

Die Reaktion von 3-Borolenen mit terminalen Acetylenen: Ein neuer Zugang zu 2-Borolenen

Gerhard E. Herberich* und Shaotian Wang

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

Eingegangen am 8. Februar 1990

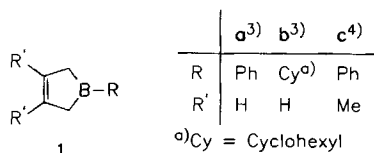
Key Words: Dihydroboroles / Acetylenes / Allyloboration

The Reaction of 3-Borolenes with Terminal Acetylenes: A New Route to 2-Borolenes

3-Borolenes (2,5-dihydro-1*H*-boroles) $\overline{\text{C}}\text{H}_2\text{CR}'=\text{CR}'\overline{\text{C}}\text{H}_2\overline{\text{B}}\text{R}$ (**1a**: R' = H, R = Ph; **1b**: R' = H, R = Cy; **1c**: R' = Me, R = Ph) readily react with terminal acetylenes $\text{R}''\text{C}\equiv\text{CH}$ (R'' = Bu, *t*Bu, 1-Cyclohexenyl, Ph, ClCH_2 , BrCH_2) to give a variety of 3-substituted 4-vinyl-2-borolenes $\overline{\text{C}}\text{H}_2\text{CR}'-(\text{CR}'=\text{CH}_2)\text{CR}''=\overline{\text{C}}\text{HBR}$ (**2**).

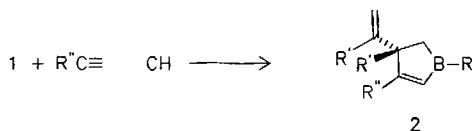
Triallylboran ist ein extrem reaktives Organoboran, mit dem vielfältige C–C-Verknüpfungsreaktionen durchgeführt und für die organische Synthese nutzbar gemacht worden sind^{1,2}. Es reagiert z. B. mit Acetylenen und mit Aldehyden unter Allyloborierung, d. h. unter Addition einer Allyl- und einer Diallylbor-Gruppe an die C–C-Dreifachbindung bzw. an die C–O-Doppelbindung.

Die leicht zugänglichen 3-Borolene (2,5-Dihydro-1*H*-borole) **1**³ besitzen eine cyclische Allylboran-Gruppierung. Reaktionen mit ungesättigten organischen Substraten sollten daher leicht erfolgen und neue Möglichkeiten für die organische Synthese eröffnen. Wir berichten hier über die Reaktion mit Acetylenen.



Präparative Ergebnisse

Die 3-Borolene **1a–c** reagieren mit terminalen Acetylenen beim Erwärmen auf 50–80°C regiospezifisch zu 3-Ornganyl-4-vinyl-2-borolenen **2**. Funktionelle Gruppen wie Hydroxy-, Aldehyd-, Keto-, Carbonsäureester- und Nitril-Gruppen, die alle selbst mit 3-Borolenen reagieren, werden nicht toleriert. Diphenylacetylen zeigte bei 60–70°C im



3

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Cy ^{o)}	Cy ^{o)}	Ph	Ph
R'	H	H	H	H	H	H	H	H	Me	Me
R''	<i>t</i> Bu	Bu	C ₆ H ₉ ^{b)}	Ph	CH ₂ Cl	CH ₂ Br	<i>t</i> Bu	Ph	Bu	Ph

^{o)}Cy = Cyclohexyl.- ^{b)}C₆H₉ = 1-Cyclohexenyl.

NMR-Rohr innerhalb von 3 d keine Anzeichen einer Reaktion.

Die erhaltenen 2-Borolene wurden durch Destillation im Hochvakuum isoliert. Ihre Reinheit wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert; in den meisten Fällen wurden auch C,H-Analysen durchgeführt. Die neuen 2-Borolene sind in Übereinstimmung mit früheren Befunden³ deutlich weniger reaktiv als 3-Borolene. Sie sind meistens lagerfähig, aber sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Allylhalogen-Verbindungen **2e** und mehr noch **2f** sind zersetzlich.

