

# Organosubstituierte 1,2-Diborylalkene – Herstellung und Photoisomerisierung<sup>[1]</sup>

Roland Köster<sup>a\*</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup> und Bernd Wrackmeyer<sup>b\*</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>b</sup>,

Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth

Eingegangen am 23. Juli 1992

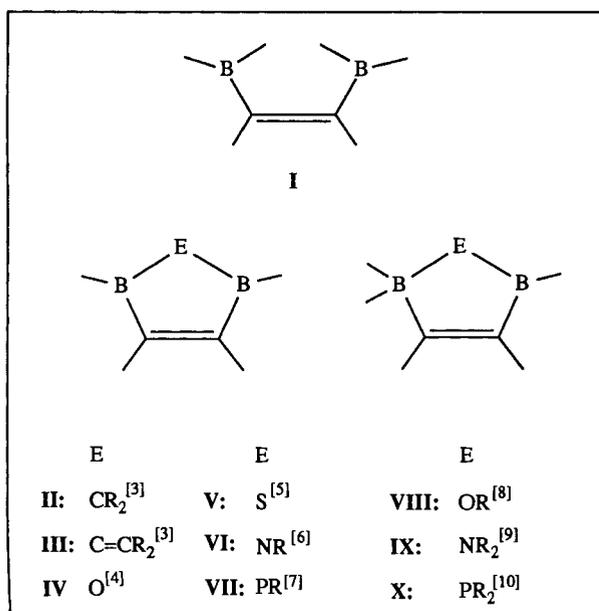
**Key Words:** *cis*-1,2-Diborylalkenes, organo-, halosubstituted / *cis/trans*1,2-Diborylalkenes, organosubstituted, photoisomerization of / *cis/trans*-2-Boryl-1-silylalkenes, organosubstituted, photoisomerization of / Diorganoboryl groups of alkenes, *or*- and *pl*-B(pz)orbitals / Monoborylalkenes, organosubstituted

## Substituted 1,2-Diborylalkenes – Preparation and Photoisomerization<sup>[1]</sup>

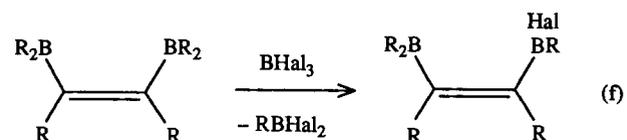
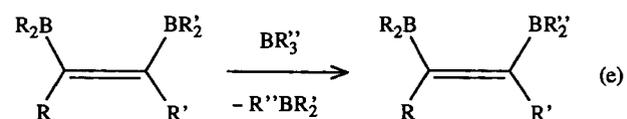
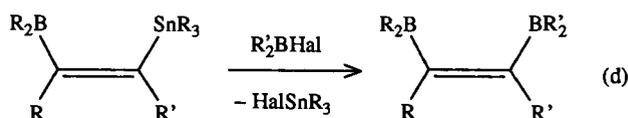
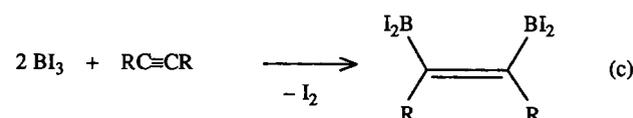
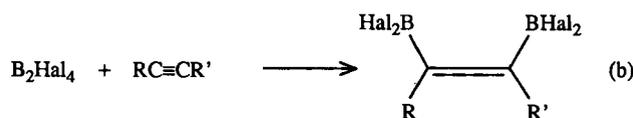
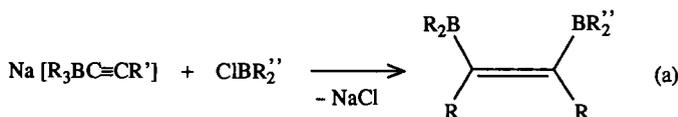
The organo(halo)substituted *cis*-1,2-diborylalkenes *cis*-R<sub>2</sub>BC(R)=C(Et)BEt<sub>2</sub> (Z)-1 to (Z)-14 are prepared [route I from Na[R<sub>3</sub>BC≡CR] and ClBR<sub>2</sub>; route II from *cis*-R<sub>3</sub>SnC(R)=C(Et)BEt<sub>2</sub> and R<sub>n</sub>BHal<sub>3+n</sub>, n = 0–2; (Z)-11 (route III): *cis*-ClB(Ph)CH=C(Et)BEt<sub>2</sub> and Me<sub>3</sub>SiOMe]. Their <sup>11</sup>B- and <sup>13</sup>C-NMR data show the degree of pz(B)/(C=C) π overlap and are compared with the corresponding data of the monoboryl alkenes [(Z)-15, 16, (Z)-17, (Z)-23, (Z)-24, (Z)-26], the *cis*-2-boryl-1-silylalkenes [(E)-18, (E)-19, (E)-27, (E)-28], and the *cis*-2-boryl-1-stannyl-

alkenes [(E)-20 to (E)-22]. – Compounds (Z)-3, (Z)-4, (Z)-9, (E)-18, and (E)-19 with one or two nearly coplanar pz(B) and pz(C=C) groups (*pl*-R<sub>2</sub>B) are isomerized by UV irradiation to their equilibria with the corresponding trans isomers (E)-3, (E)-4, (E)-9, (Z)-18, and (Z)-19, resp., with one or two nearly orthogonal pz(B) and pz(C=C) groups (*or*-R<sub>2</sub>B). Irradiation of (Z)-9 gives the isomer pair (Z/E)-iso-9 by a Ph/Et exchange between the two boron atoms.

Organosubstituierte *cis*-1,2-Diborylalkene<sup>[2]</sup> der allgemeinen Formel I eignen sich als Chelatbildner für verschiedene Anionen<sup>[1]</sup> und sind außerdem Ausgangsverbindungen für fünfgliedrige Organobor-Heterocyklen der allgemeinen Formeln II bis X<sup>[3–10]</sup>.

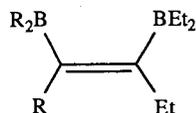


Die Herstellung der *cis*-1,2-Diborylalkene erfolgt nach der 1-Alkynyl-Methode entsprechend Gl. (a)<sup>[11]</sup> oder durch 1,2-Diborierung von Alkinen mit Tetrahalogendiboranen(4) nach Gl. (b)<sup>[12]</sup> bzw. mit Triiodboran<sup>[13]</sup> nach Gl. (c).



*cis*-1,2-Diborylalkene sind auch durch Stannyll/Boryll-Austausch nach Gl. (d)<sup>[14]</sup> präparativ zugänglich. Außerdem führt die Reaktion der *cis*-1,2-Diborylalkene mit Triorganoboranen entsprechend Gl. (e) unter Boryll/Boryll-Substitution zu neuen Verbindungen dieses Typs<sup>[15]</sup>. Erwähnenswert ist schließlich noch der Boryll-Austausch der *cis*-1,2-Diborylalkene mit Trihalogenboranen nach Gl. (f)<sup>[15]</sup>.

Die *cis*-1,2-Diborylalkene (Z)-1–(Z)-14 haben wir nach der Gl. (a) bzw. den Gl. (d)–(f) hergestellt. Die *cis*-Alken-Verbindungen (Z)-3–(Z)-5 sowie (Z)-7–(Z)-9 wurden zur Gewinnung der *trans*-Alken-Isomeren auch photochemisch untersucht.



Nr.	R <sub>2</sub> B	R	Nr.	R <sub>2</sub> B	R
(Z)-1	Me <sub>2</sub> B	H	(Z)-9	Ph <sub>2</sub> B	Et
(Z)-2	Me <sub>2</sub> B	Me	(Z)-10a	Ph(Cl)B	H
(Z)-3	Et <sub>2</sub> B	Me	(Z)-10b	Me(Br)B	H
(Z)-4	Et <sub>2</sub> B	Et	(Z)-11	Ph(MeO)B	H
(Z)-5	Et <sub>2</sub> B	Ph	(Z)-12a	Cl <sub>2</sub> B	Me
(Z)-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> B	Me	(Z)-12b	Cl <sub>2</sub> B	Et
(Z)-7	9-BBN	Me	(Z)-13	Br <sub>2</sub> B	H
(Z)-8	9-BBN	Et	(Z)-14	Br <sub>2</sub> B	Me

**1-Alkynyl-Methode:** Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der *cis*-1,2-Diborylalkene (Z)-1–(Z)-14 wurden die Verbindungen A–C eingesetzt.

$$\text{Na}^+ [\text{Et}_3\text{BC}\equiv\text{CR}]^-$$

Nr.	R
A	Me
B	Et
C	Ph

Die *cis*-1,2-Diborylalkene (Z)-3–(Z)-5 sowie (Z)-7–(Z)-9 wurden nach Gl. (a) aus den Natrium-1-alkynyltriethylboraten Na[Et<sub>3</sub>BC≡CR]<sup>[16]</sup> (A: R = Me; B: R = Et; C: R = Ph) mit den Halogen-diorganoboranen Et<sub>2</sub>BCl, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>BCl und Ph<sub>2</sub>BCl hergestellt. Ausbeute und Reinheit hängen entscheidend von der Art der Organosubstituenten ab.

(Z)-3 und (Z)-4 erhält man aus A bzw. B und Chlordiethylboran mit maximal 55% Ausbeute nur bei Einhalten bestimmter Temperaturgrenzen. Lässt man A mit ClBEt<sub>2</sub> in siedendem Diethylether reagieren und engt i. Vak. bei maximal 25°C (Bad) ein, kann vollkommen einheitliches, gelbliches (Z)-3 ( $\delta^{11}\text{B} = 77.5$ ) mit etwa 50proz. Ausbeute neben einem hochviskosen C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Carboran-haltigen Rückstand ( $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 18$ ;  $-44.5$ ) isoliert werden. Destilliert man

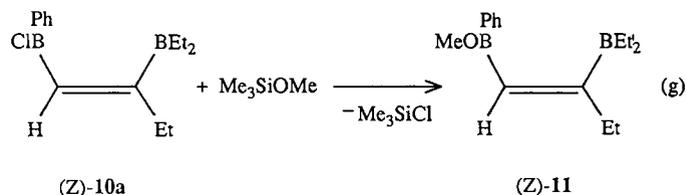
das Produktgemisch aber bis maximal 40°C (Bad) ab, besteht das flüssige Destillat (ca. 50%) aus etwa 75% (Z)-3 ( $\delta^{11}\text{B} = 77.5$ ), ca. 14% BEt<sub>3</sub> (86) und ca. 11% Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>-Carboran (18,  $-44.5$ )<sup>[3b]</sup>. Wird das Reaktionsgemisch bis auf ca. 80°C erhitzt, steigen BEt<sub>3</sub>- und Carboran-Anteile weiter an, die Ausbeute an (Z)-3 fällt bis auf unter 20%. – Auch das gelbe (Z)-4 ist aus B und ClBEt<sub>2</sub> nur mit maximal 54% Ausbeute zugänglich. Der rote, hochviskose Destillationsrückstand besteht aus einer Vielzahl von Organobor-Verbindungen ( $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 96$  (sh), 86, 74, 52, 18, 12,  $-46$ ) mit maximal 4% C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>6</sub>-Anteil ( $+18$ ,  $-46$ ). – (Z)-5 erhält man aus C und ClBEt<sub>2</sub> mit nahezu 70proz. Ausbeute. Die C-Phenylgruppe drängt somit den unter Carboranbildung verlaufenden Substituentenaustausch deutlich zurück.

Beide 1,5-Cyclooctandiyl-substituierten *cis*-1,2-Diborylalkene (Z)-7 und (Z)-8 sowie die Diphenylboryll-Verbindung (Z)-9 lassen sich aus A oder B mit 9-Chlor-9-BBN bzw. aus B mit ClBPh<sub>2</sub> ergiebig (>80%) und in hoher Reinheit nach Gl. (a) herstellen. (Z)-7 fällt mit 81% Ausbeute praktisch frei von Nebenprodukten an. (Z)-8 ist mit 84% Ausbeute, das dunkelrote (Z)-9 mit ca. 90% Ausbeute zugänglich.

Die deutlichen Ausbeute-Unterschiede für beide Stoffgruppen (Z)-3–(Z)-5 bzw. (Z)-7–(Z)-9 findet man in deren Verhalten gegenüber UV-Licht wieder (s. u.). Das Reaktionsgeschehen wird offensichtlich durch die Wechselwirkung der pz-Orbitale der Bor-Atome mit der  $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Bindung entscheidend beeinflusst.

#### *cis*-1,2-Diborylalkene aus *cis*-2-Boryll-1-stannyllalkenen

Die *cis*-1,2-Diborylalkene (Z)-1, (Z)-2, (Z)-6, (Z)-10a, b und (Z)-12–(Z)-14 haben wir aus *cis*-2-Boryll-1-stannyllalkenen mit Trihalogenboranen (Cl<sub>3</sub>B, Br<sub>3</sub>B), Dihalogenorganoboranen (Br<sub>2</sub>BMe, Cl<sub>2</sub>BPh) sowie mit Halogen-diorganoboranen [BrBMe<sub>2</sub>, BrB(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] nach Gl. (d) hergestellt<sup>[14,26a]</sup>. (Z)-1, (Z)-2, (Z)-6 und (Z)-13 wurden in Substanz gewonnen, (Z)-10a, (Z)-10b, (Z)-12 und (Z)-14 in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert. (Z)-11 erhielt man aus (Z)-10a mit Me<sub>3</sub>SiOMe nach Gl. (g)<sup>[33,48]</sup>.

