

Umlagerung und Abbau bicyclischer Amin–Tetraorganodiboroxane^[1]

Roland Köster^{*a}, Wilhelm Schüßler^a, Günter Seidel^a, Dieter Bläser^b und Roland Boese^b

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität – GHS Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Germany

Eingegangen am 22. April 1994

Key Words: Amine–Diboroxanes, bicyclic / 1,2-Deaminoboration, intramolecular / Deoxyboration / Allyl-aminoboranes, organosubstituted, rearrangement / C-Borylation

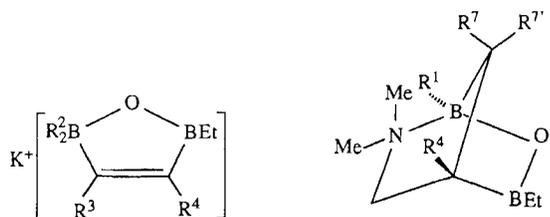
Rearrangement and Degradation of Bicyclic Amine–Tetraalkyldiboroxanes^[1]

The amine–tetraalkyldiboroxanes $C(R^7, R^7')B(R^1)O\overline{B}(Et)C-(R^4)CH_2NMe_2$ [**1a**: $R^{1,4,7,7'} = Et$; **1b**: $R^{1,4,7} = Et$, $R^{7'} = Ph$; **1b'**: $R^{4,7,7'} = Et$, $R^1 = Ph$; **1c**: $R^{1,7,7'} = Et$, $R^4 = Ph$] react on heating by EtBO elimination and allylborane rearrangement to yield the allyl-aminoboranes $Me_2NB(Et)CH_2C(R^4)=C(R^{7,7'})$ [**2a**: $R^{4,7,7'} = Et$; **2b/2b'**: $R^4 = Et$, $R^{7,7'} = Et, Ph$; **2c**: $R^4 = Ph$, $R^{7,7'} = Et$]: On heating above 60°C the diastereomeric *syn/anti-1d/1d'* (**1d**: $R^{1,7} = C_8H_{14}$, $R^{4,7'} = Et$; **1d'**: $R^{1,7'} = C_8H_{14}$, $R^{4,7} = Et$)

give the unsaturated *rac*-amino-trialkyldiboroxane $Me_2NB(Et)O\overline{B}C_8H_{14}C^*(Et)C(Et)=CH_2$ (*rac-3*) (X-ray structure analysis) by intramolecular 1,2-deaminoboration. *rac-3* is characterized by reaction with $(Et_2BH)_2$ and $(Et_2BD)_2$ with formation of the 1,2,6-oxadiborinane **5** by evolution of H_2 or HD respectively. The intramolecular CH-borylation of *rac-3* is compared with those of the thujopsen hydrocarbons I–III.

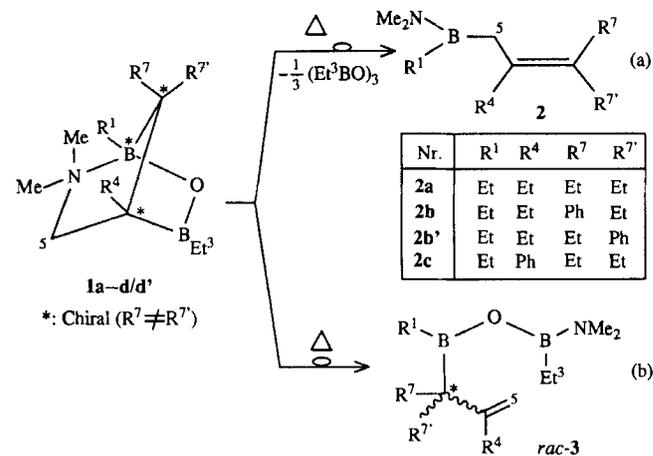
Kürzlich berichteten wir über die Reaktion der Kaliumsalze **A–D** mit Dimethylmethylenammonium-bromid $[Me_2NCH_2]Br$ zu den intramolekular NB-stabilisierten Heterobicyclen **1a–d**^[2]. Die zur Klasse der Amin–Tetraorganodiboroxane^[3] zählenden Verbindungen **1** mit $CBOBCCN$ -Gerüst erwiesen sich thermisch weniger stabil als die Heterobicyclen mit $CBOSiCCN$ -Gerüst^[4].

gend beschreiben wir diese Reaktionen und charakterisieren die neuen Organobor-Verbindungen.



Nr.	R ₂ ²	R ³	R ⁴
A	Et ₂	Et	Et
B	Et ₂	Ph	Et
C	Et ₂	Et	Ph
D	C ₈ H ₁₄	Et	Et

Nr.	R ⁷	R ¹	R ^{7'}	R ⁴
1a	Et	Et	Et	Et
1b	Et	Et	Ph	Et
1b'	Et	Ph	Et	Et
1c	Et	Et	Et	Ph
1d	C ₈ H ₁₄	Et	Et	Et
1d'	Et	C ₈ H ₁₄	Et	Et



Nr.	R ¹	R ⁴	R ⁷	R ^{7'}
2a	Et	Et	Et	Et
2b	Et	Et	Ph	Et
2b'	Et	Et	Et	Ph
2c	Et	Ph	Et	Et

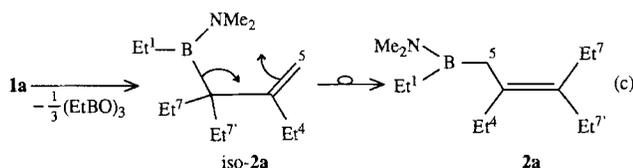
Nr.	R ¹	R ⁷	R ^{7'}	R ⁴
<i>rac-3</i>	C ₈ H ₁₄	Et	Et	Et

Thermischer Abbau der bicyclischen Amin–Tetraorganodiboroxane **1a–c**

Die unterschiedlich substituierten 2-Oxa-6-azonia-3-bora-1-boratabicyclo[2.2.1]heptane **1a–d** werden beim Erwärmen, abhängig von den Substituenten in 1- und 7-Stellung, entweder nach Gl. (a) unter (EtBO)-Eliminierung in die Allyl-aminoborane **2a–c** oder nach Gl. (b) unter Isomerisierung in die Verbindung *rac-3* umgewandelt. Nachfol-

Erhitzt man flüssiges Heteroatom-haltiges 1,3,4,7,7-Pentaethylbicyclo[2.2.1]heptan **1a** ($\delta^{11}B = 56, 13$) ungefähr 3 h auf etwa 170°C, so wird die Ethylboroxid-Gruppierung vermutlich über einen cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand herausgespalten. Die Organoboroxid-Bildung aus anderen Organo- und vor allem Methylbor-Sauerstoff-Verbindungen ist seit langem präparativ untersucht^[5], spektroskopisch nachgewiesen sowie berechnet worden^[6]. Mit

