

# Trimethylsilylierte 1,4-Diborinane und 1,3-Diborolane – Bildung, Isomeren-Trennung und Charakterisierung<sup>[1]</sup>

Roland Köster<sup>a\*</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup>, Frank Lutz<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>a</sup>, Gerald Kehr<sup>b</sup> und Bernd Wrackmeyer<sup>b\*</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 30, D-95447 Bayreuth

Eingegangen am 12. November 1993

**Key Words:** Hydroboration of 1-alkynylsilanes / Ethyldiboranes(6) / Alkyl substituent exchanges, >BH-borane-catalysed / 1,4-Diborinanes, trimethylsilyl-substituted, isomers of / Lewisbase–1,4-Diborinanes

## Trimethylsilylated 1,4-Diborinanes and 1,3-Diborolanes – Formation, Isomer Separation, and Characterisation<sup>[1]</sup>

Me<sub>3</sub>SiC≡CH (**A**) reacts with excess (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> via the compounds **1**, **1'** and **2**, **2'** to yield a mixture of four regio- and stereoisomeric 1,4-diethyl-2,5(6)-bis(trimethylsilyl)-1,4-diborinanes (**3a–d**) and minor amounts of 1,3-diethyl-2-methyl-*trans*-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,3-diborolane (**4a**). The 2,5-*ee*-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> compound **3d** is isolated as the adduct **3d**(Pic)<sub>2</sub> (X-ray structure analysis), from which pure **3d** is obtained

with Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub>. **3d** and Me<sub>3</sub>P form equilibria of the 1:1 and 1:2 addition compounds **3d**(Me<sub>3</sub>P)<sub>*n*</sub> (*n* = 1,2) at room temperature. Me<sub>3</sub>SiC≡CMe (**B**) reacts with (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> via **5** to give **6–10**, and Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub> (**C**) reacts with (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> to form the ring compounds **12** and **13** via the presumably *threo/erythro* mixture of **11a** and **b**.

Über Monohydroborierungen von Ethinyl- und 1-Alkynylsilanen mit Hydro-diorganoboranen ist wiederholt berichtet worden<sup>[2–12]</sup>. Die Primärverbindungen wurden in borfreie Folgeprodukte wie z. B. in Alkene<sup>[5,7,8,12]</sup>, Oxidations-<sup>[7,8,11]</sup> oder C–C-Verknüpfungsprodukte<sup>[7,8b,9,11]</sup> umgewandelt. Bishydroborierungen der 1-Alkynylsilane sind bisher kaum bekannt<sup>[8a]</sup>. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Herstellung der 1-Silyl-2-borylalkene<sup>[13]</sup> und 1,2-Diborylalkene<sup>[14]</sup> haben wir die vollständige Hydroborierung der drei 1-Alkynylsilane Me<sub>3</sub>SiC≡CR [R = H (**A**), Me (**B**), SiMe<sub>3</sub> (**C**)] mit Tetraethyldiboran(6) untersucht und teilen hier die Ergebnisse mit. In einer weiteren Arbeit werden wir über zwei neuartige Produkte aus der Umsetzung von Me<sub>2</sub>Si(C≡CMe)<sub>2</sub> mit Ethyldiboranen(6) berichten<sup>[15]</sup>.

Im analytischen Maßstab durchgeführte Hydroborierungen der 1-Alkynylsilane A–C mit den Tetraalkyldiboranen(6) (R'<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> (R' = Et, 110°C; R' = Pr, 130°C)<sup>[16]</sup> hatten ergeben, daß außer den beiden Doppelbindungsäquivalenten der C≡C-Bindung noch weitere >BH-Äquivalente verbraucht werden. Während die Verbindungen **A** und **B** mit maximal 2,5 bzw. 2,3 >BH-Boran-Äquivalenten von (Pr<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> reagieren, benötigt man zur vollständigen Umsetzung der Verbindung **C** mit (Pr<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> 3,1 und mit (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> 3,0 >BH-Boran-Äquivalente. Gegenüber diesen erhöhten „Hydridzahlen“ HZ<sup>[16]</sup> liefert das sperrige austauschstable (9H-9-BBN)<sub>2</sub> die „9-BBN-Hydridzahlen“ HZ<sub>BBN</sub> = 2<sup>[16]</sup>. Wir fanden, daß die Reaktivität von A–C mit (Pr<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> auf der Abspaltung von Trimethylsilan Me<sub>3</sub>SiH beruht. Die Substitution der Silyl- durch die Borylgruppe am Alkin-

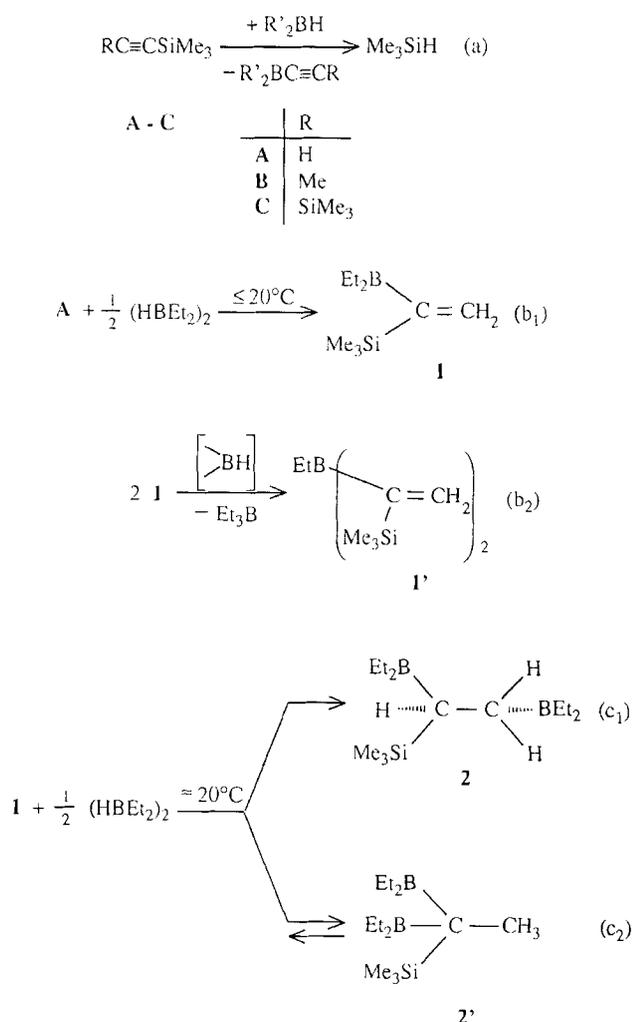
Kohlenstoffatom mit Hilfe von Hydroboranen [vgl. Gl. (a)] ist u. W. noch nicht beschrieben worden.

Mit der äquimolaren Menge Et<sub>2</sub>BH bildet das Ethinylsilan A<sup>[8]</sup> die Verbindungen **1** und **1'** entsprechend den Gl. (b<sub>1</sub>) und (b<sub>2</sub>). Mit weiterem (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> reagiert Verbindung **A** unter Bishydroborierung der C≡C-Bindung. Dabei sind in Analogie zu (9H-9-BBN)<sub>2</sub>-Hydroborierungen<sup>[8a]</sup> nach den Gl. (c<sub>1</sub>) und (c<sub>2</sub>) die Verbindungen **2** und **2'** zu erwarten.

Führt man dieselbe Reaktion in Gegenwart von überschüssigem >BH-Boran aus, so werden die B-Organoreste von **2** und **2'** zwischen den Boratomen ausgetauscht<sup>[17]</sup>. Bekanntlich bilden sich dabei z. B. aus 1,2-Bis(diethylboryl)ethan Triethylboran und 1,4-Diethyl-1,4-diborin<sup>[18]</sup>.

Entsprechend erhält man aus den Verbindungen **2** und **2'** nach Zerstören restlicher >BH-Boran-Anteile mit Ethen und vollständigem Vertreiben des Triethylborans i. Vak. ein gelbes Öl, aus dem sich ein farbloses Boran-Gemisch mit fünf gaschromatographisch<sup>[19]</sup> voneinander trennbaren Isomeren der Molekülmasse 280 abdestillieren läßt. Dabei bilden sich nach den Gl. (d) und (e) ca. 95% 1,4-Diborinane **3a–d** und nach Gl. (f) ca. 5% 1,3-Diborolan **4a**. Das Fünfringisomer **4b** konnte nicht nachgewiesen werden.

