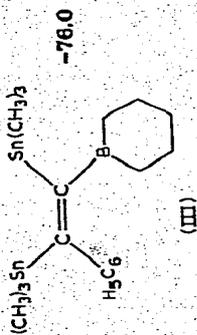


TABELLE 1

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

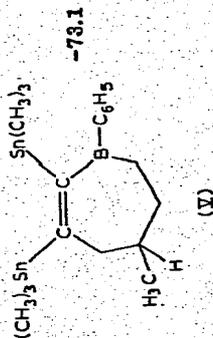
Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{119}\text{B})$ (ppm)	Kopplungskonstanten (Hz)	Lösungs- mittel
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{B}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	-80.5	0.12, 0.28 (SnCH_3) 0.86 (BCH_3); 1.86 ($=\text{C}-\text{CH}_3$)	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.2; 50.7 $^3J(^{119}\text{SnCH}_3)$ bzw. $^4J(^{119}\text{SnCH}_3)$ 9.6, 18.1	C_6H_6
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	-83.0	0.28, 0.37 (SnCH_3) 0.87-1.6 (C_2H_5); 2.47 ($=\text{C}-\text{CH}_3$)	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.2; 50.6 $^3J(\text{HCCH})$ 7.2	C_6H_6
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad \text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	-82.0	0.13, 0.26 (SnCH_3) 0.7-1.72 (C_3H_7) 2.4 ($=\text{C}-\text{CH}$)	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.2; 50.0 $^3J(\text{HCCH})$ 7.0	C_6H_6
$\begin{array}{c} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_7\text{C}_3\text{H}_2\text{C} \quad \text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$	-86.0	0.18; 0.29 (SnCH_3) 0.7-1.6 (C_4H_9); 2.21 ($=\text{C}-\text{CH}_2$)	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 50.5; 51.0	C_6H_6



-0.12; 0.26 (SnCH_3)
 1.17 2.0 (CH_3)
 7.27 (Zentrum C_6H_5)

$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 51.6; 52.0

CH_3Cl_3

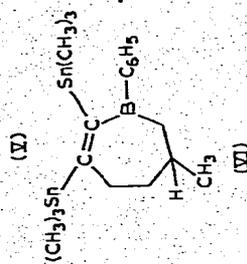


-0.04; 0.42 (SnCH_3)
 1.28 ($\text{C}-\text{CH}_3$) 2.65 ($=\text{C}-\text{CH}_3$)
 7.57 (C_6H_5 ; m,p) 8.07 (C_6H_5 ; o)
 Multipletts zwischen 2.4
 und 1.0

$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 52.0; 52.0

$^3J(\text{HCCH}_3)$ 6.6

CH_3Cl_3



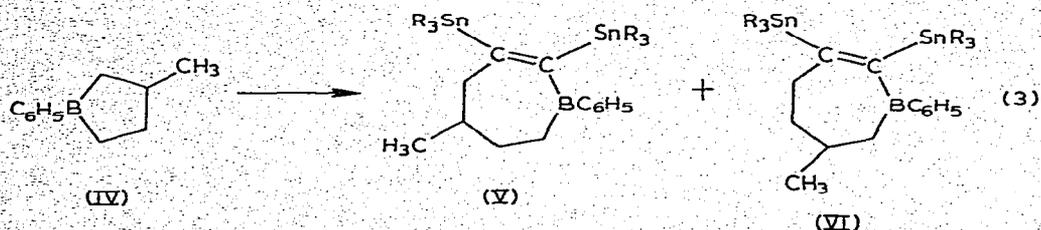
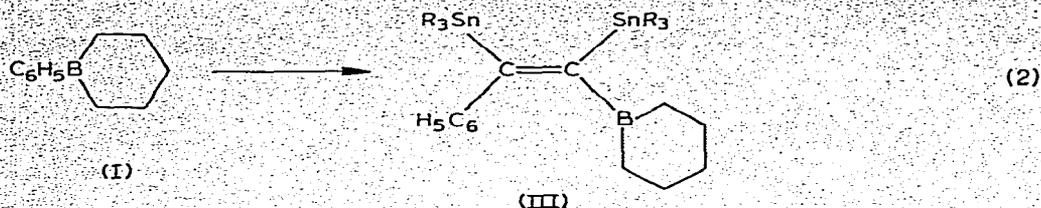
-0.04; 0.42 (SnCH_3)
 1.11 ($\text{C}-\text{CH}_3$) 2.65 ($=\text{C}-\text{CH}_3$)
 7.57 (C_6H_5 ; m,p) 8.07 (C_6H_5 ; o)
 Multipletts zwischen 2.4
 und 1.0

$^2J(^{119}\text{SnCH})$ 52.0; 52.0

$^3J(\text{HCCH}_3)$ 6.6

CH_3Cl_3

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°C nicht um.



^1H - und ^{11}B -NMR-Messungen dienen zur Kontrolle der quantitativ ablaufenden Reaktionen. Die charakteristischen Daten finden sich in der Tabelle 1. Die ^{11}B -NMR-Daten legen nahe, dass eine nur geringe π -Wechselwirkung zwischen der Vinylgruppe und dem p_z -Orbital des Bors besteht, ein Hinweis auf eine aus der 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 ^1H -NMR-Spektrum auf; dies gilt naturgemäss nicht für III. Für die Verbindung II finden sich die entsprechenden Signale für vinylständige CH_3 -, CH_2 - und CH -Gruppen, und die beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen den *cis*-Konfigurationen.

Experimentelles

I erhielten wir durch 12 h Kochen einer Li_2C_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 ^1H -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.