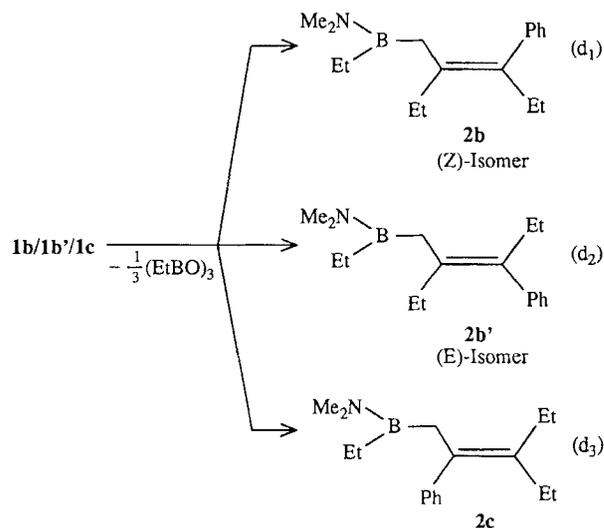
ca. 90% Ausbeute wird aus dem kinetisch instabilen Ethylboroxid nach Gl. (a) das molar um ca. 200 KJ stabilere^[6c] Triethylboroxin ($\delta^{11}\text{B} = 33$) gebildet. Außerdem entsteht aus **1a** das Allyl-aminoboran **2a** ($\delta^{11}\text{B} = 46$). Im Raman-Spektrum von **2a** fällt bei $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$ die Schwingung der tetrasubstituierten C=C-Bindung auf. Die Verbindung liegt als (2,3-Diethyl-2-pentenyl)(dimethylamino)ethylboran vor, in Übereinstimmung mit der Isomerie bekannter Allylaminoborane^[7]. ¹H-NMR-spektroskopisch hat **2a** jeweils drei Signale für die CH₂- und CH₃-Protonen der drei C-Ethylgruppen. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale für die beiden N-Methylreste, außerdem je drei Signale für die CH₂- und CH₃-Gruppen der C-Ethylreste. Die mit Tetrapropyldiboran(6) bestimmten Hydridzahlen [HZ, HZ_{B₂N}]^[8] des Allylborans **2a** betragen jeweils 1: Die tetrasubstituierte C=C-Bindung wird somit glatt und vollständig hydroboriert. Die Bildung des Allylaminoborans **2a** aus **1a** dürfte nach Gl. (c) über das isomere Allylaminoboran iso-**2a** verlaufen. Bekanntlich^[7,9] werden Verbindungen vom Typ iso-**2** leicht zu Verbindungen des Typs **2** isomerisiert.



Die aus dem Salzgemisch der 3(4)-Phenylregioisomeren **B** und **C** mit dem [Me₂NCH₂]₂Br-Reagenz erhaltenen Bicyclen **1b/1b'** und **1c** (¹¹B-NMR: $\delta = 51\text{--}52, 11$) sind thermisch instabiler als die Verbindung **1a**. Die drei Amin-Tetraorganodiboroxane **1b, b', c** reagieren langsam bereits bei Raumtemperatur entsprechend den Gl. (d₁)–(d₃). Läßt man das (**1b/1b'/1c**)-Gemisch mehrere Monate stehen, erhält man ein Gemisch aus den eingesetzten Bicyclen, Triethylboroxin ($\delta^{11}\text{B} = 33$) und den drei (Allyl)aminoboranen **2b/2b'** und **2c** ($\delta^{11}\text{B} = 46$). ¹⁷O-NMR-spektroskopisch läßt sich die (EtBO)-Eliminierung aus dem bicyclischen Amin-Tetraorganodiboroxan **1** ($\delta^{17}\text{O} = 188$) durch die Bildung des stabilen Triethylboroxins ($\delta^{17}\text{O} = 146$) ebenfalls verfolgen. Die Raman-aktive C=C-Schwingung der subst.-Alkylaminoborane **2b/2b'** und **2c** liegt bei 1641 cm^{-1} . Die drei Isomeren lassen sich voneinander eindeutig ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch unterscheiden. Das Mengenverhältnis der Allylisomeren ist von der Erhitzungsdauer abhängig. Nach 12stündigem Erhitzen auf 180°C erhält man die beiden Stereoisomeren (*Z/E*)-**2b/2b'** mit jeweils ca. 30%, das Regioisomer **2c** mit ca. 40% Ausbeute.

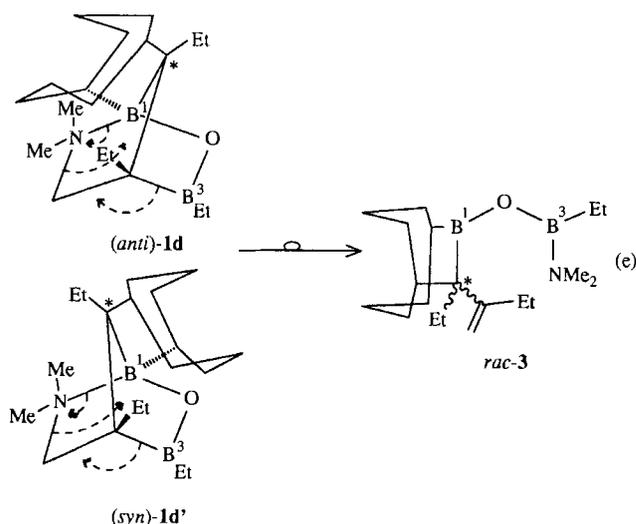
Für die beim thermischen Abbau der Heterobicyclen **1a–c** ablaufende Reaktionskette gibt es bisher kein Beispiel. Die B-Allylumlagerung ist zwar schon lange bekannt^[9], doch wurde eine (EtBO)-Eliminierung^[5,6] aus bicyclischen Diboroxanen mit Heteroatom-haltigen Bicyclo[3.3.1]nonadien-Gerüst in ganz anderem Zusammenhang erst vor kurzem^[10] erwähnt. Die Reaktionen der Verbindungen **1a–c** nach Gl. (a) erfolgen unter B³C⁴-, O²B¹- und C⁵N⁶-Bindungsbrüchen und unter Aufbau der C⁴=C⁵-Bin-

dung. Zusammen mit dem (EtBO)-Molekül bilden sich zunächst die Aminoborane iso-**2a–c**, die unter B-Allylumlagerung^[7,9] zu den Aminoboranen **2a–c** isomerisieren.



Isomerisierung der tetracyclischen Amin-Tetraorganodiboroxane **1d/1d'**

Von den Amin-Tetraorganodiboroxanen **1a–d** ist das aus dem 2,2-Cyclooctan-1,5-diyl-substituierten Salz **D** mit [Me₂NCH₂]₂Br in THF hergestellte Gemisch der *syn/anti*-Diastereomeren **1d** und **1d'** ($\delta^{11}\text{B} = 56, 15$)^[2] thermisch besonders instabil. Bei Raumtemperatur fällt zwar das **1d/1d'**-Isomerenpaar bis zu 100% Ausbeute an^[2], bereits in siedendem THF tritt aber ein zusätzliches ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 33$ auf, das nicht dem (EtBO)₃, sondern dem relativ schwer flüchtigen *rac-3* mit der Summenformel C₁₉H₃₇B₂NO zuzuordnen ist. Das nach Gl. (e) gebildete Isomer *rac-3* läßt sich kristallin gewinnen.



Das Diastereomerengemisch **1d/1d'** reagiert nach Gl. (e) unter B³C⁴-Spaltung und Aufbau der C⁴=C⁵-Bindung. Hierbei bleibt die O²B¹-Bindung trotz des C⁵N⁶-Bindungsbruchs erhalten. Die N⁶B³-Bindung wird neu geknüpft. Im

Gegensatz zur Reaktion nach den Gl. (c) und (d) kann die (EtBO)-Gruppierung nicht abgespalten werden.

