

Synthese von C-substituierten 2,5-Dihydro-1H-borolen (3-Borolenen)

Gerhard E. Herberich*, Hans-W. Marx und Trixie Wagner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen, Germany

Eingegangen am 30. Mai 1994

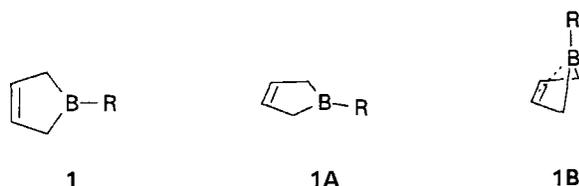
Key Words: 1H-Boroles, 2,5-dihydro / 3-Borolenes / 2-Boraindan, 4,5,6,7-tetrahydro-

Synthesis of C-substituted 2,5-Dihydro-1H-boroles (3-Borolenes)

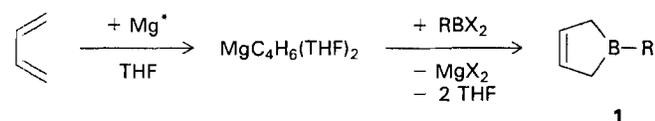
Magnesium-diene addition compounds derived from isoprene, 2,3-dimethylbutadiene, and 1,2-dimethylenecyclohexane are treated with boron halides $\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{iPr}$), PhBCl_2 , or MeBBR_2 to give C-substituted 2,5-dihydro-1H-boroles (3-borolenes) **3–5**. In a new in situ procedure 1,3-pentadiene reacts with $\text{Mg}/\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$ in THF to yield 2-methyl derivatives 2-MeC₄H₅BNR₂ (**2**). The NMe₃ adduct of

4,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-2-boraindan **5e** · NMe₃ undergoes a topomerization with $\Delta G^\ddagger_{290} = 59 \pm 2$ kJ/mol in a dissociative-associative process. The crystal structure of 3,4-dimethyl-1-phenyl-3-borolene (**4d**) has been determined. The molecule displays a classical planar structure. There are no indications for specific intermolecular interactions.

2,5-Dihydro-1H-borole oder 3-Borolene (**1**) sind aufgrund ihrer Allylboran-Teilstruktur hochreaktive ungesättigte Organoborane^[1,2]. Sie können in Abhängigkeit vom Substitutionstyp eine klassische (**1A**) oder eine nichtklassische Grundzustandsstruktur (**1B**) besitzen^[3].



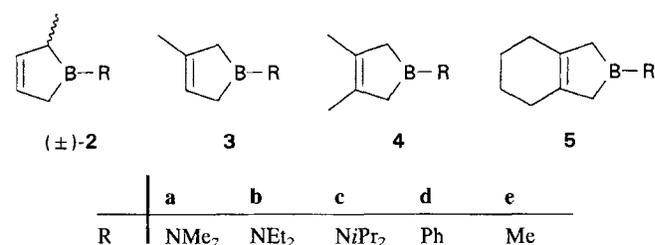
3-Borolene, die an den Ring-C-Atomen keine Substituenten tragen, sind gut bekannt^[2]. Sie sind über die „Magnesium-Route“ zugänglich und haben breite Anwendung zur Darstellung von 2-Borolenen^[2a,4] und 1H-Borol-Dianionen^[5] gefunden, ferner als C₄-Bausteine in der stereoselektiven organischen Synthese^[6] und als Ligandenquelle bei der Darstellung von Borol-Komplexen^[7].



C-substituierte 3-Borolene sind ebenfalls bekannt, jedoch ist ihre Synthese weniger systematisch entwickelt. Wir haben nach Erweiterungen der Magnesium-Route gesucht und erhielten, ausgehend von 1,3-Pentadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und 1,2-Dimethylenecyclohexan, die 3-Borolen-Derivate **2–5**.

Synthesen

Erster Schritt unserer Synthesen ist die Reduktion von Dienen mit Magnesium zu Magnesium-Dien-Additionsverbindungen. Zwei Bedingungen müssen hier erfüllt werden:



1. Das Dien-LUMO darf energetisch nicht zu hoch liegen.
2. Das Magnesium muß sorgfältig aktiviert sein.

Als Dien sind Butadien^[8], Isopren^[9], 2,3-Dimethylbutadien^[10], 2-Phenylbutadien^[11], 2,3-Diphenylbutadien^[12], 1,4-Diphenylbutadien^[11,13], 1,2-Dimethylenecycloalkane $[\text{CH}_2]_n\text{-C}_2(=\text{CH}_2)_2$ mit $n = 3,4,5$ ^[14], Myrcen^[13] und 1-(Dialkylamino)-3,4-dimethylenboracyclopentane^[15] eingesetzt worden. Substituenten in 1,4-Position beeinflussen die Energie des Dien-LUMOs stärker als solche in 2,3-Stellung^[16]. Wie man sieht, tragen die aufgezählten Diene Alkylsubstituenten nur in 2,3-Position, nicht in 1,4-Position; dagegen werden die elektronenziehenden Phenylgruppen in beiden Positionen toleriert. 1,3-Pentadien ist wohl nicht reduzierbar^[17], was wir bestätigen können.

Zur Aktivierung von Magnesium sind viele Methoden verwendet worden^[18], darunter die Aktivierung mit Iod^[19], mit Alkyl- oder Arylhalogeniden^[20], durch Zusatz von Anthracen^[21], durch Ultraschall^[22] oder mechanisch durch trockenes Rühren unter Schutzgas^[23]. Besonders aktives Magnesium erhält man durch Erzeugung des Metalls in situ nach Rieke^[14,24].