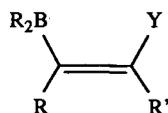


Die Destannyllboryllierung nach Gl. (d) erfolgt in Hexan bereits bei  $-78$  bis  $-25^\circ\text{C}$ . Mit 90proz. Ausbeute erhält man aus (E)-20 mit BrBMe<sub>2</sub> die Verbindung (Z)-1. Das bei  $-78^\circ\text{C}$  quantitativ abgeschiedene Me<sub>3</sub>SnCl kann von (Z)-1 leicht abgetrennt werden. Bei der Umsetzung von (E)-21 mit BrBMe<sub>2</sub> konkurriert die Übertragung einer Methylgruppe vom Zinn- auf das Bor-Atom mit der gewünschten Sn–C–=Bindungsspaltung, weshalb die Gewinnung von reinem (Z)-2 (42%) erschwert wird. Lässt man die Et<sub>3</sub>Sn-Verbindung (E)-22 aber mit BrBEt<sub>2</sub> reagieren, wird die Transalkylierung zurückgedrängt, und die Destannyllboro-

rylierung erfolgt mit >90%.  $\text{BrSnEt}_3$  läßt sich allerdings nicht so leicht abtrennen wie das schwerlösliche  $\text{BrSnMe}_3$ : (Z)-3 ist daher nur mit 63% Ausbeute zugänglich.

### Monoboryllalkene

Die Monoboryllalkene (Z)-15 bis (E)-28 haben wir in die NMR-Untersuchungen (Tab. 4) mit den 1,2-Diboryllalkenen 1–14 (Tab. 3) einbezogen, um deren spektroskopische Daten sicher zuordnen zu können.



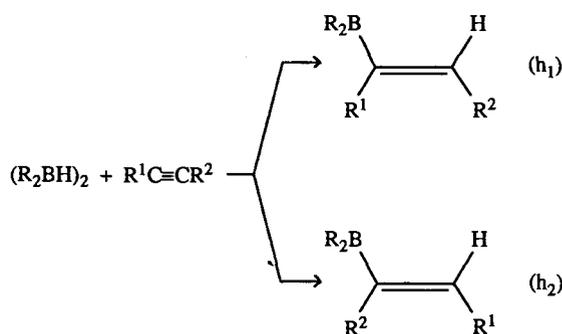
Nr.	R <sub>2</sub> B	R	R'	Y
(Z)-15	Et <sub>2</sub> B	Et	Et	H
16	Et <sub>2</sub> B	Et	Me	Me
(E)-17	Et <sub>2</sub> B	Et	Me	Et
(Z)-17	Et <sub>2</sub> B	Et	Et	Me
(E)-18	Et <sub>2</sub> B	Et	Me	SiMe <sub>3</sub>
(E)-19	Et <sub>2</sub> B	Et	Et	SiMe <sub>3</sub>
(E)-20	Et <sub>2</sub> B	Et	H	SnMe <sub>3</sub>
(E)-21	Et <sub>2</sub> B	Et	Me	SnMe <sub>3</sub>
(E)-22	Et <sub>2</sub> B	Et	Me	SnEt <sub>3</sub>
(Z)-23	9-BBN	Et	Et	H
(Z)-24	9-BBN	H	Et	H
(Z)-25	9-BBN	H	SiMe <sub>3</sub>	H
(E)-26	Cl <sub>2</sub> B	Et	Me	Et
(Z)-26	Cl <sub>2</sub> B	Et	Et	Me
(E)-27	Cl <sub>2</sub> B	Et	Me	SiMe <sub>3</sub>
(E)-28	Et <sub>2</sub> B	Et	C(Me)=CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>

(Z)-15 sowie (Z)-23–(Z)-25 wurden durch Hydroborierung der Alkine<sup>[17]</sup> mit Tetraethyldiboran(6) bzw. mit (9H-9-BBN)<sub>2</sub> nach den Gl. (h<sub>1</sub>) und (h<sub>2</sub>) neu hergestellt. Das Boran 16 ist aus Natrium-triethyl-1-propinylborat<sup>[16]</sup> mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>Me nach Gl. (i) zugänglich.

Die Monoboryllalkene (Z/E)-17, (E)-18–(E)-22 sowie die trimethylsilylierte 2-Propenylverbindung (E)-28 sind nach Literaturangaben gewonnen worden. Die Dichlorboryl-Verbindungen (Z/E)-26 und (E)-27 stellten wir aus (Z/E)-17 bzw. (E)-18 mit Trichlorboran nach den Gl. (j<sub>1</sub>) und (j<sub>2</sub>) her.

### trans-Diboryllalkene aus den cis-Isomeren mit UV-Licht

Die cis-1,2-Diboryllalkene (Z)-3–(Z)-5, (Z)-8 und (Z)-9 sowie die cis-2-Boryl-1-silyllalkene (E)-18 und (E)-19 haben wir in Pentanlösung bei Raumtemp. bzw. bei –30 °C mit einer Hg-Mittel/Hochdrucklampe UV-belichtet<sup>[18]</sup>, somit mit nicht monochromatischem UV-Licht ohne Ermitteln der Quantenausbeuten. Sensibilisatoren wie I<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>CO oder (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> hatten auf die Photoreaktionen keinerlei Einfluß. Die Isomerisierungen wurden NMR-spektroskopisch (<sup>1</sup>H,

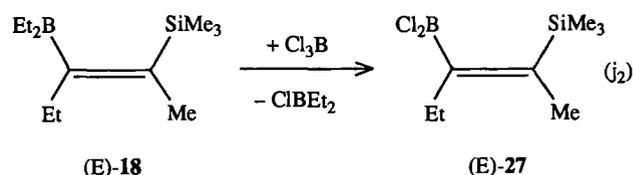
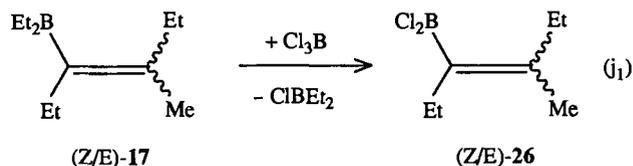
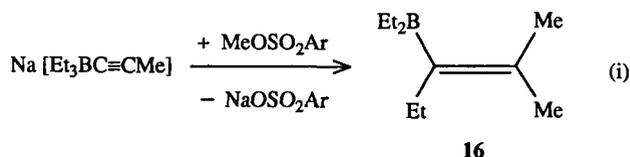


(Z)-15: R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Et

(Z)-23: R<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>; R<sup>1,2</sup> = Et

(Z)-24: R<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>; R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = Et

(Z)-25: R<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>; R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>



<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C) verfolgt. Bei (Z/E)-4 ist das photostationäre Gleichgewicht von beiden Seiten eingestellt worden.

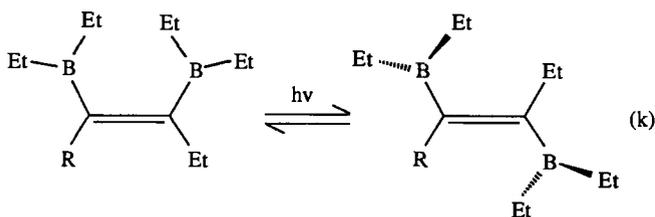
### Herstellen der trans-1,2-Diboryllalkene (E)-3, (E)-4 und (E)-9

Belichtet man bei Raumtemperatur die in Pentan gelösten Verbindungen (Z)-3–(Z)-5, (Z)-8 oder (Z)-9 1–2 Tage mit UV-Licht, bleiben (Z)-5 und (Z)-8 vollkommen unverändert, während (Z)-3, (Z)-4 und (Z)-9 nach Gl. (k) in ein Gleichgewichtsgemisch aus cis- und trans-Isomer umgewandelt werden (NMR).

Die Perethylverbindung (Z)-4 bildet in etwa 5proz. Pentanlösung nach 6stdg. UV-Belichten das Gleichgewichtsgemisch aus etwa 30% (E)-4 und ca. 70% (Z)-4. Die Photoisomerisierung ist kaum konzentrationsabhängig.

Die C-Substitution an der C=C-Bindung beeinflusst Geschwindigkeit und Gleichgewichtszustand der Photoisome-

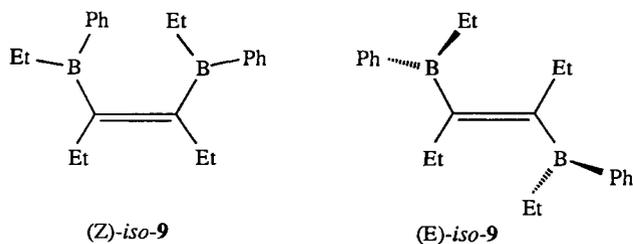
risierung. Die *C*-Methylverbindung (*Z*)-**3** wandelt sich beim 4stdg. UV-Belichten in ein Gemisch mit ca. 20% (*E*)-**3** um, während die *C*-Phenylverbindung (*Z*)-**5** unter identischen Bedingungen unverändert bleibt. Beim UV-Belichten von (*Z*)-**3** bzw. (*Z*)-**4** tritt bei Raumtemperatur weder die intramolekulare Ethan-Abspaltung unter  $C_3B_2$ -Ringbildung<sup>[3]</sup> noch der intermolekulare Substituentenaustausch unter  $C_4B_2$ -Carboranbildung<sup>[11d,e]</sup> ein.



R = Me: (*Z*)-**3**:  $\delta^{11}B = 77.5$       (*E*)-**3**:  $\delta^{11}B = 87$   
 R = Et: (*Z*)-**4**:  $\delta^{11}B = 78$       (*E*)-**4**:  $\delta^{11}B = 87$   
 mit *pl*- $R_2B$ - und *pl*- $Et_2B$ -Gruppen      mit *or*- $R_2B$ - und *or*- $Et_2B$ -Gruppen

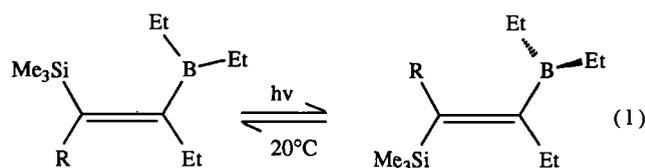
(*E*)-**4** kann aus dem thermisch stabilen (*Z/E*)-**4**-Gleichgewichtsgemisch durch  $\mu$ -Komplexieren von (*Z*)-**4**<sup>[1]</sup> angereichert werden. Mit Natriummethylat erhält man in Toluol bei Raumtemperatur eine Lösung, aus der das feste NaOMe-**4**<sup>[1]</sup> leicht abgetrennt werden kann. Im Filtrat liegt anschließend ein (*Z/E*)-**4**-Gemisch mit ca. 70% (*E*)-**4** vor. Belichtet man diese (*Z/E*)-**4**-Lösung in  $CDCl_3$ , wird das Gleichgewichtsgemisch mit ca. 70% (*Z*)-**4** wieder zurückgebildet.

Die UV-Isomerisierung der *cis*-1,2-Diborylalkene wird auch deutlich durch die *B*-Substituenten beeinflusst. Während beide 9-BBN-Verbindungen [(*Z*)-**7**, (*Z*)-**8**] im UV-Licht vollkommen stabil sind, wird die *B,B*-Diphenylverbindung (*Z*)-**9** bei Raumtemperatur in ein (*Z/E*)-**9**-Gemisch übergeführt (<sup>1</sup>H-NMR; Tab. 2). In Pentan erreicht man das photostationäre (*Z/E*)-**9**-Gleichgewichtsgemisch mit ca. 32% (*E*)-**9** nach ca. 8stdg. Belichten bei Raumtemperatur. In  $CD_2Cl_2$ -Lösung werden unter gleichen Bedingungen neben dem (*Z/E*)-**9**-Gemisch noch ca. 16% Isomerenpaar (*Z/E*)-*iso*-**9** (<sup>1</sup>H-NMR; Tab. 2) gebildet, bei dem es sich vermutlich um das *cis/trans*-Gemisch der 3,4-Diborylhexene mit jeweils zwei Ethylphenylboryl-Resten handelt. Offensichtlich können die *B*-Phenylsubstituenten über BPhB-Brücken intramolekular ausgetauscht werden.



Die *cis*-2-Boryl-1-silylalkene (*E*)-**18** und (*E*)-**19** lassen sich im UV-Licht nach Gl. (1) ebenfalls langsam in Gleichgewichtsgemische (ca. 30% *trans*-Isomer) umwandeln. (*E*)-**18**

war bisher in ein Gemisch mit maximal 10% *trans*-Isomer [(*Z*)-**18**] übergeführt worden<sup>[18f]</sup>.