Das Produkt *rac-3* hat eine IR-aktive ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)-Absorptionsbande ($\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$) und $=\text{CH}_2$ -NMR-Signale $\delta^1\text{H} = 4,98, 4,79$ und $\delta^{13}\text{C} = 111,2$. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak m/z 317 von mittlerer Intensität. Die Isomerisierung der stereoisomeren Amin-Tetraorganodiboroxane **1d/1d'** mit 9-Borabicyclo[3.3.2]-decan-Teilstruktur erfolgt unter Bruch der C^5N^6 -Bindung im Zuge einer bisher unbekanntenen intramolekularen 1,2-Desaminoborierung^[11] nach Gl. (e). Das 9-Borabicyclo[3.3.2]-decan-Gerüst ist im Amino-triorganodiboroxan *rac-3* wiederzufinden. Die Struktur der bis 180°C stabilen, in CDCl_3 gelösten Verbindung *rac-3* folgt widerspruchlos auch aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Lediglich acht Signale der C-gebundenen CH_2 -Gruppen sowie zwei Signale der CH_3 -Gruppen der C-Ethylreste lassen sich nicht zweifelsfrei zuordnen. Im Molekül des festen **3** (Abb. 1) treten die üblichen Atomabstände und -winkel auf.

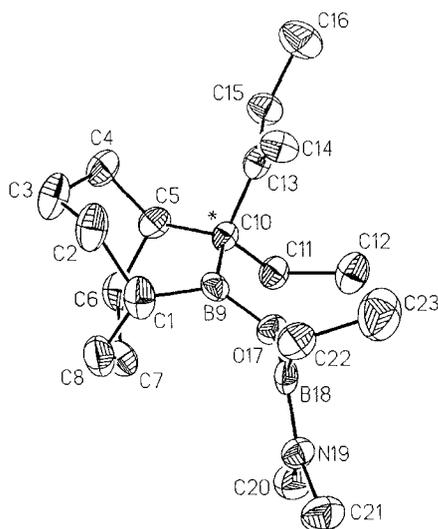


Abb. 1. Struktur eines Enantiomers der Verbindung *rac-3* im Kristall mit Atomnumerierung ohne Wasserstoffatome, ausgewählten Atomabständen [Å] und Winkeln [$^\circ$]: C1–B9 1.575(6), B9–C10 1.599(6), C10–C11 1.554(6), C5–C10 1.578(5); B9–O17 1.358(6), O17–B18 1.392(5); B18–N19 1.387(7), N19–C20 1.454(5); C10–C13 1.532(6), C13–C14 1.319(5); C1–B9–C10 123.8(4), C5–C10–B9 110.4(3), O17–B18–N19 117.1(4), C20–N19–C21 111.1(4); C10–C13–C14 121.4(4), C14–C13–C15 121.3(4)

Erwähnenswert ist, daß der NB-Abstand in **3** mit $1.387(7) \text{ \AA}$ etwas kürzer ist als im Tetramethylaminoboran Me_2BNMe_2 [$1.403(1) \text{ \AA}$]^[12]. Dies liegt daran, daß das Sauerstoffatom O17 mit seinem p-Orbital bei einem (N19–B18–O17–B9)-Torsionswinkel mit $-116,5^\circ$ nicht zur Rückbindung beiträgt, durch seine hohe Elektronegativität jedoch Elektronendichte vom Boratom abzieht, was durch eine verstärkte Rückbindung vom Stickstoffatom ausgeglichen wird. Hingegen erhält das Atom B9 die Elektronendichte hauptsächlich vom Atom O17, da der (C1–B9–O17–B18)-Torsionswinkel mit $-13,2^\circ$ für eine Rückbindung klein genug ist. Dies macht sich auch an den unterschiedlichen (OB)-Abständen von O17–B9 [$1.356(6) \text{ \AA}$] und O17–B18 [$1.392(5) \text{ \AA}$] bemerkbar. Dementspre-

chend ist auch der (B–O–B)-Winkel mit $134,2(4)^\circ$ aufgeweitet. Die B-Ethylgruppe mit (N19–B18–C22–C23)-Torsionswinkel von $88,9^\circ$ läßt keinen negativen Hyperkonjugationseffekt wie in Triethylboran^[13] erwarten. Entsprechend wird der (B–C–C)-Winkel in **3** mit $113,1(4)^\circ$ nicht so stark aufgeweitet, wie dies in Triethylboroxin ($119,0^\circ$)^[14], in 1,3-Diethyl-1,3-sulfato-1,3,2-diboroxan ($117,0^\circ$)^[15] oder in 2-(γ -Picolin)-2,3,4,5-Tetraethyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxadiborol ($116,4^\circ$)^[16] beobachtet wird. In Abb. 1 wird erstmals die Struktur eines 9-Borabicyclo[3.3.2]decan-Gerüsts^[2,17,18] und die eines nichtcyclischen Amino-triorganodiboroxans vorgestellt^[19].

Das aus den Diastereomeren **1d/1d'** mit den drei chiralen B¹-, C⁴- und C⁷-Atomen entstandene 10-Ethyl-10-(1-ethylethenyl)-9-borabicyclo[3.3.2]decan liegt im Kristall als Enantiomerenpaar *rac-3* mit chiraalem C¹⁰-Atom vor. R- und S-Isomere der Verbindung **3** sind in der Elementarzelle ($Z = 4$) jeweils paarweise über die Inversionszentren gegeneinander angeordnet (Abb. 2).

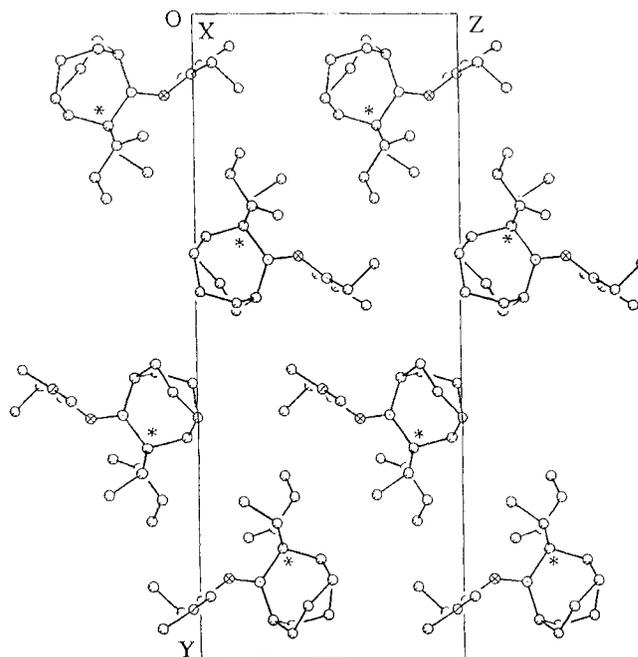
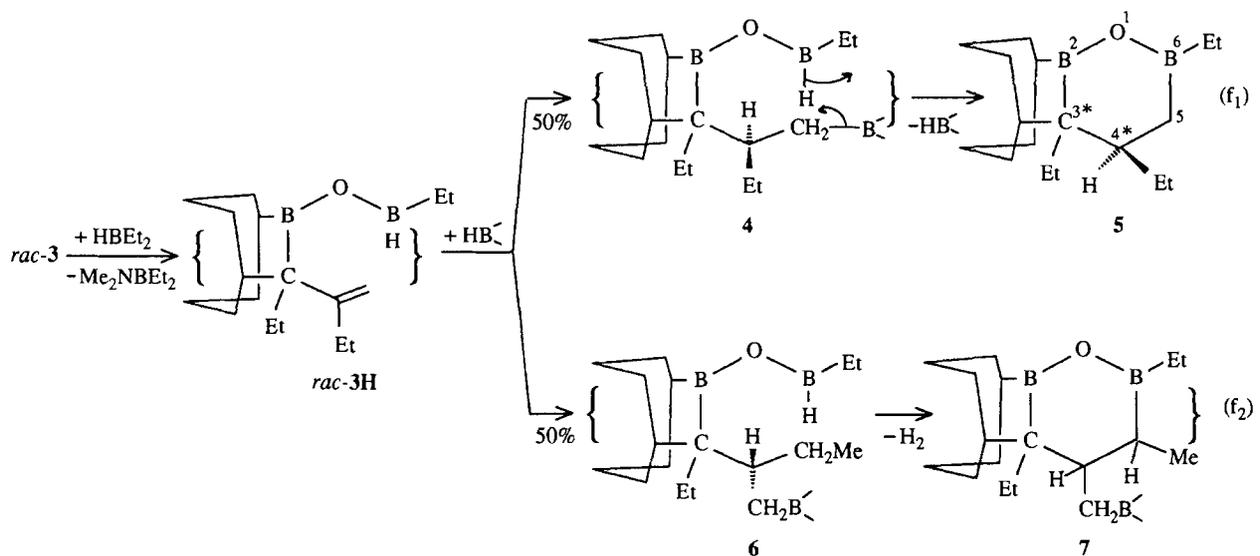