Im zweiten Schritt wird die Magnesium-Dien-Verbindung mit Borhalogeniden umgesetzt, zumeist und mit besonders gutem Erfolg mit Dichlor(dialkylamino)boranen. So wurden die Verbindungen **3a–d** aus Isopren, **4a–d**^[25,26] aus 2,3-Dimethylbutadien und **5a–e** aus 1,2-Dimethylenecyclohexan erhalten. Entsprechende Reaktionssequenzen sind

auch mit 1-(Dialkylamino)-3,4-dimethylenboracyclopentanen^[15] und mit 1,4-Diphenylbutadien^[27] möglich. **4c** ist bereits früher aus 2,3-Dimethylbutadien/Kalium/BF₂(NiPr₂) in geringer Ausbeute erhalten worden^[26].

Wie schon erwähnt, versagt die zweistufige Reaktionsführung im Fall des 1,3-Pentadiens. Wir fanden jedoch, daß sich 1,3-Pentadien mit aktiviertem Magnesium und Dichlor(dialkylamino)boranen in THF in einer Eintopfreaktion mit mäßigen Ausbeuten zu den 3-Borolen-Derivaten **2a–c** umsetzen läßt. Die Verwendung von THF als Solvens ist essentiell. In Hexan oder Dioxan konnte keine Reaktion beobachtet werden. In Diethylether ist die Reaktion sehr langsam; gleichzeitige Beschallung mit Ultraschall bewirkt eine deutliche Beschleunigung, aber die Umsetzung bleibt langsamer als in THF. Wenn man versucht, die Eintopfreaktion mit PhBCl₂ durchzuführen, kommt es in erheblichem Umfang zu Etherspaltung.

Von der *B*-Methyl-Verbindung **5e** und von der *B*-Phenyl-Verbindung **3d** wurden kristalline Trimethylamin-Addukte dargestellt.

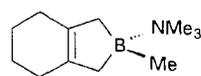
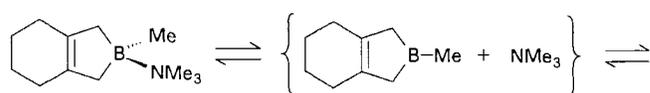
Spektren

Die neuen Verbindungen haben wir in erster Linie durch ihre NMR-Spektren charakterisiert. Bei den ¹H-NMR-Spektren mußte im allgemeinen wegen der zu großen Anzahl der Protonen auf eine vollständige Spektrenanalyse verzichtet werden; eine Spektrensimulation für **2b** und Details der Zuordnung für **3c** finden sich im experimentellen Teil.

Während die ¹H-NMR-Spektren der 4,5,6,7-Tetrahydro-2-boraindane **5** effektiver C_{2v}-Symmetrie entsprechen, besitzt das Trimethylamin-Addukt **5e** · NMe₃ nur noch laterale Symmetrie (C_s). Die Verbindung besitzt also diastereotopie Gerüstseiten. So findet man im Tieftemperaturspektrum von **5e** · NMe₃ (500 MHz, –55°C) für die Protonen der BCH₂-Gruppierungen in 1,3-Position ein AB-System. Dieses AB-System koalesziert bei höherer Temperatur und geht in ein Singulett (60 MHz, 20°C) über. Der zugrundeliegende dynamische Prozeß ist die Topomerisierung des Addukts, welche die diastereotopen Ringseiten im Zeitmittel identisch macht.

Für die Topomerisierung nehmen wir einen dissoziativ-assoziativen Prozeß an. Im System Me₃B/NMe₃ ist dieser Mechanismus nachgewiesen und eine Aktivierungsenergie E_A = 73.3 kJ/mol (entsprechend ΔG[‡]₂₅₀ = 57 ± 3 kJ/mol) gefunden worden^[28]. Da für **5e** · NMe₃ die Lage der ¹H-NMR-Signale (*B*-Methyl-Gruppe und NMe₃) temperaturunabhängig ist, muß die Konzentration an freiem Trimethylamin im Gleichgewicht verschwindend klein sein. Unter diesen Bedingungen kann die Aktivierungsenergie mittels der Koaleszenztemperaturmethode bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichung (1)^[29] erhält man mit T_c = 290 K, J = 17.0 Hz und Δν = 44.1 Hz die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG[‡]₂₉₀ = 59 ± 2 kJ/mol.

Im Fall des Adduktes **3d** · NMe₃ sind die Verhältnisse komplizierter. Das Boran **3d** besitzt C_s-Symmetrie und ist damit prochiral. Im (racemischen) Addukt **3d** · NMe₃ liegt nun ein chirales Bor-Zentrum vor. Infolgedessen sind die



$$\Delta G^{\ddagger} = RT_c \ln \frac{\sqrt{2} RT_c}{\pi N h \sqrt{6J^2 + \Delta \nu^2}} \quad (1)$$

Protonen der beiden BCH₂-Gruppen jeweils diastereotop. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man effektive C_s-Symmetrie (60 MHz, 20°C) und bei höherer Spektrometerfrequenz (300 MHz, 20°C) Linienverbreiterung. Es gibt also hier wieder einen dynamischen Prozeß, welcher nun den Charakter einer Epimerisierung hat. Auf eine weitergehende Untersuchung wurde verzichtet.

Struktur von 3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-borolen (**4d**)

Wie eingangs erwähnt, können 3-Borolene eine klassische (**1A**) oder eine nichtklassische Struktur (**1B**) annehmen^[3]. *B*-Amino-Substituenten stabilisieren die klassische Struktur aufgrund der bindenden π-Wechselwirkung der B–N-Gruppe. Eine Strukturbestimmung für ein einfaches 1-Amino-3-borolen ist für **4c** bereits bekannt^[26]. In der entsprechenden 1-Phenyl-Verbindung **4d** hat eine solche π-Wechselwirkung nur wenig Gewicht^[3a]. Die spektroskopischen Daten von **4d**, insbesondere seine chemische Verschiebung δ(¹¹B) = 89, geben keinen Hinweis auf eine nichtklassische Struktur in Lösung. Daß die klassische Struktur auch im festen Zustand vorliegt, wird durch eine Strukturanalyse gesichert.