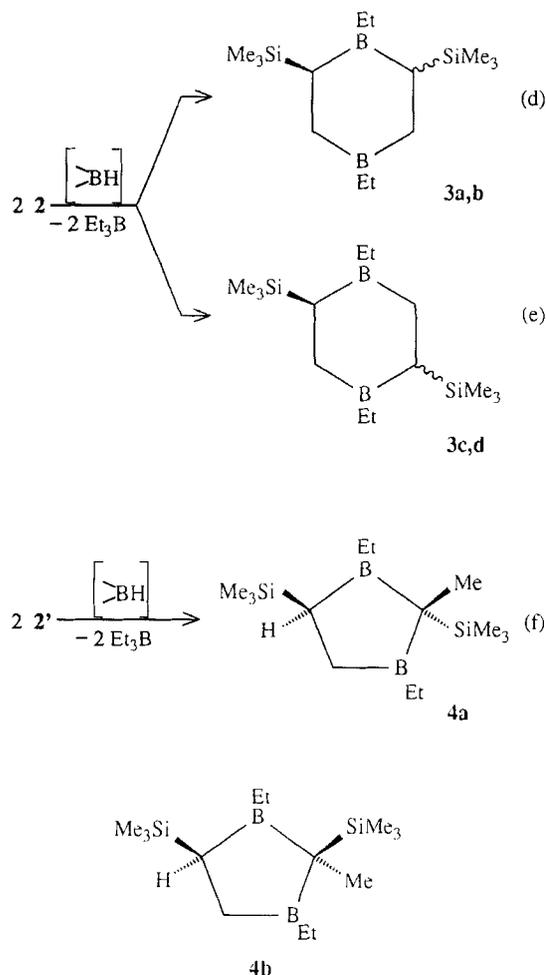
Während die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 3/4-Gemische äußerst komplex sind, sind die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zur Detektion nützlich, wenn bei tiefer Temperatur gemessen wird, um schärfere Signale der borgebundenen <sup>13</sup>C-Kerne zu erhalten<sup>[20]</sup>. Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren erweisen sich nur bedingt als hilfreich, da alle δ<sup>11</sup>B-Werte für die Sechsringe im



typischen Bereich für Trialkylborane<sup>[21]</sup> bei ca.  $84 \pm 1$  liegen. Lediglich Schultern der <sup>11</sup>B-NMR-Signale im Bereich von  $\delta = 89 \pm 2$  (in den 160.5-MHz-<sup>11</sup>B-NMR-Spektren) geben Hinweise, daß 1,3-Diborolane Bestandteil der Mischungen sind.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen liefern die wichtigsten Informationen für die Strukturvorschläge der Isomeren, wobei besonders die Ermittlung von <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>13</sup>C) zu den borgebundenen Kohlenstoffatomen in Abhängigkeit von der Anzahl der CB-Bindungen von Bedeutung ist. Diese Parameter sind aufgrund der relativ breiten <sup>13</sup>C-NMR-Signale (auch bei tiefer Temperatur) aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren kaum zugänglich.

Erforderlich sind neben den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren die 2D-heteronuklearen Verschiebungskorrelationen (HETCOR) des Typs <sup>29</sup>Si/<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H, insbesondere bei niedriger Temperatur. Ein so erhaltenes <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum des 3/4-Gemischs weist auf hauptsächlich (>85%) vier Verbindungen mit Signalen im typischen Bereich (vgl.  $\delta^{29}\text{Si} = +2.6$  für Me<sub>3</sub>SiR mit R = Cyclohexyl<sup>[22]</sup>) hin, allerdings ohne Schluß auf die Präsenz axialer oder äquatorialer Me<sub>3</sub>Si-Gruppen. Drei <sup>29</sup>Si-NMR-Signale gehören zu 1,4-Diborinanen, wobei nach Entfernen des 2,5-*e,e*-Isomers **3d** ( $\delta^{29}\text{Si} = 1.0$ ) mittels  $\gamma$ -Picolin (s.u.) noch zwei Signale



( $\delta^{29}\text{Si} = 2.0, 2.8$ ) bleiben. Diese liegen in verschiedenen Proben nicht im (1:1)-Verhältnis vor, so daß sie zu unterschiedlichen Verbindungen mit jeweils zwei chemisch äquivalenten Me<sub>3</sub>Si-Gruppen gehören müssen. Ein einziges <sup>29</sup>Si-NMR-Signal würde für das 2,6-*e,e*-Derivat (**3b**) erwartet. Für die beiden anderen, ebenfalls gaschromatographisch getrennten und massenspektrometrisch identifizierten Isomeren 2,5-*e,a* (**3c**) und 2,6-*e,a* (**3a**) müßten eigentlich je zwei <sup>29</sup>Si-Resonanzen auftreten. Schnelle Ringinversion (auch bei  $-60^\circ\text{C}$  wird keine Aufspaltung der Signale gefunden) könnte zur Mittelung führen. Semiempirische MO Rechnungen (PM3<sup>[23]</sup>) ergeben, daß diese 1,4-Diborinane **3** eine flache Sesselform anstreben, wodurch eine niedrige Inversionsbarriere verständlich wird. Aus der Zahl der <sup>29</sup>Si-NMR-Signale könnte deshalb geschlossen werden, daß eines der vier möglichen 1,4-Diborinane nicht in nennenswerter Menge gebildet wird, doch widerspricht dies der gaschromatographisch gefundenen Zusammensetzung des **3a-c/4a**-Gemischs (s.u.)<sup>[19]</sup>.

Die Zuordnung von **4a** ( $\delta^{29}\text{Si} = -7.0, 3.0$ ) gelingt rasch durch <sup>29</sup>Si/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experimente, welche die Kopplung der <sup>29</sup>Si-Kerne über zwei oder drei Bindungen zu BCH- bzw. BCH<sub>2</sub>-Protonen ( $\delta^{29}\text{Si} = 3.0$ ) und über drei Bindungen zu C<sup>2</sup>CH<sub>3</sub>-Protonen ( $\delta^{29}\text{Si} = -7.0$ ) anzeigen. Wie bei den Sechsringen gelingt im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum

die Beobachtung der  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale mit  $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ . Dabei wird eine relativ kleine Kopplungskonstante  $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)| = 18.2\text{ Hz}$  gemessen, typisch für die Anhäufung elektropositiver Substituenten am Kohlenstoffatom<sup>[24]</sup>. Wenn die Bildung der Fünfringe sterisch kontrolliert erfolgt, wird die *e*-Stellung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen günstig sein (**4a**). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der 3/4-Mischung findet man das breite, intensitätsschwache Signal des quartären Kohlenstoffatoms  $\text{C}^2$  von **4a** bei  $\delta^{13}\text{C} = 56.2$ .

Während aus dem **3a–d/4a**-Gemisch mit Trimethylamin in Pentan kein Isomer komplexiert wird, läßt sich mit  $\gamma$ -Picolin (Pic) entsprechend Gl. (g) nahezu quantitativ die schwerlösliche, grüngelbe (2:1)-Additionsverbindung **3d(Pic)<sub>2</sub>** abtrennen, von der mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse die 2,5-Position und die *ee*-Konformation beider  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen ermittelt wurden. **3d(Pic)<sub>2</sub>** gehört zur Klasse der bisher nicht beschriebenen Additionsverbindungen substituierter 1,4-Diborinane. Während Strukturanalysen nichtcyclischer siliciumhaltiger Triorganoborane<sup>[25,26]</sup> sowie siliciumhaltiger Additionsverbindungen von Lewisbasen an Triorganoborane<sup>[27]</sup> bereits vorliegen, sind Strukturanalysen silylierter Cyclohexan-Verbindungen nicht bekannt, ganz im Gegensatz zu Strukturbestimmungen silylierter Cyclohexene<sup>[28]</sup> und silylierter Cyclohexadiene<sup>[29]</sup>. Die Molekülstruktur von **3d(Pic)<sub>2</sub>** sowie ausgewählte Bindungsabstände, Winkel und Torsionswinkel sind Abb. 1 zu entnehmen. Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse findet man im experimentellen Teil.

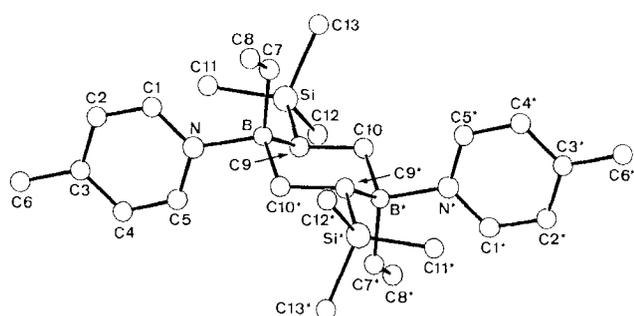
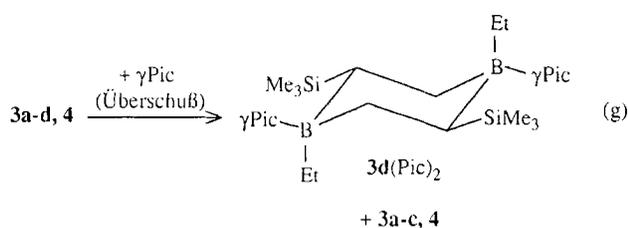


Abb. 1. Molekülstruktur von (NB)-Bis(*e*- $\gamma$ -picolin)-1,4-Di-*a*-ethyl-2,5-bis(*e*-trimethylsilyl)-1,4-diborinan [**3d(Pic)<sub>2</sub>**] mit ausgewählten Atomabständen [Å] und Bindungswinkeln [°]: C9–B 1.641(3), C9–C10 1.557(3), C10–B\* 1.635(3), Si–C9 1.873(2), N–B 1.681(3), C7–B 1.627(3). – B\*–C10–C9 112.4(1), B–C9–C10 109.0(1), C9–B–C10\* 110.7(1), C10–C9–Si 110.0(1), C10\*–B–N 104.9(1), C7–B–N 108.4(1). – Torsionswinkel [°]: C1–N–B–C7 1.1; C5–N–B–C9 56.8; B–C9–C10–B\* 56.9; Si–C9–C10–B\* –168.7, C10–C9–B–C10\* –55.9; C10–C9–B–C7 71.3. – Ebene C9–B–C10\*/Ebene C9–C10–C9\*–C10\* 51.6

Der Schwerpunkt des  $\text{C}_4\text{B}_2$ -Sesselmoleküls liegt in einem kristallographischen Inversionszentrum der Elementarzelle.