Abb. 2. Packung von Verbindung *rac-3* in der Elementarzelle ($Z = 4$)

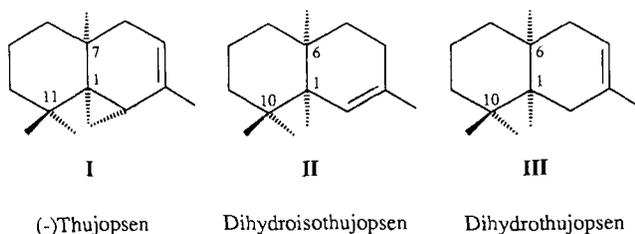
Reaktionen von *rac-3*

Das Verhalten des Amino-triorganodiboroxans *rac-3* wurde gegenüber den Tetraalkyldiboranen(6) (R_2BH_2) ($\text{R} = \text{Pr}$ bei 130°C , Et bei 110°C) und gegenüber Acetylaceton untersucht. Mit $(\text{Pr}_2\text{BH})_2$ reagiert *rac-3* bei 130°C unter Verbrauch von zwei >BH -Boran-Äquivalenten, die sich aus 1.5 Hydroborierungs- und 0.5 Borylierungsanteil (H_2 -Abspaltung) zusammensetzen: Die Hydridzahl HZ^[8] beträgt 2 ($1,5 + 0,5$). Die Borylierung der Verbindung *rac-3* erfolgt an einer CH-Gruppe^[20]: Mit $(\text{Et}_2\text{BD})_2$ wird ausschließlich HD gebildet. Die Gesamtreaktion sollte mit der Monohydroborierung der C=C-Bindung von *rac-3* und dem Hydro/Amino-Austausch am Bor-Atom unter Bildung der Zwischenverbindung *rac-3H* starten. Entsprechend den Gl. (f₁)



und (f₂) wird *rac*-3H in die Verbindungen **4** und **6** übergeführt. Während **6** unter H₂-Abspaltung das intramolekular borylierte Produkt **7** bildet, reagiert **4** unter Boran-Austritt zum stabilen, massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch identifizierten 1,2,6-Oxadiborinan **5**^[21]. Die NMR-spektroskopisch identifizierte und massenspektrometrisch gemessene Verbindung **5** mit der Molmasse 274 läßt sich mit ca. 50% Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren.

Abspaltungen von H₂-Gas wie bei der Bildung von Verbindung **7** sind bei Einwirkung von (R₂BH)₂-Verbindungen auf Kohlenwasserstoffe oder Organoborane unterhalb von 130°C äußerst selten^[20d]. Borylierungen dieser Art erfolgen meist erst beim Erhitzen auf über 200°C^[20b]. Von den wenigen bekannten Verbindungen reagieren die Thujopsen-Kohlenwasserstoffe^[22] **I** und **II** wie die Verbindung *rac*-3 unter CH-Borylierung^[20c], nicht jedoch das in 3,4-Stellung ungesättigte Derivat **III**.



Aus den ¹³C-NMR-Daten von **I–III** (Tab. 1) läßt sich derzeit noch nicht entnehmen, welche CH-Bindung mit der intramolekular gebundenen HB-Borylgruppe unter C-Borylierung bevorzugt reagiert. Hier müssen weitere Daten gesammelt werden.

Das Diboroxan-Gerüst der Verbindung *rac*-3 wird mit Acetylaceton^[23] bei Raumtemperatur abgebaut. Mit der äquimolaren Menge Acetylaceton entsteht ein gelbliches Gemisch aus Verbindungen mit drei ¹¹B-NMR-Signalen [$\delta = 55$ (ca. 47%), 22 (ca. 37%), 7.6 (ca. 16%)], mit der etwa vierfachen Menge Acetylaceton eine intensiv gelbe Lösung eines Gemischs aus R₂BO-Verbindungen [$\delta^{11}\text{B} = 55$ (ca.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten der Kohlenwasserstoffe **I–III**

	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹
I	35.0	11.3	22.3	135.4 23.4	114.5	40.5	33.9 28.6	41.3	19.7	36.7	31.5 29.2 26.8
II	43.0 19.8	—	129.4	131.1 24.2	27.9	35.1	35.5 28.0	36.3	19.2	38.9	37.6 29.1 28.7
III	40.5 17.2	—	39.3	131.4 24.0	119.1	42.1	35.7 26.4	35.0	19.7	37.8	37.3 28.1 26.7

33%]), RB(O)N-Verbindung [32 (ca. 27%)] und Verbindungen mit 4fach koordinierten Bor-Atomen [12.8 (ca. 14%), 8 (ca. 24%)].

Ergebnis und Ausblick

Verlauf und Produkte der thermischen Umwandlung der aliphatischen Amin-Tetraorganodiboroxane **1a–d** sind geklärt worden. Abhängig vom Substitutionsmuster der Ausgangsdiboroxane erfolgt bei **1a–c** unter Austritt der (EtBO)-Gruppierung^[5,6] die Bildung von subst.-Allylaminoboranen. **1d** bildet demgegenüber nach intramolekularer 1,2-Desaminoborylierung unter Isomerisierung das Racemat des ungesättigten Amino-triorganodiboroxans *rac*-3. – Die Einwirkung von (Et₂BH)₂ auf *rac*-3 wird von einer nur selten beobachteten Niedrigtemperatur-CH-Borylierung begleitet. Zum besseren Verständnis von derartig leicht erfolgenden BC-Verknüpfungen mit >BH-Boranen werden weitere stereochemische Untersuchungen notwendig sein.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen sind unter striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre durchgeführt worden. – C-, H-, B- und N-Werte: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – DSC^[24]: DuPont mit Vorrichtung für Einwaagen unter vollständigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. – IR: Perkin-Elmer 297. – EI-MS (70 eV)^[25]: Finnigan MAT CH 5. – ¹H-NMR^[26]: Bruker AC 200. – ¹¹B-NMR^[26]: Bru-

ker AC 200 (64.2 MHz), $\delta^{11}\text{B} = 0$, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ extern. – ^{13}C -NMR (^1H -entkoppelt)^[26]: Bruker AC 200 (50.2 MHz), SiMe_4 extern. – Kennzahlen HZ, HZ_{BBN} ^[8], BZ ^[27]: Volumetrische Gasbestimmung (MS: Gasart H_2 , HD). – Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**3**^[28]: Abb. 1, 2.

