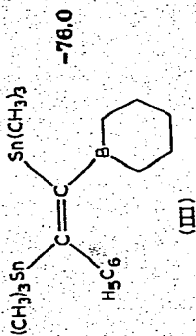




TABELLE 1

$^1\text{H}$ - UND  $^{119}\text{B}$ -NMR-DATEN DER REAKTIONSPRODUKTE ( $^1\text{H}$ -NMR: Varian A60, int.-TMS;  $^{119}\text{B}$ -NMR: Varian HA100 bei 32.1 MHz,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern)

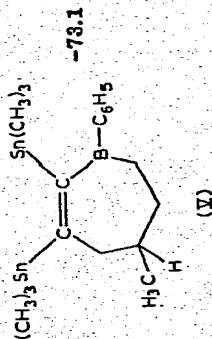
Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{119}\text{B})$ (ppm)	Kopplungskonstanten (Hz)	Lösungs- mittel
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{B}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	-80.5	0.12, 0.28 ( $\text{SnCH}_3$ ) 0.86 ( $\text{BCH}_3$ ); 1.86 ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ )	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.2; 50.7 $^3J(^{119}\text{SnCH}_3)$ bzw. $^4J(^{119}\text{SnCH}_3)$ 9.6, 18.1	$\text{C}_6\text{H}_6$
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	-83.0	0.28, 0.37 ( $\text{SnCH}_3$ ) 0.87-1.6 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ); 2.47 ( $=\text{C}-\text{CH}_2$ )	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.2; 50.6 $^3J(\text{HCCH})$ 7.2	$\text{C}_6\text{H}_6$
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad \text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	-82.0	0.13, 0.26 ( $\text{SnCH}_3$ ) 0.7-1.72 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) 2.4 ( $=\text{C}-\text{CH}$ )	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.2; 50.0 $^3J(\text{HCCH})$ 7.0	$\text{C}_6\text{H}_6$
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_7\text{C}_3\text{H}_2\text{C} \quad \text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$	-86.0	0.18; 0.29 ( $\text{SnCH}_3$ ) 0.7-1.6 ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 2.21 ( $=\text{C}-\text{CH}_2$ )	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.5; 51.0	$\text{C}_6\text{H}_6$



-0.12; 0.26 (SnCH<sub>3</sub>)  
1.17 2.0 (CH<sub>3</sub>)  
7.27 (Zentrum C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)

CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>

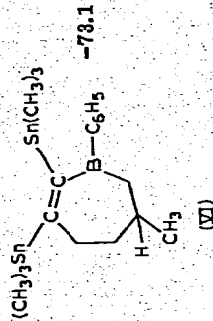
<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>SnCH) 51.6; 52.0



-0.04; 0.42 (SnCH<sub>3</sub>)  
1.28 (C-CH<sub>3</sub>) 2.65 (=C-CH<sub>3</sub>)  
7.57 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; m,p) 8.07 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; o)  
Multipletts zwischen 2.4  
und 1.0

CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>SnCH) 52.0; 52.0  
<sup>3</sup>J(HCCH<sub>3</sub>) 6.6

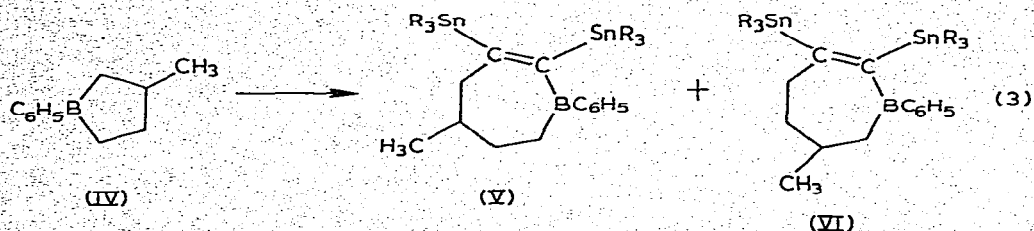
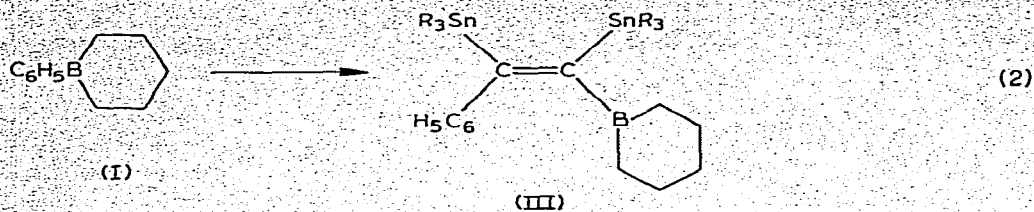


