

# Beiträge zur Chemie des Bors, 226<sup>\*</sup>: Funktionalisierung von Alkynylboranen-Umsetzung mit Nucleophilen

Herta Feulner, Nils Metzler, Heinrich Nöth<sup>\*</sup>

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München, Deutschland*

Eingegangen den 31. Mai 1994

## Abstract

The synthesis of alkyneboranes  $RR'B-C\equiv C-R''$  **1–3** and their reactions with various nucleophiles are described ( $R, R' = Me_2N, Cl, alkyl; R'' = Me, Ph$ ). Although these compounds can be looked upon as inorganic Michael systems, nucleophiles such as alcohols, amines, amides and various carbon nucleophiles attack exclusively at the boron atom (analogous to a 1,2 attack). Thus, a convenient means of functionalization of alkyneboranes at the boron atom with preservation of the  $B-C\equiv C$  moiety is described, and alkyneboranes with  $R, R' = Me_2N, N(H)^iPr, pyr, O^iPr, Me, Mes, C\equiv C-SiMe_3$  were obtained in good yield and characterized by spectroscopic methods. The pathway for the reaction of  $(Me_2N)_2B-C\equiv C-Ph$  with carbon nucleophiles to tris(alkyl)boranes has been elucidated. The implications both for the electronic properties and the chemical reactivity of alkyneboranes are discussed.

## Zusammenfassung

Wir berichten über die Synthese von Alkynylboranen der Zusammensetzung  $RR'B-C\equiv C-R''$  **1–3** und ihre Reaktionen mit Nucleophilen. Obwohl diese Verbindungen formal als anorganische Michael-Systeme angesehen werden können, findet der Angriff der Nucleophile in allen untersuchten Reaktionen ausschließlich am Boratom statt (entsprechend einem 1,2 Angriff). Durch Umsetzung von **1–3** mit Alkoholen, Aminen, Amiden und verschiedenen Kohlenstoff-Nucleophilen werden Alkynylborane mit  $R, R' = Me_2N, N(H)^iPr, pyr, O^iPr, Me, Mes, C\equiv C-SiMe_3$  in guter Ausbeute erhalten und vollständig spektroskopisch charakterisiert. Der Mechanismus des Abbaus von  $(Me_2N)_2B-C\equiv C-Ph$  zu Tris(alkyl)boranen mit Kohlenstoff-Nucleophilen wurde aufgeklärt. Die Untersuchung beschreibt Reaktionen zur Bor-Funktionalisierung von Alkynylboranen unter Erhalt der  $C\equiv C-B$ -Einheit. Diskutiert werden die Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften wie auch die Reaktivität dieser Substanzklasse.

**Keywords:** Alkyneboranes, Nucleophilic attack, Organoboron compounds, Inorganic Michael systems; Boron; Alkyne

## 1. Einleitung

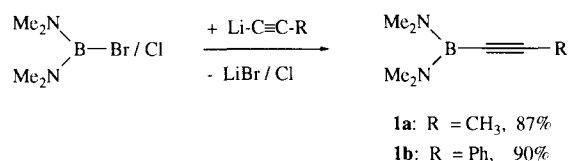
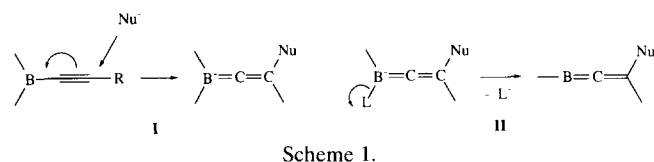
Alkynylborane haben in der Organoborchemie bisher nahezu ausschließlich Beachtung im Hinblick auf die Frage nach einer  $B-C$   $\pi$ -Wechselwirkung gefunden [1–12]. Ihr Einsatz als Komplexliganden in der Übergangsmetallchemie [12] und zum Aufbau metallorganischer bicyclischer Ringsysteme [13] belegt das synthetische Potential dieser Verbindungsklasse, über deren Reaktionen jedoch bisher nur wenig bekannt ist.

Im weiteren Sinne können Alkynylborane als Michael-Systeme angesehen werden, in denen der lewissaure Borylgruppe eine  $C-C$ -Mehrfachbindung benachbart ist.

