

Reaktionen von 1-Phenyl-3-borolenen mit Aldehyden, Ketonen und Ketenen: Synthese von 1,2-Oxaborolan-Derivaten, 2,3-*anti*-1,3-Diolen und ungesättigten β -Hydroxyalkylketonen^[1]

Gerhard E. Herberich*, Ulli Englert und Shaotian Wang

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

Eingegangen am 16. Juli 1992

Key Words: Diastereoselective synthesis / Homoallylic alcohols / 1,3-Diols, homoallylic / β -Hydroxyalkyl ketones / 2,5-Dihydro-1*H*-boroles / 1,2-Oxaborolanes

Reaction of 1-Phenyl-3-borolenes with Aldehydes, Ketones, and Ketenes: Synthesis of 1,2-Oxaborolane Derivatives, 2,3-*anti*-1,3-Diols and Unsaturated β -Hydroxyalkyl Ketones

1-Phenyl-3-borolenes $\overline{\text{CH}_2\text{CR}^1=\text{CR}^1\text{CH}_2\text{BPh}}$ (**1a**: $\text{R}^1 = \text{H}$; **1b**: $\text{R}^1 = \text{Me}$) react with aldehydes R^2CHO to give *cis*-1,2-oxaborolanes $\overline{\text{CH}_2\text{CR}^1[\text{CR}^1(=\text{CH}_2)]\text{CR}^2\text{R}^3\text{OBPh}}$ (**2**, $\text{R}^2 = \text{e.g. Me, Ph, CH}=\text{CH}_2, \text{tBu, CCl}_3, \text{R}^3 = \text{H}$). Yields are nearly quantitative. Stereoselectivities usually are 100% (but only 95% for $\text{R}^2 = \text{CH}=\text{CH}_2$, 97% for $\text{R}^2 = \text{Me}$). Oxidation with $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ in THF affords homoallylic *anti*-1,3-diols $\text{HO}\overline{\text{CR}^2\text{R}^3}$ -

$\text{CR}^1[\text{CR}^1(=\text{CH}_2)]\text{CH}_2\text{OH}$ (**3**). An X-ray diffraction analysis of **3a** ($\text{R}^2 = p\text{-tolyl}$) proves the assigned stereochemistries. Ketones $\text{R}^2\text{R}^3\text{CO}$ react analogously. Ketenes R_2CCO form 5-alkylidene-4-vinyl-1,2-oxaborolanes (**4**), which tend to undergo double-bond migration. Oxidation produces two types of β -hydroxyalkyl ketones $\text{R}_2^2\text{CHCOC}[(E)=\text{CHMe}]\text{CH}_2\text{OH}$ (**5**) and $\text{R}_2^2\text{CHCOCMe}[\text{CMe}=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OH}$ (**6**).

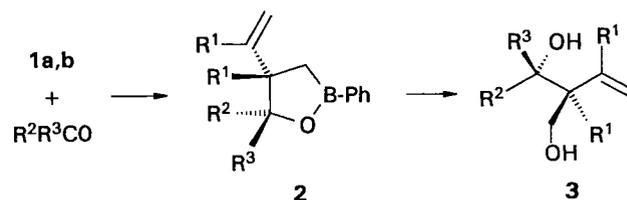
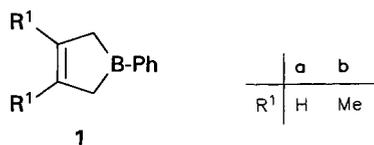
Allylborane sind von großem Interesse für die organische Synthese^[2–4]. Sie sind gut zugänglich, reagieren mit Aldehyden in sehr hohen Ausbeuten und mit sehr hohen Stereoselektivitäten, die Reaktionsprodukte können bequem in wertvolle, borfreie Folgeprodukte übergeführt werden. Die 3-Borolene **1a**, **b**^[5] lassen als cyclische Analoga der Allylborane ähnliche Vorzüge erwarten; insbesondere sollte ihre Ringstruktur eine ausgeprägte sterische Kontrolle ihrer Reaktionen ausüben. Wir beschreiben in dieser Arbeit die Reaktion von **1a**, **b** mit Carbonyl-Verbindungen wie Aldehyden, Ketonen und Ketenen. Während unsere Arbeit im Gange war^[1a], wurden bereits einige Beispiele für die Reaktion von unsymmetrischen 3-Borolenen (u.a. $\text{B-R} = \text{B-}t\text{-Hexyl, 2-Cyclohexyl, 4-Me}$) mit Aldehyden (RCHO , $\text{R} = \text{Et, } i\text{Pr, MeCH}=\text{CH}$) beschrieben^[6].

benprodukt auch das *trans*-Isomer in geringer Menge (3–5%) NMR-analytisch gefunden.

Ketone liefern ebenfalls in sehr guten Ausbeuten (88–92%) 1,2-Oxaborolane. Dabei ergeben die symmetrischen Ketone Aceton und Cyclohexanon die racemischen Produkte **2l**, **m**. Unsymmetrische Ketone reagieren mit geringer Diastereoselektivität; z.B. bildet Acetophenon die erwarteten Diastereomeren im Verhältnis 2:1. Solche Reaktionen wurden nicht weiter untersucht.

Die 1,2-Oxaborolane **2** ergeben bei der alkalischen Hydroperoxid-Oxidation homoallylische *anti*-1,3-Diole **3a–m**. Deren 2-Vinyl-Gruppe ermöglicht vielfältige weitere Funktionalisierungen.

Schema 1



Reaktion mit Aldehyden und Ketonen

Die 3-Borolene **1a**, **b** reagieren mit Aldehyden mit fast quantitativen Ausbeuten (92–97%) zu 1,2-Oxaborolanen^[7] (Schema 1). Wenn die Reaktion bei möglichst tiefer Temperatur und unter guter Kühlung durchgeführt wird, erhält man die *cis*-5-Organyl-4-vinyl-Derivate **2a–k** mit Diastereoselektivitäten von 95–100%. Nur bei den Synthesen von **2d** und **2e** – also in den Fällen mit den kleinsten Substituenten ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$) – wurde als Ne-

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
R^1	H	H	H	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me	H	H
R^2	<i>p</i> -Tol	Ph	2-Furyl	Vi	Me	<i>t</i> Bu	CCl_3	Ph	Vi	Me	<i>t</i> Bu	Me	[CH_2] ₅
R^3	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Me	

Die Konstitution der neuen Verbindungen ist durch ihre NMR-Spektren, insbesondere ihre ¹³C-NMR-Spektren, in

einfacher Weise belegt. Welches Diastereomer bei den 1,2-Oxaborolanen **2a–k** und folglich auch bei den 1,3-Diolen vorliegt, ließ sich aus den Spektren nicht entnehmen und wurde deshalb für den Fall von **3a** durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geklärt. In der Abbildung entspricht die Kette O1, C1, C2, C5, O2 dem früheren Oxaborolan-Ring; das Sauerstoff-Atom O1 ist dabei an die Stelle des Bor-Atoms getreten. Die *p*-Tolyl- und die Vinyl-Gruppe sind *cis*-ständig; gleichzeitig stehen die Gruppen C1–O1–H und O2–H bezüglich der längsten Kette C4, C3, C2, C5, C6 in *anti*-Stellung. Da wir in allen Fällen eine einheitlich sehr hohe Diastereoselektivität beobachten, dürfen wir diese Feststellung sicher für *alle* 1,2-Oxaborolane **2a–k** und *alle* 1,3-Diole **3a–k** verallgemeinern.