Der Interplanarwinkel zwischen den (C9–B–C10\*)- und (C9–C10–C9\*–C10\*)-Ebenen beträgt  $51.6^\circ$  und stimmt mit der Cyclohexan-Struktur gut überein<sup>[30]</sup>, vgl. hierzu die Newman-Projektion von **3d(Pic)<sub>2</sub>** in Abb. 2.

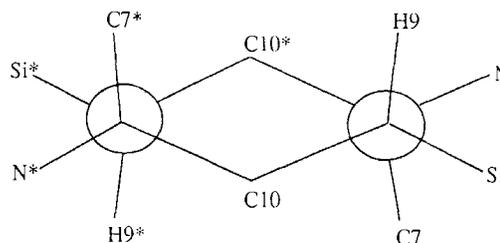
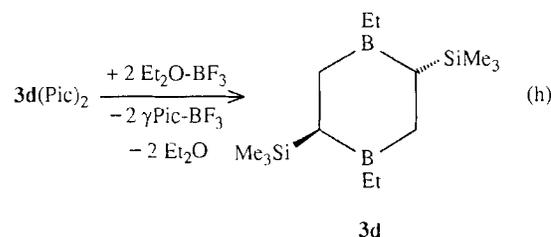


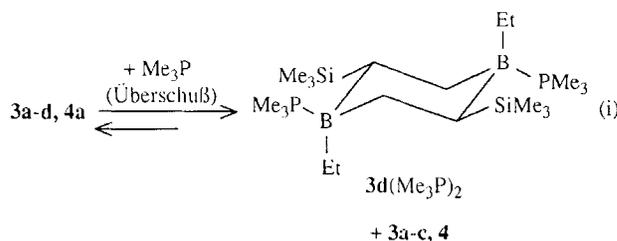
Abb. 2. Newman-Projektion von **3d(Pic)<sub>2</sub>** entlang der (C9–B)- und (C9\*–B\*)-Achsen

Im Filtrat von **3d(Pic)<sub>2</sub>** liegt ein gaschromatografisch<sup>[19]</sup> getrenntes Gemisch vor, das entgegen den NMR-Befunden (s.o.) aus ca. 43% **3a**, 30% **3b**, 20% **3c** und ca. 7% **4a** (GC) besteht.

$\gamma$ -Picolin-freies, analysenreines 2,5-*ee*-( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>-Isomer **3d** ist aus **3d(Pic)<sub>2</sub>** mit Hilfe von  $\text{Et}_2\text{O}–\text{BF}_3$  nach Gl. (h) quantitativ zugänglich<sup>[31]</sup>. Die übrigen Sechsring-Isomeren **3a**, **b** und **c** ordnen wir den Verbindungen mit 2,6-*ea*-( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>- (**3a**), 2,6-*ee*-( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>- (**3b**) und 2,5-*ea*-( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>-Gruppen (**3c**) zu.

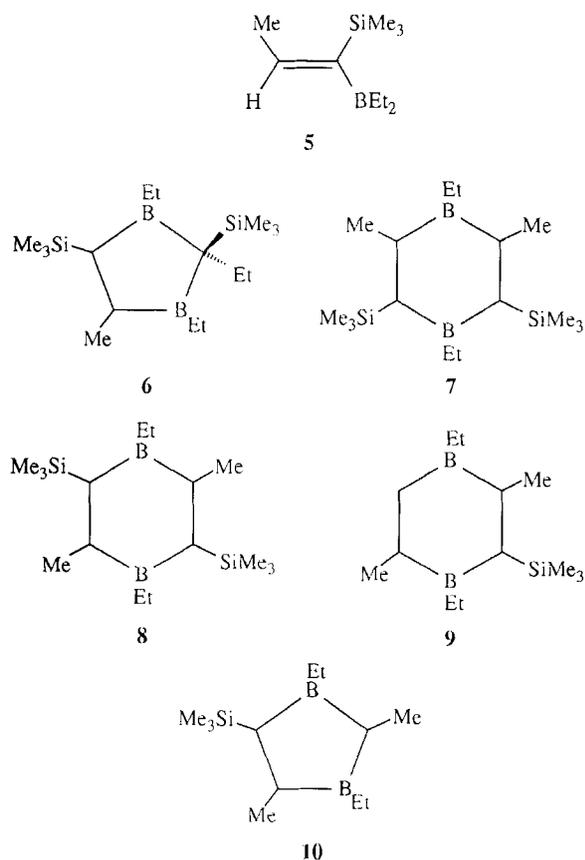


Aus dem 3/4-Gemisch läßt sich mit Trimethylphosphan in Pentan beim Abkühlen auf etwa  $-60^\circ\text{C}$  die 2,5-*ee*-( $\text{Me}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>-Additionsverbindung **3d(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>** mit hoher Ausbeute in Form farbloser Würfel abtrennen. Das Phosphan–Boran dissoziiert in Toluol entsprechend den Gleichgewichten (i) leicht in seine Komponenten. In den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren treten daher von der Konzentration und der Temperatur abhängige  $\delta$ - und  $J$ -Werte ( $\delta^{11}\text{B} = 71–78$ ;  $\delta^{31}\text{P} = -55$  bis  $-59$ ;  $J_{\text{PH}} = 0–1.9$ ,  $J_{\text{PC}} = 2.8–11.1$  Hz) auf<sup>[32]</sup>. Bei etwa  $50–60^\circ\text{C}$  wird **3d(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>** i. Vak. wieder vollständig in  $\text{Me}_3\text{P}$  und **3d** gespalten.



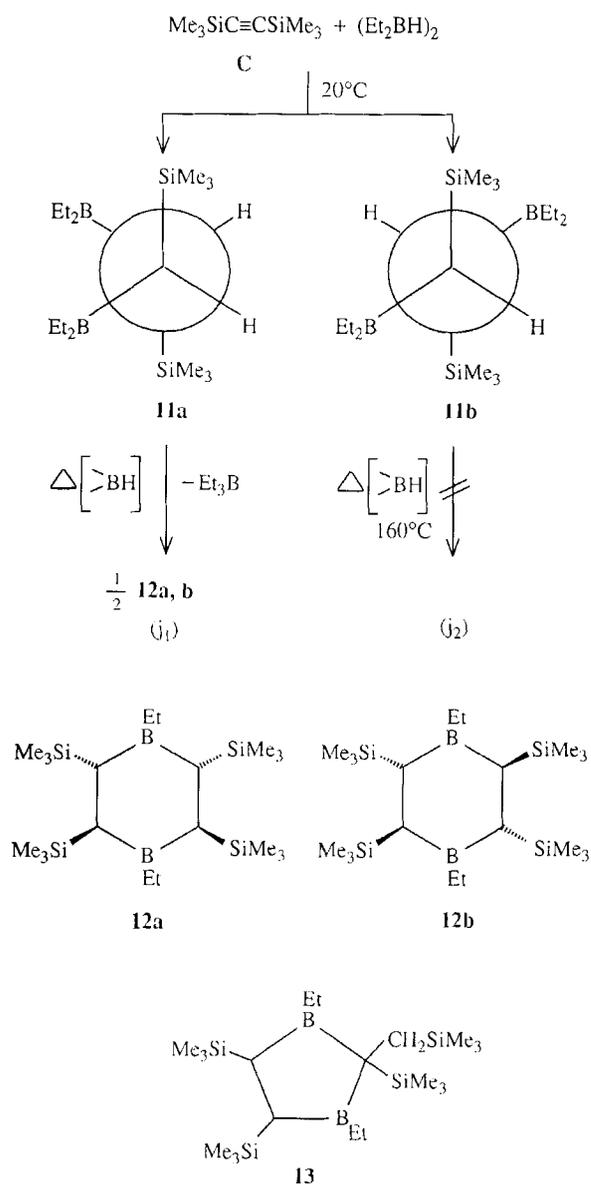
Die Monohydroborierung von **B** mit  $\text{Et}_2\text{BH}$  liefert mit hoher Ausbeute die Verbindung **5**, aus der mit 2-Ethylhexanol (*Z*)-1-(Trimethylsilyl)propen leicht zugänglich ist. Mit

überschüssigem Ethyldiboran(6) läßt sich Verbindung **B** bereits bei Raumtemperatur in stark exothermer Reaktion vollständig hydroborieren. Nach Entfernen des Triethylborans unter Atmosphärendruck und Zerstören restlicher >BH-Boran-Anteile mit Ethen destilliert i. Vak. eine farblose, klare Flüssigkeit ab, die verschiedene massenspektrometrisch identifizierte Borverbindungen enthält. Die vier GC-getrennten<sup>[19]</sup> Isomeren mit der Molmasse 308 ordnen wir – in Analogie zu den Produkten aus **A** – den Fünf- und Sechsringverbindungen entsprechend den vermuteten Formeln **6–8** zu. Außerdem konnte ein Isomer **9** mit der Molmasse 236 sowie ein Isomer **10** mit der Molmasse 222 nachgewiesen werden. Beide abgebaute Verbindungen weisen darauf hin, daß bei der vollständigen Hydroborierung des 1-Propynylsilans **B** mit  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$  auch  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Reste abgespalten werden. Der Anteil der mono- und disilylierten Borane **6–10** mit jeweils zwei Bor-Atomen ( $\delta^{11}\text{B} = 87$  br., sh = 90, 84) beträgt ca. 95%. Es handelt sich dabei vor allem um die hier überwiegend auftretenden 1,3-Diborolane **6** sowie um die in geringerer Menge entstandenen 1,4-Diborinane **7** und **8**. Dies läßt sich auch aufgrund der beiden intensivsten Signale (Verhältnis ca. 1:1) im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum vermuten ( $\delta^{29}\text{Si} = -8.4, 1.4$ ). Kein Isomer konnte aus dem Gemisch präparativ abgetrennt werden.