Einkristalle von **4d** wurden aus Pentanlösung bei –30°C erhalten. **4d** kristallisiert in der Raumgruppe Cc mit zwei unabhängigen Molekülen in allgemeiner Lage. Hinweise auf spezifische intermolekulare Wechselwirkungen (zwischen dem Acceptor-Orbital am Bor und besetzten π-Orbitalen von Nachbarmolekülen) wurden nicht gefunden.

Die beiden unabhängigen Moleküle (A und B) haben im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch gleiche Strukturen. Das Molekül (Abb. 1) ist nahezu planar; der Diederwinkel zwischen der Borolen- und der Phenyl-Ausgleichsebene beträgt 5(1)° [5.8(6) für Molekül A und 4.4(8)° für B]. Die Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen der Erwartung. Ein Vergleich mit den bekannten Daten der Amino-Verbindung **4c**^[26] zeigt nur einen signifikanten Unterschied. Der Abstand B–C beträgt 157.4(3) für **4d** und 159.2(2) pm für **4c**. Die beobachtete Bindungsverkürzung dürfte eine Folge der stärkeren Positivierung des Bor-Atoms in **4d** sein.

Diskussion

In dieser Arbeit haben wir eine systematische Synthese für C-substituierte 3-Borolene entwickelt. Diene mit terminalen Substituenten wie 1,3-Pentadien können mit Hilfe der

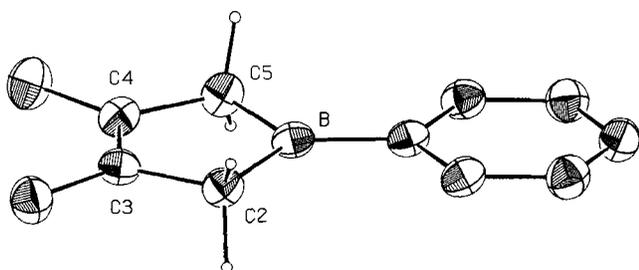


Abb. 1. Molekülstruktur von **4d** (Molekül A; nur frei verfeinerte Wasserstoff-Atome werden gezeigt) mit Atomnummerierung, ausgewählten Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [°]

	Molekül A	Molekül B
B–C2/B–C5	156.9(2)/157.4(2)	157.7(3)/157.6(3)
C2–C3/C4–C5	150.5(2)/150.8(3)	149.7(3)/149.7(3)
C3–C4	133.8(2)	134.6(2)
C2–B–C4	106.8(2)	105.8(1)
B–C2–C3	103.6(1)	104.2(1)
B–C5–C4	103.3(1)	104.0(1)
C2–C3–C4	113.2(1)	112.8(2)
C3–C4–C5	113.2(1)	113.2(1)

neuen „in situ“-Reaktionsführung erstmals in 3-Borolen mit Substituenten in 2-Stellung übergeführt werden.

Die Magnesium-Route kann natürlich nur angewendet werden, wenn das Dien überhaupt mit Magnesium zu reagieren vermag. Z.B. ließ sich 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan (**6**) weder thermisch noch sonochemisch noch in situ mit aktiviertem Magnesium umsetzen. Die entsprechenden 3-Borolene **7** konnten dennoch mit Hilfe aufwendiger Alternativen erhalten werden, und zwar über den Zirconocen-Komplex $Cp_2Zr \cdot 6$ und über das Dikalio-Derivat von 2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en^[30].



Eine quantenchemische Untersuchung der Struktur von 3-Borolen C_4H_6BH ergab, daß für dieses hypothetische Molekül die nichtklassische Struktur **1B** marginal stabiler (<4 kJ/mol) ist als die klassische **1A**, und daß die beiden Strukturen nur durch eine geringe Barriere getrennt sind^[3a]. In Verbindung **4d** liegt eine schwache π -Wechselwirkung zwischen dem Acceptor-Orbital am Bor-Atom und den π -Elektronen der B-Phenyl-Gruppe vor, so daß hier die klassische Struktur günstiger werden dürfte.

Im festen Zustand sind die Gitterkräfte in van der Waals-Kristallen typischerweise eine Größenordnung größer als die hier diskutierten Energieunterschiede. Der kristallographische Befund kann deshalb die Strukturalternative **1A** versus **1B** hier nicht entscheiden. In Lösung wird man wegen der geringen Barriere zwischen **1A** und **1B** die Isomeren nicht NMR-spektroskopisch nebeneinander beobachten können; für die mobile Gleichgewichtsmischung sind dann gemittelte chemische Verschiebungen zu erwarten. Eine Be-

teilung der nichtklassischen Form würde sich als Hochfeldverschiebung der olefinischen ^{13}C -Signale und dramatischer des ^{11}B -Signals zu erkennen geben. Tatsächlich entspricht z.B. $\delta(^{11}B) = 89$ für **4d** ganz der Erwartung für die klassische Struktur **1A**. In summa: Der Grundzustand der hier beschriebenen 3-Borolene ist klassisch!

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

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Seesand zur Verwendung als Filterhilfe (Riedel de Haën) wurde 12 h bei 300°C/10⁻⁵ bar ausgeheizt. – NMR: WH-270 PFT (^{13}C , 67.88 MHz) und WP-80 PFT (1H , 80 MHz), Bruker; NM-PS-100 (^{11}B , 32.08 MHz) und NM-L-60H (1H , 60 MHz), Jeol; ferner VXR 300 (1H , 300 MHz; ^{13}C , 75.43 MHz) und Unity-500 (1H , 500 MHz; ^{13}C , 125.7 MHz), Varian; in Klammern *J*-Werte in Hz. – MS: Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV) und Finnigan-MAT 95 (nominelle Elektronenenergie 70 eV).