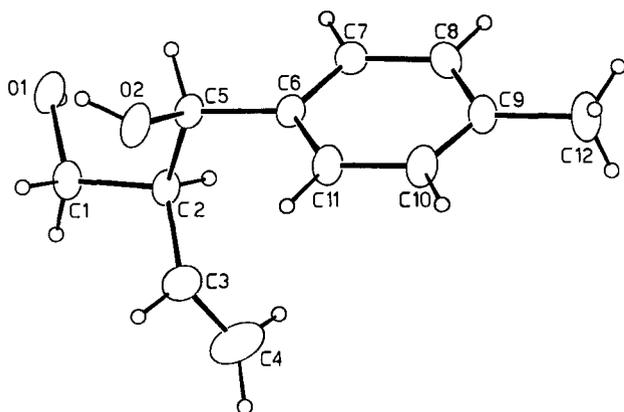
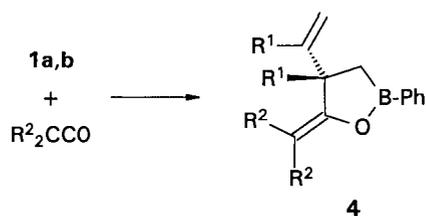


Abb. 1. ORTEP-Bild der Molekülstruktur von **3a**

Reaktion mit Ketenen

Ketene reagieren mit den 3-Borolenen **1a, b** regiospezifisch wie Ketone und bilden 5-Alkyliden-1,2-oxaborolane (Schema 2). Dabei werden mit symmetrischen Ketenen einheitlich racemische Produkte des Typs **4** erhalten. Der ungünstigere Fall der unsymmetrischen Ketene wurde dagegen nicht näher untersucht, da z. B. mit Methylphenylketen zwei diastereomere Produkte mit unterschiedlicher Stellung der beiden Substituenten an der 5-Methylen-Gruppe entstehen.

Schema 2



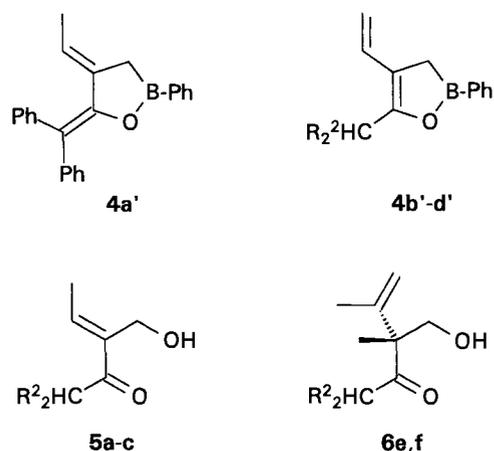
	a	b	c	d	e	f
R ¹	H	H	H	H	Me	Me
R ²	Ph	Me	[CH ₂] ₅	Cl	Ph	Me

Die Produkte des Typs **4** haben zwei Doppelbindungen in einer 1,4-Pentadien-Teilstruktur, die zu Doppelbindungs-isomerisierungen neigt. Drei Fälle traten auf.

1. Das Produkt **4a** aus Diphenylketen lagert bei leichtem Erwärmen vollständig in ein sterisch einheitliches 4-Ethyliden-Derivat **4a'** um. Wir nehmen für dieses Produkt die *E*-Konfiguration der Ethyliden-Gruppe an, weil das *Z*-Isomer durch Abstoßung zwischen der Methyl- und einer Phenyl-Gruppe stark destabilisiert sein muß. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **4a'** konnten die für einen Beweis verwendbaren Kopplungen (zwischen 1'-H der Ethyliden-Gruppe und C-2 oder C-5 des Rings) leider nicht beobachtet werden; erst beim Folgeprodukt **5a** ist die *E*-Konfiguration spektroskopisch nachweisbar (siehe unten).

2. Die Produkte **4b–d** aus Dimethyl-, Pentamethylen- bzw. Dichlorketen waren zum Teil in Isomere **4b'–d'** umgelagert. Man beachte, daß diese Komplikation bei der nachfolgenden Oxidation wieder verschwindet.

3. Die nichtkonjugierte Anordnung der Doppelbindungen ist in **4e, f** durch die Methyl-Substituenten fixiert.

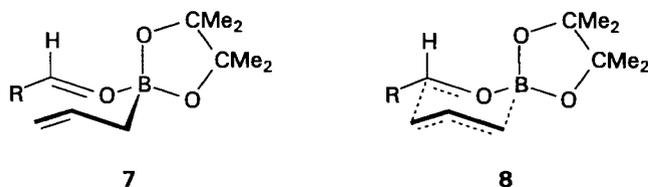


Die 5-Alkyliden-1,2-oxaborolane **4** liefern bei der alkalischen Hydroperoxid-Oxidation ungesättigte β -Hydroxyalkylketone **5a–c** und **6e, f**. Während bei der Bildung von **6e, f** die nichtkonjugierte Anordnung der Doppelbindungen fixiert bleibt, setzt sich in den übrigen Fällen die energetisch günstigere konjugierte Form **5a–c** der ungesättigten Ketone durch; bei der Oxidation von **4b, c** sind nichtkonjugierte Ketone **6b, c** als unbeständige Zwischenstufen anzunehmen.

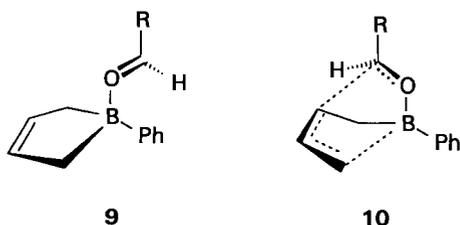
Bei den Produkten des Typs **5** kann es im Prinzip zu einer *E/Z*-Isomerie an der Doppelbindung der Ethyliden-Gruppierung kommen. Tatsächlich findet man bei **5b** – also in dem Fall mit den kleinsten Substituenten (R¹ = H, R² = Me) – eine Beimengung von 10% eines zweiten Stereoisomers **5b'**. Zwei Argumente zeigen, daß das Hauptisomer die *E*-Konfiguration hat. Die Kopplungskonstante ³J(¹³C-¹H) für das Signal CH₂OH sollte für das *E*-Isomer (**5b**: 9 Hz) größer sein als für das *Z*-Isomer (**5b'**: 7 Hz); typische Werte sind 9 und 6 Hz^[8]. Das Signal $\delta(^1\text{H})$ von 1'-H der Ethyliden-Gruppe sollte nach der Inkrementenregel^[9] für das *E*-Isomer (**5b**: $\delta_{\text{ber}} = 6.80$, $\delta_{\text{beob}} = 6.85$) bei tieferem Feld liegen als für das *Z*-Isomer (**5b'**: $\delta_{\text{ber}} = 6.56$). Auf dieser Basis haben auch **5a** [³J(¹³C-¹H) = 9 Hz für CH₂OH; $\delta(^1\text{H})_{\text{beob}} = 6.89$ für MeCH=] und **5c** [³J(¹³C-¹H) = 9 Hz für CH₂OH; $\delta(^1\text{H})_{\text{beob}} = 6.83$ für MeCH=] die *E*-Konfiguration.