Auch Verbindung **C** wird mit Tetraethyldiboran(6) bei Raumtemperatur vollständig hydroboriert. Dabei bildet sich nach den Gl. (j<sub>1</sub>) und (j<sub>2</sub>) zunächst ein äquimolares

R. Köster, G. Seidel, F. Lutz, C. Krüger, G. Kehr, B. Wrackmeyer



Gemisch der vermutlich *threolerythro*-Isomeren **11a** und **b**.

Obwohl sich beide gesättigten Verbindungen Multi-NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterscheiden lassen, reagiert beim Erhitzen des **11a, b**-Gemischs nur ein Isomer<sup>[33]</sup>. Dabei könnte es sich um das *threo*-Isomer **11a** handeln, das unter  $\text{Et}_3\text{B}$ -Abspaltung nach Gl. (j<sub>1</sub>) hauptsächlich (>85%) in die zwei isomeren 1,4-Diborinane **12a, b** ( $\delta^{29}\text{Si} = 1.5, 2.7$ ) sowie in eines der möglichen 1,3-Diborolane **13** ( $\delta^{29}\text{Si} = -5.3, -1.0, +1.3, +4.8$ ) übergeführt wird. Offenbar ist das andere Isomer **11b** mit vermutlich *erythro*-Konfiguration<sup>[33]</sup> beim wiederholten Erhitzen auf >160°C, auch in Gegenwart von >BH-Boranen, vollkommen stabil.

Die Sechsringstruktur von **12a, b** folgt schlüssig aus allen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten. Aus sterischen Gründen müßte es sich um die *e, a, e, a*- und *e, a, a, e*-Isomeren handeln. Für eine Zuordnung der NMR-Signale zum einen oder anderen Isomer (ca. 60:40) fehlt jedoch die Grundlage. – Die Struktur des 1,3-Diborolans **13** läßt sich zunächst aufgrund

der vier intensitätsgleichen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale vorschlagen. Eindeutig wird die Zuordnung wegen der beobachteten  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten [ $^3J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 8.9 \text{ Hz}$ ] zu den Signalen bei  $\delta^{29}\text{Si} = -5.3$  und  $4.8$ , zusammen mit der Detektion der  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale (Abb. 3).

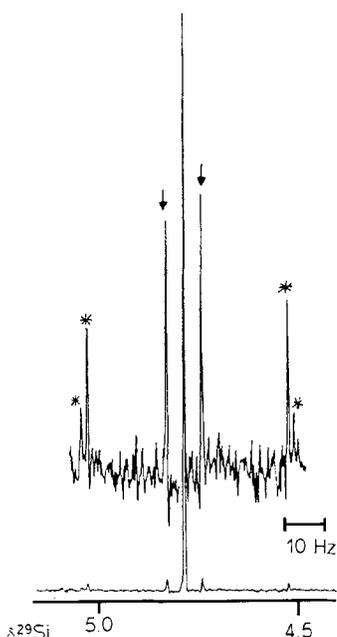


Abb. 3. 99.3-MHz- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (refokussierte INEPT-Pulssequenz mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung) des Ausschnitts für die  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe in **13**. Die Verstärkung zeigt die  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignale (markiert mit Pfeil) für  $^3J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 8.9 \text{ Hz}$  und die  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale (markiert mit Stern) für  $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$  und  $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$  mit den zu erwartenden Intensitätsverhältnissen ( $^{29}\text{Si}$ : 4.7%,  $^{13}\text{C}$ : 1.1% natürliche Häufigkeit)

Die übrigen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale ( $\delta = -1.0, 1.3$ ) gehören zu den  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen am  $\text{C}^4$ - und  $\text{C}^5$ -Atom von **13**. Da keine  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten auftreten, muß  $^3J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si})$  sehr klein sein, wonach die  $\text{Si}-\text{C}^4$ - und  $\text{Si}-\text{C}^5$ -Bindungen einen Diederwinkel von ca.  $90^\circ$  einschließen und wegen der sperrigen Substituenten an  $\text{C}^2$  eine *trans*-Stellung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen an  $\text{C}^4$  und  $\text{C}^5$  verhindert wird. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der **12a,b/13**-Mischung findet man für  $\text{C}^2$  von **13** ein breites Signal geringer Intensität ( $\delta^{13}\text{C} = 63.5$ ).

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der **12a,b/13**-Mischung treten auch bis  $-60^\circ\text{C}$  keine zusätzlichen Aufspaltungen ein. Durch  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Messungen bei niedriger Temperatur werden als Alternative zur  $^{11}\text{B}$ -Entkopplung schärfere  $^{13}\text{C}(\text{B})$ -NMR-Signale erhalten und so die  $^1\text{H}$ -Resonanzen teilweise zugeordnet, was allein mit 500-MHz- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY Experimenten nicht möglich ist.

Erhitzt man **C** mit Tetrapropyldiboran(6) rasch auf etwa  $130^\circ\text{C}$ , so wird pro mol **C** etwa 1 mol  $\text{Me}_3\text{SiH}$  freigesetzt. Die nachfolgenden Hydroborierungen führen zu Gemischen aus den *B*-Propyl-Verbindungen der Typen **11**, **12** und **13**. In den Reaktionslösungen lassen sich außerdem Produkte mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signalen im Bereich von ca.  $-10$  bis  $-30$  nachweisen, die wir Carboran-Kondensaten<sup>[34]</sup> unbekannter Struktur zuordnen.

## Ergebnisse und Ausblick

Produkte der nur wenig regio- und stereoselektiv verlaufenden, vollständigen Hydroborierung des Ethynylsilans **A** mit  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$  sind die vier 1,4-Diborinane **3a–d**, jedoch nur ein isomeres 1,3-Diborolan **4a**. Wegen selektiver Komplexbildung mit  $\gamma\text{Pic}$  kann jetzt über die Additionsverbindung **3d(Pic)**<sub>2</sub> (Röntgenstrukturanalyse) das reine Isomer **3d** hergestellt und zur experimentellen Konformationsanalyse eingesetzt werden. Während aus dem 1-Propynylsilan **B** bei vollständiger  $\text{Et}_2\text{BH}$ -Hydroborierung zahlreiche Produkte entstehen, erhält man aus dem Bisilylethin **C** über die vermutlich *threoerythro*-isomeren Ethan-Derivate **11a** und **b** infolge quantitativer thermischer Cyclisierung des *threo*-Isomers (**11a**) die sechs- und fünfgliedrigen Ringverbindungen **12** und **13**. Nachdem sämtliche NMR-Differenzierungen von **11a,b**<sup>[35]</sup> bisher fehlschlugen, muß die stereoselektive Cyclisierung von **11a** noch anderweitig bestätigt werden.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in zuvor ausgeheizten Glasgeräten unter Argon als Schutzgas durchgeführt. – Elementaranalysen (C, H, B, N, P, Si): Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – Schmelzpunkte: Gallenkamp-Melting-Point-Apparatur; DSC<sup>[36]</sup>: Du Pont 990 einschließlich Einwäge-Vorrichtung für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben. – GC<sup>[37]</sup>: Varian 3700, Siemens Sichromat, GC/MS<sup>[37]</sup>: für **3a–d** und **4a** Säule OV1, Länge 12 m, Temp.  $60$ – $280^\circ\text{C}$ ,  $0.15 \text{ at}$ ,  $0.1 \mu\text{l}$ ; MS:  $1800 \text{ eV}$ . – IR<sup>[38]</sup>: Perkin-Elmer 297. – EI-MS<sup>[39]</sup>: Finnigan MAT 311A/DF ( $70 \text{ eV}$ ). – NMR: Bruker AC 200<sup>[40]</sup>; AC 300 (Messungen von **3/4**- und **12/13**-Gemischen bei variabler Temp.)<sup>[41]</sup>, AM 500 (Messungen von **3/3**, **6–10** und **12/13** bei Raumtemp.)<sup>[41]</sup>;  $^1\text{H}$ -NMR (sämtliche Isomergemische):  $200.13$ ,  $300.13$  und  $500.13 \text{ MHz}$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $64.2$  und  $160.5 \text{ MHz}$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 0$  für  $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$  (extern). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $50.2$ ,  $75.5$  und  $125.5 \text{ MHz}$ . –  $^{29}\text{Si}$ -NMR<sup>[41]</sup>:  $99.3 \text{ MHz}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR<sup>[40]</sup>:  $81 \text{ MHz}$ . – Kristallstrukturanalyse von **3d(Pic)**<sub>2</sub><sup>[42]</sup>; Abb. 1.