Ausgangsverbindungen: **1a**^[2], **1b/1b'**/**1c**^[2], **1d/1d'**^[2], $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ ^[29], $(\text{Et}_2\text{BD})_2$ ^[30], $(\text{Pr}_2\text{BH})_2$ ^[29], $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ ^[31] und NaHBEt_3 ^[27] stellte man nach Literaturangaben her. Käuflich erworben wurde Acetylaceton. Thujopsen (**I**), Dihydroisothujopsen (**II**) und Dihydrothujopsen (**III**) standen im Institut zur Verfügung^[32]. – Die Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Toluol, Mesitylen, CDCl_3 , THF) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

Produkte **2a–2d/2d'**, *rac*-**3** aus **1a–d/1d'**

(*2,3*-Diethyl-2-pentenyl)(dimethylamino)ethylboran (**2a**): Beim 3stdg. Erhitzen von 10.9 g (41 mmol) **1a** auf 170°C destillieren zunächst 2.8 g Gemisch aus 73% $(\text{EtBO})_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 33$) und 27% **2a** (46) mit Sdp. 20–40°C/0.001 Torr ab. Anschließend erhält man i. Vak. 6.0 g (70%) einheitliches (^1H -NMR), farbloses **2a** mit Sdp. 40°C/0.001 Torr; ca. 1.5 g hochzäher Rückstand mit 70% EtBO_2 -Verbindung ($\delta^{11}\text{B} = 33$) und 30% **1a** (56, 13). – DSC von **2a**: Bis 230°C keine Veränderung. – Raman (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$ (C=C). – MS, *m/z* (%): 209 [M^+] (4), 180 (4), 138 (3), 124 (2), 110 (1), 84 (100), 56 (57). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.75$ (Me_2N); 2.01, 1.94, 1.93 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 1.68 (=CCH₂B); 0.94, 0.92, 0.91 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$); 0.95–0.7 (EtB). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.56$, 2.54 (Me_2N); 2.09, 2.06, 2.05 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 1.81 (=CCH₂B); 1.03 (6H), 1.02 (3H), ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$); 1.1–0.8 (EtB). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 46$ ($h_{1/2} = 180\text{ Hz}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 134.3$, 133.1 (C=C); 39.6, 39.3 (NMe_2); 27.4, 24.9, 23.9 (CCH₂); 23.7 (BCH₂C=); 13.9, 13.5, 12.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 10.4, 9.0 (EtB). – $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BN}$ (209.2): ber. C 74.62, H 13.48, B 5.16, N 6.69; gef. C 74.13, H 13.25, B 5.51, N 6.42.

Mit $(\text{Pr}_2\text{BH})_2$: 204.5 mg (0.98 mmol) **2a** verbrauchen mit 524.7 mg (4.1 mmol) Pr_2BH (7.82% Hydrid-H) bei 130°C nach 30 min 1.02 mmol >BH -Boran: $\text{HZ}^{\text{[8]}} = 1$.

Mit $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ in Mesitylen: 199.5 mg (0.95 mmol) **2a**, versetzt mit 417.3 mg (3.44 mmol) 9H-9-BBN in 2 ml Mesitylen, verbrauchen bei 130°C in 1 h 0.94 mmol >BH -Boran: $\text{HZ}_{\text{BBN}}^{\text{[8]}} = 1$.

(*Z/E*)-(Dimethylamino)ethyl(2-ethyl-3-phenyl-2-pentenyl)borane (**2b/2b'**) und (Dimethylamino)ethyl(3-ethyl-2-phenyl-2-pentenyl)boran (**2c**): Das Gemisch aus 15 g (48 mmol) **1b/1b'** und **1c** ($\delta^{11}\text{B} = 51$ –53; 11 mit sh = 12) ist nach mehrmonatigem Stehenlassen bei Raumtemp. in ein Gemisch mit zusätzlichen ^{11}B -NMR-Signalen von **2b/2b'/2c** ($\delta^{11}\text{B} = 46$) und $(\text{EtBO})_3$ (31) umgewandelt [Intensitätsverhältnis (51–53):46 = ca. 1:1]. Beim Destillieren i. Vak. (0.001 Torr/20°C) erhält man ca. 1.2 g (7 mmol) $(\text{EtBO})_3$ (–78°C-Kühlfalle; $\delta^{11}\text{B} = 31$) sowie ca. 5.2 g (20 mmol) farbloses Gemisch aus **2b/2b'** und **2c** (46) mit Sdp. 58°C/0.001 Torr [^1H -NMR: $\delta(\text{NMe}_2) = 2.60$, 2.50 (58% **2c**); 2.62, 2.46 (24%); 2.80, 2.76 (18%)]. Nach 12stdg. Erhitzen von 7 g Rückstand ($\delta^{11}\text{B} = 51$ –53; 11) auf ca. 180°C werden nach Entfernen von $(\text{EtBO})_3$ i. Vak. weitere ca. 3 g (12 mmol) **2b/2b'/2c**-Gemisch mit Sdp. 58°C/0.001 Torr gewonnen. – Raman (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1641\text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1600, 1550 (Ph). – EI-MS, *m/z* (%): 257 [M^+] (11), 228 (<2), 84 (100), 56 (39). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = [7.22, 7.07$ (Ph)], [2.60, 2.50 (29%), 2.62, 2.46 (41%), 2.80, 2.77 (30%), NMe_2], [2.35, 2.13 (29%); 2.22, 1.88 (41%); 2.29, 1.78 (30%) CCH₂CH₃], [1.63 (29%), 2.05 (41%), 1.89 (30%), BCH₂C=], [0.89; 1.06; 1.07; CCH₂CH₃], ca. 0.86 (BCH₂), ca. 0.76 (BCH₂CH₃). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 45.3$ ($h_{1/2} = 325\text{ Hz}$). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = [144.8$ (29%), 146.1 (41%); 144.5 (30%), PhC=], [137.3, 134.9 (29%), 136.1, 134.5 (41%), 137.2, 134.8 (30%), (CH_2)₂C=, $i\text{C}_{\text{Ph}}$], [127.7,

127.6, 127.8, $o\text{C}_{\text{Ph}}$], [129.4, 128.3, 129.1, $m\text{C}_{\text{Ph}}$], [125.4, 125.3, 125.5, $p\text{C}_{\text{Ph}}$], [39.13, 39.11 (29%), 39.1, 39.0 (41%), 39.4, 39.2 (30%), NMe_2], [25.3, 26.7, 23.1, BCH₂C=], [27.3, 27.2 (29%), 25.1, 23.8 (41%), 28.8, 27.9 (30%), CH₃CH₂C=], [13.53, 13.51 (29%), 13.7, 12.7 (41%), 13.5, 12.5 (30%), CH₃CH₂C=], 10.7 (BCH₂), [9.0, 8.9, 9.1, BCH₂CH₃]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BN}$ (257.2): ber. C 79.38, H 10.97, B 4.20, N 5.45; gef. C 78.78, H 10.71, B 4.42, N 5.62.