Diskussion

Im Zuge ihrer bahnbrechenden Arbeiten zur Allyloborierung von Aldehyden haben Hoffmann und Mitarbeiter^[3d] gezeigt, daß die (*E*)- und (*Z*)-Crotyl-Derivate $\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4)$ mit Aldehyden mit hoher Diastereoselektivität reagieren. Dabei bildet sich zunächst ein gewinkeltes Aldehyd-Boronsäureester-Addukt **7**, welches über einen 6-Ring als Übergangszustand **8** weiterreagiert. Dieser Mechanismus ergibt bei den diastereomeren Crotyl-Derivaten die richtige Produktstereochemie und ist für den Fall nichtcyclischer Allylborane allgemein akzeptiert^[4].



Beim Hoffmannschen 6-Ring-Mechanismus weist die Allylbor-Gruppierung an der Bindung C-1/C-2 eine *gauche*-Konformation auf. Dagegen hat die Allylbor-Gruppierung der 3-Borolene eine *cisoid*e Konformation, die durch die Ringstruktur fixiert ist^[10]. Auch hier bildet sich primär ein gewinkeltes Aldehyd-Borolen-Addukt **9** aus; das Organyl R des Aldehyds nimmt dabei die sterisch günstige *E*-Konfiguration ein. Die Ausbildung des Übergangszustands **10** nach dem Prinzip der minimalen Bewegung („least motion principle“) führt dann zur *cis*-Anordnung der Organyl-Gruppe R und der neuen Vinyl-Gruppe^[6]. Dieser Zweifelsche Mechanismus war ursprünglich für ein unsymmetrisch substituiertes 3-Borolen formuliert worden^[6], wo eine zusätzliche regiochemische Alternative besteht. Er ist in dem einfacheren Fall unserer Reaktion der symmetrischen 3-Borolene **1a**, **b** mit Aldehyden besonders klar.



Schließlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß (*Z*)-Crotylbor-Verbindungen zu Homoallylalkoholen der *syn*-Reihe führen^[3d], während 3-Borolene (wo die Doppelbindung *Z*-Konfiguration hat) zu *anti*-1,3-Diolen führen. Dieser scheinbare Gegensatz im stereochemischen Ergebnis erklärt sich jedoch zwingend aus den verschiedenen Konformationen der Allylbor-Gruppierung in den Übergangszuständen **8** und **10**.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Volkswagen-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit 3-Borolenen und 1,2-Oxaborolanen 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. — NMR: WP-80 PFT (^1H , 80 MHz), Bruker; WH-270 PFT (^1H , 270 MHz; ^{13}C , 67.88 MHz), Bruker; JNM-PS-100 (^{11}B , 32.08 MHz), Jeol; in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung. Wenn nicht anders vermerkt, sind die NMR-Spektren (^1H : 80 MHz, int. TMS; ^{13}C : 67.88 MHz, int. TMS; ^{11}B : 32.08 MHz, ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) in CDCl_3 gemessen. — MS (nominelle Elektronenenergie 70 eV): MAT 112S, Varian und MAT CH5-DF, Varian. — IR: Gitterspektrometer-580, Perkin-Elmer und FT-1720X, Perkin-Elmer. — Kristallstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 70.93$ pm, Graphitmonochromator), Meßtemperatur 293 K.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 3-Borolenen mit Aldehyden: Zu einer Lösung von **1a** oder **1b** (20–30 mmol) in 20–30 ml Et_2O tropft man den Aldehyd (10–20% Überschuß) bei -78°C unter Rühren und läßt dann die Temp. der Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. ansteigen. Zur Aufarbeitung entfernt man das Solvens i. Vak. und destilliert das farblose 1,2-Oxaborolan **2** bei 10^{-5} bar in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

cis-5-tert-Butyl-2-phenyl-4-vinyl-1,2-oxaborolan (2f): MS, m/z (%): 228 (41) [M^+], 70 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^+$]. — ^{13}C -NMR: $\delta = 25.4$ (t br, 124, C-3), 46.7 (d, 131, C-4), 94.3 (d, 143, C-5); Ph: 127.8 (dd, 159/6.8, 2 C_m), 131.6 (dt, 159/7.5, C_p), 135.3 (dt, 158/7.3, 2 C_o); Vinyl: 140.2 (d, 151, CH=), 113.4 (td, 156/6, $\text{CH}_2=$); *t*Bu: 35.3 (s, 5- CMe_3), 26.8 (qm, 125/4.3, Me_3C). — ^{11}B -NMR: $\delta = 52$. — ^1H -NMR: $\delta = 1.53$ (d, 3- H_a und 3- H_b , zufällig isochron), 3.06 (dq, 4-H), 4.12 (d, 5-H), $^3J_{3a,4} = ^3J_{3b,4} = ^3J_{4,5} = 5.7$, $^3J_{4,1'} = 9.4$; Vinyl: 4.94 (dd, 2'- H_{cis}), 5.04 (dd, 2'- H_{trans}), 5.89 (ddd, 1'-H), $^3J_{trans} = 17.1$, $^3J_{cis} = 9.7$, $^2J_{gem} = 2.2$; Ph: 7.12–7.48 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 7.72–7.91 (m, 2 H_o); *t*Bu: 1.04 (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BO}$ (228.1) Ber. C 78.97 H 9.28 Gef. C 79.09 H 9.37

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 3-Borolenen mit Ketonen: Man arbeitet wie bei den Aldehyden, tropft jedoch bei -10 bis 0°C zu und rührt dann bei Raumtemp., bis die Reaktion nach ^{11}B -NMR-Kontrolle beendet ist.