Ausgangsverbindungen:  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ <sup>[43]</sup>,  $(\text{Pr}_2\text{BH})_2$ <sup>[43]</sup>,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaC}\equiv\text{CMe}$ , **A–C**<sup>[44]</sup> und  $\text{Me}_3\text{P}$ <sup>[45]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. –  $\gamma$ -Picolin (Fluka),  $\text{Me}_3\text{N}$  (Linde) und  $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$  (BASF) sind käuflich. – Die Lösungsmittel (Pentan, Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon auf.

*Natrium-1-propinid*: Man fügt zu ca. 1 l siedendem  $\text{NH}_3$  (Kühler  $-78^\circ\text{C}$ ), versetzt mit einer Spatelspitze  $\text{Fe(III)-Nitrat}$ , bis zur Graufärbung  $50.4 \text{ g}$  ( $2.19 \text{ mol}$ )  $\text{Na}$ , leitet anschließend Propin bis zum Entfärben der Reaktionsmischung ein und erhält nach Verdampfen des  $\text{NH}_3$   $131.8 \text{ g}$  ( $96\%$ )  $\text{NaC}_3\text{H}_3$ . –  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Na}$  ( $62.0$ ): ber.  $\text{Na}$   $37.1$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$   $62.9$ ; gef.  $\text{Na}$   $36.4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$   $62.8$ .

*Ethynyltrimethylsilan (A) und Bis(trimethylsilyl)ethin (C)*: Man tropft bei ca.  $100^\circ\text{C}$  zur Suspension von  $34.5 \text{ g}$  ( $0.72 \text{ mol}$ )  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$  in  $250 \text{ ml}$  Triglyme während ca.  $3 \text{ h}$   $76.5 \text{ g}$  ( $0.7 \text{ mol}$ )  $\text{ClSiMe}_3$ .  $5.2 \text{ l}$  ( $0.232 \text{ mol}$ )  $\text{C}_2\text{H}_2$  (MS) werden freigesetzt. I. Vak. lassen sich  $55 \text{ g}$  Silangemisch (Bad:  $\leq 100^\circ\text{C}$ ) abtrennen, das beim Destillieren unter Atmosphärendruck  $19.9 \text{ g}$  ( $29\%$ )  $87.3\text{proz.}$  (GC) **A** (Sdp.  $54$ – $62^\circ\text{C}$ ) und  $29.7 \text{ g}$  ( $50\%$ )  $87.6\text{proz.}$  (GC) **C** (Sdp.  $133^\circ\text{C}$ ) liefert;  $5 \text{ g}$  Rückstand. – **A**: IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu} = 3270 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HC}\equiv$ ),  $2020 \text{ (C}\equiv\text{C)}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (unverdünnt):  $\delta = 2.28$  ( $1\text{H}$ ),  $0.16$  ( $9\text{H}$ ). – **C**: IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2895$  ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ),  $1405$  ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ),  $1250$  ( $\delta_{\text{SiMe}_3}$ ),  $845$ ,  $760$  ( $\nu_{\text{SiMe}_3}$ ).

**Trimethyl-1-propynylsilan (B):** Zur Suspension von 26 g (0.42 mol) NaC≡CMe in 150 ml Triglyme tropft man in 1.5 h bei ca. 100°C 44.1 g (0.40 mol) ClSiMe<sub>3</sub> und läßt weitere 3 h rühren. Anschließend werden unter Kühlen der Vorlage (−78°C) i. Vak. 42 g rohes **B** abgetrennt und unter Atmosphärendruck 37.1 g (81.6%) reines **B** mit Sdp. 94–96°C gewonnen. – IR (unverdünnt):  $\tilde{\nu}$  = 2170 cm<sup>−1</sup> (+sh: 2150) (C≡C), 1370 ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ), 1250 ( $\delta_{\text{SiMe}_3}$ ), 840, 755 (SiMe<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (unverdünnt):  $\delta$  = 1.78 (3H), 0.09 (9H).

a) *Produkte aus Me<sub>3</sub>SiC≡CH (A)*

**Diethyl[1-(trimethylsilyl)ethenyl]boran (1) und Ethylbis[1-(trimethylsilyl)ethenyl]boran (1')**: 1.51 g (18 mmol) Et<sub>2</sub>BH (11.85% Hydrid-H) tropft man in 30 min zu 4.28 g (43.6 mmol) **A** (Temperaturanstieg auf 32°C). Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. werden Et<sub>2</sub>B und überschüssiges **A** abdestilliert. Danach erhält man i. Vak. 0.99 g (5.9 mmol) **1** mit Sdp. 48°C/7 Torr sowie 0.73 g (ca. 3 mmol) **1'** (verunreinigt mit **1**) mit Sdp. 74°C/7 Torr.

**1**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  = 1570 cm<sup>−1</sup> (C=C). – MS, *m/z* (%): 168 [M<sup>+</sup>] (4), 153 (10), 139 (54), 126 (22), 111 (18), 97 (16), 87 (77), 73 (100), 59 (33), 45 (21). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.95, 5.83 (H<sub>2</sub>C=), 1.47 (BCH<sub>2</sub>), 1.18 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.33 (SiMe<sub>3</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 83.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 170 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, −30°C):  $\delta$  = 165.0 (BC=), 124.7 (H<sub>2</sub>C=), 20.5 (BCH<sub>2</sub>), 8.7 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), −0.8 (*J*<sub>SiC</sub> = 51.4 Hz). – C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>BSi (168.2): ber. C 64.26, H 12.58, B 6.24, Si 16.69; gef. C 64.08, H 12.88, B 6.38, Si 16.56.

**1'** (hydrolyseempfindlich): MS, *m/z* (%): 238 [M<sup>+</sup>] (<1), 223 (2), 209 (8), 169 (2), 153 (3), 139 (9), 97 (5), 87 (21), 73 (100), 59 (22), 45 (18), 41 (10). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.89, 5.80 (H<sub>2</sub>C=), 1.28 (BCH<sub>2</sub>), 0.93 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.08 (SiMe<sub>3</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 78.8. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 131.0 (H<sub>2</sub>C=), 152 (C<sub>quart.</sub>), 21.7 (BCH<sub>2</sub>), 9.4 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), −0.2 (SiMe<sub>3</sub>).

**1,4-Diethyl-2,5(6)-bis(trimethylsilyl)-1,4-diborinane (3a–d) und 1,3-Diethyl-2-methyl-trans-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,3-diborolan (4a)**: 79.6 g (856 mmol) Et<sub>2</sub>BH (10.75% Hydrid-H) tropft man in 1.5 h zu 39.2 g (400 mmol) **A** (Temperaturanstieg bis ca. 50°C). Anschließend wird unter vollständigem Abdestillieren von Et<sub>2</sub>B auf max. 150°C erhitzt. Nach Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Bad: ≤70°C) ab und erhält aus dem gelben, öligen Rückstand 32.2 g (58%) farbloses, klares Isomerengemisch (**3a–d**, **4a**) mit Sdp. 62°C/0.001 Torr neben gelbem, hochviskosem Rückstand, aus dem nach Zufügen von wenig (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> praktisch nichts Leichtflüchtiges abdestilliert. – GC/MS: 22.5% **3a** (*m/z* 280), 34.1% **3b** (*m/z* 280), 5.9% **4a** (*m/z* 280), 37.5% **3c,d** (*m/z* 280). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (Me<sub>3</sub>Si) = 0.10 (3% **4a**), 0.04 (23% **3b**), [−0.03 (17%), −0.05 (44%), −0.09 (13%) **3a–c**]. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = [84.7 (sh), ca. 95% **3**, **4a**]; 26.0, 12.6, 0.01, −13.2 (ca. 5% Carboran). – <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, −30°C):  $\delta$  = 56.2 [C<sup>2</sup> (**4a**), vw]; [31.3 (**3d**), 30.6, 29.2, 27.2, 25.0 (C<sup>2,5</sup>) (**3a–c**); 24.5 (**3d**), 22.5; [21.7 (**3d**), 19.3, 17.2, 16.0 (**3a–c**), CH<sub>2</sub>B]; [12.2, 9.8, 9.3, 8.8 (**3a–c**), 8.9 (**3d**), CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>B]; [−0.8 (**3d**); +0.2, −1.1, −1.2, **3a–c**, Me<sub>3</sub>Si]. – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) von **3**:  $\delta$  = 2.0 (*J*<sup>29</sup>Si<sup>13</sup>C = 51.2; 34.4 Hz), 2.8 (51.3; 35.3). – C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (280.2): ber. C 60.03, H 12.24, B 7.71, Si 20.06; gef. C 59.88, H 12.25, B 7.68, Si 20.06.

**4a** (im Gemisch): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (H<sub>3</sub>CC<sup>2</sup>), 1.32 (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 12.1), 1.16 (<sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 20.0) (H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>), 0.66 (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 12.1; 5.5) (HC<sup>4</sup>), 0.01, 0.00 (*J*<sub>SiC</sub> = 50.3) (Me<sub>3</sub>Si<sup>2,4</sup>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 89.2. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 56.2 (C<sup>2</sup>), 25.1 (C<sup>4</sup>), 20.7 (C<sup>5</sup>), 15.8, 9.5; 15.2, 8.9 (EtB<sup>1,3</sup>), −0.8 (*J*<sub>SiC</sub> = 52.1), −0.7 (50.3) (Me<sub>3</sub>Si<sup>2,4</sup>). – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.0 (*J*<sub>SiC</sub> = 50.3, 34.3), −7.0 (52.1, 18.2).