Spektren und Konstitution

Die Konstitution der neuen Verbindungen läßt sich besonders einfach aus ihren ¹³C-NMR-Daten ableiten. Man findet das für 2-Borolene wie das 1-Phenyl-Derivat **3** so charakteristische Muster zweier aliphatischer und zweier olefinischer Signale, von denen jeweils das beim Bor-Atom benachbarte durch ¹³C-¹¹B-Quadrupolwechselwirkung verbreitert ist (Tab. 1); die ¹J(¹³C-¹H)-Kopplungen zeigen, daß die Substituenten in 3,4-Positionen stehen. Das Signal des zum Bor β-ständigen Atoms C-3 ist um 45–68 ppm gegen das Signal von C-2 zu tiefem Feld verschoben, wobei im einzelnen ein starker Substituenteneinfluß von R'' erkennbar ist. Diese unsymmetrische Störung der Doppelbindung ist von Alkenylboranen allgemein bekannt und ist als die Folge der Konjugation zwischen Doppelbindung und trigonalem Bor-Atom zu verstehen^{2,5,6}; die ganz ähnliche Situation bei den α,β-ungesättigten Ketonen⁷ bietet sich zum Vergleich.

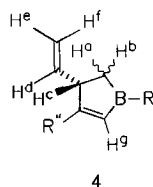
Die ¹H-NMR-Spektren sichern die Konstitution weiter ab (vgl. die Bezeichnungen der H-Atome in Formel 4). Die 4-Vinyl-Gruppe bricht die Spiegelsymmetrie der einfachen 2-Borolene. Die beiden Protonen 5-H^a und 5-H^b sind daher nicht mehr chemisch äquivalent. Bei **2i, j** erscheinen ihre

Tab. 1. ^{11}B - und ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **2a**–**j**^{a)}; δ -Werte, in Klammern 3J -Kopplungskonstanten [Hz]

	^{11}B	^{13}C -2 ^{b)}	^{13}C -3	^{13}C -4	^{13}C -5 ^{b)}
3 ³⁾	74	138.4 d	175.7 d	35.7 t	21.0 t
2a	71	132.7 d (143)	200.7 s	53.3 d (130)	32.0 t (119)
2b	73	133.8 d (154)	184.0 s	54.7 d (129)	29.8 t (119)
2c	71	131.5 d (149)	185.8 s	50.2 d (128)	30.6 t (121)
2d	71	134.8 d (146)	184.8 s	51.3 d (134)	30.7 t (120)
2e ^{c)}	70	136.5	183.7	52.3	30.2
2f ^{c)}	72	138.0	183.4	52.0	30.1
2g	80	132.9 d (146)	199.9 s	52.8 d (131)	33.2 t (119)
2h	83	134.9 d (148)	184.0 s	51.0 d (131)	32.1 t (119)
2i	71	132.4 d (145)	197.2 s	57.6 s	38.2 t (121)
2j	72	135.8 d (150)	188.5 s	57.1 s	41.8 t (121)

^{a)} $\delta(^{11}\text{B})$, in CDCl_3 , gegen ext. $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$; $\delta(^{13}\text{C})$, in CDCl_3 , gegen int. TMS. — ^{b)} Verbreitert durch ^{13}C - ^{11}B -Quadrupolwechselwirkung. — ^{c)} Wegen Zersetzlichkeit nur $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten gemessen.

Signale als AB-System; bei **2a**–**h** kommt noch das Proton H^c (4-H) hinzu mit deutlich unterschiedlichen Kopplungskonstanten $^3J_{ac}$ und $^3J_{bc}$; eine Zuordnung von H^a und H^b wird nicht versucht. Das Signal des Protons H^e (2-H) erscheint wegen dessen isolierter Stellung im Molekül als schmales Multipllett; in einigen Fällen zeigt das Signal allylische Kopplungen.



Schlußbemerkungen

Von der Klasse der 2-Borolene waren bisher C-unsubstituierte Vertreter durch katalytische Isomerisierung entsprechender 3-Borolene oder durch Modifizierung von 1-(Diisopropylamino)-2-borolen erhalten worden³⁾. Auch sind bereits vereinzelt C-substituierte 2-Borolene beschrieben worden^{8,9)}.