R = Me: (*E*)-**18**      (*Z*)-**18**  
 Et: (*E*)-**19** (*pl*- $Et_2B$ )      (*Z*)-**19** (*or*- $Et_2B$ )

Das *cis*-2-Methyl-4-boryl-3-silyl-1,3-hexadien (*E*)-**28** wird in  $CDCl_3$ -Lösung beim 6stdg. UV-Belichten um 20°C überhaupt nicht isomerisiert (<sup>1</sup>H-NMR). Auch 3-Hexen bleibt in  $CDCl_3$  nach 24stdg. UV-Belichten vollkommen unverändert (<sup>1</sup>H-NMR).

Zum Mechanismus der Photoisomerisierung der Diborylalkene

Die Einstellung des thermisch stabilen Gleichgewichts der *cis/trans*-isomeren 1,2-Diborylalkene durch UV-Licht verläuft vermutlich über den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$ , aus dem nach ISC im Triplett-Zustand  $T_1$  der *cis/trans*-Isomerisierungsschritt erfolgt. Die Zwischenzustände  $S_1$  und  $T_1$  zeichnen sich durch eine gegenüber dem Grundzustand  $S_0$  veränderte Geometrie aus. Während das Energieminimum im  $S_0$ -Zustand der  $C=C$ -Bindung eine maximale  $p\pi p\pi$ -Wechselwirkung fordert, haben die  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände ihr energetisches Minimum bei möglichst kleiner  $p\pi p\pi$ -Überlappung unter Einstellung eines Torsionswinkels von bis zu 90°.

Jede  $p_z(B)$ -Orbital-Einstellung einer  $R_2B$ -Gruppe kann sich den  $p_z(C=C)$ -Orbitalen mit den Grenzpositionen „orthogonal“ (*or*- $R_2B$ ) und „coplanar“ (*pl*- $R_2B$ ) annähern. Beispielsweise tendieren die *cis*-1,2-Diborylalkene (*Z*)-**3** und (*Z*)-**4** mit jeweils zwei *pl*- $R_2B$ -Gruppen zu einem Grundzustand mit möglichst großer  $p_z(B)/(C=C)$ - $\pi$ -Überlappung (NMR; Tab. 3). Eine derartige Gruppierung ist gegenüber UV-Licht offensichtlich stabilisiert, falls wie bei den 9-BBN-haltigen (*Z*)-**7** und (*Z*)-**8** eine stark polarisierte  $\pi(C=C)$ -Bindung mit zwei unterschiedlich substituierten  $R_2B$ -Gruppen vorliegt. Durch UV-Anregung erfolgt hierbei keine Homolyse der  $\pi$ -Elektronen der  $C=C$ -Bindung. Sind jedoch wie bei der (*pl*- $Et_2B$ )<sub>2</sub>-Verbindung (*Z*)-**4** zwei gleiche Borylsubstituenten an eine praktisch nicht polarisierte  $\pi(C=C)$ -Bindung gebunden, wird im UV-Licht das  $\pi$ -Elektronenpaar homolytisch relativ leicht gespalten, und die jetzt frei drehbare  $C-C$ -Bindung des Alkens stellt sich entsprechend den Energieinhalten von *cis*- und *trans*-Isomer ein.

### Spektroskopische Charakterisierung der 1,2-Diborylalkene und ihrer Vergleichsverbindungen

Die Dialkylborylalkene (*Z*)-**3**<sup>[2]</sup> und (*Z*)-**4**<sup>[2]</sup> sind wegen des früheren Entwicklungsstands der NMR-Analytik noch nicht vollständig charakterisiert worden<sup>[19a]</sup>, was hier zusammen mit den Daten der neu hergestellten *cis*- und *trans*-1,2-Diborylalkene nachgeholt wird.

**UV-, IR- und Raman-Spektren:** Die UV-Spektren von (Z)-4 und (Z/E)-4 (ca. 7:3) und von (Z)-8 sind durch Absorptionsmaxima bei 265 bzw. 250 nm für den  $\pi\pi^*$ -Übergang der C=C-Bindung gekennzeichnet, bathochrom verschoben gegenüber der Ethen-Bande ( $\lambda_{\max} = 160$  nm). – Die C=C-Absorption (IR, Raman) sämtlicher *cis*-1,2-Diboryllalkene findet man bei 1555 [(Z)-4, (Z)-8] bis 1563  $\text{cm}^{-1}$  [(Z)-7].

**Massenspektren:** Die linienarmen EI-Massenspektren der organosubstituierten *cis*-1,2-Diborylethene haben jeweils einen Molekülpeak  $M^+$  von mittlerer [(Z)-5, (Z)-7] bis hoher [(Z)-8] relativer Intensität. Basismasse von (Z)-3 und (Z)-4 ist  $m/z$  69 ( $\text{Et}_2\text{B}^+$ ), die bei (Z)-5 mit nur ca. 66proz. rel. Intensität auftritt. Weitere  $B_1$ -Basismassen sind  $m/z$  41 für  $\text{EtBH}^+$  [(Z)-7, (Z)-8],  $m/z$  165 für  $\text{Ph}_2\text{B}^+$  [(Z)-9] und  $m/z$  117 für vermutlich  $\text{PhBEt}^+$  [(Z)-5]<sup>[19b]</sup>.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der organosubstituierten *cis*-1,2-Diboryllalkene [a] EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten Isotop  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  und  $^{11}\text{B}$

Verbindung		Gef. $m/z$ (% rel. Intensität) [a]			
Nr.	Mol-masse	$M^+$	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen	
(Z)-3	206.0	206(8)	69	177(15), 149(8), 93(15), 55(28), 41(85)	
(Z)-4	220.0	220(9)	69	191(15), 93(13), 41(89)	
(Z)-5	268.1	268(20)	117	239(36), 93(13), 89(19), 69(66), 41(94)	
(Z)-7	258.1	258(21)	41	229(22), 173(10), 159(13), 121(15), 109(15), 93(15), 79(22), 69(40), 55(13)	
(Z)-8	272.1	272(55)	41	243(55), 201(18), 187(22), 173(31), 135(20), 93(22), 69(55)	
(Z)-9	316.1	316(4)	165	287(68), 242(7), 141(17), 117(96), 89(44), 69(21), 41(67)	

Bei den Zerfällen der organosubstituierten *cis*-1,2-Diborylethene tritt die  $B_2$ -Bruchstückmasse  $m/z$   $[M - 29]^+$  auf, der jedoch nur ausnahmsweise [(Z)-3] die bekannte<sup>[19]</sup> Abspaltung von 28 Neutramasseneinheiten folgt. (Z)-5 und (Z)-9 haben ein sehr intensives Fragment  $m/z$  117 ( $B_1$ ), das wir dem  $[\text{PhBEt}]^+$ -Ion zuordnen. Vermutlich erfolgt im Massenspektrometer ein dyotroper (?) Phenyl/Ethyl-Austausch. In den Spektren der 9-BBN-Verbindungen (Z)-7 und (Z)-8 tritt jeweils  $m/z$  173 ( $B_1$ ) eines unbekanntes Bruchstück-Ions  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{B}^+$  auf.

### NMR-Spektroskopische Ergebnisse

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der organosubstituierten *cis/trans*-1,2-Diborylethene und der 2-Boryl-1-silyllalkene sind in Tab. 2, die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signallagen der neuen Verbindungen in den Tabellen 3–5 zusammengefasst.

**$^1\text{H}$ -NMR:** Sämtliche Strukturvorschläge sind mit Lage und Aufspaltungsmustern der  $^1\text{H}$ -Resonanzen vereinbar. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des  $\text{Et}_2\text{B}(\text{Et})\text{C}=\text{C}$  Fragments in z.B. (Z)-3 und (Z)-4 ähneln weitgehend den vergleichbaren (E)-18 und (E)-19<sup>[20,21]</sup>. Zur quantitativen Analyse von (Z/E)-4-Gemischen eignen sich die  $^1\text{H}(\text{CH}_2\text{C}=\text{C})$ -NMR-Si-

gnale von (Z)-4 ( $\delta^1\text{H} = 2.20$ ) bzw. (E)-4 (1.85) (Tab. 2). Beim *trans*-Isomer (E)-4 fällt die Entschirmung aller acht H-Atome der  $\text{BCH}_2$ -Gruppen auf, deren Quartett ( $\delta^1\text{H} = 1.29$ ) deutlich abgesetzt ist vom Triplet der Methylprotonen (1.01) beider  $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppen mit einem zur  $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Bindung bevorzugt orthogonal eingestellten  $p_z(\text{B})$ -Orbital (*or*- $\text{Et}_2\text{B}$ ). – Die  $=\text{CEt}$ -Protonen von (Z)-8 und (Z)-9 konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der organosubstituierten 1,2-Diboryllalkene und 2-Boryl-1-silyllalkene in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[a]</sup>

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [a]			
	$\text{R}_2\text{B}$	$\text{RC}=\text{C}$	$=\text{CEt}$	$\text{BEt}_2$
<i>cis</i> -3	1.02 0.9	1.67	2.19 0.9	1.02 0.9
<i>trans</i> -3	1.29	1.38	1.90 0.9	1.29 0.9
<i>cis</i> -4	1.07 0.89	2.20 0.91		1.07 0.89
<i>trans</i> -4	1.29 1.01	1.85 0.82		1.29 1.01
<i>cis</i> -5 [b]	1.35 ca.1.0	7.35; 7.05	2.05 0.87	1.35 ca.1.0
<i>cis</i> -7	ca.1.8(10H) 1.3(4H)	1.88	2.19 1.01	1.23 0.93
<i>cis</i> -8	1.84(10H) 1.25(4H)	2.34; 2.20 1.03; 1.01		1.25 0.93
<i>cis</i> -9 [b]	7.7 - 7.5 [c]	2.50; 2.45 1.00; 1.12		0.88 0.75
<i>trans</i> -9 [b]	7.7 - 7.5 [c]	2.04; 1.89		1.46 1.19
<i>cis</i> -iso-9		2.67; 2.68		
	$\text{Me}_2\text{Si}$			
<i>cis</i> -18	0.01	1.76	2.03 0.95	1.29 0.98
<i>trans</i> -18	0.13	1.47	2.23 0.90	1.28 ca.1.0
<i>cis</i> -19	0.00	2.21; 2.07 1.00; 0.94		1.29 0.98
<i>trans</i> -19	0.15	2.22; 1.78 1.0 - 0.8 [c]		1.30 ca.1.0

[a] Falls nicht anders vermerkt. – [b] In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . – [c] Im einzelnen nicht zuzuordnen.

Lage und Aufspaltung der  $^1\text{H}(\text{CH}_2\text{B})$ -Resonanzen von (Z)-3 und (Z)-4 verändern sich bei  $-78^\circ\text{C}$  gegenüber Raumtemperatur nicht. Bei (E)-18 sind die  $\text{BCH}_2$ -Protonen der *or*- $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppe wegen gehinderter Rotation diastereotop<sup>[22]</sup>. Auch bei (Z)-8 ändert sich zwischen  $-75$  und  $-80^\circ\text{C}$  wegen deutlich verlangsamter Rotation das Aufspaltungsmuster der verbreiterten  $^1\text{H}(\text{CH}_2\text{B})$ -Resonanzen. Bei weiter gesenkter Temperatur erfolgt der Übergang vom  $A_2B_3$  zum  $ABC_3$  Spinsystem.

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** Alle Signale von (Z)-2–(Z)-10a,b und (Z)-13 (Tab. 3) entsprechen den Strukturvorschlägen. Zum Verständnis der Daten sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Monoboryllal-

kene (Tab. 4) und der *cis/trans*-2-Boryl-1-silylalkene (Tab. 5) hilfreich.