Allgemeine Vorschrift für die Oxidation von 1,2-Oxaborolanen: Zu einer Lösung von 10–20 mmol 1,2-Oxaborolan **2** in 20–30 ml THF gibt man unter Rühren 5–10 ml 3 M NaOH, tropft dann 3–6 ml 30proz. H_2O_2 so langsam zu, daß die Temp. der Reaktionsmischung nicht über 50°C steigt und hält dann noch 2 h bei 40 – 50°C . Die Reaktionsmischung wird mit festem NaCl gesättigt. Dann wird die THF-Phase abgetrennt, mit gesättigter NaCl-Lösung (2 \times) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Man entfernt das THF i. Vak. und destilliert in der Regel das farblose Produkt bei 10^{-5} bar (20 mbar bei **3e**) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

anti-2-Vinyl-1,3-butandiol (3e): MS, m/z (%): 101 (0.1) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 98 (0.4) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 54 (100) [C_4H_8^+]. — ^{13}C -NMR: $\delta = 68.8$ (d, 144, C-3), 64.2 (t, 143, C-1), 52.1 (d, 127, C-2), 20.5 (q, 126, C-4); Vinyl: 135.1 (d, 152, CH=), 119.0 (td, 156/5, $\text{CH}_2=$). — ^1H -NMR: $\delta = 3.91$ – 4.10 (m br, 3-H), 3.70– 3.85 (m br, 1- H_a/H_b), 2.28 (m, 2-H), 1.20 (d, 6.4, Me), 2.43– 2.74 (m br, 1-/3-OH); Vinyl: 5.75 (ddd, 1'-H), 5.04– 5.34 (m, 2'- $\text{H}_{cis}/\text{H}_{trans}$), $^3J_{trans} = 15.9$, $^3J_{cis} = 11.1$, $^3J_{2,1'} = 8.5$. Nach Zugabe von D_2O ist das Signal von 1-/3-OH gelöscht; 3.70– 3.85 (dd, $^2J_{ab} = 10.9$, $^3J_{a2} = 7.5$, $^3J_{b2} = 6.0$, 1- H_a/H_b), 3.91– 4.10 (quin br, $^3J_{23} \approx ^3J_{34} \approx 6.0$, 3-H). — IR (CCl_4): $\nu(\text{OH}) = 3373$ cm^{-1} s br.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 61.90 H 10.17

Synthese von 4a', 4c/c' und 4e: Zu einer Lösung von 15–30 mmol Keten in 15–30 ml Tetrachlorethen wird unter Rühren bei -15°C eine Lösung von 15 mmol **1a** oder **1b** in 10 ml Tetrachlorethen

getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt und noch 3 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert bei 10^{-5} bar in eine gekühlte Vorlage.

4a': Die Reaktionslösung wird 5 h auf 40°C erwärmt, um die Isomerisierung von **4a** nach **4a'** zu Ende zu bringen. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird **4a'** aus Et_2O kristallisiert.

4e: MS, m/z (%): 364 (77) $[\text{M}^+]$, 105 (100) $[\text{PhBOH}^+ \text{ und } \text{C}_8\text{H}_7^+]$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.0$ (t br, 123, C-3), 50.3 (s, C-4), 149.9 (s, C-5); 4-Vinyl: 120.0 (s, C=), 109.4 (tq, 156/5, $\text{CH}_2=$); 161.2 (s, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}$), 26.8 (qm, 128, 4-Me), 21.4 (qdd, 126/11/6.5, $\text{MeCH}=\text{C}$); PhB: 135.8 (dt, 159/7, 2 C_o), 132.4 (dt, 160/7, C_p), 128.0 (dd, 160/7, 2 C_m); Ph₂C: 141.1 und 139.0 (s, C_i), 131.3 und 129.9 (dt, 159/7, 2 C_o), 127.7 und 127.5 (dd, 158/7, 2 C_m), 126.8 und 126.0 (dt, 160/7.5, C_p). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 52$. — $^1\text{H-NMR}$: PhB, $\delta = 7.77\text{--}7.89$ (m, 2 H_o), 7.35–7.53 (m, 2 H_m/H_p); 7.13–7.34 (m, Ph_2C), 4.49–4.56 (m, $\text{CH}_2=$), 1.96 und 1.60 (d, 18.2, 3- H_a/H_b), 1.74 (m, $\text{MeC}=\text{C}$), 1.18 (s, 4-Me).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BO}$ (364.3) Ber. C 85.72 H 6.92 Gef. C 85.59 H 6.98

Synthese von 4b/b', 4d/d' und 4f: In einem Dreihalskolben (250 ml) mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden ca. 8 g frisch aktiviertes Zink mit 60 ml Et_2O vorgelegt. Man tropft eine Lösung von 25–30 ml **1a** oder **1b** und 30–35 mmol α -Halogen-carbonsäurehalogenid in 70 ml Et_2O bei Raumtemp. so zu (ca. 30 min), daß die Reaktionsmischung schwach siedet. Dann wird noch 1 h gerührt. Man filtriert das Reaktionsgemisch, wäscht mit Et_2O nach, entfernt den Et_2O i. Vak. und destilliert das Produkt bei 10^{-5} bar in eine gekühlte Vorlage.

β -Hydroxyalkylketone (**5a–c** und **6e, f**): Darstellung durch Oxidation wie oben für die 1,2-Oxaborolane **2a–m** beschrieben.

(*E*)-3-(Hydroxymethyl)-1,1-diphenyl-3-penten-2-on (**5a**): MS, m/z (%): 266 (20) $[\text{M}^+]$, 167 (100) $[\text{Ph}_2\text{CH}^+]$, 99 (98) $[\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{CH}]$, 81 (100) $[\text{99} - \text{H}_2\text{O}]$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 57.9$ (d, 127, Ph_2CH), 201.1 (s, CO), 140.8 (s, $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$), 57.2 (td, 144/9, CH_2O); MeCH: 141.8 (d, 156, $\text{CH}=\text{C}$), 14.6 (q, 128, Me); Ph_2 : 139.4 (s, 2 C_i),

129.1 (dm, 159, 4 C_o), 128.7 (dd, 160/7, 4 C_m), 127.2 (dt, 161/7, 2 C_p). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.19$ (m, 2 Ph), 6.89 (q, 7.0, $\text{CH}=\text{C}$), 5.72 (s, 1-H), 4.30 (s, CH_2O), 2.54 (s br, OH), 1.85 (d, 7.0, Me). — IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3265$ s br, $\nu(\text{CO}) = 1659$ cm^{-1} vs.

(*E*)-4-(Hydroxymethyl)-2-methyl-4-hexen-3-on (**5b**): MS, m/z (%): 142 (38) $[\text{M}^+]$, 99 (100) $[\text{M}^+ - i\text{Pr}]$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 19.4$ (q, 128, Me_2CH), 34.0 (dm, 128, Me_2CH), 207.1 (s, CO), 140.1 (s, $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$), 56.6 (td, 143/9, CH_2O); MeCH: 139.7 (d, 152, $\text{CH}=\text{C}$), 14.4 (q, 128, Me); Daten des *Z*-Isomers: 18.0 (qm, 128, Me_2CH), 210.0 (s, CO), 141.8 (s, $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$), 65.0 (td, 143/7, CH_2O); MeCH: 132.0 (d, 154, $\text{CH}=\text{C}$), 15.2 (q, 125, Me); *E/Z*-Verhältnis 90:10. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.85$ (q, 7.1, $\text{CH}=\text{C}$), 4.34 (d, 6.5, CH_2O), 3.30 (sept, 6.8, CH), 2.86 (t br, 6.5, OH), 1.96 (d, 7.1, $\text{MeC}=\text{C}$), 1.10 (d, 6.8, 2 Me). — IR (CCl_4): $\nu(\text{OH}) = 3485$ s br, $\nu(\text{CO}) = 1660$ cm^{-1} vs.