Außerdem erhält man ca. 2 g farbloses, hochviskoses Gemisch unbekannter Zusammensetzung mit relativ hohem C_6H_5 -Anteil (^1H , ^{13}C) [$\delta^{11}\text{B} = 51.3$ (41%), 33 (wenig), 10.9 (59%)] und Sdp. 158°C/0.001 Torr (gef. C 78.19, H 9.85, B 5.10, N 3.21). – EI-MS, *m/z* (%): 484 [$\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{B}_3\text{NO}$ (?)] (ca. 3), 444 (1), 428 (14), 372 (5), 228 (100), 84 (18), 56 (14).

rac-9-[(Dimethylamino)ethylboryloxy]-10-ethyl-10-(1-ethyl-ethenyl)-9-borabicyclo[3.3.2]decan (*rac*-**3**) und **1d/1d'** aus **D** mit [Me_2NCH_2]**Br** in siedendem THF: Zur Suspension von 6.08 g (44 mmol) [Me_2NCH_2]**Br** in 100 ml THF tropft man in 15 min eine Lösung aus 11.08 g (37 mmol) **D** in 40 ml THF (Temperaturanstieg auf 32°C); ^{11}B -NMR: 100% **1d/1d'** (60:40)^[2]. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß enthält die überstehende Lösung ca. 50% **1d/1d'** ($\delta^{11}\text{B} = 15$) und ca. 50% *rac*-**3** ($\delta^{11}\text{B} = 33$). Man filtriert **KBr** ab, engt i. Vak. (12 Torr) ein und kristallisiert wiederholt beim langsamen Abkühlen aus Pentan. Nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen i. Vak. werden 4.0 g (34%) weißes **1d/1d'**^[2] mit Schmp. 67–68°C (DSC: 65.5°C, $\geq 120^\circ\text{C}$: exotherm unter Zers.) isoliert.

rac-**3** aus **D** mit [Me_2NCH_2]**Br** nach Destillation: 20.5 g (69 mmol) **D** ($\delta^{17}\text{O}$: 188) in 60 ml THF tropft man in 1.5 h zu 11.1 g (80 mmol) [Me_2NCH_2]**Br** in 140 ml THF (Temperaturanstieg um ca. 7°C); ^1H -NMR: Kein *rac*-**3** ($\delta^1\text{H} = 4.98$, 4.79) nachweisbar. Nach 3.5stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 8.97 g Feststoff ab, engt i. Vak. (12 Torr) ein und destilliert von 18.1 g trübem, viskosem Gemisch bestehend aus ca. 60% *rac*-**3** und 40% **1d/1d'** ($\delta^{17}\text{O} = 176.2$; 162.7) 15.7 g (72%) farbloses, flüssiges, einheitliches (^{13}C -NMR) *rac*-**3** mit Sdp. 100°C/0.001 Torr ab. Aus Pentan läßt sich beim langsamen Abkühlen kristallines *rac*-**3** ($\delta^{17}\text{O} = 187$) mit Schmp. 41–43°C (DSC: Schmp. 42.3°C) gewinnen. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1630\text{ cm}^{-1}$ (C=CH₂). – MS, *m/z* (%): 317 [M^+ , B_2] (25), 288 (39), 232 (14), 220 (19), 208 (15), 164 (15), 152 (17), 124 (22), 112 (27), 84 (56), 56 (100). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.98$, 4.79 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 2.69, 2.61 (NMe_2), 2.0–1.2 (C_8H_{14} ; 2 CCH₂), 1.04, 0.85 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$), 0.9 (EtB). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 54$ ($h_{1/2} = 450\text{ Hz}$), 33 ($h_{1/2} = 240\text{ Hz}$) (ca. 1:1); (THF oder Pyridin): $\delta = 53.7$ ($h_{1/2} \approx 400\text{ Hz}$), 32.6 ($h_{1/2} \approx 250\text{ Hz}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 155.2$ (C=), 111.2 (=CH₂), 46.3 (br. C^{10}), 40.2 (HC^5), 37.8, 36.3 (NMe_2), 31 (HC^1), 31.2, 28.9, 28.4, 28.1, 26.5, 24.0, 23.5, 21.9 ($\text{H}_2\text{C}^{2-4,6-8}$; CH_2C^{10} ; $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 11.8, 10.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$), 8.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}$), 8.5 (BCH₂). – ^{17}O -NMR (CDCl_3): $\delta = 187$. – Kennzahlen^[8] von *rac*-**3**: EZ = 0; HZ = ca. 2 (1.54 + 0.46); $\text{HZ}_{\text{BBN}} = \text{ca. } 1$ (0.79 + 0.18); $\text{BZ}^{\text{[27]}} = \text{ca. } 0.9$ (0.1 + 0.8). – $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{NO}$ (317.1): ber. C 71.96, H 11.76, B 6.81, N 4.42; gef. C 72.11, H 11.85, B 6.70, N 4.40.

Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**3**^[28]: Kristall $0.21 \times 0.17 \times 0.12$ mm, farblos, $T = 190\text{ K}$; monoklin, $a = 7.528(3)$, $b = 24.945(12)$, $c = 11.033(6)$ Å; $\beta = 106.61(3)^\circ$; $V = 1985.4(1.3)$ Å³, $Z = 4$; $d_x = 1.061\text{ g cm}^{-3}$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.06\text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 704$ e, gemessene Beugungsintensitäten 2660, unabhängige 2515, davon beobachtet 1549 [$F_o \geq 4\sigma(F)$], $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, verfeinerte Parameter 209; Nicolet R3m/V; Direkte Methoden; Micro VAX II, SHELXLT-PLUS; SGI IRIS Indigo; $R = 0.0602$, $R_w = 0.0558$; max. Restelektronendichte $0.21\text{ e}\text{Å}^{-3}$.

Reaktionen der Verbindung *rac-3*

a) Analytische Versuche mit Organodiboranen(6)

rac-3 mit $(Pr_2BH)_2$ bei 130°C (Bestimmung der $HZ^{[8]}$): 430.3 mg (1.36 mmol) *rac-3* und 746.5 mg (5.83 mmol) Pr_2BH (7.82% Hydrid-H) erhitzt man 90 min auf ca. 130°C und erhält 0.46 mmol H_2 (MS). Nach Zugabe von ca. 2 ml 2-Ethyl-1-hexanol werden bis max. 70°C 3.46 mmol Gas (MS: 96.1% H_2 , 3.9% C_3H_8) freigesetzt. $HZ = ca. 2 (1.5 + 0.46)$.

rac-3 mit $(Et_2BH)_2$ bei Raumtemp. (Nachweis von H_2): Man vereinigt bei ca. -78°C 183.7 mg (0.58 mmol) *rac-3* mit 201.4 mg (2.38 mmol) Et_2BH (11.86% Hydrid-H), läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch ca. 2 h, wobei ca. 1 ml Gas freigesetzt wird. Nach Zugabe von 2-Ethyl-1-hexanol wird auf 60°C erwärmt: 44.5 Nml (1.98 mmol) Gas (MS: H_2) entsprechend ca. 0.7 mmol pro mmol *rac-3*: $HZ_{Et}^{[8]} = ca. 0.7 (0.7 + ca. 0)$.