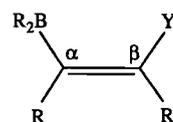
Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ - und Heteroatom-NMR-Daten der organosubstituierten *cis/trans*-1,2-Diborylalkene<sup>[a]</sup>

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ [ $J_{\text{SiC}}$ (Hz)]			
		$\text{R}_2\text{B}$	$\text{RC}=\text{C}$	$=\text{CEt}$	$\text{BEt}_2$
(Z)-2	76;81.5	13.0	142.5 13.0	171.0 22.7 12.0	19.6 9.2
(Z)-3	77.5 [b] 77.4;78(sh)	19.6 9.0	157.5 15.1	156.9 23.3 14.3	19.6 9.1
(E)-3	87	22 9	n.b.	n.b. 28.4 15	22 9
(Z)-4	78.0	19.9 8.9	159 [c] 22.6 14.9		19.9 8.9
(E)-4	87.1	22.1 9.0	148 27.9 15.2		22.1 9.0
(Z)-5 [d]	77;81 76.5;80.5 [b]	20.9 8.9	155 145.1 (i) 129.0 128.3 } (o,m) 125.6 (p)	167.5 25.4 14.4	20.0 9.5
(Z)-6	80.5	28.0 28.3	136.5 16.9	176.5 23.6 12.2	20.5 9.6
(Z)-7	76.5 [b] 76.3;78.3(sh)	31.4; 33.5; 23.3	137.5 15.2	177 23.5 12.2	19.9 9.5
(Z)-8	76.5 [c] 77.2 [b]	31.1; 33.7; 23.3	144.5	177.5	19.8 9.5
(Z)-9 [d]	69.5;80	143.5 (i) 137.9 (o) 127.9 (m) 131.0 (p)	153; 164.5 [e] 23.3; 25.2 15.4; 15.7		22.2 8.8
(E)-9	71;81	142.9 (i) 137.4 (o) 127.6 (m) 131.3 (p)	146.5; 158 [e] 27.4; 31.2 14.8; 14.9		22.0 9.2
(Z)-10a	57;74	137.0 136.4 128.3 133.5	127 —	199 29.7 12.2	18.9 10.1
(Z)-10b	66.5; 73	14.3	132 —	201 29.2 11.9	19.0 10.2
(Z)-13	52.5;68.5	—	133 —	189 29.3 11.5	19.4 9.8

<sup>[a]</sup> In  $\text{CDCl}_3$  gemessen, falls nicht anders vermerkt. — <sup>[b]</sup> Messung bei 160 MHz. — <sup>[c]</sup>  $\delta^{13}\text{C} = 159$  (scharf) von (Z)-4 bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . — <sup>[d]</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . — <sup>[e]</sup> Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{EtC}=\text{CEt}$ -Gruppierung lassen sich bisher nicht sicher zuordnen.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der  $\text{C}=\text{C}$ -Atome nehmen einen Bereich von 126 (16) bis 201 [(Z)-10b] ein und lassen sich bei den Monoborylalkenen (Tab. 4) sowie den (*E/Z*)-2-Boryl-1-silylalkenen (Tab. 5) aufgrund der merklich verbreiterten  $^{13}\text{C}(\text{C}=\text{CB})$ -Resonanzen mit partiell relaxierter skalarer

Tab. 4. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen der Monoborylalkene<sup>[a]</sup>



Nr.	$\delta^{13}\text{C}^\alpha$	$\delta^{13}\text{C}^\beta$	$\delta^{11}\text{B}$	Lösungsmittel
(Z)-15	148.9	145.4	76.5	$\text{C}_6\text{D}_6$
16	143.6	126.4	81.0	$\text{C}_6\text{D}_6$
(Z)-21	163.0	133.6	83.3	$\text{CDCl}_3$
(Z)-23	146.4	149.6	78.6	$\text{CDCl}_3$
(Z)-24	134.8	156.4	78.4	$\text{CDCl}_3$
(Z)-25	151.8	157.2	78.5	$\text{CDCl}_3$

<sup>[a]</sup> Zum Vergleich mit den Werten der Tab. 3.

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ - und Heteroatom-NMR-Daten der organosubstituierten (*E/Z*)-2-Boryl-1-silylalkene (18, 19) in  $\text{CDCl}_3$

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ $\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$ [ $J_{\text{SiC}}$ (Hz)]			
		$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{RC}=\text{C}$	$=\text{CEt}$	$\text{BEt}_2$
<i>cis</i> -18	82.5 -6.1 ( $^{29}\text{Si}$ )	-0.9[50.6]	130.2[70.2] 15.3	161 22.4 12.8	21.1 9.3
<i>trans</i> -18	86 -8.8 ( $^{29}\text{Si}$ )	0.6[50.9]	129.0[66.7] 22.1	165 27.1 14.6	21.8 8.8
<i>cis</i> -19	83.5 -6.8 ( $^{29}\text{Si}$ )	0.0[49.9]	137.0[70.2] 22.0 13.7	161.5 23.4 15.5	21.3 9.1
<i>trans</i> -19	86 -9.4 ( $^{29}\text{Si}$ )	1.3[50.6]	136.9[66.4] 14.5	165 30.6 16.2	21.9 8.9

Kopplung  $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ <sup>[23]</sup> eindeutig zuordnen. Bei den 1,2-Diborylalkenen ist die Unterscheidung der  $\text{C}=\text{C}$ -Atome mittels eines  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums einfach, z. B. bei (Z)-10a, b und (Z)-13 mit  $\text{BCH}=\text{C}$ - und  $\text{BCEt}=\text{C}$ -Gruppierung. In den übrigen Fällen ist die Zuordnung schwierig, da die Linienbreiten der  $^{13}\text{C}(\text{C}=\text{CB})$ -Resonanzen im  $^1\text{H}$ -entkoppelten und  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum nicht signifikant verschieden sind. Dies gilt auch für Messungen bis  $-60^\circ\text{C}$ , um den  $^{11}\text{B}$ -Einfluß auf die Linienbreite zu vermindern. Selektive Entkopplungsversuche wie für die  $=\text{CMe}$ -Protonen führten zu keinen eindeutigen Befunden. Letztlich gelang aber, bei Ausnutzung des Nuclear-Overhauser-Effekts (NOE) mittels Differenzspektroskopie<sup>[24]</sup>, die Zuordnung der  $^{13}\text{C}(\text{C}=\text{CB})$ -NMR-Signale (vgl. Abb. 1). Als Kriterium diente bei (Z)-3 und (Z)-7 die unterschiedliche räumliche Nähe der  $^{13}\text{C}(\text{C}=\text{C})$ -Kerne zu den  $=\text{CMe}$ -Protonen und bei (Z)-5 die der *ortho*-Protonen der  $=\text{CPh}$ -Gruppe.

In den Alkenylboranen ist die Minderung der magnetischen Abschirmung des zum Bor-Atom  $\beta$ -ständigen olefi-

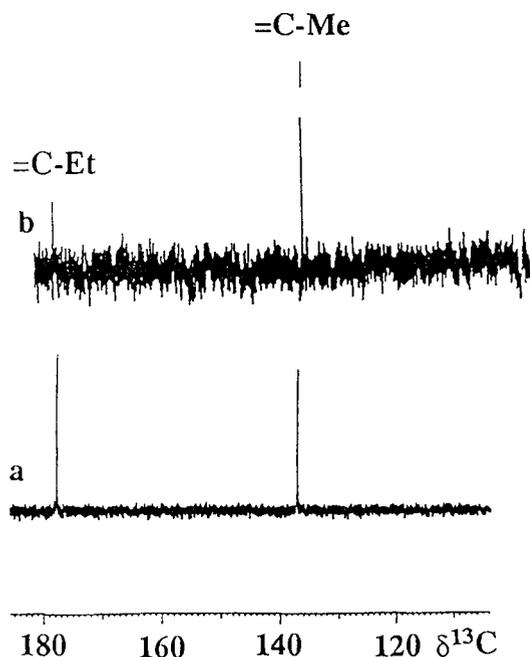


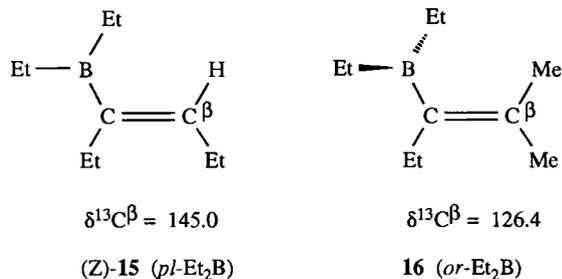
Abb. 1. Zuordnung der  $^{13}\text{C}(\text{BC}=\text{C})$ -Atome zu dem jeweiligen  $^{11}\text{B}$ -Kern von (Z)-7 mittels NOE-Differenzspektren ohne (a) und mit (b) selektiver Anregung der  $=\text{CCH}_3$ -Protonen. (a) 75.5-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (olefinische Kohlenstoff-Atome) von (Z)-7 in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$  [bei dieser Temperatur erscheinen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale relativ scharf ( $h_1 \approx 8$  Hz)]. (b) NOE-Differenzspektrum unter gleichen Bedingungen, jedoch mit selektiver Anregung der  $=\text{C}-\text{CH}_3$ -Protonen (Energie: 35 L für 6 s). Aufgenommen wurden 32 Experimente mit je 8 Durchgängen on- und off-resonance

nischen  $^{13}\text{C}$ -Kerns (neben den üblichen Substituenteneffekten) mit der Möglichkeit effizienter  $\text{CB}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen verknüpft<sup>[23]</sup>, was schon früher vermutet wurde<sup>[25]</sup> und jetzt systematisch belegt wird. Die bisher bekannten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten einiger Monoborylalkene<sup>[26]</sup> und 1,2-Diborylalkene<sup>[27]</sup> konnten noch nicht eingeordnet oder interpretiert werden. Bei den an den Bor-Atomen ungleich substituierten *cis*-1,2-Diborylalkenen (Z)-2, (Z)-6–(Z)-8, (Z)-10a, b und (Z)-13 differiert die magnetische Abschirmung der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten  $^{13}\text{C}$ -Kerne deutlich. Der Vergleich mit entsprechenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der monoborylierten Alkene legt nahe, daß im zeitlichen Mittel eine der Boryl-Gruppen gegen die  $\text{B}-\text{C}=\text{C}-\text{B}$ -Ebene verdreht sein muß (*or*- $\text{R}_2\text{B}$ ), die andere Boryl-Gruppe aber eine coplanare Einstellung (*pl*- $\text{R}_2\text{B}$ ) sucht.  $\text{CB}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen sollten für die *or*- $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe vernachlässigbar klein sein und nur wenig zur Ent-

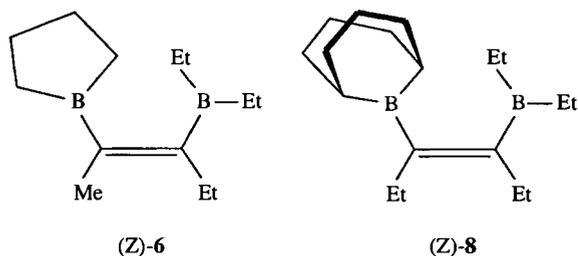
schirmung des  $\beta$ -ständigen  $=\text{C}$ -Atoms beitragen<sup>[19a]</sup>, im Gegensatz zur *pl*- $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe (vgl. auch die  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von Allyl-Kationen<sup>[28]</sup>, die isoelektronisch mit Alkenylboranen sind). Bereits geringe Unterschiede im sterischen Anspruch oder in den gegenseitigen sterischen Wechselwirkungen der  $\text{C}=\text{C}$ -Substituenten können bei den ungleich substituierten *cis*-1,2-Diborylalkenen zu unterschiedlichen  $\text{CB}(\text{pp})\pi$ -Überlappungen führen. Einer der beiden  $^{13}\text{C}(=\text{C})$ -Kerne wird dann – wie bei (Z)-6–(Z)-8 mit z. B.  $\delta^{13}\text{C} = \text{ca. } 177$  – signifikant entschirmt.

Berechnungen der Energieinhalte und der  $\text{CB}$ -Bindungslängen im anionischen  $[\text{F}_2\text{B}=\text{CH}_2]$ -Molekül ergeben deutlich verschiedene Werte bei *pl*- bzw. *or*- $\text{F}_2\text{B}$ -Einstellung am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten  $\text{C}$ -Atom ( $\Delta E = 33.4$  kcal mol $^{-1}$ ;  $d = 1.442; 1.484$  Å)<sup>[29]</sup>. – Die Konformation *or*- $\text{R}_2\text{B}$  ist NMR-spektroskopisch zwar bereits verschiedentlich nachgewiesen worden<sup>[22,30,31]</sup>, doch gibt es bisher keine NMR-spektroskopischen Gegenüberstellungen der Signallagen bei *or*- und *pl*- $\text{R}_2\text{B}$ -Konformationen eines gleichartig substituierten Alkens wie (Z/E)-3, -4 oder -9.

Sind die Reste R wie z. B. bei  $\text{R} = i\text{Pr}$  relativ sperrig, ist die *or*- $\text{R}_2\text{B}$ -Stellung bereits bei Raumtemperatur „eingefroren“<sup>[22,30,31]</sup>. Für alle Beispiele der *or*- $\text{R}_2\text{B}$ -Konformation findet man die Resonanz des  $\beta$ -ständigen  $^{13}\text{C}(=\text{C})$ -Kerns bei verhältnismäßig niedrigen Frequenzen, im Gegensatz zu Fällen mit begünstigter *pl*- $\text{R}_2\text{B}$ -Konformation; vgl. z. B.  $\delta^{13}\text{C}^\beta$  für (Z)-15 und 16 exemplarisch für *pl*- $\text{R}_2\text{B}$  bzw. *or*- $\text{R}_2\text{B}$ . Der  $\delta^{13}\text{C}^\beta$ -Wert von 16 verdeutlicht, daß die *cis*-Stellung von  $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppe und Alkylrest für eine *pl*- $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppe nicht förderlich ist. In diesem Sinn lassen sich auch die  $\delta^{13}\text{C}(=\text{C})$ -Werte für (E)-4 mit *or*- $\text{Et}_2\text{B}$  (148.0) im Vergleich zu (Z)-4 mit *pl*- $\text{Et}_2\text{B}$  (159.0) verstehen.