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Chemie von Alkynylboranen war es daher von besonderem Interesse, die Konkurrenz zwischen dem Angriff eines Nucleophils am Boratom (analog 1,2-Angriff in organischen Michael-Systemen) und Angriff des Nucleophils am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Dreifachbindung zu untersuchen, wobei sich aus Alkynylboranen (analog dem 1,4-Angriff in organischen Michael-Systemen) Borataallene synthetisieren lassen sollten (**I**). Wir berichten hier über Umsetzungen mit Amino-alkynylboranen, in denen die Lewisacidität des Boratoms

<sup>\*</sup> H. Nöth, S. Staude, M. Thomann, J. Kroner und R.T. Paine, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1923.

<sup>\*</sup> Corresponding author.



durch die  $\pi$ -Donoreigenschaften der Aminogruppe herabgesetzt ist, so daß ein Angriff des Nucleophils am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der C $\equiv$ C-Dreifachbindung begünstigt werden sollte.

In Alkynylboranen, die am Boratom eine gute Abgangsgruppe tragen, sollte aus dem Borataallen durch Austritt der Abgangsgruppe ein Boraallen gebildet werden (II). Eine ähnliche Idee wurde bereits von Berndt und Brock am Beispiel von Bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphenyl)-alkynyl-boranen verfolgt [14], jedoch reagierte das intermediär gebildete Borataallen unter Einschub in eine benachbarte C–H-Bindung. Diese Reaktion ist für stark lewissaure Methylenborane — als welche auch Boraallene im weiteren Sinne zu gelten haben — nicht ungewöhnlich [15]. Durch Amino-Donorfunktionen am Boratom sollte die Lewisacidität des Borzentrums soweit gesenkt werden, daß ein Boraallen isoliert werden könnte [16].

## 2. Synthese von Amino-alkynylboranen

Bis(dimethylamino)-alkynylborane sind bequem in guter Ausbeute aus Bis(dimethylamino)-halogenboranen und den lithiierten Alkinen zugänglich [3,10,17,18]. Einige NMR-Daten der Verbindungen **1a** und **1b** sind bereits publiziert [5,8], jedoch ist weder über die Synthese noch über weitere spektroskopische Daten berichtet worden. Bis(dimethylamino)-halogenborane (Brom oder Chlor geben ähnliche Ausbeuten) sind durch Substituentenaustausch aus Tris(dimethylamino)boran und Bortrihalogenid im Molverhältnis 2:1 bei 0 °C leicht und praktisch quantitativ darstellbar und können nach Verdünnen mit dem Lösemittel direkt eingesetzt werden. Auch die lithiierten Alkine werden nicht isoliert. Nach Reaktion der Komponenten über Nacht bei Raumtemperatur (RT) und Entfernen des Lösemittels können **1a** und **1b** als farblose Flüssigkeiten aus dem Reaktionsrückstand *ohne* Abtrennen des Lithiumhalogenids herausdestilliert werden. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösemittel führt zu den besten Ausbeuten [19], wegen der hohen Flüchtigkeit von **1a** empfiehlt es sich allerdings, in Pentan zu arbeiten und dieses über eine Kolonne abzudestillieren.

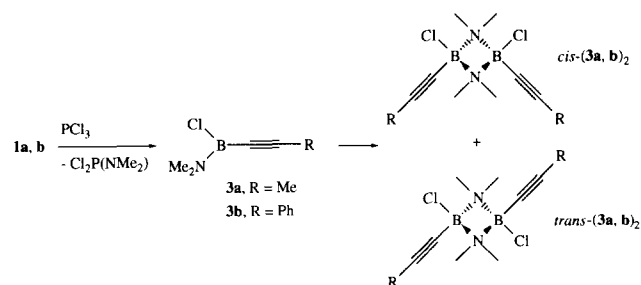
Analog einer Vorschrift von Brown [20] wurde das bisher unbekannte 9-Propinyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan **2** aus 9-Methoxy-9-BBN und Lithium-propinid

dargestellt und als festes, farbloses THF-Addukt isoliert.