(*E*)-1-Cyclohexyl-2-(hydroxymethyl)-2-buten-1-on (**5c**): MS, m/z (%): 182 (48) $[\text{M}^+]$, 99 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}]$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 44.5$ (d, 124, C_2CH), 206.9 (s, CO), 140.0 (s, $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$), 57.2 (td, 143/9, CH_2O); MeCH: 139.2 (d, 153, $\text{CH}=\text{C}$), 14.4 (q, 128, Me); aus C_6H_{10} : 29.7 (t, 130, 2 CH_2), 25.9 (t, 128, 3 CH_2). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.83$ (q, 7.1, $\text{CH}=\text{C}$), 4.34 (s, CH_2O), 3.00 (m br, 1-H, Cy), 2.82 (s br, OH), 1.96 (d, 7.1, $\text{MeC}=\text{C}$), 1.07–1.83 (m br, C_6H_{10}). — IR (CCl_4): $\nu(\text{OH}) = 3570$ s br, $\nu(\text{CO}) = 1656$ cm^{-1} vs.

3-(Hydroxymethyl)-3,4-dimethyl-1,1-diphenyl-4-penten-2-on (**6e**): MS, m/z (%): 294 (2) $[\text{M}^+]$, 167 (100) $[\text{Ph}_2\text{CH}^+]$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 58.4$ (d, 129, Ph_2CH), 211.6 (s, CO), 60.7 (s, C_3C), 66.8 (t, 146, CH_2O); 143.6 (s, $\text{MeC}=\text{C}$), 115.9 (tq, 156/6, $\text{CH}_2=$); 2 Me: 20.6 (qdd, 127/12/7, $\text{MeC}=\text{C}$), 18.2 (q, 129, 3-Me). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.16\text{--}7.39$ (m, 2 Ph), 5.43 (s, Ph_2CH), 5.19 (m, $\text{CH}_2=$) und 5.02 (s br, $\text{CH}_2=$); CH_2OH als ABX-System: 3.96 (dd, H_A), 3.49 (dd, H_B), 2.05 (dd, OH), $^2J_{AB} = 11.4$, $^3J_{AX} = 7.6$, $^3J_{BX} = 6.1$; 2 Me: 1.56 (s br, $\text{MeC}=\text{C}$), 1.28 (s, 3-Me). — IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3445$ s br, $\nu(\text{CO}) = 1700$ cm^{-1} vs.

4-(Hydroxymethyl)-2,4,5-trimethyl-5-hexen-3-on (**6f**): MS, m/z (%): 170 (7) $[\text{M}^+]$, 82 (100) $[\text{C}_6\text{H}_{10}^+]$, 67 (98) $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$, 43 (98)

Tab. 1. Präparative Daten der 1,2-Oxaborolane **2a–m**, der *anti*-1,3-Diole **3a–m**, der 5-Alkyliden-1,2-oxaborolane **4b–f** und **4a'–d'** und der β -Hydroxyalkylketone **5a, 5b/b', 5c** und **6e, f**

	R ¹	R ²	R ³	Schmp. (°C)	Sdp. ^{a)} (°C)	Ausb. (%)		Schmp. (°C)	Sdp. ^{a)} (°C)	Ausb. (%)
2a	H	p-Tolyl	H	31–33	106–108	96	3a	65–66	100–102	93
2b	H	Ph	H		94–96	97	3b		98–99	93
2c	H	2-Furyl	H	60–62	96–99	96	3c		78–80	90
2d b)	H	Vinyl	H		52–54	94	3d b)		40–42	88
2e c)	H	Me	H		35–36	94	3e c)		98–100 d)	85
2f	H	tBu	H		64–66	95	3f	66–68	43–45	90
2g	H	CCl ₃	H		95–97	95	3g	81–83	88–90	91
2h	Me	Ph	H		108–110	94	3h	77–78	103–105	94
2i	Me	Vinyl	H		74–76	92	3i		55–57	91
2j	Me	Me	H		58–60	94	3j		40–42	89
2k	Me	tBu	H		73–75	94	3k		50–52	93
2l	H	Me	Me		43–45	88	3l		38–40	91
2m	H	(CH ₂) ₅			74–76	92	3m		64–66	92
4a'	H	Ph		78–80		98	5a	68–70		90
4b/b'	H	Me			82–84	90	5b e)		50–52	71
4c/c'	H	(CH ₂) ₅ f)			88–90	53	5c		60–62	72
4d/d'	H	Cl		32–34	82–83	41				
4e	Me	Ph			133–135	94	6e	77–78		89
4f	Me	Me			85–87	84	6f		35–38	87

a) Hochvakuum, 10^{-5} bar. — b) **2d:2d'** bzw. **3d:3d'** = 95:5 (nach $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum). — c) **2e:2e'** bzw. **3e:3e'** = 97:3 (nach $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum).

d) Wasserstrahlvakuum, 20 mbar. — e) Enthält 10 % des *Z*-Isomers. — f) 2 R².

Tab. 2. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der 1,2-Oxaborolane **2a–m**

2a: C_3BO , $\delta = 23.3$ (t br, 121, C-3), 47.6 (d, 132, C-4), 88.4 (d, 150, C-5); Ph: 135.6 (dt, 159/7, 2 C_O), 132.0 (dt, 159/7.5, C_P), 128.0 (dd, 159/7, 2 C_M); <i>p</i> -Tolyl: 136.9 und 136.5 (s, 1C), 128.8 (dt, 157/4.5, 2C), 126.2 (dd, 158, 4.5, 2C), 21.1 (q, 126, Me).
2b: C_3BO , $\delta = 23.3$ (t br, 122, C-3), 47.4 (d, 131, C-4), 88.2 (d, 149, C-5).
2c: C_3BO , $\delta = 23.1$ (t br, 122, C-3), 47.1 (d, 128, C-4), 82.1 (d, 151, C-5); Furyl: 153.6 (s, C-1), 142.2 (dt, 201/9, C-4), 109.9 (ddd, 175/13/3, C-3), 108.0 (d, 175, C-2).
2d: C_3BO , $\delta = 22.5$ (t br, 121, C-3), 46.6 (d, 133, C-4), 87.1 (d, 145, C-5); 4-Vinyl: 139.0 (d, 151, C-1), 115.1 (td, 156/5, C-2); 5-Vinyl: 136.2 (dd, 155/3, C-1), 115.8 (td, 157/4.5, C-2).
2e: C_3BO , $\delta = 22.4$ (t br, 120, C-3), 46.0 (d, 130, C-4), 82.9 (d, 149, C-5); Me: 18.0 (qd, 126/3).
2f: C_3BO , $\delta = 25.4$ (t br, 124, C-3), 46.7 (d, 131, C-4), 94.3 (d, 143, C-5); <i>t</i> Bu: 35.3 (s, 5- CMe_3), 26.8 (qm, 125/4, Me_3C).
2g: C_3BO , $\delta = 24.3$ (t br, 125, C-3), 46.7 (d, 132, C-4), 94.7 (d, 156, C-5); CCl_3 : 99.9 (d, 7.5).
2h: C_3BO , $\delta = 32.9$ (t br, 122, C-3), 52.5 (s, C-4), 93.7 (d, 147, C-5); 4-Vinyl: 148.4 (s, C=), 112.9 (tq, 155/6, $\text{CH}_2=$); 2 Me: 27.3 (q, 126, 4-Me), 21.4 (qm, 127, MeCH=).
2i: C_3BO , $\delta = 29.6$ (t br, 121, C-3), 51.0 (s, C-4), 92.0 (d, 153, C-5); 4-Vinyl: 148.4 (s, C=), 111.7 (tq, 155/6, $\text{CH}_2=$); 5-Vinyl: 136.2 (d, 155, CH=), 115.8 (td, 155/4, $\text{CH}_2=$); 2 Me: 27.0 (qq, 123/5, 4-Me), 21.0 (qdd, 126/11/7, MeC=).
2j: C_3BO , $\delta = 29.1$ (t br, 123, C-3), 50.4 (s, C-4), 87.6 (d, 147, C-5); 3 Me: 27.1 (qq, 126/5, 4-Me), 21.1 (qdd, 125/11/7, MeC=), 18.2 (q, 126, 5-Me).
2k: C_3BO , $\delta = 33.3$ (t br, 126, C-3), 50.9 (s, C-4), 98.7 (d, 143, C-5); 2 Me: 29.9 (qq, 126/4, 4-Me), 23.3 (qdd, 126/11/7, MeC=); <i>t</i> Bu: 36.6 (s, 5- CMe_3), 26.8 (qm, 125, Me_3C).
2l: C_3BO , $\delta = 22.8$ (t br, 126, C-3), 52.8 (d, 129, C-4), 88.7 (s, C-5); 2 Me: 28.7 und 23.9 (q, 126).
2m: C_3BO , $\delta = 22.4$ (t br, 126, C-3), 52.8 (d, 126, C-4), 89.6 (s, C-5); $(\text{CH}_2)_5$: 37.4 (t, 124), 33.3 (t, 125), 25.9 (t, 126), 23.0 (t, 127), 21.9 (t, 126).