**Behandlung von 3a–d, 4a mit Trimethylamin:** Zu 4.3 g (15.3 mmol) Gemisch aus 22.5% **3a**, 34.1% **3b**, 5.9% **4a** und 37.5% **3c, d**

R. Köster, G. Seidel, F. Lutz, C. Krüger, G. Kehr, B. Wrackmeyer

in 10 ml Pentan gibt man bei −78°C 2.3 g (39 mmol) Me<sub>3</sub>N und läßt langsam auf 20°C erwärmen (Kühlfinger: −78°C). Nach 1stdg. Rückflußerhitzen wird alles Flüchtige i. Vak. (10 Torr) abdestilliert. Es verbleiben 4.2 g Ausgangsgemisch (GC): 22.5% **3a**, 34.1% **3b**, 5.9% **4a**, 37.5% **3c, d** [ $\delta^{11}\text{B}$  = 84.7 (asym.)].

(NB)<sub>2</sub>-Bis(*e*- $\gamma$ -picolin)-1,4-Di-*a*-ethyl-2,5-bis(*e*-trimethylsilyl)-1,4-diborinan [**3d**(Pic)<sub>2</sub>]: 1.74 g (6.2 mmol) Isomerengemisch [GC: 37.9% **3a** (Retentionsvol. = 12), 15.2% **3b** (56), 5.1% **4a** (78), 41.2% **3c, d** (88; 89)] in 5 ml Pentan versetzt man mit 1.52 g (16 mmol)  $\gamma$ Pic (schwache Wärmeentwicklung). Der zitronengelbe Niederschlag wird nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. abfiltriert: 0.63 g (22%) grünelbnes **3d**(Pic)<sub>2</sub> mit Schmp. 144°C (aus Toluol). – MS, *m/z* (%): 280 [M<sup>+</sup> − 2 $\gamma$ Pic] (21), 163 (17), 73 (100), 93 ( $\gamma$ Pic). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 8.53, 7.32 (*o,m*), 2.41 ( $\gamma$ CH<sub>3</sub>Pic), 1.1–0.6 (EtB, H<sup>3,6</sup>), 0.29 (H<sup>2,5</sup>), −0.32 (Me<sub>3</sub>Si). – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 23.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 840 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 150.7 (*p*), 147.0 (*o*), 126.1 (*m*), 26.6 (C<sup>3,6</sup>), 24.3 (C<sup>2,5</sup>), 20.9 (*p*CH<sub>3</sub>), 14.7 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.1 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.4. – Röntgenstrukturanalyse<sup>[42]</sup> Abb. 1. – C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (466.5): ber. C 66.95, H 10.38, B 4.63, N 6.00, Si 12.05; gef. C 66.68, H 10.42, B 4.60, N 6.11, Si 11.88.

**Strukturanalyse**<sup>[42]</sup>: Kristall 0.25 × 0.36 × 0.40 mm, grünelb, monoklin, *T* = Raumtemp., *a* = 9.147(1), *b* = 11.911(1), *c* = 13.732(2) Å,  $\beta$  = 102.37(1)°; *V* = 1461.4 Å<sup>3</sup>, *d*<sub>x</sub> = 1.06 gcm<sup>−3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  = 1.32 cm<sup>−1</sup>,  $\lambda$  = 0.71069 Å, *F*(000) = 512 e, *Z* = 2, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 4614 gemessene Beugungsintensitäten [ $\pm h, +k, +l$ ], 4255 unabhängige, davon 3127 beobachtet [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)], [(sin $\theta$ )/ $\lambda$ ]<sub>max</sub> = 0.70 Å<sup>−1</sup>, verfeinerte Parameter 145, H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-Squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, *R* = 0.057, *R*<sub>w</sub> = 0.066 [*w* = 1/ $\sigma^2$ (*F*<sub>o</sub>)]; max. Restelektronendichte 0.31 eÅ<sup>−3</sup>.

Nach Einengen des Filtrats [ $\delta^{11}\text{B}$  = 85 (ca. 42%), 54, 43.8 (ca. 36%), 12.9 (7%), 3.4, −2 (15%)] bei 10 bzw. 0.001 Torr erhält man 1.3 g (4.6 mmol) farbloses, klares Destillat mit Sdp. 55°C/0.001 Torr (GC: 42.8% **3a**, 29.6% **3b**, 7.0% **4a**, 20.6% **3c**).

**1,4-Diethyl-2,5-bis(e-trimethylsilyl)-1,4-diborinan (3d)**: 1.05 g (7.4 mmol) Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> in 3 ml Et<sub>2</sub>O gibt man rasch zur gelben Suspension von 1.72 g (3.7 mmol) **3d**(Pic)<sub>2</sub> in 20 ml Et<sub>2</sub>O. 1.05 g (88%) weißes, flockiges  $\gamma$ Pic–BF<sub>3</sub> werden nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. abfiltriert, anschließend wird bei 14 Torr eingengt. Aus dem Rückstand lassen sich 0.79 g (76%) farbloses, 99.6proz. **3d** (GC: Peak mit Retentionsvol. 89) (**3a**: 12) mit Sdp. 52–55°C/0.001 Torr abdestillieren. – MS, *m/z* (%): 280 [M<sup>+</sup>] (26), 251 (7), 177 (12), 163 (19), 149 (12), 87 (17), 73 (100), 59 (16), 45 (12). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.74, 1.34 (<sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 17.6), 1.68 (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8; 2.2) (*ea*-H<sup>3,6</sup>), 1.05, 0.93 (H<sup>2,5</sup>, EtB), −0.1 (*e*-Me<sub>3</sub>Si). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 83.6 (*h*<sub>1/2</sub> = 510 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.3 (C<sup>2,5</sup>), 24.5 (C<sup>3,6</sup>), 21.7 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B), −0.8 (Me<sub>3</sub>Si, *J*<sub>SiC</sub> = 50.9 Hz). – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.0 (*J*<sub>SiC</sub> = 50.9; 32.1 Hz). – C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (280.2): ber. C 60.03, H 12.24, B 7.71, Si 20.06; gef. C 60.41, H 12.10, B 7.61, Si 19.80.

(PB)<sub>2</sub>-Bis(*e*-trimethylphosphan)-1,4-Di-*a*-ethyl-2,5-bis(*e*-trimethylsilyl)-1,4-diborinan [**3d**(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>]: 2 ml Me<sub>3</sub>P vereinigt man rasch mit 4.9 g (17.5 mmol) Gemisch [GC: 22.5% **3a**, 34.1% **3b**, 5.9% **4a**, 37.5% **3c, d**] in 10 ml Pentan (geringe Erwärmung). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. kristallisiert beim langsamen Abkühlen auf −60°C **3d**(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> aus. Nach Abhebern, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen i. Vak. (−30°C) isoliert man 1.53 g **3d**(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> als farblose Würfel mit Schmp. 62–63°C (reproduzierbar); DSC: Schmp. 66°C. – MS, *m/z*: 280 (**3d**), 76 (Me<sub>3</sub>P). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = 1.70, 1.55 (H<sup>3,6</sup>), 1.29 (H<sup>2,5</sup>), 1.10 (EtB), 0.79 (Me<sub>3</sub>P; *J*<sub>PH</sub> = 0 bis 1.9 Hz), 0.01 (Me<sub>3</sub>Si). – <sup>11</sup>B-NMR

([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 77.7\text{--}70.9$  ( $h_{1/2} = 450$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 29.3$  (C<sup>2,5</sup>), 24.2 (C<sup>3,6</sup>), 20.9 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.7 (Me<sub>3</sub>P;  $J_{\text{PC}} = 2.8\text{--}11.1$  Hz), 9.5 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), –0.5 (e-Me<sub>3</sub>Si;  $J_{\text{SiC}} = 50.6$  Hz). – <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = -55$  bis  $-59$ ; wegen der Gleichgewichtslagen (i) findet man infolge schwacher PB-Wechselwirkung von der Konzentration und Temperatur abhängige *J*- und  $\delta$ -Werte<sup>[32]</sup>. – C<sub>20</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (432.4): ber. C 55.55, H 12.12, B 5.00, P 14.32, Si 13.00; gef. C 55.65, H 11.95, B 4.92, P 14.28, Si 13.02.

Nach Einengen der Mutterlauge i. Vak. (10 Torr) verbleiben ca. 3.5 g farbloser, klarer, schwach ölig Rückstand [ $\delta^{11}\text{B} = 84.5$  (70%), 65.7 (25%); –2.6, –7.1, –14.9, –16.6 (5%);  $\delta^{31}\text{P} = -17.9$ ], von dem sich 3.11 g (11 mmol) farbloses, klares Me<sub>3</sub>P-freies, leicht bewegliches **3a**–**c**/**4a**-Gemisch mit Sdp. 56°C/0.001 Torr abdestillieren lassen [GC: 28.2% **3a**, 41.8% **3b**, 6.9% **4a**, 23.0% **3c**]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (Me<sub>3</sub>Si) = 0.10 (4%), 0.04 (27%), –0.03 (23%), –0.05 (27%), –0.09 (19%). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 83.2$  (asym.).