$^{11}\text{B}$ -NMR: Die  $^{11}\text{B}$ -Abschirmung bei Alkenyl-dialkylboranen nimmt zu, wenn  $\text{BC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen gut möglich sind. Insofern stützen die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte die Interpretation der  $\delta^{13}\text{C}(=\text{C})$ -Werte, auch wenn der  $\Delta^{11}\text{B}$ -Bereich relativ klein ist. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der organosubstituierten (Z)-1,2-Diborylalkene mit bevorzugter *pl*- $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe liegen mit  $\delta = 74-80$  im Erwartungsbereich für Dialkylvinylborane<sup>[19a]</sup> (Tab. 3). Die  $^{11}\text{B}$ -Kerne der Perethyl-Verbindung (E)-4 ( $\delta = 87$ ) sind jedoch wegen bevorzugter *or*- $\text{R}_2\text{B}$ -Konformation deutlich stärker ( $\Delta^{11}\text{B} = \text{ca. } 9$ ) entschirmt. Wie bei den 2-Boryl-1-silylalkenen (E/Z)-18 und -19 [ $\Delta^{11}\text{B}$  ca. 3; Tab. 5]<sup>[32]</sup> ist dies auf die Schwächung der  $\text{BC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen. Ähnlich gering abgeschirmt sind auch die  $^{11}\text{B}$ -Kerne in 3-(Dialkylboryl)-4-alkylsilolen und -stannolen<sup>[31,32]</sup> mit anderen 2,5-Sub-



$\delta^{13}\text{C}(=\text{C})$ : 136.5    176.5                    144.5    177.5

stituenten als Wasserstoff. Auch hier ist  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch die bevorzugte *or*- $\text{R}_2\text{B}$ -Konformation belegt (s.o.).

Die CPh-Verbindung (Z)-5 und die  $\text{Ph}_2\text{B}$ -Verbindung (Z)-9 haben wegen unterschiedlicher elektronischer Umgebung beider Bor-Atome jeweils eine asymmetrische  $^{11}\text{B}$ -Resonanz aus zwei sich stark überlappenden Signalen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signallage von (E)-9 ist der von (Z)-9 sehr ähnlich, d.h. bei (E)-9 treten besonders abgeschirmte  $^{11}\text{B}$ -Kerne wie bei (E)-4 nicht auf. – Zwei gut getrennte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale werden für (Z)-2<sup>[33]</sup> beobachtet mit schärferem Signal für den stärker abgeschirmten  $^{11}\text{B}(\text{Me}_2\text{B})$ -Kern ( $\delta = 74$ , bevorzugt *pl*- $\text{Me}_2\text{B}$ ) und breiterem Signal für den weniger abgeschirmten  $^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{B})$ -Kern ( $\delta = 81.5$ , bevorzugt *or*- $\text{Et}_2\text{B}$ ). Dies ist im Einklang mit der Interpretation der  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}=\text{C})$ -Werte. – Für (Z)-6 findet man nur ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ( $\delta = 80.5$ ). Berücksichtigt man jedoch im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen den entschirmenden Einfluß auf das Bor-Atom im gespannten Fünfring<sup>[19a]</sup> ( $\Delta^{11}\text{B} = \text{ca. } 5\text{--}6$ ), resultiert der gleiche Trend wie bei (Z)-8.

Bei (Z)-1, (Z)-10a, b, (Z)-13 und (Z)-14 fällt auf, daß die  $^{11}\text{B}(\text{Et}_2\text{B})$ -Kerne vergleichsweise gut abgeschirmt sind, obwohl die  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}=\text{C})$ -Werte die Bevorzugung der *or*- $\text{Et}_2\text{B}$ -Konformation nahelegen. Die Erklärung ist in einer schwachen koordinativen  $\text{BBr}\cdots\text{BEt}_2$ - bzw.  $\text{BCl}\cdots\text{BEt}_2$ -Bindung zu suchen, im Gegensatz zur ausgeprägten  $\text{BO} - \text{BEt}_2$ -Bindung in (Z)-11 ( $\delta^{11}\text{B} = 25$ ). In den genannten *cis*-1,2-Diboryl-ethenen bestehen gute Voraussetzungen für derartige Wechselwirkungen, da die  $\text{X}_2\text{B}$ - oder  $\text{X}(\text{R})\text{B}$ -Gruppe aus sterischen Gründen die *pl*- $\text{X}_2\text{B}$  bzw. *pl*- $\text{X}(\text{R})\text{B}$  bevorzugt und damit eine *or*- $\text{Et}_2\text{B}$ -Konformation erzwingt. Die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für solche *or*- $\text{Et}_2\text{B}$ -Gruppen weisen deutlich auf  $\text{BHalB}$ -Brücken hin, die für den Substituentenaustausch schon immer postuliert<sup>[34]</sup> und kürzlich im kristallisierten 9-F-9-BBN nachgewiesen wurden<sup>[35]</sup>.

$^{29}\text{Si}$ -NMR: Die Lagen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale von (E/Z)-18 bzw. (E/Z)-19 (Tab. 5) sind gut unterscheidbar, wobei die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne der *trans*-Isomeren (Z)-18 und (Z)-19 gegenüber dem jeweiligen *cis*-Isomer stärker abgeschirmt sind ( $\Delta^{29}\text{Si} = \text{ca. } -2.5$ ). Dies entspricht genau dem Trend für  $\delta^{119}\text{Sn}$  ( $\Delta^{119}\text{Sn} = -7.7$ ) der zu (E/Z)-18 analogen Zinn-Derivate<sup>[32]</sup>.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. – C-, H- und B-Werte: Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

UV<sup>[36a]</sup>: Cary 3000. – IR<sup>[36a]</sup>: Nicolet 7000. – Raman<sup>[36a]</sup>: Coderg T 800, Ar-Laser 4880 Å. – MS<sup>[36b]</sup>: EI-MS (70 eV), Finnigan MAT CH 5 für flüssige oder feste Proben. –  $^1\text{H}$ -NMR<sup>[37a]</sup>: Bruker AC 200. –  $^{11}\text{B}$ -NMR: AC 200<sup>[37a]</sup> (64.2 MHz) und Bruker AM<sup>[37b]</sup> 500 (160.5 MHz),  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$  extern. –  $^{13}\text{C}$ -NMR<sup>[37a]</sup>: Bruker AC 200 (50.3 MHz),  $\text{Me}_4\text{Si}$  extern. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen<sup>[37b]</sup> für heteronukleare NOE-Differenzspektren [Bruker AC 300<sup>[37b]</sup> (75.5 MHz)] von (Z)-3, (Z)-5 und (Z)-7 (vgl. Abb. 1 für experimentelle Bedingungen). – Belichtungsapparatur<sup>[38]</sup>: Hg-Mittel/Hochdrucklampe HPK 125 WIL, Philips.

**Ausgangsverbindungen:**  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{BH}]$ <sup>[16,39]</sup>, **A**<sup>[16]</sup>, **B**, **C**<sup>[16b]</sup>, (Z)-3, (Z)-4<sup>[40]</sup>, **16**<sup>[41]</sup>, (Z/E)-17<sup>[42]</sup>, (E)-18, (E)-19<sup>[43]</sup>, (E)-20, (E)-21, (E)-22<sup>[32]</sup>, (E)-28<sup>[43c]</sup>,  $\text{Et}_3\text{B}$ <sup>[44]</sup>,  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ <sup>[45]</sup>,  $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ <sup>[45]</sup>,  $\text{ClBEt}_2$ <sup>[45-47]</sup>, 9-Cl-9-BBN,  $\text{ClBPh}_2$ <sup>[45]</sup>,  $\text{BrBMe}_2$ ,  $\text{BrBC}_4\text{H}_8$ ,  $\text{BrBEt}_2$ <sup>[46,47]</sup>,  $\text{Cl}_2\text{BPh}$ ,  $\text{Br}_2\text{BMe}$ ,  $\text{Br}_2\text{BPh}$ <sup>[46,47]</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  stellte man nach Literaturangaben her. – Bezogen wurden *cis*-3-Hexen (hauseigener Vorrat), 1-Butin (Matheson), 1-Hexin (Fluka), 3-Hexin (Schuchardt),  $\text{BCl}_3$  (Messer-Griesheim) und  $\text{BBr}_3$  (Fluka). – Pentan, Hexan, Benzol,  $[\text{D}_6]$ Benzol, Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ , THF und  $[\text{D}_8]$ THF wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon aufbewahrt.

Kristallisiertes *Natrium-triethylhydroborat*<sup>[16,39]</sup> mit Schmp. +34.5°C (mit 0.5 mol Mesitylen im Kristall)<sup>[39b]</sup>: IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu} = 1835 \text{ cm}^{-1}$  (BH)<sup>[39]</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.72$  (3H), 2.18 (9H), 1.03 (18H), 0.24 (12H) und ca. -0.4 (2H). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12$  (d,  $h_1 = 225 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 137.8$ , 21.4 (Mesitylen), ca. 14 (br.  $\text{BCH}_2$ ) und 12.7 ( $\text{CH}_3$ ).

*Natrium-triethyl-1-propinylborat* (A)<sup>[16,39a]</sup>: Schmp. 99°C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = 1.70$  (3H), 0.72 (9H), -0.07 (6H). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = -18.4$  ( $h_1 = 45 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = \text{ca. } 110$  ( $J_{\text{CB}} = \text{ca. } 66 \text{ Hz}$ ), 85.8 (br.), 17.3 ( $J_{\text{CB}} = \text{ca. } 49 \text{ Hz}$ ), 11.7 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.8 ( $\text{CCH}_3$ ).

*Natrium-1-butyltriethylborat* (B)<sup>[16,39a]</sup>: Schmp. 75°C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = 2.07$  (2H), 1.06 (3H), 0.74 (9H), -0.06 (6H). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = -18.5$  ( $h_1 = 45 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = \text{ca. } 110$  (br. CB), 93.6 (br.), 17.3 ( $J_{\text{CB}} = \text{ca. } 55 \text{ Hz}$ ), 11.9 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CCH}_2$ ), 16.5 ( $\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ).

*Natrium-triethyl(phenylethinyl)borat* (C)<sup>[16,39a]</sup>: Schmp. 133°C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = 7.19$  (2H), 7.06 (2H), 6.95 (1H), 0.80 (9H), 0.07 (6H). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = -17.8$  ( $h_1 = 45 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF):  $\delta = 130.8$  (i), 131.8 (o), 128.1 (m), 124.5 (p), ca. 128 (br. CB), 94.2 (br.), 17.5 ( $J_{\text{CB}} = \text{ca. } 51 \text{ Hz}$ ), 12.4.

### 1. Organosubstituierte 1,2-Diborylalkene

#### a) Aus A–C mit Halogen-diorgano-boran

(Z)-2,3-Bis(*pl*-diethylboryl)-2-penten [(Z)-3]: Zu 4.97 g (31 mmol) A in 80 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man in 30 min 3.29 g (32 mmol)  $\text{ClBEt}_2$  in 10 ml Ether (Temperaturanstieg bis zum Rückfluß). Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 2.01 g Feststoff (ber. 1.81 g NaCl) ab, entfernt das Lösungsmittel bei Atmosphärendruck, den restlichen Ether i. Vak. (14 Torr) (Bad  $\leq 20^\circ\text{C}$ ) und erhält 3.16 g (49%) klares, gelbliches (Z)-3 ( $\delta^{11}\text{B} = 77.5$ ) mit Sdp.  $36^\circ\text{C}/0.001$  Torr neben 1.12 g hochzähem Rückstand ( $\delta^{11}\text{B} = +18; -44.5$ ). – MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_2$  (206.0) Ber. C 75.78 H 13.69 B 10.49

Gef. C 75.44 H 13.18 B 10.35

(Z)-3 im Gemisch mit viel  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{C}_4\text{B}_2\text{Et}_2$  (Erwärmen bis maximal  $80^\circ\text{C}$ ): Man tropft 52.2 g (0.5 mol)  $\text{ClBEt}_2$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  während ca. 2 h zur Lösung von 78.55 g (0.49 mol) A in 500 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (Temperaturanstieg bis zum Sieden) und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von 29.5 g NaCl (ber. 29.2 g) wird unter Atmosphärendruck die Hauptmenge  $\text{Et}_2\text{O}$  (Bad  $\leq 80^\circ\text{C}$ ) abdestilliert und anschließend i. Vak. (12 Torr) das restliche  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{BEt}_3$  (Bad  $\leq 50^\circ\text{C}$ ) entfernt. Aus dem Rückstand [ $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 87$  (26%  $\text{BEt}_3$ ), 77.5 [43% (Z)-3], 18.2, -44.5 (ca. 31%  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{C}_4\text{B}_2\text{Et}_2$ )] gewinnt man beim Destillieren i. Vak. 39.3 g gelbliche Flüssigkeit [ $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 87$  (22%), 77.5 (20%), 18.2, -44.4 (ca. 58%)] mit Sdp.  $35\text{--}45^\circ\text{C}/0.001$  Torr (Bad  $\leq 80^\circ\text{C}$ ) und 24 g orangefarbene, hochzähe Masse.