$[\text{C}_3\text{H}_7]$. — ^{13}C -NMR: $\delta = 20.5$ und 20.6 (qm, 127, Me_2C), 35.6 (d, 131, Me_2CH), 219.1 (s, CO), 59.7 (s, C_3C), 67.2 (t, 145, CH_2O); 143.6 (s, MeC=), 115.0 (tq, 156/6, $\text{CH}_2=$); 2 Me: 20.9 (qdd, 128/10/5, MeC=), 18.0 (q, 128, 4-Me). — ^1H -NMR: $\delta = 5.11$ (m, $\text{CH}_2=$) und 4.93 (m, $\text{CH}_2=$); CH_2OH als ABX-System: 3.96 (dd, H_A), 3.44 (dd, H_B), 2.33 (dd, OH), $^2J_{\text{AB}} = 11.3$, $^3J_{\text{AX}} = 7.6$, $^3J_{\text{BX}} = 6.0$; Me_2CH : 3.02 (sept, 6.7, CH), 1.05 und 1.03 (d, 6.7, Me); 2 Me: 1.73 (dd, 1.5/0.7, MeC=), 1.40 (s, 4-Me). — IR (CCl_4): $\nu(\text{OH}) = 3580$ s br, $\nu(\text{CO}) = 1697$ cm^{-1} vs.

Charakterisierung der Verbindungen: Die präparativen Daten sind in Tab. 1 gesammelt. Passende Elementaranalysen liegen für die 1,2-Oxaborolane **2** (außer **j**, **k**) und **4b**, **d/d'**, **e**, für alle Diole **3** und alle Ketone **5** und **6** vor^[1a]. Alle Verbindungen sind durch Massenspektren (außer **4c**), IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren cha-

rakterisiert, die 1,2-Oxaborolane auch durch ihr ^{11}B -NMR-Signal^[1a]; siehe als Beispiele die Daten für **2f**, **3e** und **4e**.

Die 1,2-Oxaborolane zeigen in den Massenspektren den passenden Molekülpeak, allerdings erwartungsgemäß oft mit geringer Intensität. Die ^{11}B -Resonanz liegt bei $\delta = 50$ –55. Die ^{13}C -Resonanzen der Ring-C-Atome, der Vinyl- bzw. der 1-Methylvinyl-Gruppe und der *B*-Phenyl-Gruppe variieren nur wenig; ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten finden sich in Tab. 2 und 4.

Die *anti*-1,3-Diole zeigen passende Massenspektren, wobei der Molekülpeak manchmal schwach erscheint (z. B. bei **3e**) oder nicht beobachtet wird (z. B. bei **3d** und **3f**); in allen Fällen ist der Fragmentpeak $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ zu beobachten, oft mit großer Intensität. Die ^{13}C -Resonanzen der Hauptkette und der Vinyl- bzw. der 1-Methylvinyl-Gruppe bestätigen die Konstitution der Diole in über-

Tab. 3. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der *anti*-1,3-Diole **3a–m**

3a: $\delta = 74.7$ (d, 144, C-3), 63.6 (t, 144, C-1), 53.1 (d, 125, C-2), <i>p</i> -Tolyl: 139.1 (s, 1C), 137.2 (m, 1C), 128.9 (dt, 157/5, 2C), 126.3 (dd, 158/4, 2C), 21.0 (q, 126, Me); 2-Vinyl: 135.3 (d, 153, CH=), 119.1 (td, 156/5, CH ₂ =).
3b: $\delta = 74.4$ (d, 144, C-3), 63.3 (t, 144, C-1), 52.7 (d, 129, C-2).
3c: $\delta = 68.6$ (d, 146, C-3), 63.4 (t, 144, C-1), 50.6 (d, 129, C-2), Furyl: 155.2 (s, C-1), 141.9 (ddd, 202/11/7.5, C-4), 110.2 (ddd, 175/13/4, C-3), 107 (d, 176, C-2).
3d: $\delta = 73.8$ (d, 142, C-3), 63.5 (t, 143, C-1), 50.9 (d, 126, C-2), 138.7 (d, 153, C-4), 115.7 (td, 157/4, C-5); 2-Vinyl: 134.9 (d, 153, CH=), 118.4 (td, 156/6, CH ₂ =).
3e: $\delta = 68.8$ (d, 144, C-3), 64.2 (t, 143, C-1), 52.1 (d, 127, C-2), 20.5 (q, 126, C-4).
3f: $\delta = 79.8$ (d, 138, C-3), 67.3 (t, 144, C-1), 47.7 (d, 125, C-2), <i>t</i> Bu: 35.7 (s, CMe ₃), 26.7 (q, 126, CMe ₃).
3g: $\delta = 81.6$ (d, 151, C-3), 64.8 (t, 145, C-1), 47.7 (d, 132, C-2), CCl ₃ : 103.5 (s).
3h: $\delta = 76.8$ (d, 143, C-3), 67.0 (t, 144, C-1), 49.7 (s, C-2); 2-Vinyl: 147.1 (s, C=), 114.9 (tq, 155/6, CH ₂); 2 Me: 20.9 (qdd, 127/12/7, MeC=), 16.7 (qq, 127/3.5, 2-Me).
3i: $\delta = 76.7$ (d, 135, C-3), 67.4 (t, 143, C-1), 47.9 (s, C-2), 137.7 (d, 153, C-4), 116.1 (td, 158/5, C-5); 2-Vinyl: 147.0 (s, CH=), 113.6 (tq, 155/6, CH ₂ =); 2 Me: 20.8 (qdd, 126/11.5/7, MeC=), 18.2 (qq, 127/3, 2-Me).
3j: $\delta = 71.5$ (d, 142, C-3), 67.4 (t, 141, C-1), 48.2 (s, C-2); 3 Me: 20.8 (qdd, 127/11.5/7, MeC=), 18.1 (q, 126, C-4), 17.9 (qq, 127/3, 2-Me).
3k: $\delta = 81.9$ (d, 139, C-3), 68.4 (t, 143, C-1), 49.5 (s, C-2); 2 Me: 21.8 (q, 127, 2-Me), 20.9 (qdd, 126/11.5/7, MeC=); <i>t</i> Bu: 37.5 (s, CMe ₃), 28.3 (q, 125, CMe ₃).
3l: $\delta = 73.2$ (s, C-3), 63.8 (t, 143, C-1), 55.7 (d, 132, C-2); 2 Me: 29.3 (q, 126), 25.6 (q, 127).
3m: $\delta = 73.5$ (s, C-3), 63.0 (t, 145, C-1), 54.7 (d, 126, C-2); (CH ₂) ₅ : 36.3 (t, 128), 30.4 (t, 126), 25.6 (t, 127), 21.5 (t, 129), 21.3 (t, 129).