1. *Zweistufige Synthese*: Ein Überschuß von Magnesiumspänen wird in 50 ml THF suspendiert und mit einigen Körnchen Iod und etwas Brombenzol (0.5–1 ml) 0.5 h unter Beschallung mit Ultraschall gerührt. Anschließend wird das Dien zugegeben. Das Anspringen der Reaktion ist erkennbar an einer Grünfärbung der Lösung. Es wird eine Woche gerührt. Im Falle des 2,3-Dimethylbutadiens und des 1,2-Dimethylcyclohexans fallen die Produkte teilweise als blaßgrüne Feststoffe aus. Die Lösung wird mitsamt dem Feststoff von unverbrauchtem Magnesium dekantiert; sodann entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum. Die so erhaltenen Magnesium-Diene werden ohne weitere Reinigung in die Borolensynthese eingesetzt. – Eine Suspension von 1 Äquivalent Magnesium-Dien in Pentan wird bei –78°C mit einer äquimolaren Menge Dihalogenboran versetzt. Dann läßt man die Temp. ansteigen. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man bei Raumtemp. nach (^{11}B -NMR-Kontrolle). Ausgefallenes Magnesiumchlorid wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Dann entfernt man das Lösungsmittel vom Filtrat und erhält das Produkt durch Umkondensieren unter vermindertem Druck.

2. *Eintopfverfahren*: Magnesiumpulver wird, wie oben beschrieben, aktiviert. Man fügt 4 ml 1,3-Pentadien zu und rührt 0.5 h. Dann gibt man das entsprechende Dichlor(dialkylamino)boran zu und rührt solange bei Raumtemp., bis das Dichlorboran völlig verbraucht ist (^{11}B -NMR-Kontrolle). Zur Aufarbeitung stehen zwei Verfahren zur Verfügung. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Pentan gewaschen. Alternativ kann man Dioxan zufügen und das entstandene unlösliche Magnesiumchlorid-Dioxan-Solvat abfiltrieren. In beiden Varianten entfernt man anschließend das Lösungsmittel vom Filtrat und erhält das Produkt durch Umkondensieren unter vermindertem Druck.

Allgemeine Eigenschaften: Die 3-Borolene sind in der Regel farblos, im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten; für kristalline Vertreter sind Schmp. angegeben. Die 1-(Dialkylamino)-Derivate sind mäßig sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, während die 1-Alkyl- und 1-Aryl-Verbindungen extrem empfindlich sind. Die Reinheit der Proben wurden NMR-spektroskopisch kontrolliert; nur Verbindung **5e** (Reinheit ca. 85%) konnte nicht befriedigend rein erhalten werden. Auf Elementaranalysen wurde wegen der Empfindlichkeit und teilweise auch beträchtlichen Flüchtigkeit der Substanzen generell verzichtet.

1-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-2-methyl-1H-borol (2a): Aus 1.2 g Mg, 4.0 ml, 1,3-Pentadien (2.73 g, 40 mmol) und 2.90 g $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ (23.1 mmol) erhält man nach Vorschrift 2.0.97 g (34%) **2a**; Sdp. 50–60°C/30 mbar. – MS, *m/z* (%): 123 (90) [M^+], 45 (100) [NHMe_2^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.76$ (m, CH=CH), 1.75 (q, t⁴, 7.6/2.0, 2-H), 1.55 (d, t⁴, 21.2/2.0, 5-H_a), 1.44 (d, t⁴, 21.2/2.0, 5-H_b), 0.96 (d, 7.6, 2-Me); NMe_2 : 2.81 und 2.73 (s). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.8$ (C-3), 130.9 (C-4), 28 (br, C-2), 22 (br, C-5), 15.6 (2-Me); NMe: 41.2 und 40.1.

1-(Diethylamino)-2,5-dihydro-2-methyl-1H-borol (2b): Aus 1.2 g Mg, 4.0 ml, 1,3-Pentadien (2.73 g, 40.1 mmol) und 2.60 g $\text{BCl}_2(\text{NEt}_2)$ (18.8 mmol) erhält man nach Vorschrift 2.0.98 g (35%) **2b**; Sdp. 50–60°C/15 mbar. – MS, *m/z* (%): 151 (37) [M^+], 136 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.79$ (m, 3-H), 5.76 (m, 4-H), 1.76 (q, t⁴, 7.6/2.0, 2-H), 1.57 (d, t⁴, 21.1/2.0, 5-H_a), 1.46 (d, t⁴, 21.1/2.0, 5-H_b), 0.97 (d, 7.9, 2-Me); NEt_2 : 3.142 und 3.138 (dq, –13.8/7.1, CH), 3.02 (q, 7.1, CH_2), 1.09 und 1.05 (t, 7.1, Me). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte nach Zerlegung des A_3BCDXY -Spinsystems in ein A_3BXY - (2-Me, 2-H, 3-H, 4-H) und ein BCDXY -Spinsystem (2-H, 3-H, 4-H, 5-H_a, 5-H_b) simuliert werden; folgende Kopplungskonstanten ergaben sich: $^3J(2, \text{Me}) = 7.90$, $^3J_{23} = 1.55$, $^4J_{24} = -1.80$, $^4J(2, 5\text{-H}_a) = -2.3$, $^4J(2, 5\text{-H}_b) = -2.3$, $^3J_{34} = 5.60$, $^4J(3, 5\text{-H}_a) = 2.1$, $^4J(3, 5\text{-H}_b) = 2.1$, $^3J(5\text{-H}_a, 5\text{-H}_b) = -21.5$, für alle übrigen $J = 0$ Hz. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.8$ (C-3), 130.7 (C-4), 43.5 und 42.8 (NCH₂), 28 (br, C-2), 22 (br, C-5), 16.1, 15.6 und 15.1 (2-Me und 2 Me aus NEt_2).