rac-3 mit $(Pr_2BH)_2$ bei ca. 90°C nach Vorbehandeln mit Et_3B (Bestimmung der $EZ/HZ^{[8]}$): Eine Lösung von 324.8 mg (1.02 mmol) *rac-3* in ca. 2 ml Et_3B wird ca. 30 min zum Sieden erhitzt (keine Gasabspaltung: $EZ = 0$). Anschließend gibt man zur abgekühlten Lösung 532.0 mg (4.16 mmol) Pr_2BH (7.82% Hydrid-H) und erhitzt 2 h auf ca. 90°C, wobei 0.57 mmol H_2 (MS) abgespalten werden. Mit 2-Ethyl-1-hexanol lassen sich 2.09 mmol >BH -Boran zurücktitrieren: HZ (nach EZ) = ca. 2 (1.5 + 0.5).

rac-3 mit $(Et_2BD)_2$ (Nachweis von HD): Das unter Kühlung auf ca. -78°C erhaltene Gemisch aus 1276.4 mg (4.02 mmol) *rac-3* und 1039.2 mg (13.31 mmol) Et_2BD (12.81% Deuterid-D) wird auf Raumtemp. erwärmt. Die aus der farblosen, klaren Lösung bei ca. 20°C langsam einsetzende Gasentwicklung wird durch Erwärmen auf ca. 95°C vervollständigt: 0.54 mmol HD pro mmol *rac-3* (MS: 97.2% HD , 2.8% H_2); $DZ_{gas} = ca. 0.5$.

rac-3 mit (9*H*-9-*BBN*)₂ bei 130°C (Bestimmung der $HZ_{BBN}^{[8]}$): Die Lösung von 278.2 mg (0.88 mmol) *rac-3* und 581.6 mg (4.8 mmol) 9*H*-9-*BBN* in ca. 2 ml Mesitylen wird 1 h auf etwa 130°C erhitzt. Danach sind 0.18 mmol H_2 (MS) abgespalten und insgesamt 0.85 mmol >BH -Äquivalente verbraucht: $HZ_{BBN}^{[8]} = ca. 1 (0.79 + 0.18)$.

rac-3 mit $NaHBEt_3$ in Mesitylen (Bestimmung der $BZ^{[27]}$): Beim 2.5stdg. Erwärmen von 314.4 mg (0.99 mmol) *rac-3* mit 860.5 mg (3.61 mmol) $NaHBEt_3$ in ca. 2 ml Mesitylen auf 110°C erhält man 0.75 mmol Gas (MS: 70% H_2 , 30% C_2H_6) und verbraucht insgesamt 0.85 mmol >BH -Borat; $BZ^{[27]} = ca. 1 (0.79 + 0.18)$.

b) Produkte der Hydro(Deuterio)borierung von *rac-3*

H_2 aus *rac-3* mit $(Et_2BH)_2$: Man vereinigt bei ca. -78°C 183.7 mg (0.58 mmol) *rac-3* mit 201.4 mg (2.38 mmol) Et_2BH (11.86% Hydrid-H), läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch ca. 2 h, wobei ca. 1 ml Gas freigesetzt wird. Nach Zugabe von 2-Ethyl-1-hexanol wird auf 60°C erwärmt: 44.5 Nml (1.98 mmol) Gas (MS: H_2) entsprechend ca. 0.7 mmol pro mmol *rac-3*: $HZ^{[20,22]} = ca. 0.7 (0.7 + ca. 0)$.

rac-3 mit $(Et_2BH)_2$, nachfolgend mit Ethen [Nachweis von 2,3-(1,5-Cyclooctandiyl)-3,4,6-triethyl-1,2,6-oxadiborinan (5)]: Aus den bei ca. -78°C vereinigten 1425.5 mg (4.5 mmol) *rac-3* und 1144.3 mg (13.57 mmol) Et_2BH (11.86% Hydrid-H) entwickelt sich beim Auftauen auf Raumtemp. sehr langsam Gas. Nach Erwärmen bis auf 95°C werden insgesamt 0.49 mmol H_2 (MS) pro mmol *rac-3* freigesetzt. Man läßt noch ca. 2 h bei 110–120°C reagieren, leitet bei 40°C Ethen ein und entfernt i.Vak. (bis 0.001 Torr; Bad: $\leq 30^\circ C$) ca. 1.2 g leichtflüchtige Verbindungen [$\delta^{11}B$: $\delta = 86.5$ (Et_3B), 52.7 ($(Et_2B)_2O$), 45.8 (Et_2BNMe_2), 33.4 ($(EtBO)_3$)]. Der trübe, viskose Rückstand (1.3 g) besteht aus (^{11}B -NMR) R_3B -Ver-

bindungen (87, br.), R_2BO -Boranen (58), RBO_2 -Boranen (33) und vermutlich $EtB(O)N$ -Boranen (26.4). Beim Destillieren i.Vak. erhält man 500 mg schwach viskoses, farbloses Destillat (Sdp. 90–95°C/0.001 Torr; Bad: $\leq 130^\circ C$) mit ca. 84% **5** [$C_{17}H_{32}B_2O$ (274.0); $\delta^{11}B^{2,6} = 58.9$], ca. 6% ($EtBO$)₃ (33) und ca. 10% einer Verbindung mit $EtB(O)N$ -Gruppierung (26). – MS von **5**, *m/z* (%): 274 [M^+] (8), 245 (12), 218 (100), 189 (34), 162 (57), 133 (32). – ^{13}C -NMR (50.2 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 38$ (br., C^3), ca. 29 (br., C^2), 37.4, 35.1 (d, C^3 , C^4), 22.8, 14.8 (C^5 , C^6), 30.8, 28.4, 28.3, 26.1, 24.1, 24.0 ($\beta\gamma C$), 22.0, 21.9 (H_2C^3 , H_2C^4), 13.3, 12.4 (H_3C^3 , H_3C^4), 7.6 (H_3C^6).

c) Acetylacetonolyse von *rac-3*: Ca. 5 ml *rac-3* in 2 ml Toluol versetzt man bei Raumtemp. mit 0.5 ml Acetylaceton (Hacac) und rührt ca. 2 h, wobei die Lösung gelblich wird: $\delta^{11}B = 55$ (47%), 22.3 (37%) und 7.6 (16%). Nach Zufügen von weiteren 2 ml Hacac und 20stdg. Rühren bei Raumtemp. enthält die gelbe Lösung Verbindungen mit $\delta^{11}B = 55$ (ca. 35%), 32.4 (ca. 27%), 12.8 (ca. 14%) und 8.1 (24%).

Bestimmung der Hydridzahlen von I–III

Thujopsen^[20c,22] (4,7,11,11-Tetramethyltricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undec-4-en) (I) mit $(Pr_2BH)_2$ (Nachweis von H_2): 205.0 mg (1.0 mmol) **I** (^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1) entwickeln in Gegenwart von 755.1 mg (6.28 mmol) Pr_2BH (8.32% Hydrid-H) in 2 h bis 130°C 0.57 mmol H_2 ; Verbrauch: 2.5 mmol >BH pro mmol **I**: $HZ^{[8]} = 2.5 (2 + 0.5)$.

I mit (9*H*-9-*BBN*)₂: Beim 1.5stdg. Erhitzen von 199.6 mg (0.98 mmol) **I** mit der Lösung von 854.1 mg (7.0 mmol) 9*H*-9-*BBN* in ca. 2 ml Mesitylen auf 130°C werden 0.9 mmol >BH -Boran pro mmol **I** verbraucht: $HZ_{BBN}^{[8]} = 1.0 (1 + 0)$.