Es gibt bekanntlich eine Reihe von Möglichkeiten, das Bor-Atom in Organoboranen durch ein Kohlenstoff-Atom zu ersetzen¹⁰⁾. Die vorgestellten 2-Borolene könnten sich deshalb als gut zugängliche Vorstufen für die Synthese carbocyclischer Fünfringe erweisen.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas und mit Hilfe der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O_2 -Spuren befreit. Alle 2-Borolene wurden im Hochvakuum sorgfältig destilliert; die Siedepunkte sind nicht korrigiert. — NMR Varian: VXR-300 (^1H : 300 MHz; ^{13}C : 75.43 MHz); Bruker WH-270 (^1H : 270 MHz; ^{13}C : 67.88 MHz); Bruker WP-80-PET (^1H : 80 MHz; ^{11}B : 25.6 MHz) Jeol; JNM-PS-100 (^{11}B : 32.08 MHz). Wenn nichts anderes vermerkt ist, sind die ^1H -NMR-Spektren bei 80 MHz und die ^{13}C -

NMR-Spektren bei 67.88 MHz in CDCl_3 , gegen int. TMS gemessen; Zahlenwerte in Klammern sind Kopplungskonstanten [Hz], unsichere Dezimalstellen sind durch Kleindruck wiedergegeben. — MS: Varian MAT CH5-DF (70 eV). Nur Ionen mit $m/z > 120$ werden aufgeführt; bei $m/z < 120$ findet man zumeist die unspezifischen Ionen 113 [$\text{C}_8\text{H}_6\text{B}^+$], 103 [$\text{C}_7\text{H}_5\text{B}^+$], 91 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{B}^+$), 89 [$\text{C}_5\text{H}_3\text{B}^+$] u. ä.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem 100-ml-Kolben mit Rückflußkühler werden bei Raumtemperatur 15–35 mmol 3-Borolen in 20–30 ml Lösungsmittel mit einem 10proz. Überschuß des Acetylens versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch mit einem Ölbad unter Rühren bis zum Rückfluß. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, destilliert im Hochvakuum in eine auf -78°C gekühlte Vorlage und erhält so das farblose 2-Borolen (Tab. 2).

Tab. 2. Synthesedaten von **2a**–**j**

	Solvens	Ölbad-temp. [$^\circ\text{C}$]	Reaktionszeit [h]	Sdp. ^{a)} [$^\circ\text{C}$]	Ausb. (%)
2a	Toluol	50	60	61–63	75
2b	Toluol	60	10	76–78	82
2c	Toluol	80	18	106–108	89
2d	Toluol	80	10	110–113	94
2e	Toluol	50	34	66–68	43
2f	Toluol	60	20	76–80	47
2g	THF	50	45	60–62	62
2h	THF	60	18	92–95	69
2i	Toluol	60	14	82–84	67
2j	Toluol	60	12	115–117	69

^{a)} Hochvakuum, ca. 10^{-5} bar.

3-tert-Butyl-1-phenyl-4-vinyl-2-borolen (2a): 4.0 g (28 mmol) **1a** und 2.5 g (30 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin ergaben 4.7 g (75%) **2a**. — MS: m/z (%) = 224 (22) [M^+], 168 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$]. — ^{13}C -NMR: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 112.9$ (td, 158, 5, $\text{CH}_2=$), 145.3 (d, 153, $\text{CH}=\text{C}$); Ph: $\delta = 127.8$ (dd, 159, 6.5, C_m), 131.8 (dt, 158, 7.6, C_p), 136.5 (dt, 157, 7.1, C_o); *t*Bu: $\delta = 30.4$ (qm, 126), 37.5 (s). — ^1H -NMR: $\delta = 1.55$ und 1.90 (2 dd, 5- H_2); 3.71 (m, H^e), $^2J_{ab} = 18.9$, $^3J_{ac} = 5.8$, $^3J_{bc} = 1.5$; 4.91 (dd, H^f); 5.55 (dd, H^g); 5.63 (dt, H^d), $^3J_{df} = 17.0$, $^3J_{cd} = ^3J_{de} = 9.3$, $^2J_{ef} = 2.3$; 6.71 (d, $^4J_{bc} = 1.0$, H^e); Ph: $\delta = 7.25$ –7.44 (m, 2 H_m/H_p), 7.74–7.92 (m, 2 H_o); *t*Bu: 1.24 (s, 9H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{B}$ (224.2) Ber. C 85.73 H 9.44
Gef. C 84.90 H 9.44