1-(Diisopropylamino)-2,5-dihydro-2-methyl-1H-borol (2c): Aus 1.2 g Mg, 4.0 ml, 1,3-Pentadien (2.73 g, 40.1 mmol) und 2.90 g $\text{BCl}_2(\text{NiPr}_2)$ (16.0 mmol) erhält man nach Vorschrift 2.1.04 g (36%) **2c**; Sdp. 50–60°C/5 mbar. – MS, *m/z* (%): 179 (31) [M^+], 164 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.81$ (m, 3-H), 5.77 (m, 4-H), 1.79 (q, t⁴, 7.6/2.0, 2-H), 1.73 (d, t⁴, 21.2/2.0, 5-H_a), 1.67 (d, t⁴, 21.2/2.0, 5-H_b), 0.95 (d, 7.6, 2-Me); NiPr_2 : 3.84 und 3.28 (sept, 6.7, NCH), 1.19, 1.16, 1.13 und 1.11 (d, 6.7, Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.9$ (C-3), 131.0 (C-4), 29 (br, C-2), 23 (br, C-5), 16.4 (2-Me); NiPr_2 : 51.5 und 44.8 (CH), 24.5, 23.7, 22.4 und 22.0 (Me).

1-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-3-methyl-1H-borol (3a): Aus 4.87 g Magnesium-Isopren (20.6 mmol) und 2.59 g $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ (20.6 mmol) erhält man nach Vorschrift 1.2.27 g (90%) **3a**; Sdp. 65°C/30 mbar. – MS, *m/z* (%): 123 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.44$, (m br, 4-H), 1.74 (dt, 2.0/2.0/1.0, 3-Me), 1.49 (qd, 2.0/ca. 2, 2 × 2-H), 1.45 (br, 2 × 5-H); NMe_2 : 2.74 und 2.70 (s). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 49$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.52$ (C-3), 126.40 (C-4), 27.5 (br, C-2), 23.0 (br, C-5), 20.48 (3-Me); NMe_2 : 40.50 und 40.18.

1-(Diethylamino)-2,5-dihydro-3-methyl-1H-borol (3b): Aus 4.05 g Magnesium-Isopren (17.1 mmol) und 2.39 g $\text{BCl}_2(\text{NEt}_2)$ (17.1 mmol) erhält man nach Vorschrift 1.1.98 g (77%) **3b**; Sdp. 69°C/15 mbar. – MS, *m/z* (%): 151 (31) [M^+], 136 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.47$ (m br, 4-H), 1.76 (dt, 2.4/2.4/1.0, 3-Me), 1.52 (quin, 2.4, 2 × 2-H), 1.47 (br, 2 × 5-H); NEt_2 : 3.05 und 3.04 (q, 7.1, CH_2), 1.06 und 1.05 (t, 7.1, Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.67$ (C-3), 126.58 (C-4), 27 (br, C-2), 23 (br, C-5), 20.40 (3-Me); NEt_2 : 43.87 und 43.58 (CH), 15.37 (2 Me).

1-(Diisopropylamino)-2,5-dihydro-3-methyl-1H-borol (3c): Aus 5.40 g Magnesium-Isopren (22.8 mmol) und 4.14 g $\text{BCl}_2(\text{NiPr}_2)$ (22.8 mmol) erhält man nach Vorschrift 1.3.85 g (94%) **3c**; Sdp. 56°C/7 mbar. – MS, *m/z* (%): 179 (30) [M^+], 164 (100) [$\text{M}^+ -$

Me]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.46$ (m br, 4-H), 1.75 (dt, 2.4/2.4/1.0, 3-Me), 1.63 (quin, 2.4, 2 × 2-H), 1.59 (dq, 2.1/1, 2 × 5-H); NiPr_2 : 3.480 und 3.476 (sept, 6.7, CH), 1.14 und 1.12 (d, 2 Me). – Die Zuordnung der Signale von 2-H und 5-H des Ringgerüsts erfolgte aufgrund der Signalbreiten und der Kopplungskonstanten. So beobachtet man für 2-H ein virtuelles Pentett mit „ J “ = 2 Hz und für 5-H ein virtuelles Sextett mit „ J “ = 1 Hz. Wir nehmen an, daß 5-H mit 4-H ($^3J = 2$ Hz) und den Protonen von 3-Me koppelt ($^2J = 1$ Hz), während 2-H mit 4-H ($^4J = 2.4$ Hz) und 3-H ($^4J = 1.4$ Hz) koppelt. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.22$ (m, 5.5, C-3), 126.34 (dm, 154.6/5.8, C-4), 29.0 (t br, 110, C-2), 24.5 (br, verdeckt, C-5), 20.11 (q, 124.4, 3-Me); Zuordnung von C-2 und C-5: Man erwartet eine Hochfeldverschiebung des C-5- gegenüber dem C-2-Signal aufgrund der zu C-2 β -ständigen und zu C-5 γ -ständigen 3-Me-Gruppe. NiPr_2 : 48.42 und 48.32 (d, 134, CH), 22.91 und 22.85 (qm, 125.2/4.4, 2 Me).