Die Einführung einer guten Abgangsgruppe (Halogenatom) in Bis(amino)-alkynylborane durch Austausch einer Aminofunktion gegen Halogen mit HCl (in Ether) oder BBr<sub>3</sub> gelingt nicht. Die Umsetzung von **1a** und **1b** mit einem Moläquivalent Phosphortrichlorid [21,22] liefert jedoch in nahezu quantitativer Ausbeute neben Dichlor-dimethylamino-phosphan Cl<sub>2</sub>PNMe<sub>2</sub> ( $\delta^{31}\text{P} = 166$  ppm) die monomeren Chlor-dimethylamino-alkynylborane **3a** und **b** als destillierbare Flüssigkeiten, die im Laufe mehrerer Tage zu farblosen Feststoffen dimerisieren. Während sich das Phenyl-substituierte **3b** destillativ von dem Amino-dichlorphosphan abtrennen läßt, gelingt dies für monomeres **3a** nicht. (**3a**)<sub>2</sub> kristallisiert jedoch aus dem Gemisch mit Cl<sub>2</sub>PNMe<sub>2</sub> als einheitliche Verbindung aus, die sich vollständig charakterisieren ließ. Die Reaktion von **1b** mit zwei Moläquivalenten PCl<sub>3</sub> führt hingegen nicht zu Bis(chlor)alkynylboranen.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von **1a, b** mit sechs äquivalenten Isopropanol wird nach 15 min. in der Reaktionslösung ein einziges <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei 17.3 ppm beobachtet, welches einem Trialkoxyboran zugeordnet werden kann. Damit ist nachgewiesen, daß neben der B–N- auch die B–C<sub>sp</sub>-Bindung kinetisch und thermodynamisch labil gegenüber dem Angriff von Alkoholen ist [23]. Werden **1a, b** hingegen mit Isopropanol (in Dichlormethan) im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so entstehen unter Abspaltung von Dimethylamin glatt die Dimethylamino-isopropoxy-alkynylborane **4a, b** [24,25]. Beide Verbindungen sind farblose, destillier-

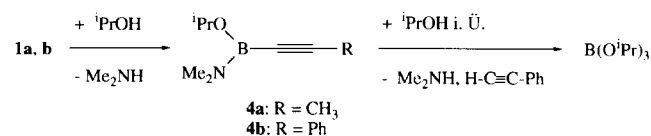


bare Flüssigkeiten, die wochenlang aufbewahrt werden können, ohne daß Ligandenaustausch am Boratom stattfindet. Setzt man das THF-Addukt des Propinyl-9-BBNs **2** bei 0 °C mit Isopropanol in Pentan um (1:1), so findet man bereits nach 15 min. ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 56.3 ppm ( $\text{R}_2\text{B}-\text{OR}'$  [26]). Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile besteht der Rückstand aus spektroskopisch reinem 9-Isopropoxy-9-BBN. Erwartungsgemäß erweist sich die  $\text{B}-\text{C}_{\text{sp}}$ -Bindung als wesentlich reaktiver als eine  $\text{B}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung, jedoch weniger reaktiv als eine  $\text{B}-\text{N}$ -Bindung. Dieses Ergebnis war nicht von vornherein zu erwarten, da  $\text{sp}$ -hybridisierte Kohlenstoffatome in ihrer Elektronegativität durchaus dem Stickstoff vergleichbar sind, die  $\text{B}-\text{C}_{\text{sp}}$ -Bindung jedoch keine  $\text{B}-\text{N}$ -Bindungen vergleichbaren Doppelbindungsanteile enthält. Allerdings findet die Abspaltung von Dimethylamin bei der Umsetzung von **1** mit Isopropanol vermutlich aus einer tetrakoordinierten Zwischenstufe heraus statt, in der Mehrfachbindungsanteile keine Rolle mehr spielen.

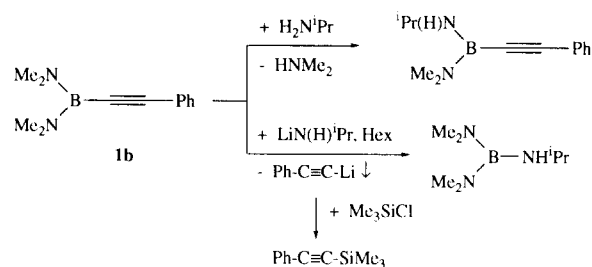
Die ähnliche Polarität der  $\text{B}-\text{C}_{\text{sp}}$ - und der  $\text{B}-\text{N}$ -Bindung zeigt sich bei der Umsetzung von **1b** mit Isopropanol im Molverhältnis 1:2: Statt des (erwarteten) Bis(diisopropoxy)-phenylethynyl-borans wird laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum unter kinetischer Kontrolle eine äquimolare Mischung von Tris(isopropoxy)boran und **4b** erhalten: Das aus **4b** entstehende stärker lewissaure Bis(isopropoxy)-phenylethynyl-boran reagiert schneller mit Isopropanol als **4b**, d. h. die Aktivierungsenergie für  $\text{B}-\text{N}$ - und  $\text{B}-\text{C}_{\text{sp}}$ -Bindungsbruch sind sehr ähnlich.