(Z)-3 im Gemisch mit wenig  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{C}_4\text{B}_2\text{Et}_2$  (Erwärmen bis maximal  $40^\circ\text{C}$ ): Die Lösung aus 4 g (38 mmol)  $\text{ClBEt}_2$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$

wird in 20 min zu 6 g (37 mmol) **A** in 40 ml Et<sub>2</sub>O getropft (Temperaturanstieg bis zum Rückfluß) und erwärmt ca. 4 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von NaCl wird i. Vak. (12 Torr) vollständig eingeeengt (Bad ≤ 40°C) und ein Rückstand mit 14% BEt<sub>3</sub> (δ<sup>11</sup>B = 87), 75% (Z)-**3** (77.5) und 11% Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> (18.2; -44.5) erhalten. Im Vak. gewinnt man daraus 3.63 g (45%) gelbliche Flüssigkeit mit Sdp. 45°C/0.001 Torr, <sup>11</sup>B-NMR: δ = 87 (7%), 77.5 (75%), 18.2; -44.5 (18%).

(Z)-3,4-Bis(pl-diethylboryl)-3-hexen [(Z)-**4**]: Zu 80.1 g (460 mmol) **B** in 400 ml Et<sub>2</sub>O tropft man in 2.5 h die Lösung von 49.11 g (470 mmol) ClBEt<sub>2</sub> in 50 ml Et<sub>2</sub>O, wobei das Lösungsmittel zum Sieden kommt. Nach 3stdg. Erhitzen der gelben Lösung unter Rückfluß, Abfiltrieren des NaCl und Abdestillieren der Hauptmenge Et<sub>2</sub>O unter Atmosphärendruck sowie des restlichen Ethers i. Vak. (14 Torr) werden 53.49 g (53%) gelbes (Z)-**4** mit Sdp. 60–66°C/0.001 Torr abdestilliert: 36 g roter, hochzäher Rückstand [δ<sup>11</sup>B = 96 (sh), 86, 74, 52, 18 (+sh), 12, -46] mit C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>6</sub> (+18; -46) ≤ 5%. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub> (220.0) Ber. C 76.43 H 13.74 B 9.83  
Gef. C 76.17 H 13.62 B 10.01

(Z)-1,2-Bis(pl-diethylboryl)-1-phenyl-1-buten [(Z)-**5**]: 45.4 g (435 mmol) ClBEt<sub>2</sub> tropft man in 2 h zur Lösung von 91.8 g (413 mmol) **C** in 500 ml Et<sub>2</sub>O. Unter Temperaturanstieg fällt NaCl aus. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 25.5 g NaCl ab, engt i. Vak. (14 Torr; Bad. ≤ 60°C) ein und erhält 99.7 g dunkelroten Rückstand, von dem 75 g (68%) gelbes, öliges (Z)-**5** mit Sdp. 76–80°C/0.001 Torr abdestillieren. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub> (268.1) Ber. C 80.64 H 11.26 B 8.06  
Gef. C 79.96 H 11.17 B 8.66

(Z)-2-(1,5-Cyclooctandiyloboryl)-3-(diethylboryl)-2-penten [(Z)-**7**]: Die Lösung von 46.27 g (296 mmol) 9-Cl-9-BBN in 300 ml Et<sub>2</sub>O tropft man in 2 h zur Lösung von 51.7 g (323 mmol) **A** in 400 ml Et<sub>2</sub>O (Temperaturanstieg auf 27°C). Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 17.13 g (91%) NaCl ab, engt i. Vak. (14 Torr; Bad < 60°C) ein und erhält 61.47 g (81%) farbloses (Z)-**7** mit Sdp. 109°C/0.001 Torr. – IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1560 cm<sup>-1</sup> (C=C). – Raman (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1563 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub> (258.1) Ber. C 79.12 H 12.48 B 8.37  
Gef. C 78.85 H 12.14 B 8.85

(Z)-3-(1,5-Cyclooctandiyloboryl)-4-(diethylboryl)-3-hexen [(Z)-**8**]: Man tropft eine Lösung aus 211.5 g (1.35 mol) 9-Cl-9-BBN in 600 ml Et<sub>2</sub>O in 3 h zu 237 g (1.36 mol) **B** in 600 ml Et<sub>2</sub>O. Dabei kommt der Ether zum Sieden. Nach 3.5stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abfiltrieren von NaCl wird das Lösungsmittel unter Atmosphärendruck und i. Vak. (14 Torr) entfernt (Bad ≤ 60°C). Anschließend destillieren 310.3 g (84%) klares, gelbes (Z)-**8** mit Sdp. 82°C/0.001 Torr. – IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1555 cm<sup>-1</sup> (C=C). – Raman (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 1563 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub> (272.1) Ber. C 79.46 H 12.61 B 7.94  
Gef. C 79.07 H 12.89 B 8.05

(Z)-3-(Diethylboryl)-4-(diphenylboryl)-3-hexen [(Z)-**9**]: Zu einer Lösung aus 115.3 g (0.66 mol) **B** und 800 ml Et<sub>2</sub>O tropft man in 3.5 h 132.9 g (0.66 mol) ClBPh<sub>2</sub> in 800 ml Et<sub>2</sub>O (Temperaturanstieg auf 30°C). Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abfiltrieren von NaCl destilliert man den größten Teil des Ethers unter Atmosphärendruck ab, entfernt die restlichen flüchtigen Bestandteile i. Vak. (12 bzw. 0.001 Torr; Bad ≤ 60°C) und erhält 185.8 g

(89%) dunkelrotes, viskoses (Z)-**9** [<sup>11</sup>B-NMR: δ = 80 und 69 (1:1) neben Spuren bei ca. 50]. – MS- und NMR-Daten: Tab. 1–3.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub> (316.1) Ber. C 83.58 H 9.55 B 6.83  
Gef. C 83.36 H 9.86 B 6.76

b) Aus cis-2-Boryl-1-stannyl(silyl)alkenen mit Halogen(organo)-boranen

Allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung der Verbindungen (Z)-1-(Z)-**3** und (Z)-**6**, (Z)-**10a,b**, (Z)-**13** und (Z)-**14** aus (E)-Et<sub>2</sub>BC(Et) = C(H)SnMe<sub>3</sub> [(E)-**20**], (E)-Et<sub>2</sub>BC(Et) = C(Me)SnMe<sub>3</sub> [(E)-**21**] oder (E)-Et<sub>2</sub>BC(Et) = C(Me)SnEt<sub>3</sub> [(E)-**22**] mit Hal<sub>2</sub>B, Hal<sub>2</sub>BR oder HalBR<sub>2</sub> (R: s. unten; Hal = Cl, Br): In 25 ml Pentan oder Hexan werden bei -78°C je ca. 10 mmol der Verbindungen vermischt, auf +25°C erwärmt und HalSnMe<sub>3</sub> durch Kristallisation bei -78°C abgetrennt. Anschließend wird das Produkt i. Vak. destilliert (Ausbeuten: > 90%).

(Z)-2-(Diethylboryl)-1-(dimethylboryl)-1-buten [(Z)-**1**]: Aus (E)-**20** mit BrBMe<sub>2</sub>; 95% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 58–62°C/12 Torr. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 74.1, 85.0 (ca. 1:1).

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub> (163.9) Ber. C 73.28 H 13.53 Gef. C 72.75 H 13.21

(Z)-3-(Diethylboryl)-2-(dimethylboryl)-2-penten [(Z)-**2**]: Aus (E)-**21** mit BrBMe<sub>2</sub>; 42% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 30–35°C/0.01 Torr. – NMR-Daten: Tab. 3.

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub> (177.9) Ber. C 74.25 H 13.60 Gef. C 73.62 H 13.45

(Z)-2,3-Bis(pl-diethylboryl)-2-penten [(Z)-**3**]: Aus (E)-**22** mit BrBEt<sub>2</sub>; 63% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 45–48°C/0.01 Torr. – NMR-Daten: Tab. 2 und 3.

(Z)-2-(1-Borolanyl)-3-(diethylboryl)-2-penten [(Z)-**6**]: Aus (E)-**21** mit BrB(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; 45% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 47–50°C/0.01 Torr. – NMR-Daten: Tab. 3.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub> (204.0) Ber. C 76.55 H 12.85 Gef. C 76.22 H 12.56

(Z)-1-(Chlorphenylboryl)-2-(diethylboryl)-1-buten [(Z)-**10a**]: Aus (E)-**20** mit Cl<sub>2</sub>BPh. Bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 85–90°C/0.01 Torr. – NMR-Daten: Tab. 3; <sup>11</sup>B-NMR vgl. auch Lit.<sup>[32]</sup>

(Z)-1-(Brommethylboryl)-2-(diethylboryl)-1-buten [(Z)-**10b**]: Aus (E)-**20** mit Br<sub>2</sub>BPh; 90% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 30–33°C/0.01 Torr. – NMR-Daten: Tab. 3.

(Z)-2-(Dichlorboryl)-3-(diethylboryl)-2-penten [(Z)-**12a**]: 9.7 g (32 mmol) (E)-**21** werden langsam (ca. 1 h) in 3.8 g (32 mmol) Cl<sub>3</sub>B getropft, das auf 0°C gekühlt ist. Unter Temperaturanstieg (auf ca. 12°C) fällt weißes ClSnMe<sub>3</sub> aus. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird alles Flüchtige (8.45 g) i. Vak. (0.001 Torr/Bad ≤ 30°C) entfernt. Man erhält anschließend 2.05 g (Z)-**12a** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. ≤ 40°C/0.001 Torr. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 218 [M<sup>+</sup>, B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], (<1), 189 [B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1), 161 [B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (14), 108 [B<sub>1</sub>] (24), 69 (78), 55 (83), 41 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = [2.16 (q), 1.86 (s), 5H], 0.96 (m, 13H). – <sup>11</sup>B-NMR (Neohexan): δ = 71.7 (br), 52.1 (h<sub>1</sub> = 140 Hz) im 1:1-Verhältnis.

(Z)-1-(Dibromboryl)-2-(diethylboryl)-1-buten [(Z)-**13**]: Aus (E)-**20** mit Br<sub>2</sub>B; 92% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 42–45°C/0.01 Torr. – NMR-Daten: Tab. 3.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (293.6) Ber. C 32.72 H 5.49 Gef. C 32.10 H 5.42

(Z)-2-(Dibromboryl)-3-(diethylboryl)-2-penten [(Z)-**14**]: Aus (E)-**22** mit Br<sub>2</sub>B; 35% Ausb., bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp. 48–52°C/0.01 Torr. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.6, 69.0 (ca. 1:1).

Versuche zur Herstellung von (Z)-3-(Dichlorboryl)-4-(diethylboryl)-3-hexen [(Z)-**12b**]: Das äquimolare Gemisch aus (Z)-**4** und

$\text{Cl}_3\text{B}$  bleibt bei Raumtemp. vollkommen unverändert ( $^{11}\text{B-NMR}$ ). – Beim 3stdg. Erhitzen im Autoklaven auf ca.  $80^\circ\text{C}$  erhält man nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. (0.001 Torr) ein farbloses, flüssiges Gemisch mit Sdp.  $39-45^\circ\text{C}/0.001$  Torr. –  $^{11}\text{B-NMR}$  (Neohexan):  $\delta = 77.7, 65.2, 53.4, 39.8, 21.0, 13.6$ .

c) *Durch Substituentenaustausch am Bor-Atom*

(*Z*)-2-(Diethylboryl)-1-(methoxyphenylboryl)-1-buten [(*Z*)-11]: Aus (*Z*)-10a mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  nach Lit.<sup>[33,48]</sup> Bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $76-77^\circ\text{C}/0.01$  Torr. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.4, 25.3$  (ca. 1:1).

d) *Photoisomerisierung der cis-1,2-Diborylalkene und cis-2-Boryl-1-silylalkene*

Während der Photoisomerisierungen [Hg-Mittel/Hochdrucklampe (HPK 125 WIL, Philips) im 90-ml-Gefäß (5-mm-NMR-Röhrchen am Kühlmantel)] wird sehr langsam ein Ar-Strom über die gerührte Pentan-Lösung geleitet. Quantitativ werden bei (*Z/E*)-4 und -9 die  $^1\text{H}(\text{CH}_2)$ -Quartetts der CEt-Gruppen [(*Z/E*)-4:  $\delta = 2.20, 1.85$ ; (*Z/E*)-9:  $\delta = 2.50/2.45, 2.04/1.89$ ] bzw. bei (*E/Z*)-18 und -19 die  $^1\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})$ -Resonanzen [(*E*):  $\delta = 0.01-0.00$ ; (*Z*):  $\delta = 0.013-0.15$ ] gemessen.