2,5-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-1H-borol (3d): Aus 8.50 g Magnesium-Isopren (35.9 mmol) und 5.70 g BCl_2Ph (35.9 mmol) erhält man nach Vorschrift 1.3.8 g (68%) **3d**; Sdp. 55°C/Hochvak., Schmp. 16°C. – MS, *m/z* (%): 156 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.67$ (m, 4-H), 2.32 (m, 2 × 2-H), 2.27 (m, 2 × 5-H), 1.89 (m, 3-Me); Phenyl: 7.84 (m, 2H_o), 7.51 (m, H_p), 7.43 (m, 2H_m). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 87$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.37$ (m, C-3), 126.09 (dm, 151.0/5.8, C-4), 34.4 (t br, 110, C-2), 30.2 (t br, 110, C-5), 19.42 (q, 125.0, 3-Me); Phenyl: 138 (br, C_i), 136.35 (dt, 157.6/7.4, 2 C_o), 132.60 (dt, 159.2/7.6, C_p), 127.76 (dd, 159.3/7, 2 C_m).

2,5-Dihydro-3-methyl-1-phenyl-1H-borol-Trimethylamin (3d · NMe₃): Zu einer Lösung von 0.57 g (3.65 mmol) **3d** in 3 ml Et_2O wird bei –78°C eine Lösung von NMe_3 in Et_2O getropft. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen alles Flüchtigen i. Vak. wird aus Hexan/ Et_2O (4:10) umkristallisiert. Man erhält 0.62 g (79%) **3d · NMe₃**; Schmp. 84–86°C. – MS, *m/z* (%): 156 (100) [$\text{M}^+ - \text{NMe}_3$]. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.39$ (br, 4-H), 1.72 (br, 3-Me), 1.52 (br, je 2 × 2-/5-H); Phenyl: 7.5 (m, 2H_o), 7.2 (m, 2H_m/H_p); NMe_3 : 2.39 (s, 3 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3 , –50°C): $\delta = 143.3$ (m, 5, C-3), 127.5 (dq, 155/6.5, C-4), 31.0 (t br, 114, C-2), 26.1 (t br, 113, C-5), 20.6 (q, 124.0, 3-Me); Phenyl: 151.1 (br, C_i), 136.0 (dt, 155.8/7.5, 2 C_o), 126.5 (dd, 158.7/6.7, 2 C_m), 125.2 (dt, 158.0/7.4, C_p); NMe_3 : 47.8 (q, 139.2, 3 Me).

1-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-3,4-dimethyl-1H-borol (4a): Aus 21.0 g Magnesium-2,3-Dimethylbutadien (83.8 mmol) und 10.5 g $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ (83.4 mmol) erhält man nach Vorschrift 1.5.20 g (45%) **4a**; Sdp. 60°C/11 mbar. – MS, *m/z* (%): 137 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (m br, 3-/4-Me), 1.54 (m br, 2 × 2-/5-H); NMe_2 : 2.78 (s, 2 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.0$ (m, C-3/4), 29 (t br, 110, C-2/5), 16.9 (q, 124.5, 3-/4-Me); NMe_2 : 40.4 (qq, 133.7/4.3, 2 NMe).

1-(Diethylamino)-2,5-dihydro-3,4-dimethyl-1H-borol (4b): Aus 11.50 g Magnesium-2,3-Dimethylbutadien (45.9 mmol) und 6.50 g $\text{BCl}_2(\text{NEt}_2)$ (46.5 mmol) erhält man nach Vorschrift 1.5.20 g (69%) **4b**; Sdp. 80°C/4 mbar. – MS, *m/z* (%): 165 (70) [M^+], 150 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (m, 3-/4-Me), 1.54 (m br, 2 × 2-/5-H); NEt_2 : 3.05 (q, 7.1, 2 CH_2), 1.06 (t, 7.1, 2 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.0$ (m, 5.8, C-3/4), 29.1 (t br, 110, C-2/5), 16.9 (q, 124.5, 3-/4-Me); NEt_2 : 43.8 (tq, 134.2/4.4, 2 CH_2), 15.8 (q, 125.3, 2 Me).

1-(Diisopropylamino)-2,5-dihydro-3,4-dimethyl-1H-borol (**4c**): Aus 7.15 g Magnesium-2,3-Dimethylbutadien (28.5 mmol) und 5.19 g $\text{BCl}_2(\text{NiPr}_2)$ (28.5 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 4.41 g (80%) **4c**; Sdp. 70–80°C/1 mbar. – MS, m/z (%): 193 (28) [M^+], 178 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.66$ (br, 3-/4-Me), 1.66 (br, 2 \times 2-/5-H); NiPr_2 : 3.48 (sept, 6.8, 2 CH), 1.12 (d, 6.8, 4 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.6$ (s, C-3/4), 29.0 (t br, 110, C-2/5), 16.7 (q, 124.4, 3-/4-Me); NiPr_2 : 48.4 (d, 134.2, 2 CH), 23.0 (quinn, 125.3/4.2, 4 Me).

2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-1-phenyl-1H-borol (**4d**): Aus 32.0 g Magnesium-2,3-Dimethylbutadien (128 mmol) und 20.3 g PhBCl_2 (128 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 7.5 g (34%) **4d**; Sdp. 64°C/Hochvak., Schmp. 50°C. – MS, m/z (%): 170 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.25$ (m, 2 \times 2-/5-H), 1.75 (m, 3-/4-Me); Phenyl: 7.74 (m, 2 H_o), 7.40 (m, 2 H_m), 7.33 (m, H_p). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 89$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.7$ (s, C-3/4), 36.0 (t br, 116, C-2/5), 16.6 (q, 125.0, 3-/4-Me); Phenyl: 136.5 (dt, 158.0/7.0, 2 C_o), 132.7 (dt, 159.0/7.0, C_p), 128.3 (dd, 159.0/7.0, 2 C_m).