**3d** aus **3d**(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>: Beim Erwärmen des kristallinen **3d**(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> auf 50–60°C i. Vak. (0.001 Torr) sammelt sich Me<sub>3</sub>P in der Kühlfalle (–78°C). Als Rückstand erhält man reines **3d** (NMR).

#### b) Aus Me<sub>3</sub>SiC≡CMe (**B**)

Diethyl[(*Z*)-1-(trimethylsilyl)-1-propenyl]boran (**5**): Zu 20.4 g (0.18 mol) **B** tropft man bei Raumtemp. in ca. 80 min 28 g (24 mmol) Et<sub>2</sub>BH (6% Hydrid-H) und erwärmt anschließend 4 h auf 100°C (Bad). I. Vak. werden nach 22.9 g 94proz. (GC) Et<sub>3</sub>B (Sdp.  $\leq 36^\circ\text{C}/14$  Torr) und 2.3 g farblosem Zwischenlauf (Sdp.  $\leq 22^\circ\text{C}/1$  Torr; GC: 66.3% Et<sub>3</sub>B, 25.6% **5**) 18.5 g (Sdp. 44°C/0.7 Torr) mit (GC) 10.8% Et<sub>3</sub>B und 80.7% **5** erhalten [Ausb. an **5**: 15.6 g (61.3%); 4.8 g gelblich ölig Rückstand. – MS, *m/z*: 182 [B<sub>1</sub>, M<sup>+</sup>], 167, 153, 111, 101, 97, 87, 73, 59, 57, 45. – <sup>1</sup>H-NMR (unverdünnt):  $\delta = 5.91$  (1H), 1.85 (3H), 1.75 (6H), 0.91 (4H), 0.11 (9H).

(*Z*)-1-(Trimethylsilyl)propen aus **5** mit 2-Ethylhexanol: Aus 1.6 g der (18.5 g)-Fraktion erhält man mit 3.5 g 2-Ethylhexanol bei ca. 40°C 0.80 g 95.3proz. (GC) (*Z*)-1-(Trimethylsilyl)propen (Sdp. 78°C). – MS, *m/z*: 114 [M<sup>+</sup>], 99, 73, 59, 45. – <sup>1</sup>H-NMR (unverdünnt):  $\delta = 6.37$  (1H), 5.48 (1H), 1.75 (3H), 0.11 (9H).

1,2,3-Triethyl-4-methyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,3-diborolan (**6**), 1,4-Diethyl-2,6(5)-dimethyl-3,5(6)-bis(trimethylsilyl)-1,4-diborinane (**7**, **8**), 1,4-Diethyl-2,5-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1,4-diborinan (**9**) und 1,3-Diethyl-2,4-dimethyl-5-(trimethylsilyl)-1,3-diborolan (**10**): 28.4 g (321 mmol) Et<sub>2</sub>BH (11.3% Hydrid-H) tropft man in ca. 50 min zu 15.55 g (139 mmol) **B** (Temperaturanstieg bis ca. 50°C) und rührt noch ca. 1 h. Nach Abdestillieren von Et<sub>3</sub>B unter Atmosphärendruck (Bad:  $\leq 140^\circ\text{C}$ ) wird bei 60°C (Bad) Ethylen eingeleitet und anschließend das restliche Et<sub>3</sub>B i. Vak. (10 Torr; Bad:  $\leq 60^\circ\text{C}$ ) entfernt. 14.7 g farbloses, klares flüssiges Gemisch [GC/MS: 12.8% **10** (M<sup>+</sup> 222), 9.8% **9** (M<sup>+</sup> 236), [6.3%, 24.2%; 46.8% (2 Isomere) (M<sup>+</sup> 308) (**6**–**8**)] mit Sdp. 55–61°C/0.001 Torr werden abdestilliert; 3.94 g beigefarbener, hochviskoser Rückstand. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 86.8$  (sh: ca. 84) (95%), ca. 28, 13, 0.1, –13.2 (5%). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –60°C):  $\delta = [67.6, 66.4$  (s); 65.0, 62.5 (d); **6**, **10**]; [51.0, 40.9, 36.9, 33.3 u.a. (d)]; [ca. 30 (t), 23.8, 23.5, 20.4, 20.0, 18.8, 16.9]; [10.7, 9.6, 9.3, 8.5, 8.2, 7.7]; [1.0, 0.7, 0.0, –1.2 u.a. (Me<sub>3</sub>Si)]. – C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (ca. 80% **6**–**8**) (308.3): ber. C 62.34, H 12.42, B 7.01, Si 18.23; C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>Si (ca. 16% **9**) (236.1): ber. C 66.13, H 12.81, B 9.16, Si 11.86; C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>Si (ca. 13% **10**) (222.1): ber. C 64.89, H 12.71, B 9.73, Si 12.61; gef. C 62.10, H 13.01, B 6.85, Si 18.11.

#### c) Aus Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub> (**C**)

threolerythro-1,2-Bis(diethylboryl)-1,2-bis(trimethylsilyl)ethane (**11a**, **b**) und stereoisomere 1,4-Diethyl-2,3,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diborinane (**12a**, **b**) aus **C** mit (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> bei Raumtemp.: Man tropft 33.92 g (402 mmol) Et<sub>2</sub>BH (11.85% Hydrid-H) in 5 h bei Raumtemp. ( $T_{\text{max}} = 31^\circ\text{C}$ ) zu 25.37 g (149 mmol) **C** (HZ<sup>20</sup> = 2.15)<sup>[6]</sup>. Nach 20stdg. Rühren wird bei Raumtemp. ca. 1 h Ethen durchgeleitet und anschließend Et<sub>3</sub>B bei 20°C i. Vak. (0.001 Torr) entfernt. Man gewinnt 37.41 g (81%) gelbliches, leicht viskoses, rohes **11a**, **b** (durch GC wegen Zersetzung nicht trennbar). Aus 17.8 g rohem **11a**, **b** erhält man i. Vak. beim Destillieren (Bad:  $\leq 140^\circ\text{C}$ ) neben Et<sub>3</sub>B (Kühlfalle) 10.4 g reines **11a**, **b** (<sup>1</sup>H-NMR) (Sdp. 75–81°C/0.001 Torr), 2.6 g **12a**, **b** (Sdp. 98–103°C/0.001 Torr) und ca. 3 g hochzähen gelben Rückstand. – **11a**, **b**: MS, *m/z* (%): 310 [M<sup>+</sup>] (4), 295 (2), 281 (1), 226 (47), 208 (24), 179 (27), 137 (14), 123 (14), 101 (17), 87 (25), 73 (100), 59 (18), 41 (24). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.05$  (H<sup>2,3,5,6</sup>), 0.94 (Et<sub>2</sub>B), 0.03 (Me<sub>3</sub>Si). – <sup>11</sup>B-NMR (Toluol):  $\delta = 83$ . – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.2$  (CH), 19.7 (CH<sub>2</sub>B), 9.25 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B), 0.7 (Me<sub>3</sub>Si). – C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (310.6): ber. C 61.93, H 12.99, B 6.96, Si 18.10; gef. C 60.72, H 12.88, B 7.22, Si 18.96.

**11b**, **12a**, **b** und **13** aus **11a**, **b**: Man erhitzt 19.57 g (63 mmol) gelbes **11a**, **b** nach Zugabe von 1.4 ml Et<sub>2</sub>BH (11.1% Hydrid-H) 4 h auf ca. 160°C. Aus der orangebraunen Flüssigkeit werden 2.3 g Et<sub>3</sub>B (<sup>11</sup>B-NMR) i. Vak. ( $\leq 20^\circ\text{C}/0.001$  Torr) entfernt und nach 1.44 g Vorlauf (Sdp. 32–35°C/0.001 Torr) 8.71 g (28 mmol) farbloses **11b** (erythro-**11**)<sup>[33]</sup> mit Sdp. 69–73°C/0.001 Torr sowie 4.14 g (10 mmol) **12a**, **b**, **13** (Sdp. 100–104°C/0.001 Torr) abdestilliert; 2.12 g orangebrauner, hochzäher Rückstand. – Beim vielstdg. Erhitzen von 8 g **11b** in Gegenwart von (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> auf 160°C bleibt die Verbindung unverändert (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>11</sup>B-NMR; mehrfach reproduziertes Ergebnis).

**11a**, **b**, **12a**, **b** und 1,3-Diethyl-2,4,5-tris(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)methyl]-1,3-diborolan (**13**) aus **C** mit (Et<sub>2</sub>BH)<sub>2</sub> bei  $\leq 140^\circ\text{C}$ : 25.1 g (279 mmol) Et<sub>2</sub>BH (11.1% Hydrid-H) werden in ca. 40 min zu 22.8 g (134 mmol) **C** getropft (Temperaturanstieg auf 47°C). Beim 4stdg. Erhitzen auf 140°C wird Et<sub>3</sub>B abdestilliert. Durch die gelbe Lösung leitet man 2 h Ethen (Bad:  $\leq 60^\circ\text{C}$ ), entfernt i. Vak. (10 Torr) das restliche Et<sub>3</sub>B (insgesamt 18.1 g, 185 mmol) und erhält beim Destillieren i. Vak. 14.5 g gelbliches, öliges Gemisch aus **11**, **12** und **13** mit Sdp. 75°C/0.001 Torr, das mit GC wegen Zersetzung nicht trennbar ist. MS, *m/z*: 310 (**11a**, **b**: Hauptmenge), 424 (**12a**, **b**, **13**: wenig). Außerdem destillieren 8.51 g intensiver gelbe, leicht viskose Flüssigkeit mit Sdp. 90°C/0.001 Torr; MS, *m/z*: 424 (Hauptmenge **12a**, **b**, **13**), 310 (wenig **11a**, **b**) und hinterbleiben 3.9 g hochviskoser Rückstand (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = -12.6$ ; –27.6).