*trans*-2,3-Bis(*or*-diethylboryl)-2-penten [(*E*)-3]: Nach 4stdg. UV-Belichten von 0.2 ml (*Z*)-3 in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  (5-mm-NMR-Röhrchen) erhält man ein (*Z/E*)-3-Gemisch mit ca. 60% i.e. (*Z*)-3 [ $^1\text{H-NMR}$  von (*E*)-3:  $\delta = 1.90$  ( $\text{CCH}_2$ )]. Weitere NMR-Daten Tab. 2, 3.

*trans*-3,4-Bis(*or*-diethylboryl)-3-hexen [(*E*)-4]: Aus ca. 3 ml (*Z*)-4 [ $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2\text{C}) = 2.20$  (q) ( $\text{CDCl}_3$ )] in 70 ml Pentan erhält man nach 6stdg. UV-Belichten bei Raumtemp. eine (*Z/E*)-4-Lösung mit etwa 40% i.e. (*Z*)-4 [(*E*)-4:  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2\text{C}) = 1.85$  (q)]. – Das gleiche Ergebnis wird in  $\text{CDCl}_3$  bei  $+20^\circ\text{C}$  oder bei  $-20^\circ\text{C}$  in Pentan nach 6stdg. UV-Belichten erzielt. –  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR von (*E*)-4: Tab. 3. – Der Zusatz von wenig  $\text{I}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{CO}$  oder  $(\text{Me}_3\text{Si})_2$  beschleunigt die UV-Isomerisierung nicht.

*Konzentrationsabhängige Isomerisierung von (Z)-4 in CDCl<sub>3</sub>*: Nach 2stdg. UV-Belichten ist (*Z*)-4 in 30proz. Lösung bei Raumtemp. in ein (*Z/E*)-4-Gemisch mit 62% i.e. (*Z*)-4 umgewandelt. – In 3proz. Lösung isomerisiert (*Z*)-4 nach 2stdg. UV-Belichten bei Raumtemp. in ein (*Z/E*)-4-Gemisch mit 54% i.e. (*Z*)-4.

*Anreichern von (E)-4 aus (Z/E)-4 mit NaOMe*: 2.44 g (11.1 mmol) (*Z/E*)-4 mit 40% i.e. (*Z*)-4 [ $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2\text{C}) = 2.20$ ] gibt man rasch (schwache Wärmetönung) zur Suspension von 0.37 g (6.9 mmol) NaOMe in 15 ml Toluol. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die farblose, klare Lösung [ $\delta^{11}\text{B}$ : 86 (ca. 30%) (*E*)-4; 77 (ca. 15%) (*Z*)-4; 7.5 (ca. 55% NaOMe-(*Z*)-4)] i. Vak. (7 Torr) weitgehend eingengt und die restliche Suspension in Pentan aufgenommen. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. werden 1.4 g (46%) NaOMe-4 ( $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR) mit Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (Zers.)<sup>[1]</sup> abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats erhält man 1.32 g (54%) (*Z/E*)-4 mit 40% i.e. (*E*)-4 [ $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2\text{C}) = 1.85$ ], die sich beim Umkondensieren i. Vak. (0.001 Torr) bei  $20^\circ\text{C}$  nicht verändern ( $^1\text{H-NMR}$ ).

40% i.e. (*Z*)-4 aus 40% i.e. (*E*)-4 durch UV-Belichten: Beim 6stdg. UV-Belichten einer etwa 15proz. (*Z/E*)-4- $\text{CDCl}_3$ -Lösung mit 40% i.e. (*E*)-4 bildet sich bei Raumtemp. eine Lösung mit 40% i.e. (*Z*)-4 [ $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2\text{C}) = 2.20$ ].

*Belichten eines (Z)-4/(Z)-8-Gemischs (ca. 1:1) in CDCl<sub>3</sub>*: Nach 4stdg. UV-Belichten von ca. 0.2 ml äquimolarem Gemisch aus (*Z*)-4/(*Z*)-8 (ca. 1:1) in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  erhält man ein Gemisch aus ca. 40% (*Z*)-4, ca. 10% (*E*)-4 [ $\delta^{13}\text{C} = 27.9, 15.2$  (CEt)] und ca. 50% unverändertem (*Z*)-8.

*Belichten von (Z)-5 in Pentan*: Nach 48stdg. UV-Belichten einer Lösung von ca. 3 ml (*Z*)-5 in etwa 70 ml Pentan bei Raumtemp. wird unverändertes (*Z*)-5 ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR) zurückgewonnen.

*Belichten von (Z)-7*: Die Lösung von 0.2 ml (*Z*)-7 in ca. 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  bleibt nach 4stdg. UV-Belichten vollkommen unverändert [keine Bildung von (*E*)-7 ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR)].

*Belichten von (Z)-8*: Nach 48stdg. UV-Belichten von ca. 2 ml (*Z*)-8 in 70 ml Pentan bei Raumtemp. wird unverändertes (*Z*)-8 ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR) zurückgewonnen.

*Bildung von (E)-3-(Diethylboryl)-4-(diphenylboryl)-3-hexen [(E)-9] aus (Z)-9 in Pentan*: Die Lösung von ca. 3 ml (*Z*)-9 [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.50$  und  $2.45$  (q,  $\text{CCH}_2$ )] in 70 ml Pentan wird etwa 8 h UV-belichtet. Man erhält ein (*Z/E*)-9-Gemisch mit ca. 30% i.e. (*Z*)-9 ( $^1\text{H-NMR}$ ); NMR-Daten: Tab. 2, 3.

(*E*)-9 und (*Z/E*)-3,4-Bis(ethylphenylboryl)-3-hexen [(*Z/E*)-iso-9] aus (*Z*)-9 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : Die Lösung von ca. 0.2 ml (*Z*)-9 in 0.5 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wird etwa 8 h UV-belichtet. Man erhält ein Gemisch aus ca. 56% (*Z*)-9, ca. 27% (*E*)-9 und ca. 16% (*Z/E*)-iso-9 [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.67$  (q),  $2.68$  (q)].

(*Z*)-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten [(*Z*)-18/trans-18] in  $\text{CDCl}_3$ : Beim UV-Belichten einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von (*E*)-18<sup>[43]</sup> [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.04$  ( $\text{CH}_3\text{Si}$ )] bei Raumtemp. bildet sich im Gemisch (*Z*)-18 [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.13$  ( $\text{CH}_3\text{Si}$ )]. Nach 15 min sind ca. 5%, nach 2 h ca. 15%, nach 4 h ca. 19%, nach 6 h ca. 23% und nach 8 h ca. 25% (*Z*)-18 entstanden ( $^1\text{H-NMR}$ ). – NMR-Daten: Tab. 2, 5.

(*E/Z*)-18 in Pentan: Aus 3 ml (*E*)-18 in 70 ml Pentan erhält man nach 8stdg. UV-Belichten eine (*E/Z*)-18-Lösung mit 74% i.e. (*E*)-18, nach 24 h mit 58% i.e. (*E*)-18 ( $^1\text{H-NMR}$ ).

(*Z*)-3-(Diethylboryl)-4-(trimethylsilyl)-3-hexen [(*Z*)-19/trans-19] in  $\text{CDCl}_3$ : Aus (*E*)-19<sup>[43]</sup> in  $\text{CDCl}_3$  erhält man bei UV-Belichten bei Raumtemp. ein (*Z/E*)-19-Gemisch mit (nach 15 min) ca. 5% (*Z*)-19 [ $\delta^1\text{H} = 0.15$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )]. Nach 2 h sind ca. 19%, nach 4 h ca. 29%, nach 6 h ca. 32% und nach 8 h ca. 36% (*Z*)-19 entstanden ( $^1\text{H-NMR}$ ). – NMR-Daten: Tab. 2, 5.

(*E/Z*)-19 in Pentan: Aus 3 ml (*E*)-19 in 70 ml Pentan bildet sich nach 8stdg. UV-Belichten eine (*E/Z*)-19-Lösung mit 70% i.e. (*E*)-19, nach 24 h mit 38% i.e. (*E*)-19 ( $^1\text{H-NMR}$ ).

*Zum Vergleich:*

*UV-Belichten von (E)-4-(Diethylboryl)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien [(E)-28]*<sup>[43c]</sup>: Eine ca. 20proz. Lösung von (*E*)-28 in  $\text{CDCl}_3$  wird nach 6stdg. UV-Belichten unverändert zurückgewonnen ( $^1\text{H-NMR}$ ).

*UV-Belichten von (Z)-3-Hexen*: Eine ca. 20proz. Lösung von (*Z*)-3-Hexen in  $\text{CDCl}_3$  bleibt nach 24stdg. UV-Belichten vollkommen unverändert ( $^1\text{H-NMR}$ ).

2. *Monoborylalkene*

a) *Durch Hydroborierung von Alkin-Verbindungen*<sup>[17]</sup>

*Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einem etwa 5fachen Überschuß von Alkin in THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  bis maximal  $25^\circ\text{C}$   $\text{R}_2\text{BH}$  ( $\text{R} = \text{Et}$ ;  $\text{R}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14}$ ) in THF getropft.

(*Z*)-3-(Diethylboryl)-3-hexen [(*Z*)-15]: Aus 3-Hexin und  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$  bildet sich (*Z*)-15 im Gemisch (2:1) mit Ethylbis(3-hexenyl)boran [ $\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 73.2]. – NMR-Daten: Tab. 4.

(*Z*)-3-(1,5-Cyclooctadiylboryl)-3-hexen [(*Z*)-23]: Aus 3-Hexin mit (9H-9-BBN)<sub>2</sub>; >98% rein (NMR; Tab. 4).

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}$  (204.15) Ber. C 82.46 H 12.34 Gef. C 82.51 H 12.48

(Z)-9-(1,5-Cyclooctandiyloboryl)-1-buten [(Z)-24]: Aus 1-Butin mit (9H-9-BBN)<sub>2</sub>. — NMR-Daten: Tab. 4.

(Z)-1-(1,5-Cyclooctandiyloboryl)-2-(trimethylsilyl)ethen [(Z)-25]: Aus Me<sub>3</sub>SiC≡CH mit (9H-9-BBN)<sub>2</sub>. — NMR-Daten: Tab. 5.

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>BSi (220.2) Ber. C 72.40 H 10.85 Gef. C 72.56 H 11.05

#### b) Monoborylalkene durch Boryl-Austausch

(Z/E)-3-(Dichlorboryl)-4-methyl-3-hexen [(Z/E)-26]: Nach Vereinigen von 20.17 g (121 mmol) (Z/E)-17<sup>[42]</sup> und 14 g (119 mmol) BCl<sub>3</sub> bei < -10°C in ca. 30 min läßt man 1 h bei ca. 0°C rühren, entfernt 13.05 g ClBEt<sub>2</sub> i. Vak. (Bad ≤ 40°C; 14 Torr) und erhält 18.72 g (88%) farbloses (Z/E)-26 mit Sdp. 44°C/14 Torr. — EI-MS (70 eV), m/z (%): 178 [M<sup>+</sup>, B<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>] (17), 149 (35), 113 (22), 69 (99), 41 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.34 (4H), [2.02 (s), 1.83 (s), 3H], [1.07 (t), 1.03 (t), 6H]. — <sup>11</sup>B-NMR (Neohexan): δ = 56.2 (h<sub>1</sub> = 100 Hz).

(E)-3-(Dichlorboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten [(E)-27]: Aus dem bei 0°C in ca. 45 min vereinigten äquimolaren Gemisch von 19.89 g (90 mmol) (E)-18<sup>[43]</sup> und 10.7 g (91 mmol) Cl<sub>3</sub>B erhält man nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. und Entfernen von 9.41 g (100%) ClBEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B-NMR) i. Vak. (20°C/14 Torr) 18.18 g (87%) farbloses (E)-27 mit Sdp. 31–33°C/0.001 Torr. — EI-MS (70 eV), m/z (%) = 222 [M<sup>+</sup>, B<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>] (<1), 207 [B<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>] (1), 187 [B<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>] (1), 131 [Cl<sub>1</sub>] (8), 114 (16), 73 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.22 (q, 2H), 1.81 (s, 3H), 0.91 (t, 3H), 0.13 (s, 9H). — <sup>11</sup>B-NMR (Neohexan): δ = 57.6 (h<sub>1</sub> = 120 Hz).

(E)-27 mit Cl<sub>3</sub>B: Ein Gemisch aus äquimolaren Mengen (E)-27 und Cl<sub>3</sub>B bleibt bei Raumtemp. nach mehrstdg. Stehenlassen unverändert (<sup>11</sup>B-NMR).