Dihydroisothujopsen^[20c,22] (1,3,6,10,10-Pentamethylbicyclo[4.4.0]-dec-2-en) (II) mit $(Pr_2BH)_2$ (Nachweis von H_2): 240.7 mg (1.17 mmol) **II** (^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1) und 718.5 mg (6.16 mmol) Pr_2BH (8.58% Hydrid-H) entwickeln beim 2stdg. Erhitzen auf 130°C 0.50 mmol H_2 und verbrauchen insgesamt 1.41 mmol >BH -Boran pro mmol **II**: $HZ = 1.4 (0.9 + 0.5)$.

II mit (9*H*-9-*BBN*)₂: Beim Erhitzen von 206.3 mg (0.99 mmol) **II** und 525.4 mg (4.30 mmol) 9*H*-9-*BBN* in 2 ml Mesitylen wird kein >BH -Boran verbraucht: $HZ_{BBN}^{[8]} = 0$.

Dihydrothujopsen^[20c,22] (1,3,6,10,10-Pentamethylbicyclo[4.4.0]-dec-3-en) (III) mit $(Pr_2BH)_2$: Man erhitzt 223.7 mg (1.08 mmol) **III** (^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 1) und 745.7 mg (6.39 mmol) Pr_2BH (8.58% >BH) 2 h auf 130°C. 1 mmol >BH -Boran wird pro mmol **III** verbraucht: $HZ^{[8]} = 1$.

III mit (9*H*-9-*BBN*)₂: 187.9 mg (0.91 mmol) **III** reagieren mit 523.9 mg (4.29 mmol) 9*H*-9-*BBN* in 2 ml Mesitylen nach 75 min bei 130°C unter Verbrauch von 1 mmol >BH -Boran pro mmol **III**: $HZ_{BBN}^{[8]} = 1$.

[1] 117. Mitteilung über Borverbindungen; 116. Mitteilung: s. Lit.^[15].

[2] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2211–2219.

[3] [3a] R. Köster, *Lewisbase-Tetraorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 620–621. – [3b] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Lewisbase-Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 534–542, speziell S. 537, 541.

[4] [4a] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1017–1023. – [4b] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 627–636.

[5] [5a] R. Köster, *Organo-oxo-borane(2) in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster),

- S. 6-7. — ^[5b] M. Groteklaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 809–810.
- ^[6] ^[6a] G. Raabe, W. Schleker, W. Straßburger, E. Heyne, J. Fleischhauer, V. Bachler, *Z. Naturforsch., Teil A*, **1987**, *42*, 1027–1036. — ^[6b] H. Bock, L. S. Cederbaum, W. v. Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 77–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 88–89. — ^[6c] A. Sporzynski, H. Szatyłowicz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 31–33.
- ^[7] ^[7a] R. Köster, *Amino-diorgano-borane aus Amino-diorgano-borane mit Licht, mit Wärme in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 44–45. — ^[7b] M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1981–1995.
- ^[8] Zur Definition der Kennzahlen HZ, HZ_{BBN}: R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2850–2862, speziell S. 2862.
- ^[9] ^[9a] B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev., Part A*, **1972**, *8*, 1–65, speziell S. 8–9. — ^[9b] R. Köster, *Olefinische Triorganoborane aus olefinischen Triorganoborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 180.
- ^[10] R. Köster, A. Sporzynski, W. Schüßler, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1191–1199.
- ^[11] ^[11a] R. Köster, *Umwandlungen (von Organobor-Verbindungen) durch De-elementborierungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 220–221. — ^[11b] B. Singaram, C. T. Goralski, M. V. Rangai-shenvi, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 384–386. — ^[11c] B. Singaram, M. V. Rangai-shenvi, H. C. Brown, C. T. Goralski, D. L. Hasha, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1543–1549.
- ^[12] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Structural Chem.* **1992**, *3*, 399–403.
- ^[13] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. von Ragué Schleyer, M. Rühl, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 314–316.
- ^[14] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 245–247.
- ^[15] R. Köster, W. Schüßler, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1593–1598.
- ^[16] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ^[17] ^[17a] B. Wrackmeyer, K. Wagner, S. T. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 333–340. — ^[17b] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1451–1453. — ^[17c] M. Yalpani, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 133–141.
- ^[18] Die Kristallstrukturanalyse eines substituierten 10-Ethyliden-9-borabicyclo[3.3.2]decans mit der Summenformel C₃₈H₆₀B₂FeSn₂ ist inzwischen angefertigt worden: Privatmitteilung B. Wrackmeyer mit U. Dörfler, W. Milius, Chem. Laboratorium, Universität Bayreuth, **1994**.
- ^[19] ^[19a] B. R. Gragg, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 1–11. — ^[19b] V. A. Dorokhov, K. L. Cherkasova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1985**, 1933–1934; engl. 1788, *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 42878.
- ^[20] ^[20a] T. J. Logan, T. J. Flautt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3446–3451. — ^[20b] R. Köster, W. Larbig, G. W. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *682*, 21–48. — ^[20c] A. R. Hochstetler, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1883–1886. — ^[20d] R. Köster, *Diorgano-hydroborane aus Dihydro-organo-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 331–332, dort auch weitere Literatur.
- ^[21] 2,6-Diorgano-1,2,6-oxadiborane ÖB(R)CH₂CH₂CH₂BR sind kaum beschrieben: ^[21a] R. Köster, *Tetraorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 811–812. — ^[21b] W. Haubold, A. Gemmler, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 222–230.
- ^[22] ^[22a] Thujopsen (I) ≡ Widdren; vgl. H. Erdtman, I. Norin, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1124–1128; *Chem. Abstr.* **1960**, 16107. — ^[22b] Widdren in *Die Ätherischen Öle* (Gildemeister-Hoffmann), 4. Aufl., Bd. IIIa (Hrsg.: W. Treibs, D. Merkel), **1960**, S. 346–347. — ^[22c] Hinokisäure (≡ Thujopsensäure) in *Die Ätherischen Öle* (Gildemeister-Hoffmann), 4. Aufl., Bd. IIIId (Hrsg.: D. Merkel), **1966**, S. 155–156.
- ^[23] Trialkylborane mit Acetylaceton: vgl. R. Köster, G. W. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *689*, 40–64.
- ^[24] DSC-Analysen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- ^[25] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- ^[26] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- ^[27] ^[27a] BZ = Boratzahl: Volumetrische Bestimmung aktivierter Protonen als H₂ mit NaHBEt₃^[27b,c] in Mesitylen bei ≤130°C. — ^[27b] R. Köster, *Hydro-triorgano-borate aus Triorganoborane mit Alkalimetallhydriden in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1983**, Bd. XIII/3b (Hrsg.: R. Köster), S. 804–808. — ^[27c] R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.
- ^[28] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung *rac-3* können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400818, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- ^[29] ^[29a] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 141–149, speziell S. 142–147. — ^[29b] R. Köster, *Diorgano-hydro-borane aus Diboran(6) mit Triorganoborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 333–334.
- ^[30] ^[30a] R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 1–34, speziell S. 6, 27. — ^[30b] R. Köster, *Diorgano-hydro-borane aus Halogenborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 338–340.
- ^[31] ^[31a] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 147–149. — ^[31b] R. Köster, *Diorgano-hydro-borane aus Hydroborane mit Alkadienen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 330.
- ^[32] Wir danken Herrn Dr. R. Rienacker, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr, für die Überlassung der hochreinen Thujopsen-Kohlenwasserstoffe I–III (¹³C-NMR-Daten Tab. 1).

[145/94]