fallen 6.24 g (99%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 3.91 g (34.01 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 3.59 g (30.92 mmol) Triethylcarbinol und 20.61 ml (30.92 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.92 g (30.92 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 3.71 g (92.76

mmol) NaOH und 7.80 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Reaktionszeit 3 h bei 55–60°C. Reinigung: nach Abtrennen von Triethylcarbinol durch Trockensäulenchromatographie mit Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Korngröße 0.063–0.2 mm (Fa. Merck); Elutionsmittel: Ether/Pentan, 2:1; anschließend Kugelrohrdestillation; Ausb. 1.42 g (40%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3450\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$  (s, 1 H, OH), 1.5–2.5 (m, 14 H, CH, CH<sub>2</sub>), 3.06 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>–PH), 7.33 (s, 5 arom. H). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 230 [M<sup>+</sup>].

MS (Hochaufl.) C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O (M<sup>+</sup>) Ber. 230.167056, Gef. 230.167171

**9-(Phenylthiomethyl)bicyclo[3.3.1]nonan-9-ol (22k)**: Aus 2.00 g (5.03 mmol) **6k** in 20 ml THF mit 0.54 g (5.03 mmol) **20** und 0.71 g (5.03 mmol) Methyljodid (7); Reaktionszeit 78 h bei Raumtemp., es fallen 1.85 g (91%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 1.26 g (11.07 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 1.17 g (10.06 mmol) Triethylcarbinol und 6.71 ml (10.06 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 0.62 g (10.06 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 1.20 g (30.18 mmol) NaOH und 2.52 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Reaktionszeit 2 h bei +50°C. Reinigung: nach Abtrennen von Triethylcarbinol durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.02 mm (Fa. Merck); Elutionsmittel: Hexan/Essigester, 85:15, anschließend Kugelrohrdestillation; Ausb. 0.41 g (31%). – IR (pur, Film):  $\nu = 3420\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.60$ –2.40 (m, 15 H, CH, CH<sub>2</sub> und OH), 3.30 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>S), 7.20–7.60 (m, 5 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.40$ , 20.98, 24.83 (2 C), 27.31 (2 C), 36.79 (2 C), 45.77, 73.12, 126.40, 128.96 (2 C), 130.28 (2 C), 136.87. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 262 [M<sup>+</sup>].

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>OS (262.4) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 72.94 H 8.28

**1-Hexyl-3,4-dimethyl-1-cyclopentanol (25e)**: Aus 4.90 g (13.61 mmol) **6e** in 45 ml THF mit 1.12 g (13.61 mmol) **23** und 2.97 g (13.61 mmol) Benzyljodid (7), Reaktionszeit 35 h bei Raumtemp.; es fallen 5.11 g (91%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 3.44 g (29.94 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 3.16 g (27.22 mmol) Triethylcarbinol und 18.14 ml (27.22 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.69 g (27.22 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 3.27 g (81.66 mmol) NaOH und 6.81 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Reaktionszeit 2 h bei 60°C; Ausb. 1.16 g (43%), Sdp. (Badtemp.) 69–73°C/0.02 Torr. – IR (pur, Film):  $\nu = 3380\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.9$  (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.10–2.10 (m, 17 H, CH, CH<sub>2</sub> und OH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 198 [M<sup>+</sup>].

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O (198.4) Ber. C 78.72 H 13.21 Gef. C 78.48 H 13.43

**1-Benzyl-3,4-dimethyl-1-cyclopentanol (25i)**: Aus 5.33 g (14.56 mmol) **6i** in 50 ml THF mit 1.19 g (14.56 mmol) **23** und 2.07 g (14.56 mmol) Methyljodid (7), Reaktionszeit 72 h bei Raumtemp.; es fallen 5.70 g (97%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 3.68 g (32.03 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 3.38 g (92.12 mmol) Triethylcarbinol und 19.41 ml (29.12 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.80 g (29.12 mmol) Ethylenglycol. Oxidation: mit 3.49 g (87.36 mmol) NaOH und 7.28 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Reaktionszeit 3 h bei 60°C; Ausb. 1.43 g (43%). – Sdp. (Badtemp.) 74–77°C/0.01 Torr. – IR (pur, Film):  $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$  (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.30–2.30 (m, 6 H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.50 (1 H, OH), 2.85 (ds, 2 H, CH<sub>2</sub>–PPh), 7.35 (s, 5 arom. H). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 204 [M<sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O (204.3) Ber. C 82.30 H 9.87 Gef. C 82.01 H 9.98