2-(Dimethylamino)-4,5,6,7-tetrahydro-2-boraindan (**5a**): Aus 2.80 g Magnesium-1,2-Dimethylencyclohexan (10.2 mmol) und 1.30 g $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ (10.2 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 1.28 g (78%) **5a**; Sdp. 88°C/8 mbar, Schmp. 23°C. – MS, m/z (%): 163 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.96$ (m, 2 \times 4-/7-H), 1.59 (m, 2 \times 5-/6-H), 1.44 (m, 2 \times 1-/3-H); NMe_2 : 2.73 (s, 2 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.13$ (C-4a/7a), 29.13 (C-4/7), 27.19 (br, C-1/3), 23.63 (C-5/6); NMe_2 : 40.56.

2-(Diethylamino)-4,5,6,7-tetrahydro-2-boraindan (**5b**): Aus 2.94 g Magnesium-1,2-Dimethylencyclohexan (10.6 mmol) und 1.68 g $\text{BCl}_2(\text{NEt}_2)$ (12.0 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 1.32 g (65%) **5b**; Sdp. 81°C/2 mbar. – MS, m/z (%): 191 (92) [M^+], 176 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.98$ (m, 2 \times 4-/7-H), 1.60 (m, 2 \times 5-/6-H), 1.47 (m, 2 \times 1-/3-H); NEt_2 : 3.04 (q, 7.2, 2 CH_2), 1.05 (t, 7.2, 2 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.15$ (s br, C-4a/7a), 29.17 (t, 123.6, C-4/7), 26.9 (t br, verdeckt, C-1/3), 23.68 (tp, 126.7/3.5, C-5/6); NEt_2 : 43.78 (tq, 134.2/4.3, 2 NCH_2), 15.39 (q, 125.5, 2 Me).

2-(Diisopropylamino)-4,5,6,7-tetrahydro-2-boraindan (**5c**): Aus 4.70 g Magnesium-1,2-Dimethylencyclohexan (17.0 mmol) und 2.66 g $\text{BCl}_2(\text{NiPr}_2)$ (14.6 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 3.00 g (94%) **5c**; Sdp. 80–90°C/1 mbar. – MS, m/z (%): 219 (25) [M^+], 204 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.03$ (m, 2 \times 4-/7-H), 1.65 (m, 2 \times 1-/3-H und 2 \times 5-/6-H); NiPr_2 : 3.53 (sept, 6.7, 2 CH), 1.18 (d, 6.7, 4 Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 51$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.7$ (s br, C-4a/7a), 29.0 (t, 123.4, C-4/7), 29 (t br, verdeckt, C-1/3), 23.7 (tm, 125, C-5/6); NiPr_2 : 48.5 (d, 134.9, 2 CH), 23.0 (qm, 125.3/4.4, 4 Me).

4,5,6,7-Tetrahydro-2-phenyl-2-boraindan (**5d**): Aus 3.32 g Magnesium-1,2-Dimethylencyclohexan (12.0 mmol) und 2.00 g PhBCl_2 (12.7 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 1.77 g (75%) **5d**; Sdp. 90°C/Hochvak., Schmp. 43°C. – MS, m/z (%): 196 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.26$ (m, 2 \times 1-/3-H), 2.10 (m, 2 \times 4-/7-H), 1.67 (m, 2 \times 5-/6-H); Phenyl: 7.85 (m, 2 H_o), 7.50 (m, H_p), 7.42 (m, 2 H_m). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 89$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.03$ (s br, C-4a/7a), 34.2 (t br, 117, C-1/3), 28.76 (t, 124.3, C-4/7), 23.60 (tquin, 126.9/3.5, C-5/6); Phenyl: 138.5 (s br, C_p), 136.55 (dt, 157.7/7.3, 2 C_o), 135.72 (dt, 159.2/7.5, C_p), 127.93 (dd, 159.1/6.7, 2 C_m).

4,5,6,7-Tetrahydro-2-methyl-2-boraindan (**5e**): Aus 6.30 g Magnesium-1,2-Dimethylencyclohexan (22.8 mmol) und 4.10 g BBr_2Me

(22.1 mmol) erhält man nach Vorschrift 1 1.60 g (55%) **5e**; Sdp. 87°C/45 mbar. – MS, m/z (%): 134 (100) [M^+]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.00$ (m, 2 \times 4-/7-H), 1.83 (m, 2 \times 1-/3-H), 1.61 (m, 2 \times 5-/6-H), 0.96 (br, Me). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 95$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3 , 223 K): $\delta = 136.14$ (s, C-4a/7a), 37.50 (t, 116.4, C-1/3), 28.33 (t, 124.3, C-4/7), 23.31 (t, 126.6, C-5/6), 8.94 (q br, Me, 115.4).

4,5,6,7-Tetrahydro-2-methyl-2-boraindan-Trimethylamin (**5e**· NMe_3): Zu einer Lösung von 0.80 g (6.0 mmol) **5e** in wenig Et_2O wird bei –78°C eine Lösung von NMe_3 in Et_2O getropft. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen alles Flüchtigen i. Vak. wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 0.95 g (82%) **5e**· NMe_3 ; Schmp. 66–67°C. – MS, m/z (%): 134 (81) [$\text{M}^+ - \text{NMe}_3$], 58 (100) [$\text{Me}_2\text{NCH}_2^+ - \text{Me}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.85$ (br, 4-/7-H), 1.53 (br, 5-/6-H), 0.91 (br, 1-/3-H); BMe: –0.26 (br); NMe_3 : 2.39 (s). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 218 K): $\delta = 1.84$ (br, 4-/7-H), 1.50 (br, 5-/6-H), 0.96 (d, 17.0, 1-/3- H_a), 0.82 (d, 17.0, 1-/3- H_b); Methyl: –0.23 (s); NMe_3 : 2.39 (s). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3 , 223 K): $\delta = 136.3$ (s, C-4a/7a), 31.9 (t br, 111.2, C-1/3), 29.4 (t, 123.4, C-4/7), 23.6 (t, 125.9, C-5/6); BMe: 6.7 (q br, 112); NMe_3 : 47.9 (q, 138.9, 3 NMe).