- <sup>[1]</sup> 109. Mitteilung über Borverbindungen. — 108. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, K. Wagner, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 305–317, voranstehend.
- <sup>[2]</sup> <sup>[2a]</sup> 1,2-Bis(diorganoboryl)alkene: R. Köster, „Alkendiyl-organoborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 213–216. — <sup>[2b]</sup> R. Köster, „Bis[diorganoboryl]alkene“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 240–241.
- <sup>[3]</sup> II, III: <sup>[3a]</sup> R. Köster, „Bis(diorganoboryl)alkene“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 210–211. — <sup>[3b]</sup> P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680. — <sup>[3c]</sup> V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 272–273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 299–300. — <sup>[3d]</sup> V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 401–407. — <sup>[3e]</sup> G. Brodt, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 633–634. — <sup>[3f]</sup> M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 84–85. — <sup>[3g]</sup> A. Feßenbecker, M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, G. Gleiter, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1505–1509.
- <sup>[4]</sup> IV: <sup>[4a]</sup> R. Köster, „Tetraorganodiboroxane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 810–822, speziell 819. — <sup>[4b]</sup> R. Köster, „1,3-Diorganano-1,3-dioxy-diboroxane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 823–827, speziell 823. — <sup>[4c]</sup> W. Haubold, Imeboron IV, Juli 1979, *Abstr. of Papers* No. 41, Utah, USA, S. 67. — <sup>[4d]</sup> R. Köster, G. Seidel, unveröffentlichte Versuche 1983–1985.
- <sup>[5]</sup> V: <sup>[5a]</sup> W. Siebert, „Organo-1,3,2-diborathiane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 880–887, speziell 883–884, 886–887. — <sup>[5b]</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik von Organobor-Schwefel-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1984**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 476–481, 490, 501. — <sup>[5c]</sup> W. Siebert, *Chem.-Ztg.* **1974**, *98*, 479–486. — <sup>[5d]</sup> B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1974**, *98*, 479–486. — <sup>[5e]</sup> B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 34–47. — <sup>[5f]</sup> W. Siebert, R. Full, T. Renk, A. Ospici, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 273–278. — <sup>[5g]</sup> W. Siebert, R. Full, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1976**, *31*, 203–207. — <sup>[5h]</sup> F. Zettler, H. Hess, W. Siebert, R. Full, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *420*, 285–291. — <sup>[5i]</sup> W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 823–831. — <sup>[5j]</sup> W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3352–3356.
- <sup>[6]</sup> VI: <sup>[6a]</sup> R. Köster, „1,3-Dihalogen-1,3-diorganano-1,3,2-diborazane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 304. — <sup>[6b]</sup> R. Köster, „Tetraorganano-1,3,2-diborazane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 291–299, speziell 295, 299. — <sup>[6c]</sup> H. Nöth, W. Tinhoof, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 518–528. — <sup>[6d]</sup> W. Siebert, H. Schmidt, R. Full, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 873–881. — <sup>[6e]</sup> W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3352–3356.
- <sup>[7]</sup> VII: <sup>[7a]</sup> M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 789–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 781–782. — <sup>[7b]</sup> M. Drieß, P. Frankhäuser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 219–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 217–218. — <sup>[7c]</sup> M. Drieß, P. Frankhäuser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1497–1503.
- <sup>[8]</sup> VIII: <sup>[8a]</sup> R. Köster, „O-Donator-Triorganoborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 426–430, speziell 430. — <sup>[8b]</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik von Lewisbase-Triorganobor-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 522. — <sup>[8c]</sup> R. Köster, „Organo-1,3,2-diboroxane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 850–851. — <sup>[8d]</sup> G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1400–1407. — <sup>[8e]</sup> R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 627–636.
- <sup>[9]</sup> IX: <sup>[9a]</sup> R. Köster, „Organo-2,1,3-azadiborate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 865. — <sup>[9b]</sup> W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 1179–1186, speziell 1180.
- <sup>[10]</sup> X: R. Köster, „Phosphino-organo-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 866–867.
- <sup>[11]</sup> <sup>[11a]</sup> R. Köster, „Bis(diorganoboryl)alkene und -alkadiene“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 210–213, speziell 213. — <sup>[11b]</sup> R. Köster, „Bis(diorganoboryl)alkene etc.“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 240–241. — <sup>[11c]</sup> P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901–1906. — <sup>[11d]</sup> P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680. — <sup>[11e]</sup> P. Binger, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286–287. — <sup>[11f]</sup> R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1–20. — <sup>[11g]</sup> R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765–789.
- <sup>[12]</sup> <sup>[12a]</sup> R. Köster, „Dihalogen-organo-borane aus Tetrahalogen-diborane(n)“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 475–480, speziell 479–480; dort ältere Literatur. — <sup>[12b]</sup> M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 371–372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 371–372. — <sup>[12c]</sup> R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 372–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 372–374. — <sup>[12d]</sup> H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *44*, 1042–1045. — <sup>[12e]</sup> Lit.<sup>[9b]</sup>, speziell S. 1179, 1183. — <sup>[12f]</sup> Lit.<sup>[3d]</sup>. — <sup>[12g]</sup> G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 49–51. — <sup>[12h]</sup> G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 15–18.
- <sup>[13]</sup> <sup>[13a]</sup> R. Köster, „Dihalogen-organo-borane“ aus Triiodoboran mit Alkinen, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 468. — <sup>[13b]</sup> W. Siebert, Universität Heidelberg, Mitteilung 1981.
- <sup>[14]</sup> <sup>[14a]</sup> R. Köster, „Diorganohalogenborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 379–431, speziell 399. — <sup>[14b]</sup> P. Putzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 327–355.
- <sup>[15]</sup> <sup>[15a]</sup> R. Köster, „Diorganohalogenborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 402–409, 415–424. — <sup>[15b]</sup> R. Köster, „Dihalogen-organo-borane“ in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 440–444. — <sup>[15c]</sup> R. Köster, „Diorganooxyborane aus Halogenbora-

- nen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 543–547, speziell 545.
- [16] P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 136–141. — [16b] P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermond, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 21–40.
- [17] R. Köster, „Alkenyl-diorgano-borane aus Diorgano-hydroboranen mit Alkinen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 183–190, speziell 188–190. — [17b] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1339–1356. — [17c] H. C. Brown, G. A. Molander, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4512–4514.
- [18] Photochemische Umwandlung ungesättigter Organoborane: [18a] H. Meier, „Photochemie am ungesättigten Kohlenstoff-Atom“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1975**, Bd. IV/5a, S. 189–212. — [18b] A. Ritter, „Photochemie am Kohlenstoff-Bor-System“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1975**, Bd. IV/5b, S. 1398–1405. — [18c] R. Köster, „Olefinische Triorganoborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 214. — [18d] R. Köster, „Amino-diorgano-borane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 48. — [18e] K. G. Hancock, D. A. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4396–4398. — [18f] T. J. Sobieraski, K. G. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7533–7541. — [18g] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1709–1711, speziell S. 1711.
- [19] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik der Organobor-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 377–611, speziell 424–438. — [19b] D. Henneberg, H. Damen, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *640*, 52–79.
- [20] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 669–683.
- [21] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850.
- [22] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Organometallics* **1991**, *9*, 1881–1886.
- [23] B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, *12*, 227–259. — [23b] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61–203. — [23c] B. Wrackmeyer, R. Köster, „NMR-Spektroskopie der Organobor-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 394–418, speziell 402–405.
- [24] J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1982**, *15*, 353–400.
- [25] Y. Yamamoto, I. Moritani, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3434–3437.
- [26] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 357–372. — [26b] J. R. Durig, S. A. Johnston, T. F. Moore, J. D. Odom, *J. Mol. Struct.* **1981**, *72*, 85–97; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 5990. — [26c] J. D. Odom, T. F. Moore, S. A. Johnston, J. D. Durig, *J. Mol. Struct.* **1979**, *54*, 49–58; *Chem. Abstr.* **1979**, *91*, 107–363. — [26d] N. M. D. Brown, F. Davidson, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 1–11. — [26e] C. D. Blue, D. J. Nelson, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4538–4542. — [26f] R. J. Binnewirtz, H. Klingenberg, R. Welter, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1271–1284. — [26g] A. J. Ashe, III, S. T. Abu-Orabi, O. Eisenstein, H. T. Sandford, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 901–903. — [26h] C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2531–2537. — [26i] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433. — [26j] C. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 275–279. — [26k] A. Maercker, W. Brieden, Th. Schmidt, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 477–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 477–479.
- [27] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1042–1045. — [27b] J. J. Uhm, H. Römisch, H. Wadepohl, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 306–308. — [27c] V. Schäfer, H. Pritztkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 272–273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 299–300. — [27d] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 15–18. — [27e] Lit. [9b], speziell S. 1183.
- [28] G. A. Olah, R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1539–1546. — [28b] G. A. Olah, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7333–7340. — [28c] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6299–6308.
- [29] P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141–1150.
- [30] Vgl. auch ähnliche Einflüsse auf die Linienbreite von  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzsignalen, beruhend auf der unterschiedlichen Ausmitteilung von  $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ : B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 331–342.
- [31] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 643–650.
- [32] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1709–1721.
- [33] B. Wrackmeyer, M. Schilling, unveröffentlichte Versuche, Universität München, **1982**.
- [34] K. Köster, „Organobor-Halogen-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 379–488, speziell 402–410 und 440–444.
- [35] R. Köster, W. Schübler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1945–1952.
- [36] K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — [36b] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [37] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — [37b] Messungen im Laboratorium für Anorganische Chemie der Univ. Bayreuth.
- [38] Vgl. H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, „Apparative Hilfsmittel – Allgemeines zur Ausführung photochemischer Reaktionen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1975**, Bd. IV/5a, S. 41–89.
- [39] Vgl. R. Köster, „Hydro-triorgano-borate“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 803–813, speziell 806. — [39b] R. Köster, W. Schübler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.
- [40] R. Köster, „Olefinische Triorganoborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 174–235, speziell 188–190.
- [41] Vgl. Lit. [40], S. 203.
- [42] Verbindungsgemisch  $\text{Et}_2\text{B}(\text{CET})=\text{C}(\text{Me})\text{Et}$  [(Z/E)-17] entsprechendes Lit. [41] aus  $\text{Na}_2[\text{Et}_2\text{BC}\equiv\text{CBEt}_2]$  mit  $\text{MeSO}_3\text{Ar}$ .
- [43] P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309–311. — [43b] R. Köster, L. A. Hagelee, *Synthesis* **1976**, 118–120. — [43c] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850. — [43d] R. Köster, „Siliciumhaltige Triorganoborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 291–303, speziell 299–302.
- [44] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.
- [45] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 141–153.
- [46] R. Köster, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 169–186.
- [47] R. Köster, „Diorgano-halogen-borane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 379–431, speziell 382ff.
- [48] R. Köster, „Diorgano-organooxy-borane aus Halogenboranen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 543–547, speziell 545.

[289/92]

## CAS-Registry-Nummern

(Z)-1: 143775-11-5 / (Z)-2: 143775-12-6 / (E)-3: 143775-25-1 / (Z)-3: 138517-68-7 / (E)-4: 143775-26-2 / (Z)-4: 138517-70-1 / (Z)-5: 138517-73-4 / (Z)-6: 143775-13-7 / (Z)-7: 138517-69-8 / (Z)-8: 138517-71-2 / (E)-9: 143775-27-3 / (Z)-9: 138517-72-3 / (E)-iso-9: 143775-23-9 / (Z)-iso-9: 143775-22-8 / (Z)-10a: 66089-03-0 / (Z)-10b: 143775-19-3 / (Z)-11: 66089-04-1 / (Z)-12a: 143775-14-8 / (Z)-12b: 143775-20-6 / (Z)-13: 143775-15-9 / (Z)-14: 143775-16-0 / (Z)-15: 139688-17-8 / 16: 118798-60-0 / (E)-17: 61204-98-6 / (Z)-17: 143775-21-7 / (E)-18: 79483-02-6 / (Z)-18: 109297-58-7 / (E)-19: 59766-51-7 / (Z)-19: 59766-52-8 / (E)-20: 66088-87-7 / (E)-21: 66088-90-2 / (E)-22: 87951-00-6 / (Z)-23: 69322-51-6 / (Z)-24: 116504-05-3 / (Z)-25: 109297-56-5 / (E)-26: 143775-17-1 / (Z)-26: 143775-24-0 / (E)-27: 143775-18-2 / (E)-28: 111869-79-5 / A: 14949-99-6 / B: 15170-87-3 / C: 14515-93-6 / ClBEt<sub>2</sub>: 5314-83-0 / ClBPPh<sub>2</sub>: 3677-81-4 / BrBMe<sub>2</sub>: 5158-50-9 / BrBEt<sub>2</sub>: 19162-10-8 / BrB[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>: 143775-28-4 / Cl<sub>2</sub>BPh: 873-51-8 / Br<sub>2</sub>BPh: 4151-77-3 / Cl<sub>2</sub>B: 10294-34-5 / Br<sub>2</sub>B: 10294-33-4 / Me<sub>3</sub>SiOMe: 1825-61-2 / Me<sub>3</sub>SiC≡CH: 1066-54-2 / (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub>: 12081-54-8 / O-CI-9-BBN: 22086-34-6 / (9-H-9-BBN)<sub>2</sub>: 21205-91-4 / 3-Hexin: 928-49-4 / 1-Butin: 107-00-6 / Ethylbis(3-hexenyl)boran: 143775-29-5