3-Butyl-1-phenyl-4-vinyl-2-borolen (2b): 4.8 g (33.8 mmol) **1a** und 2.9 g (35.3 mmol) 1-Hexin ergaben 6.2 g (82%) **2b**. — MS: m/z (%) = 224 (94) [M^+], 195 (54) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 182 (99) [$\text{M}^+ - \text{Me} - \text{C}_2\text{H}_5$], 167 (66) [$\text{M}^+ - \text{Bu}$], 139 (58) [$167 - \text{C}_2\text{H}_4$]. — ^{13}C -NMR: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 114.2$ (tm, 153, $\text{CH}_2=$), 142.9 (dt, 151.5, 5.4, $\text{CH}=\text{C}$); Ph: $\delta = 127.9$ (dd, 159, 6.8, C_m), 131.9 (dt, 159, 7.6, C_p), 136.6 (dt, 158, 7.7, C_o), 138.6 (s, C_i); Bu: $\delta = 14.0$ (qt, 124, 3.9, Me), 22.7 (tm, 125), 30.0 (tm, 125), 33.9 (tm, 125). — ^1H -NMR: $\delta =$ ca. 1.50 (H^b , überdeckt von Bu); 2.01 (dd, H^e); 3.35 (m, H^c), $^2J_{ab} = 18.9$, $^3J_{ac} = 5.8$; 4.96 (dd, H^f); 5.09 (dd, H^g); 5.58 (ddd, H^d), $^3J_{df} = 17.1$, $^3J_{de} = 9.3$, $^3J_{dc} = 8.5$; 6.60 (q, H^e), $^4J = 1.2$; Ph: $\delta = 7.29$ –7.48 (m, 2 H_m/H_p), 7.76–7.95 (m, 2 H_o); Bu: $\delta = 0.80$ –1.76 (m, 7H), 2.40 (m, 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{B}$ (224.2) Ber. C 85.73 H 9.44
Gef. C 85.46 H 9.53

3-(1-Cyclohexenyl)-1-phenyl-4-vinyl-2-borolen (2c): 2.8 g (19.7 mmol) **1a** und 2.3 g (21.6 mmol) 1-Ethynylcyclohexen ergaben 4.4 g (89%) **2c**. — MS: m/z (%) = 248 (100) [M^+]. — ^{13}C -NMR:

Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 112.7$ (td, 158, 5.6, $\text{CH}_2=$), 144.8 (d, 153.5, $\text{CH}=\text{}$); Ph: $\delta = 127.8$ (dd, 158.5, 6.4, C_m), 131.8 (dt, 159.7, 7.4, C_p), 136.4 (dt, 157, 7.0, C_o), 139.0 (s br., C_i); Cyclohexenyl-Gruppe: $\delta = 135.4$ (s), 133.1 (d, 155), 26.7 (t, 127), 26.3 (t, 127), 22.8 (t, 128), 22.0 (t, 128). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.46$ – 2.47 (m, 5- H_2 und 8 H von C_6H_9); 3.85 (t br., $^3J \approx 7$, H^c); 4.83–5.12 (m, H^e/H^f); 5.74 (ddd, H^d , $^3J_{df} = 17.7$, $^3J_{de} = 9.3$, $^3J_{dc} = 8.0$); 6.39 (m, $\text{HC}=\text{}$ von Cy); 6.78 (s, H^g); Ph: $\delta = 7.30$ – 7.50 (m, 2 H_m/H_p), 7.80–7.98 (m, 2 H_o).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{B}$ (248.2) Ber. C 87.11 H 8.53
Gef. C 87.18 H 8.66