sichtlicher Weise; ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten finden sich in Tab. 3.

Bei den Ketonen ist der Molekülpeak generell gut zu beobachten. Auch hier sind es die ^{13}C -NMR-Daten, die die Konstitution sehr übersichtlich belegen. In den IR-Spektren findet man die ketonische $\nu(\text{CO})$ -Bande bei den α,β -ungesättigten Ketonen **5** bei 1656–1660 cm^{-1} und bei den nichtkonjugierten Ketonen **6** bei 1697–1700 cm^{-1} .

Strukturbestimmung von 3a: C₁₂H₁₆O₂, Molmasse 192.3 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14)^[11], $a = 952.9(3)$, $b = 620.5(2)$, $c = 1906.5(5)$ pm, $\beta = 96.79(5)^\circ$; $V = 1.119(1)$ nm³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.14$ g cm⁻³; $\mu = 0.7$ cm⁻¹. Kristall: farblos, transparent, $0.7 \times 0.7 \times 0.3$ mm³; im ω -2 Θ -Registriermodus wurden 5566 Reflexe mit $4^\circ < \Theta < 30^\circ$ vermessen; die Kontrollreflexe zeigten einen

Intensitätsverlust von ca. 5%. Eine lineare Zerfallskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur nach der Psi-Scan-Methode^[12] wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst^[13]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; alle Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Bei der abschließenden Verfeinerung^[13] wurde ein Korrekturfaktor für sekundäre Extinktion berücksichtigt^[14]. Konvergenz wurde für 192 Parameter bei 1858 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ bei $R = 0.049$, $R_w = 0.052$ [mit statistischen Gewichten $w^{-1} = \sigma^2(I)/4F_o$] erreicht. Die höchste Restelektronendichte wurde mit $0.23 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³ zwischen den Atomen C5 und C6 gefunden^[15]. Tab. 5 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 4. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der 5-Alkyliden-1,2-oxaborolane **4b–f** und **4a'–d'**

4a' : C_3BO , $\delta = 21.9$ (t br, 120, C-3), 119.9 (s, C-4), 155.3 (s, C-5); 4-MeCH: 128.6 (dt, 161/7, CH=), 16.2 (q, 125, Me); 135.9 (s, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{}$); ferner 17 Sgnale für 3 Ph.
4b : C_3BO , $\delta = 24.0$ (t br, 122, C-3), 41.4 (d, 136, C-4), 153.7 (s, C-5); 4-Vinyl: 140.2 (d, 154, CH=), 124.4 (td, 156/6, $\text{CH}_2=\text{}$); 5-Me $_2\text{C}$: 107.6 (s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{}$), 18.3 und 17.5 (qq, 126/4, Me).
4b' : C_3BO , $\delta = 22.2$ (t br, 122, C-3), 116.4 (s, C-4), 163.0 (s, C-5); 4-Vinyl: 130.2 (d, 150, CH=), 110.7 (td, 157/4); 5-iPr: 26.9 (d, 127, CH), 20.2 (q, 127, 2 Me).
4c : C_3BO , $\delta = 22.2$ (t br, 124, C-3), 40.8 (d, 140, C-4), 151.2 (s, C-5); 4-Vinyl: 140.8 (d, 150, CH=), 112.2 (td, 156/4, $\text{CH}_2=\text{}$); 115.8 (s, $\text{C}_2\text{C}=\text{}$).
4c' : C_3BO , $\delta = 22.2$ (t br, 124, C-3), 116.7 (s, C-4), 162.8 (s, C-5); 4-Vinyl: 130.3 (d, 151, CH=), 110.5 (td, 155/4); 37.2 (d, 122, 5-CH).
4d : C_3BO , $\delta = 23.8$ (t br, 123, C-3), 43.4 (d, 138, C-4), 150.6 (s, C-5); 103.3 (s, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{}$).
4d' : C_3BO , $\delta = 23.1$ (t br, 123, C-3), 122.0 (s, C-4), 158.1 (s, C-5); 61.8 (d, 176, 5- CHCl_2).
4e : C_3BO , $\delta = 35.0$ (t br, 123, C-3), 50.3 (s, C-4), 149.9 (s, C-5); 4-Vinyl: 120.0 (s, C=), 109.4 (tq, 156/5, $\text{CH}_2=\text{}$); 161.2 (s, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{}$), 26.8 (qm, 128, 4-Me), 21.4 (qdd, 126/11/6.5, $\text{MeCH}=\text{}$).
4f : C_3BO , $\delta = 34.7$ (t br, 123, C-3), 47.8 (s, C-4), 151.1 (s, C-5); 4-Vinyl: 107.7 (s, C=), 108.2 (tq, 155/6, $\text{CH}_2=\text{}$); 157.4 (s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{}$), 26.5 (q, 127, 4-Me), 19.9 (qdd, 126/11/6, $\text{MeCH}=\text{}$), 18.6 und 16.8 (q, 126, Me_2C).