Strukturbestimmung von 3,4-Me₂C₄H₄BPh (**4d**): C₁₂H₁₅B, Molmasse 170.06 g/mol, monoklin, *Cc* (Nr. 9)^[31], $a = 2096.9(8)$, $b = 1183.7(2)$, $c = 843.7(2)$ pm, $\beta = 90.08(2)^\circ$, $V = 2.094(2)$ nm³, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.079$ g/cm³, $\mu = 4.0$ cm^{–1}. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Cu-K α -Strahlung (Graphitmonochromator), Kristallgröße 1.0 \times 1.0 \times 0.8 mm³, Meßtemperatur –40°C. Im ω - Θ -Scan wurden 2223 Reflexe ($5^\circ < \Theta < 65^\circ$) vermessen, von denen 2001 symmetrieunabhängige mit $I > 2.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung (266 Parameter) benutzt wurden. Die Strukturlösung^[32] erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN)^[33] und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome an C-2 und C-5 isotrop verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mitgeführt [$d_{\text{CH}} = 0.98$ Å, $B_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 B_{\text{iso}}(\text{C})$]. Gewichtungsfaktor $1/\sigma^2(F_o)$, $R = 0.057$, $R_w = 0.079$, keine Absorptionskorrektur, Korrektur auf Sekundärestinktion; die größte Restelektronendichte betrug $0.343 \cdot 10^{-6}$ e pm^{–3}^[34].

[1] G. Zweifel, S. J. Backlund, T. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5192–5194; G. M. Clark, K. G. Hancock, G. Zweifel, *ibid.* **1971**, *93*, 1308–1309; T. M. Shoup, G. Zweifel, *Organometallic Syntheses* **1986**, *3*, 456–458.

[2] [2a] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433. – [2b] G. E. Herberich, B. Heßner, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, C35–C37.

[3] [3a] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. v. R. Schleyer, M. Bühl, M. Brehmer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897–7901. – [3b] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981. – [3c] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.

[4] G. E. Herberich, S. Wang, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1625–1627.

[5] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1388–1391; G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 330–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 317–318.

[6] G. E. Herberich, U. Englert, S. Wang, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 297–304; und für C-substituierte Derivate: G. Zweifel, T. M. Shoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5578–5579.

[7] G. E. Herberich, T. Carstensen, D. P. J. Köffer, N. Klaff, R. Boese, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M. Stephan, H. Meth, U. Zenneck, *Organometallics* **1994**, *13*, 619–630.

[8] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201–213; H. E. Ramsden, U. S. Pat. **1968**, 3388179; *Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 67563d.

[9] H. Yasuda, Y. Nakano, K. Natsukawa, H. Tani, *Macromolecu-*

- les **1978**, *11*, 586–592; M. Yang, K. Yamamoto, N. Otake, M. Ando, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *44*, 3843–3846.
- [10] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388–396.
- [11] R. D. Rieke, H. Xiong, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3109–3118.
- [12] M. Takaki, Y. Kondo, R. Asami, *Kobunshi Ronbunshu* **1989**, *46*, 545–550.
- [13] R. Baker, R. C. Cookson, A. D. Saunders, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1809–1814.
- [14] H. Xiong, R. D. Rieke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5269–5272.
- [15] G. E. Herberich, U. Eigendorf, U. Englert, *Chem. Ber.* **1994**, *126*, 1037–1039.
- [16] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**.
- [17] A. M. Moiseenkov, B. A. Czeskis, A. V. Semenovskiy, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 853–856; S. Akutagawa, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7420–7421; vgl. auch H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 105–119.
- [18] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164.
- [19] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2759–2765.
- [20] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 879–881; B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichtig, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378–1392; J. Blenkins, B. Hessen, F. v. Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 459–469.
- [21] H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 749–750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 728; B. Bogdanović, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 261–267.
- [22] J. M. McCall, J. R. Morton, K. F. Preston, *Organometallics* **1984**, *3*, 238–240; T. Alonso, S. Harvey, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *ibid.* **1987**, *6*, 2110–2116; A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, *11*, 317–320; T. Kataoka, K. Tsutsumi, K. Kano, K. Mori, M. Miyake, M. Yokota, H. Shimizu, M. Hori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 3017–3025.
- [23] K. V. Baker, J. M. Brown, N. Hughes, A. J. Skarnulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 698–703.
- [24] R. D. Rieke, P. T.-J. Li, T. P. Burns, S. T. Uhm, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4324–4326.
- [25] Angaben zu **4a** und **d**: D. Söhnen, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, **1984**.
- [26] Zu **4c**: D. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 1–7.
- [27] G. E. Herberich, H.-W. Marx, T. Wagner, unveröffentlicht.
- [28] A. H. Cowley, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2911–2915.
- [29] M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**, S. 18f.
- [30] G. E. Herberich, T. P. Spaniol, U. Steffan, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1401–1404.
- [31] International Tables for Crystallography, (Hrsg.: T. Hahn), Bd. A, Reidel, Dordrecht, **1983**.
- [32] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Computing the Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, Delft, **1978**; *SDP-PLUS* Version 1.1 (**1984**) und *VAXSDP*, Version 2.2 (**1985**).
- [33] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England) and Louvain (Belgium), **1980**.
- [34] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400909, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[206/94]