1,3-Diphenyl-4-vinyl-2-borolen (**2d**): 5.0 g (35.2 mmol) **1a** und 3.9 g (38.2 mmol) Phenylacetylen ergaben 8.1 g (94%) **2d**. — MS: m/z (%) = 244 (100) [M^+], 164 (89) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2$], 142 (66) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 114.1$ (td, 156, 5.8, $\text{CH}_2=$), 143.0 (d, 153, $\text{CH}=\text{}$); Ph-Gruppen: $\delta = 127.9$ (dt, 158, 6.4, C_o), 128.0 (dd, 159, 6.4, teilweise überdeckt, C_m), 128.3 (dd, 159, 6.7, C_m), 129.3 (dt, 161, 7.4, C_p), 132.1 (dt, 159, 7.4, C_p), 136.6 (dt, 157, 6.9, C_o), 137.7 (s, C_i). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.67$ und 2.09 (2 dd, 5- H_2); 4.02 (t br., $^3J \approx 7$, H^c), $^2J_{ab} = 19.1$, $^3J_{ac} = 6.0$, $^3J_{bc} = 1.7$; 4.90 (dd, H^e); 5.00 (dd, H^f); 5.73 (ddd, H^d), $^3J_{df} = 17.2$, $^3J_{de} = 9.7$, $^3J_{dc} = 7.9$, $^2J_{ef} = 2.0$; 7.20–7.99 (m, H^g und 2 Ph).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{B}$ (244.1) Ber. C 88.55 H 7.02
Gef. C 88.51 H 7.29

3-(Chlormethyl)-1-phenyl-4-vinyl-2-borolen (**2e**): 3.8 g (26.8 mmol) **1a** 2.5 g (33.6 mmol) 3-Chlor-1-propin ergaben 2.5 g (43%) **2e**. Beim Lagern wird das farblose **2e** langsam hell gelbgrün. — MS: m/z (%) = 216 (73) [M^+], 201 (56) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 123 (100) [PhBCl^+]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz): Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 115.5$ ($\text{CH}_2=$), 141.3 ($\text{CH}=\text{}$); Ph: $\delta = 127.9$ (C_m), 132.5 (C_p), 136.8 (C_o); ClCH_2 : $\delta = 44.2$. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.58$ (d, H^b); 2.12 (dd, H^a); 3.57 (t br., $^3J \approx 7.2$, H^c), $^2J_{ab} = 19.1$, $^3J_{ac} = 6.0$; 5.08 (dd, H^e); 5.17 (dd, H^f); 5.55 (ddd, H^d), $^3J_{df} = 16.8$, $^3J_{de} = 9.7$, $^3J_{ed} = 9.1$, $^2J_{ef} = 1.3$; 6.94 (s, H^g); Ph: $\delta = 7.37$ – 7.51 (m, 2 H_m/H_p), 7.87–8.00 (m, 2 H_o); ClCH_2 : $\delta = 4.30$ und 4.36 (AB-System, $^2J = 13.6$).

3-(Brommethyl)-1-phenyl-4-vinyl-2-borolen (**2f**): 3.0 g (21.1 mmol) **1a** und 3.4 g (28.6 mmol) 3-Brom-1-propin ergaben 2.6 g (47%) **2f**. Beim Lagern wird das farblose **2f** durch Zersetzung dunkelbraun. — MS: m/z (%) = 260 (53) [M^+], 181 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 167 (52) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Br}$]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz): Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 115.5$ ($\text{CH}_2=$), 141.1 ($\text{CH}=\text{}$); Ph: $\delta = 127.9$ (C_m), 132.5 (C_p), 136.7 (C_o); BrCH_2 : $\delta = 30.9$. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.59$ und 2.13 (2 dd, 5- H_2); 3.69 (m, H^c), $^2J_{ab} = 19.1$, $^3J_{ac} = 6.0$, $^3J_{bc} = 1.3$; 5.06 (dd, H^e); 5.52 (dd, H^f); 5.52 (ddd, H^d), $^3J_{df} = 16.8$, $^3J_{de} = 9.7$, $^3J_{ed} = 9.1$, $^2J_{ef} = 1.7$; 6.89 (s, H^g); Ph: $\delta = 7.36$ – 7.50 (m, 2 H_m/H_p), 7.85–7.98 (m, 2 H_o); BrCH_2 : $\delta = 4.17$ und 4.21 (AB-System, $^2J = 13.9$).