Hingegen wird bei der Umsetzung von **1b** mit Isopropylamin (16 h Rückfluß in Toluol, Gasentwicklung) ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 24 ppm beobachtet, welches gegenüber dem von **1b** deutlich verbreitert ist. Wahrscheinlich werden hier unter Erhalt der  $\text{B}-\text{C}$ (Alkin)-Bindung Dimethylaminogruppen gegen Isopropylaminogruppen ausgetauscht, was wegen der Zunahme der Asymmetrie am Kernort zur Signalverbreiterung, nicht jedoch zu einer Signalverschiebung fährt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, daß eine Darstellung von **1b** aus Tris(dimethylamino)boran und Phenylacetylen nicht gelingt — auch wenn z. B. die Stannazanspaltung mit Alkinen einen hervorragenden Zugang zu Stannylalkinen bietet [27–29]. Umaminierungsreaktionen an Borverbindungen sind gut untersucht [30–32].

Wird die Nucleophilie des Stickstoffatoms erhöht (Umsetzung von **1b** mit Lithium-isopropylamid), so zeigt die Reaktionslösung ein breites  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal



Scheme 4.



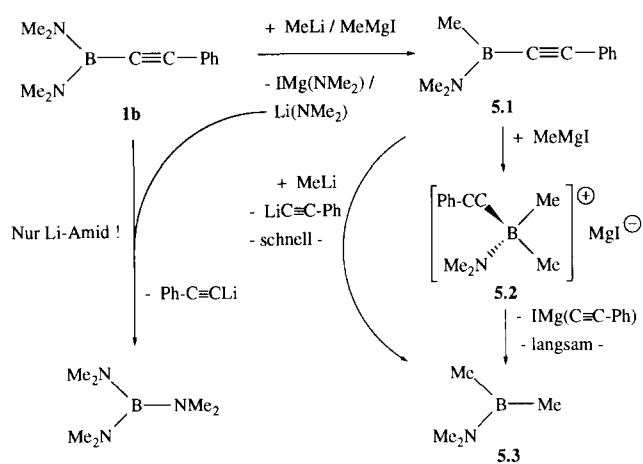
Scheme 5.

bei 27 ppm, welches auf die Bildung von Tris(amino)boranen hinweist [26]. Aus dem unlöslichen Rückstand der Reaktion konnte nach Umsetzung desselben mit Trimethylchlorsilan Phenyl-trimethylsilylacetylen isoliert werden (47% Ausbeute, Identität durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie IR-Spektroskopie gesichert,  $\text{LiCl}$  80%). Ausbeuteverluste ergeben sich durch die Destillation, jedoch kann sicher gesagt werden, daß die Abspaltung von Phenylacetylid der Hauptweg der Reaktion ist.

Da in keinem der obengenannten Fälle eine Reaktion im Sinne eines Michael-Angriffs beobachtet werden konnte, wurde **1b** mit den Kohlenstoff-Nucleophilen  $\text{MeLi}$ ,  $\text{MeMgI}$  und  $\text{AlEt}_3$  bei  $-78$  °C umgesetzt. Vergleicht man die Reaktion von **1b** mit  $\text{MeLi}$  und dem Methylgrignard, so ergeben sich interessante Unterschiede: Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt bei der Umsetzung mit dem Methylgrignard zunächst Signale bei 1.0, 24.7, 34 und 45.2 ppm (Intensität = 2:3:3:2), nach einem Tag Rühren bei RT nur noch Signale bei 24.7, 34 und 45.2 ppm (Intensität = 1:1:1). Bei der Umsetzung mit  $\text{MeLi}$  hingegen wird schon unmittelbar nach dem Auftauen fast kein Signal bei 24 ppm (**1b**) mehr beobachtet, hingegen nur Signale bei 27.8 (Tris(dimethylamino)boran), 34 (Bis(dimethylamino)methyl-boran oder Dimethylaminomethyl-phenylethynyl-boran) und 45.2 ppm (Dimethyl-dimethylamino-boran) (Intensität = 1:1:1, Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale laut Literatur [26]).