-0.04; 0.42 (SnCH<sub>3</sub>)  
1.11 (C-CH<sub>3</sub>) 2.65 (=C-CH<sub>3</sub>)  
7.57 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; m,p) 8.07 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; o)  
Multipletts zwischen 2.4  
und 1.0

CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>SnCH) 52.0; 52.0  
<sup>3</sup>J(HCCH<sub>3</sub>) 6.6

Der 3-Methylborolan-Ring ist somit ungleich reaktiver als der Borinan-Ring; dennoch setzt sich IV mit  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  bis  $170^\circ\text{C}$  nicht um.



$^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen dienen zur Kontrolle der quantitativ ablaufenden Reaktionen. Die charakteristischen Daten finden sich in der Tabelle 1. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten legen nahe, dass eine nur geringe  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der Vinylgruppe und dem  $p_z$ -Orbital des Bors besteht, ein Hinweis auf eine aus der  $\text{BC}_3$ -Ebene herausgedrehte Vinylgruppe. Die Verdrillung nimmt mit zunehmender Grösse von R zu. Diese ist in V und VI und in Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen jedoch gering, wie die relativ gute Abschirmung der B-Kerne zeigt. Ihre Phenylprotonen weisen das für monoborylierte Benzole typische Muster im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf; dies gilt naturgemäss nicht für III. Für die Verbindung II finden sich die entsprechenden Signale für vinylständige  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen, und die beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen den *cis*-Konfigurationen.

### Experimentelles

I erhielten wir durch 12 h Kochen einer  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Suspension in Hexan am Rückfluss mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in 85% Ausbeute; Subl. bei  $50^\circ\text{C}/0.1$  Torr; Schmp.  $59-60^\circ\text{C}$ . Die Verbindungen II, III, V und VI wurden durch Aufkondensieren oder Zutropfen der frisch destillierten Triorganylborane auf Hexanlösung von I (Molverhältnis 1 : 1) dargestellt. Die exothermen Umsetzungen waren in 30 min. beendet. Nach Verjagen des Hexans blieben die Organoborierungsprodukte als farblose, ölige Flüssigkeiten zurück (III schmilzt bei  $38-42^\circ\text{C}$ ). Alle Produkte sind extrem sauerstoffempfindlich und nach NMR-Daten frei von Nebenprodukten und Verunreinigungen.

### Dank

Für experimentelle Mithilfe danken wir Herrn cand. chem. R. Schmid, Frl. G. Bienlein für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Die Arbeit erfreute sich der Förderung durch den Fonds der Chemischen Industrie.

**Literatur**

1. H.C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York, 1975.
2. R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, **618** (1958) 31.
3. M.F. Lappert in E.L. Muetterties (Ed.), *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley, New York 1967, S. 443, ff.
4. A.J. Hubert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6669.
5. B.M. Mikhailov, *Organometal. Chem. Rev.*, **8** (1972) 1.
6. M.F. Lappert und B. Prokai, *J. Organometal. Chem.*, **1** (1964) 384.
7. B.M. Mikhailov, T.A. Shchegoleva und E.M. Shashkova, *Obshch. Khim.*, **44** (1974) 2192.