3-tert-Butyl-1-cyclohexyl-4-vinyl-2-borolen (**2g**): 4.1 g (28 mmol) **1b** und 2.5 g (30 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin ergaben 4.0 g (62%) **2g**. — MS: m/z (%) = 230 (27) [M^+], 174 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 148 (53) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 133 (71) [$148 - \text{Me}$], 57 (100) [C_4H_9^+]. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 112.7$ (td, 158, 5.6, $\text{CH}_2=$), 145.6 (d, 152.5, $\text{CH}=\text{}$); Cy: $\delta = 27.3$ (t, 127, 1C), 28.1 (t, 125, 2C), 29.5 (t, 126, 2C), 31.2 (d br., 111); $t\text{Bu}$: $\delta = 30.4$ (q, 126), 37.2 (s). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$ – 1.81 (m, 5- H_2 und 11 H von Cy) und 1.17 (s, $t\text{Bu}$); 3.54 (m, H^c), 4.86 (dd, H^e); 4.99 (dd, H^f); 5.17 (ddd, H^d), $^3J_{df} = 17.1$, $^3J_{ed} = 9.3$, $^3J_{dc} = 9.0$, $^2J_{ef} = 2.4$; 6.28 (d, $^4J_{gc} = 1.0$, H^g).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{B}$ (230.2) Ber. C 83.48 H 11.82
Gef. C 83.85 H 11.91

1-Cyclohexyl-3-phenyl-4-vinyl-2-borolen (**2h**): 2.7 g (18 mmol) **1b** und 2.8 g (27.3 mmol) Phenylacetylen ergaben 3.1 g (69%) **2h**. — MS: m/z (%) = 250 (70) [M^+], 168 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 140 (68)

[168 – C_2H_4], 128 (82) [$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 113.8$ (td, 158.5, 5.1, $\text{CH}_2=$), 143.2 (d, 154, $\text{CH}=\text{}$); Cy: $\delta = 27.3$ (t, 126, 1C), 28.1 (t, 126, 2C), 29.5 (t, 126, 2C), 33.5 (d br., 118); Ph: $\delta = 127.9$ (dd, 158, 6.2, C_m), 128.1 (dt, 158.5, 6.6, C_o), 129.1 (dt, 160, 7.4, C_p), 137.7 (s, C_i). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14$ – 1.92 (m br., 5- H_2 und 11 H von Cy); 3.87 (t br., $^3J \approx 7$, H^c); 4.89 (dd, H^e); 5.00 (dd, H^f); 5.68 (ddd, H^d), $^3J_{df} = 17.0$, $^3J_{de} = 9.5$, $^3J_{dc} = 7.8$, $^2J_{ef} = 1.9$; 6.85 (d, $^4J_{gc} = 1.2$, H^g); Ph: $\delta = 7.19$ – 7.32 (m, 3H), 7.54–7.66 (m, 2H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{B}$ (250.2) Ber. C 86.43 H 9.27
Gef. C 86.90 H 9.61