Überraschend ist, daß das bei der Reaktion mit  $\text{MeLi}$  entstehende  $\text{LiNMe}_2$  mit dem Edukt unter Bildung von Tris(dimethylamino)boran ( $\delta^{11}\text{B} = 27.8$  ppm) weiterreagiert, wohingegen bei der Grignard-Umsetzung auch nach 24 h Rühren bei RT noch Edukt vorliegt. Beachtenswert ist die — zumindest laut  $^{11}\text{B}$ -NMR — exakte Stöchiometrie der Reaktionsprodukte, was zwangsläufig mehrere Reaktionsschritte erfordert. Mit allen Beobachtungen steht der folgende mechanistische Vorschlag im Einklang (siehe Schema 6).

Folgende Tatsachen stützen diesen Ablauf: Nur im Falle der Grignard-Umsetzung wird ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal im Bereich von tetrakoordiniertem Bor beobachtet, welches somit dem Bis(dimethyl)-dimethylamino-phenylethynyl-borat **5.2** zugeordnet werden kann. Im



Gemisch mit dem von der Reaktionslösung abgezogenen Ether findet man bei beiden Umsetzungen das Dimethyl-dimethylamino-boran **5.3**. Nach Derivatisierung des Niederschlages beider Reaktionen mit Trimethylsilylchlorid und nachfolgender Destillation konnte Phenyl-trimethylsilylacetylen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Daß bei der Reaktion von **1b** mit Lithiumamiden bevorzugt Phenylacetylid abgespalten wird (und kein Austausch der Aminogruppen stattfindet), wurde bereits bei der Reaktion von **1b** mit Lithiumisopropylamid nachgewiesen. Wahrscheinlich ist, daß  $\text{IMg}(\text{NMe}_2)$  (eine sog. Hauser-Base [33,34]) im Unterschied zu Lithiumamiden nicht mehr mit dem Edukt **1b** reagiert. Hinzu kommt, daß die Abspaltung von Iodmagnesiumphenylacetylid aus **5.2** sehr langsam erfolgt, so daß hier nach Verbrauch allen Methylgrignards (welcher zu etwa gleichen Teilen in der Reaktion mit **1b** und **5.1** verbraucht wird) neben dem Zwischenprodukt **5.1** und dem Endprodukt **5.3** noch unverbrauchtes Edukt **1b** nachgewiesen werden. Ein vollständiger Abbau des Tris(dimethylamino)borans zum Trialkylboran mit Metallalkylen ist nachgewiesen worden [35,36].

Entscheidend für den oben skizzierten Ablauf der Reaktion ist, daß ein B–N Bindungsbruch stattfindet, bevor die B–C(Alkin) Bindung gebrochen wird. Sind keine Aminogruppen vorhanden, so sollte das Addukt von MeLi an Alkynylborane nachweisbar und sogar isolierbar sein, was eine Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus wäre. Dies ist in der Tat für die Reaktion von 9-Propinyl-9-BBN **2** mit Methylolithium in THF der Fall: Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal bei  $-19.5$  ppm in dem für Tetraorganylborate typischen Bereich. Das isolierte Produkt erwies sich in der Tat als das Lithium-methylpropinyl-bicyclo[3.3.1]nonanyl-9-borat **6**.

Die spektroskopischen Daten von **6** sind im Einklang mit der Formulierung als Borat-Anion. Ebenso wie das IR-Spektrum von **6** noch eine Absorption im

Bereich von  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen zeigt ( $2151.4\text{ cm}^{-1}$ ), enthält auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch das Signal für die Methylgruppen der Propin-Einheit. Das Vorliegen eines doppelten Signalsatzes für die Methylengruppen des 9-BBN-Restes bestätigt das Vorliegen eines tertakoordinierten Boratoms. Durch die zwei verschiedenen Organylgruppen in **6** (Propin- und Methylgruppe) werden die Molekülhälften magnetisch inäquivalent, so daß ein doppelter Signalsatz für die Methylengruppen (nicht jedoch die Methingruppen) des 9-BBN-Ringes resultiert. Das Vorliegen eines tetrakoordinierten Borzentriums zeigt auch die Lage und die geringe Halbhöhenbreite des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals.