**2-Ethyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthol (30)**: Aus 4.50 g (14.80 mmol) **6b** in 50 ml THF mit 1.92 g (14.80 mmol) **26**<sup>19)</sup> und 3.23 g (14.80 mmol) Benzyljodid (7), Reaktionszeit 37 h bei Raumtemp.; es fallen 6.81 g (96%) **11** aus. DCME-Reaktion: mit 3.74 g (32.56 mmol) ( $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl)methylether, 3.43 g (29.60 mmol) Triethylcarbinol und 19.73 ml (29.60 mmol) 15proz. Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung sowie 1.83 g (29.60 mmol) Ethylenglycol. Oxida-

tion: mit 3.55 g (88.80 mmol) NaOH und 7.40 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Reaktionszeit 3 h bei 60°C; Ausb. 1.29 g (46%). – Sdp. (Badtemp.) 79–83°C/0.01 Torr. – IR (pur, Film):  $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$  (breit, OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$ –2.00 (m, 11 H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> und OH), 2.90 (m, 3 H, CH-Arom. und CH<sub>2</sub>-Arom.), 7.16 (m, 4 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.70/7.46$ , 17.99/20.42, 25.60/26.98, 28.97/29.43, 30.94/31.49, 42.59/43.29, 72.74/73.05, 125.7, 125.8, 126.8, 128.4, 128.5, 128.7, 129.2, 129.7, 134.5/135.0, 140.4/141.5 (2 Isomere). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 [M<sup>+</sup>].

MS (Hochaufl.) C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (M<sup>+</sup>) Ber. 190.135758, Gef. 190.136001

**Darstellung von 31**: 8.20 g (24.40 mmol) **6j** werden in 70 ml THF gelöst und mit 3.46 g (24.40 mmol) Methyljodid (7) versetzt. **31** beginnt nach kurzer Zeit auszufallen. Man läßt ca. 12 h bei Raumtemp. rühren, saugt **31** ab und wäscht mit wenig THF nach; Ausb. 10.03 g (86%). – Schmp. 128°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2360\text{ cm}^{-1}$  (B–H). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.67$  (t, breit, J<sub>BH</sub> = 8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.14 (s, 6 H, SCH<sub>3</sub>), 7.64 (m, 15 arom. H). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = +14.41$ . – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -30.75$  (breit).

**9-(Methylthiomethyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Dimeres) (32)**: 3.87 g (11.51 mmol) **6j** werden in 40 ml THF gelöst und mit 1.49 g (13.81 mmol, 20proz. Überschuß) **20** für 48 h auf +60°C erhitzt. Zur Abtrennung des Triphenylphosphans läßt man abkühlen, versetzt mit 1.63 g (11.51 mmol) Methyljodid (7), rührt weitere 24 h bei Raumtemp. und trennt von **11** durch Filtration ab. Es fallen 4.14 g (89%) **11** aus. Das Filtrat wird durch Eindampfen vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr sublimiert. **32** bildet farblose Kristalle, die sich an der Luft extrem rasch zersetzen; Ausb. 1.26 g (60%), Sdp. (Badtemp.) 112–118°C/14 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.13$  (s, 6 H, SCH<sub>3</sub>), 1.40–2.03 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = +0.64$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 182 [M<sup>+</sup> – 182], 168 (100) [CH<sub>3</sub>S–9-BBN<sup>+</sup>].

Eine Elementar-Analyse ließ sich wegen extremer Empfindlichkeit nicht anfertigen.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 3487-44-3 / **1b**: 1754-88-7 / **1c**: 3728-50-5 / **1d**: 29541-98-8 / **1e**: 16666-79-8 / **1f**: 54517-55-4 / **1g**: 79827-34-2 / **1h**: 16666-80-1 / **1i**: 16721-45-2 / **1j**: 23462-73-9 / **1k**: 34884-33-8 / **2**: 13292-87-0 / **3a**: 16510-42-2 / **3b**: 79840-20-3 / **3c**: 114595-49-2 / **3d**: 114595-50-5 / **3e**: 79840-21-4 / **3f**: 114595-51-6 / **3g**: 79840-22-5 / **3h**: 79840-23-6 / **3i**: 16510-43-3 / **3j**: 114595-52-7 / **3k**: 114595-53-8 / **6a**: 79840-24-7 / **6b**: 79840-25-8 / **6c**: 114595-54-9 / **6d**: 114595-55-0 / **6e**: 79840-26-9 / **6f**: 114595-56-1 / **6g**: 79840-27-0 / **6h**: 79840-29-2 / **6i**: 79840-28-1 / **6j**: 114595-57-2 / **6k**: 114595-58-3 / **8** [R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; R<sup>6</sup> = H]: 110-83-8 / **8** [R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>6</sup> = CH<sub>3</sub>]: 763-29-1 / **8** [R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>6</sup> = H]: 592-76-7 / **11a**: 2065-66-9 / **11b**: 1243-97-6 / **13**: 4885-02-3 / **14**: 32777-93-8 / **16a**: 53317-13-8 / **16b**: 79827-39-7 / **16g**: 79827-40-0 / **16h**: 79827-42-2 / **16i**: 79827-41-1 / **20** (COD): 111-78-4 / **22b**: 21915-33-3 / **22c**: 79827-43-3 / **22h**: 114583-49-2 / **23k**: 114583-50-5 / **22k**: 114583-51-6 / **23** (DMB): 513-81-5 / **25e** (I): 79895-96-8 / **25e** (II): 79827-45-5 / **25e** (III): 114672-84-3 / **25i** (I): 114583-52-7 / **25i** (II): 114583-53-8 / **25i** (III): 114583-54-9 / **26**: 91-14-5 / **30** (I): 79827-47-7 / **30** (II): 79827-48-8 / **31**: 114595-59-4 / **32**: 114614-14-1 / Triethylcarbinol: 597-49-9