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **3a**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10^4 pm^2]. $B_{\text{eq}} = 4/3 \cdot [a^2 \cdot \beta_{11} + b^2 \cdot \beta_{22} + c^2 \cdot \beta_{33} + ac \cdot (\cos\beta) \cdot \beta_{13}]$. Mit * markierte Atome wurden isotrop verfeinert

Atom	x	y	z	B_{eq}
O1	0.0867(1)	0.2143(1)	0.28462(6)	4.18(2)
O2	0.1382(1)	0.7876(2)	0.31164(6)	4.39(2)
C1	0.0815(2)	0.3261(2)	0.3488(1)	4.04(3)
C2	0.2145(2)	0.4537(2)	0.37126(8)	3.39(3)
C3	0.2065(2)	0.5492(3)	0.44238(9)	5.42(4)
C4	0.2853(4)	0.4958(4)	0.4991(1)	9.05(8)
C5	0.2434(1)	0.6225(2)	0.31630(8)	3.23(3)
C6	0.3859(2)	0.7211(2)	0.33374(8)	3.24(3)
C7	0.5010(2)	0.6249(3)	0.31003(9)	3.99(3)
C8	0.6343(2)	0.7044(3)	0.32819(9)	4.68(4)
C9	0.6568(2)	0.8838(3)	0.37053(9)	4.75(4)
C10	0.5418(2)	0.9800(3)	0.3938(1)	4.87(4)
C11	0.4084(2)	0.9015(2)	0.37622(9)	4.18(3)
C12	0.8033(2)	0.9686(4)	0.3908(1)	7.58(6)
H1a	-0.001(2)	0.425(2)	0.3426(8)	1.7(3)*
H1b	0.065(2)	0.226(3)	0.3888(9)	2.7(4)*
H1	0.115(2)	0.094(3)	0.294(1)	4.1(5)*
H2a	0.294(1)	0.354(2)	0.3753(8)	1.5(3)*
H2	0.067(2)	0.749(2)	0.2821(8)	1.6(3)*
H3a	0.124(3)	0.620(4)	0.457(2)	9.1(8)*
H4b	0.371(3)	0.370(5)	0.489(2)	10.3(9)*
H4a	0.276(3)	0.560(5)	0.546(1)	9.8(9)*
H5a	0.238(2)	0.553(2)	0.2694(7)	1.1(3)*
H7a	0.487(2)	0.504(3)	0.2790(9)	2.9(4)*
H8a	0.710(2)	0.631(3)	0.310(1)	4.0(4)*
H10a	0.549(2)	1.102(3)	0.422(1)	4.6(5)*
H11a	0.330(2)	0.965(3)	0.3960(8)	2.4(3)*
H12a	0.836(3)	0.935(5)	0.435(2)	10.5(9)*
H12b	0.869(4)	0.913(6)	0.362(2)	13(1)*
H12c	0.800(3)	1.108(5)	0.384(2)	10.6(9)*

- [1] [1a] S. Wang, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1990. — [1b] Röntgenstrukturanalyse: U. Englert.
- [2] B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **1972**, *8*, 1–65; A. V. Topchiev, A. A. Prokhorova, M. V. Kurashev, *Usp. Khim.* **1964**, *33*, 1033–1050; *Russ. Chem. Rev.* **1964**, *33*, 453–462.
- [3] [3a] T. Herold, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 822–823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 768–769. — [3b] T. Herold, U. Schrott, R. W. Hoffmann, G. Schnelle, W. Ladner, K. Steinbach, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 359–374. — [3c] R. W. Hoffmann, T. Herold, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 375–383. — [3d] R. W. Hoffmann, H. J. Zeiss, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1309–1314.
- [4] Wichtige weiterführende Literatur: [4a] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581–1590. — [4b] H. C. Brown, R. S. Randad, K. S. Bhat, M. Zaidlewicz, U. S. Racherla, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2389–2392; H. C. Brown, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 307–316. — [4c] W. R. Roush, K. Ando, D. B. Powers, A. D. Palkowitz, R. L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6339–6348. — [4d] R. W. Hoffmann, J. J. Wolff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 563–569.
- [5] [5a] D. Söhnen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984. — [5b] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433.
- [6] G. Zweifel, T. M. Shoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5578–5579.
- [7] Andere 1,2-Oxaborolane sind bekannt: [6a] R. Köster, G. Schomburg, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 567–568; R. Köster, H. J. Zimmermann, W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1116–1134; B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2022–2030. — [6b] B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 946; L. S. Vasilev, M. M. Vartanyan, V. S. Bogdanov, B. M. Mikhailov, *ibid.* **1976**, 2204–2210. — [6c] H. X. Ding, W. K. Zhou, *Youji Huaxue* **1981**, *3*, 178–183; Z. Y.

Zhu, Y. X. Fang, D. J. He, W. K. Zhou, G. Y. Zhang, H. X. Ding, *Huaxue Xuebao* **1985**, *43*, 640–644 und 1212–1214; W. Zhou, W. Lo, G. Zhang, H. Ding, S. Liang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 131–146.

^[8] U. Vogeli, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 617–627.

^[9] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon in *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen* (Hrsg.: W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, W. Simon, Th. S. West), 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1986**, S. H215ff.

^[10] Röntgenstrukturanalyse von 3,4-Me₂C₄H₄BNiPr₂: D. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 1–7.

^[11] *International Tables for Crystallography* (Hrsg.: T. Hahn), Bd. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1983**.

^[12] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1968**, *24*, 351–359.

^[13] B. A. Frenz (1978). *The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).

^[14] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 1139–1144.

^[15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-

senschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56639, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[285/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 84017-49-2 / 1b: 112238-06-9 / 2a: 143446-90-6 / 2b: 143446-91-7 / 2c: 143446-92-8 / 2d: 143446-93-9 / 2d': 143447-03-4 / 2e: 143446-94-0 / 2e': 143447-14-7 / 2f: 143446-95-1 / 2g: 143446-96-2 / 2h: 143446-97-3 / 2i: 143446-98-4 / 2j: 143446-99-5 / 2k: 143447-00-1 / 2l: 143447-01-2 / 2m: 143447-02-3 / 3a: 143447-04-5 / 3b: 104683-47-8 / 3c: 143447-05-6 / 3d: 143447-06-7 / 3d': 143447-30-7 / 3e: 143447-07-8 / 3e': 143447-15-8 / 3f: 143447-08-9 / 3g: 143447-09-0 / 3h: 143447-10-3 / 3i: 143447-11-4 / 3j: 143447-12-5 / 3k: 143447-13-6 / 3l: 98429-21-1 / 3m: 77192-47-3 / 4a': 143447-16-9 / 4b: 143472-06-4 / 4b': 143447-17-0 / 4c: 143447-18-1 / 4c': 143447-19-2 / 4d: 143447-20-5 / 4d': 143447-21-6 / 4e: 143447-22-7 / 4f: 143447-23-8 / 5a: 143447-24-9 / (E)-5b: 143447-25-0 / (Z)-5b: 143447-26-1 / 5c: 143447-27-2 / 6e: 143447-28-3 / 6f: 143447-29-4 / p-CH₃C₆H₄CHO: 104-87-0 / PhCHO: 100-52-7 / 2-C₄H₃OCHO: 98-01-1 / H₂C=CHCHO: 107-02-8 / CH₃CHO: 75-07-0 / (CH₃)₃CCHO: 630-19-3 / Cl₃CCHO: 75-87-6 / (CH₃)₂CO: 67-64-1 / (CH₃)₃CO: 108-94-1 / Ph₂CCO: 525-06-4 / (CH₃)₂CCO: 598-26-5 / (CH₂)₅CCO: 22589-13-5 / Cl₂CCO: 4591-28-0