3-Butyl-4-methyl-4-(1-methylvinyl)-1-phenyl-2-borolen (**2i**): 2.5 g (14.7 mmol) **1c** und 1.3 g (15.9 mmol) 1-Hexin ergaben 2.5 g (67%) **2i**. — MS: m/z (%) = 252 (79) [M^+], 237 (67) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 223 (46) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 209 (73) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 195 (82) [$\text{M}^+ - \text{Bu}$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 19.6$ (qdd, 126, 11.0, 7.2, $\text{MeC}=\text{}$), 109.6 (tq, 155, 5.4, $\text{CH}_2=$), 150.7 (s, $\text{C}=\text{}$); Ph: $\delta = 127.9$ (dd, 159, 6.6, C_m), 131.9 (dt, 159, 7.7, C_p), 136.6 (dt, 158, 7.1, C_o), 138.5 (s, C_i); 4-Me: $\delta = 25.7$ (q, 126); Bu: $\delta = 14.1$ (qt, 125, 3.3, Me), 22.9 (t, 123), 30.1 (t, 126.5), 30.9 (tt, 123, 3.2). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.94$ – 2.26 (m, 5- CH_2 und 9H von Bu), 1.31 (s, 4-Me) und 1.48 (s, $\text{MeC}=\text{}$), 4.84 (m, H^e/H^f), 6.66 (s, H^g); Ph: $\delta = 7.28$ – 7.44 (m, 2 H_m/H_p), 7.79–7.93 (m, 2 H_o).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{B}$ (252.2) Ber. C 85.72 H 9.99
Gef. C 85.40 H 9.90

4-Methyl-4-(1-methylvinyl)-1,3-diphenyl-2-borolen (**2j**): 4.0 g (23.5 mmol) **1c** und 2.7 g (26.5 mmol) Phenylacetylen ergaben 4.4 g (69%) **2j**. — MS: m/z (%) = 272 (79) [M^+], 257 (60) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 216 (83) [$257 - \text{C}_3\text{H}_5$], 170 (74) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_6$], 165 (69) [$\text{M}^+ - 2 \text{Me} - \text{Ph}$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1; Vinyl-Gruppe: $\delta = 20.3$ (qdd, 125.5, 11.2, 6.8, $\text{MeC}=\text{}$), 109.1 (tq, 153, 5.3, $\text{CH}_2=$), 151.9 (s, $\text{C}=\text{}$); 2 Ph-Gruppen: $\delta = 127.8$ (dd, 158, 7.1, C_m), 128.0 (dd, 158.7, 8.4, C_m), 128.2 (dt, 158, 7.7, C_o), 129.0 (dt, 160, 7.3, C_p), 132.2 (dt, 159, 7.4, C_p), 136.6 (dt, 158, 7.0, C_o), 138.4 (s, C_i); 4-Me: $\delta = 26.3$ (qm, 127). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.46$ (s, 4-Me), 1.62 (m, $\text{MeC}=\text{}$), 1.74 und 2.06 (AB-System, $^2J = 19.0$, 5- H_2), 4.92 (m, H^f), 5.06 (m, H^e), 7.22 (s, H^g); Ph-Gruppen: $\delta = 7.27$ – 7.54 (m, 6H), 7.64–7.79 (m, 2H), 7.87–8.02 (m, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{B}$ (272.2) Ber. C 88.25 H 7.78
Gef. C 87.62 H 7.89

CAS-Registry-Nummern

1a: 84017-49-2 / **1b**: 102618-31-5 / **1c**: 112238-06-9 / **2a**: 126754-88-9 / **2b**: 126754-89-0 / **2c**: 126754-90-3 / **2d**: 126754-91-4 / **2e**: 126754-92-5 / **2f**: 126754-93-6 / **2g**: 126754-94-7 / **2h**: 126754-95-8 / **2i**: 126754-96-9 / **2j**: 126754-97-0 / $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$: 917-92-0 / $\text{BuC}\equiv\text{CH}$: 693-02-7 / $\text{C}_6\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$: 931-49-7 / $\text{PhC}\equiv\text{CH}$: 536-74-3 / $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$: 624-65-7 / $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$: 106-96-7

- B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **8** (1972) 1.
- J. D. Odom in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 1, S. 253, Pergamon Press, Oxford 1982.
- G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 420.
- D. Söhnen, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1984.
- Y. Yamamoto, I. Moritani, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3434.
- L. W. Hall, J. D. Odom, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4527.
- D. H. Marr, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 596.
- B. Wrackmeyer, *Organometallics* **3** (1984) 1.
- G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1388.
- H. C. Brown in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 7, S. 111, Pergamon Press, Oxford 1982, insbesondere S. 125ff.