<sup>1)</sup> Zugleich Phosphinalkylene, 48. Mitteilung, 47. Mitteilung; H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von Rague Schleyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1331.

<sup>2)</sup> Teilweise vorläufige Mitteilung; H. J. Bestmann, K. Sühs, Th. Röder, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1098.

<sup>3)</sup> M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3480, *ebenda* **83** (1961) 367; D. Seyferth, *Angew. Chem.* **72** (1960) 36; D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1613.

- <sup>4)</sup> R. Köster, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2782.
- <sup>5)</sup> H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77** (1965) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 645.
- <sup>6)</sup> H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1694.
- <sup>7)</sup> H. Schmidbaur, G. Müller, G. Blaschke, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1480.
- <sup>8)</sup> N. E. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberey, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 292, Academic Press, New York/London 1974.
- <sup>9)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of boron compounds* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.), Band **14**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- <sup>10)</sup> Vgl. u. a. <sup>10a)</sup> P. J. Paetzold, H. Grundke, *Synthesis* **1973**, 35. — <sup>10b)</sup> H. C. Brown, *Organic Syntheses via Boranes*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1975. — <sup>10c)</sup> G. M. L. Cragg, *Organoboranes in Organic Synthesis*, Dekker Inc., New York 1973. — <sup>10d)</sup> D. E. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, Band **1**: General Discussion and Organometallics of main group metals in organic synthesis, S. 286, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1980. — <sup>10e)</sup> R. Köster, *Umwandlung und Anwendung von Organoboranverbindungen in Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band **XIII**, **3c**, S. 215, Thieme, Stuttgart, New York 1984.
- <sup>11)</sup> Zur Begriffsbildung At-Ylide vgl. Lit.<sup>12)</sup>
- <sup>12)</sup> H. J. Bestmann, A. Kos, K. Witzgall, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1331.
- <sup>13)</sup> Ein quasi-At-Ylid-Übergangszustand wurde auch von D. S. Matteson, R. W. H. Mah, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2599, bei der Umlagerung von  $\alpha$ -Bromalkylborat-Komplexen postuliert. Über weitere Formulierung von Borat-Yliden bei 1,2-Verschiebungen vgl. die Übersicht in Lit.<sup>10a)</sup>.
- <sup>14)</sup> Weitere Methoden zur Darstellung von Monoalkylboranen vgl. <sup>14a)</sup> M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5836, ebenda **81** (1959) 5836. — <sup>14b)</sup> H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4062. — <sup>14c)</sup> H. C. Brown, E. Negishi, B. B. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5893. — <sup>14d)</sup> E. Negishi, H. C. Brown, *Synthesis* **1974**, 77. — <sup>14e)</sup> H. C. Brown, J. R. Schwieter, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 465. — <sup>14f)</sup> H. C. Brown, B. Singaram, T. E. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 460.
- <sup>15)</sup> H. C. Brown, B. A. Carlson, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 2422.
- <sup>16)</sup> B. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2066; H. C. Brown, C. D. Pfaffenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5475; H. C. Brown, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5477; H. C. Brown, E. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 527.
- <sup>17)</sup> G. W. Cramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 1.
- <sup>18)</sup> F. Knights, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5280.
- <sup>19)</sup> G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.* **619** (1958) 10.
- <sup>20)</sup> H. C. Brown, E. Negishi, P. L. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3561.
- <sup>21)</sup> H. C. Brown, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3567.
- <sup>22)</sup> H. Nöth, D. Sedlak, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1479.
- <sup>23)</sup> V. Danilowa, *Chem. Zentralbl.* **1930**, II, 566.

[47/88]