**12a**, **b**: MS, *m/z*: 424 [M<sup>+</sup>] (11), 350 (5), 307 (6), 263 (7), 249 (9), 73 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.70, 1.54$  (CH); 1.3, 1.10 (EtB); 0.11, 0.09 (Me<sub>3</sub>Si). – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 82.6$ . – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = [32.3$  (10%), 31.5 (10%), 30.3 (48%), 28.5 (32%), CHB], [21.9 (32%), 19.8 (48%), 18.2 (10%), 16.6 (10%) CH<sub>2</sub>B], [11.2 (48%), 10.7 (10%), 10.4 (32%), 9.3 (10%), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>B], [1.5 (32%), 1.3 (48%), 0.9 (10%), 0.7 (10%), SiMe<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 125.5 MHz):  $\delta = 29.7$  (CHB), 22.2, 11.3 (EtB), 1.0 (Me<sub>3</sub>Si),  $J_{\text{SiC}} = 50.8$  Hz und 28.1 (CHB), 22.2, 10.6 (EtB), 1.3 (Me<sub>3</sub>Si,  $J_{\text{SiC}} = 50.8$  Hz). – <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.5$  ( $J_{\text{SiC}} = 50.8$ ; 34.9), 2.7 (50.8; 36.1). – C<sub>20</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (424.6): ber. C 56.57, H 11.86, B 5.09, Si 26.45; gef. C 56.69, H 11.82, B 5.02, Si 26.31.

**13**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.38, 1.24$  (H<sup>4,5</sup>), 1.08, 1.03 (EtB), 0.23 ( $J_{\text{SiC}} = 50.8$  Hz), 0.12 (49.8), 0.06 (52.7), –0.06 (49.7). – <sup>11</sup>B-

NMR ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = 89 \pm 1$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = 63.5$  ( $\text{C}^2$ ), 31.8, 30.9 ( $\text{C}^{4,5}$ ), 20.4, 10.8/9.2 (EtB), 18.4 ( $J_{\text{SiC}} = 52.6$ ), 2.3 (50.8), 0.6 (52.7), 0.3 (49.7), 0.2 (49.8). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = -5.3$  ( $J = 52.7$ , 18.6 Hz), ( $^3J_{\text{SiSi}} = 8.9$ ) ( $\text{SiC}^2$ ),  $-1.0$  (50.8, 33.0), ( $<1.5$ ),  $+1.3$  (49.8, 32.5), ( $<1.5$ ) ( $\text{SiC}^{4,5}$ ),  $+4.8$  (49.7, 52.6), ( $8.9$ ) ( $\text{SiCH}_2$ ).

- [1] 114. Mitteilung über Borverbindungen; 113. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, 377–382.
- [2] [2a] K. Uchida, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2941–2942. – [2b] K. Uchida, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2987–2992. – [2c] G. Zweifel, S. J. Backlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3184–3185. – [2d] A. Hassner, J. A. Soderquist, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, C1–C4.
- [3] [3a] S. S. Nikam, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2193–2195. – [3b] N. Hosmane, N. N. Sirmokadam, M. N. Mollenhauer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 359–371. – [3c] E. R. Lynne, *Diss. Abstr. Int. B* **1986**, *46*, 1554; *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 153094.
- [4] M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 659–660.
- [5] S. V. Ponomarev, M. V. Erikova, S. N. Nikolaeva, R. Zel', A. S. Kostyuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 1741–1748; *Chem. Abstr.* **1989**, *1909*, 93192.
- [6] B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *24*, 1624–1626.
- [7] [7a] E. C. Stracker, W. Leong, J. A. Miller, T.-M. Shoup, G. Zweifel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 6487–6490. – [7b] J. A. Miller, G. Zweifel, *Synthesis* **1981**, 288–289.
- [8] [8a] J. A. Soderquist, J. C. Colberg, L. Del Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4873–4878. – [8b] J. A. Soderquist, J. C. Colberg, *Synlett* **1989**, 25–27. – [8c] J. A. Soderquist, B. Santiago, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5113–5116.
- [9] M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1990**, 3237–3241.
- [10] J. A. Soderquist, G. Leon-Colon, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 43–44.
- [11] D. A. Singleton, J. P. Martinez, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7365–7368.
- [12] [12a] M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 685–691; *Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 235716. – [12b] M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 914–919.
- [13] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 669–683, dort auch ältere Literatur.
- [14] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 319–330, dort auch ältere Literatur.
- [15] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, in Vorbereitung.
- [16] Zur Definition und Bestimmung der Hydridzahlen HZ,  $\text{HZ}_{\text{BBN}}$ : R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2850–2862, speziell S. 2862.
- [17] R. Köster, *Aliphatische Triorganoborane durch Austausch von Organo-Resten mittels Katalyse in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), **1982**, S. 18–24.
- [18] [18a] R. Köster, K. Iwasaki, *Adv. Chem. Ser.* **1964**, *42*, 148–165. – [18b] R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667–1670. – [18c] R. Köster, *Aliphatische Triorganoborane aus Dialkyl-hydro-borane mit Alkinen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), **1982**, S. 73–75, 114. – [18d] I. Dewing, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 681. – [18e] R. Köster, *Amino-diorgano-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3b (Hrsg.: R. Köster), **1983**, S. 66–68.
- [19] G. Schomburg, *Chromatographische Analysemethoden von Organobor-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3c (Hrsg.: R. Köster), **1984**, S. 378–384.
- [20] [20a] B. Wrackmeyer, *Prog. NMR Spectrosc.* **1979**, *12*, 227–259. – [20b] B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3c (Hrsg.: R. Köster), **1984**, S. 377–611. – [20c] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR-Spektrosc.* **1988**, *20*, 61–203.
- [21] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR – Basic Principles and Progress*, Bd. 14 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, **1978**.
- [22] M. Grignon-Dubois, M. Marchand, J. Dunogues, B. Barbe, M. Petraud, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 19–27.
- [23] Im Software-Paket von HYPERCHEM, basierend auf J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320.
- [24] [24a] B. Wrackmeyer, W. Biffar, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1979**, *34*, 1270–1274. – [24b] B. Wrackmeyer, H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1991**, *47*, 849–856.
- [25] N. S. Hosmane, N. N. Sirmokadam, M. D. Walkinshaw, E. A. V. Ebsworth, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 1–7.
- [26] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 643–650.
- [27] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1381–1392.
- [28] [28a] M. Laguerre, J. M. Léger, D. Y. N'Gabé, C. Biran, J. Dunogues, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 669–674. – [28b] T. A. Beineke, L. L. Martin jr., *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 65–73.
- [29] H.-D. Hausen, C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1087–1093.
- [30] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1–19, speziell S. 6.
- [31] R. Köster, *Aliphatische Triorganoborane aus Lewisbase-Trialkylboranen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), **1982**, S. 115–116.
- [32] [32a] Für die  $\text{Me}_3\text{P}$ -Addukte von **3** und deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $J^3\text{PC}^1\text{H}$ ) findet sich analoges Verhalten bei Gleichgewichtsmischungen aus  $\text{Me}_3\text{P} + \text{BMe}_3 \rightleftharpoons \text{BMe}_3\text{P}-\text{BMe}_3$ : J. L. Hoff, T. A. Furtch, J. L. Mills, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 125–126. – [32b] Lit. [20b], S. 521.
- [33] Zum Vergleich s. die Trennung der threolerythro-1,2-Cyclohexandiole mit aktiviertem  $\text{Et}_3\text{B}$ : W. V. Dahloff, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1625–1636, speziell S. 1629, 1635.
- [34] M. Grassberger, R. Köster, *B-Organocarborane mit drei Bor-Atomen im Gerüst aus Triorganoborane, Diorgano-hydro-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII, 3c (Hrsg.: R. Köster), **1984**, S. 160–164.
- [35]  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen ergaben (auch bis  $-30^\circ\text{C}$ ) keine Differenzierung von **11a** und **b**, obwohl sich threo- und erythro-Isomere (mit elektronegativen Substituenten) bekanntlich deutlich voneinander unterscheiden, vgl. Threit/Erythrit: W. Voelter, E. Breitmeier, G. Jung, T. Keller, D. Höß, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 812–813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *7*, 803–804.
- [36] A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [37] GC und GC/MS: G. Schomburg, A. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [38] IR: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [39] MS: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [40] NMR-Aufnahmen: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [41] Messungen an Geräten der Universität Bayreuth.
- [42] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **3d**(Pic)<sub>2</sub> können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57920, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [43] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 141–149.
- [44] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry, in Studies in Organic Chemistry*, Bd. 34, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 120f.
- [45] H. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149–156, speziell S. 152–153.

[368/93]