Wesentlich weniger polar als Lithiumorganyle — und zudem in unpolaren Lösungsmitteln zu handhaben — sind Aluminiumalkyl-Verbindungen. Schram fand bei der Umsetzung von Tetrakis(amino)diboran(4)-Verbindungen mit Trialkylaluminium-Verbindungen bereits einen Austausch von Alkyl- und Aminogruppen [37]. Um Aufschluß über die Stöchiometrie und den Mechanismus des Austausches von Alkin- und Dimethylaminogruppen gegen Alkylreste am Boratom von Amino-alkynylboranen zu bekommen wurde das Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** mit Triethylaluminium im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 in Hexan umgesetzt und der Fortgang der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei allen Ansätzen wurde das Alkynylboran **1b** in Hexan vorgelegt, bei  $-78^\circ\text{C}$  das Triethylaluminium zugefügt und nach einer halben Stunde das erste  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gemessen.

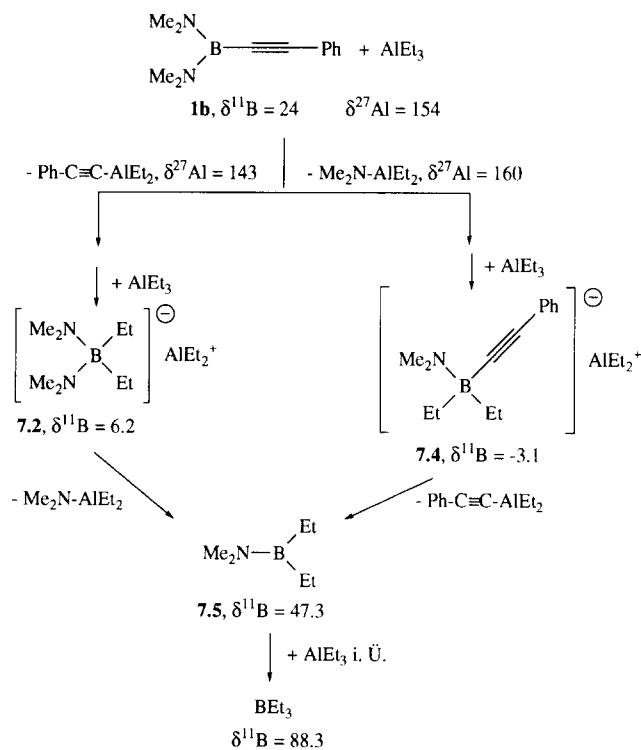
Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde ein weiteres  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und zusätzlich ein  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum gemessen, um Auskunft über die in der Reaktion gebildeten Aluminiumverbindungen zu erhalten. Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum ist nach dieser Zeit kein Aluminiumtriethyl mehr nachweisbar ( $\delta^{27}\text{Al} = 154$  ppm). Beobachtet werden hingegen Signale bei  $\delta^{27}\text{Al} = 143$  und  $160$  ppm, die auf das Vorliegen von Alkynyl- und Aminoalanen hinweisen [38]. Der einfachste Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 beobachtet. Neben geringen Mengen von Triethylboran ( $\delta^{11}\text{B} = 88.3$  ppm) zeigt das erste  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach 30 min Reaktionszeit Signale bei  $-3.1$ ,  $6.2$  (relatives Verhältnis ca. 1:2) und  $47.3$  ppm. Nach 20 h sind die Signale im Bereich tetrakoordinierten Bors praktisch verschwunden und es dominiert das Signal bei  $47.3$  ppm, welches dem Diethyl-dimethylamino-boran **7.5** zugeordnet wird [26]. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale für dimeres Dimethylaminodiethylalan ( $\delta^{27}\text{Al} = 160$  ppm) und Phenylethinyldiethylalan ( $\delta^{27}\text{Al} = 143$  ppm) im Molverhältnis 1:1. Damit ist klar, daß pro Mol Triethylalan nur eine Ethylgruppe auf das Boratom übertragen wird.

Wird die Reaktion zwischen  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$  und  $\text{AlEt}_3$  im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, zeigt das

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach 30 min. außer dem Signal des Eduktes wiederum Signale bei  $-3.1$ ,  $6.2$  (Intensität ca. 2:1) und  $47.3$  ppm. Nach einem Tag ist das Signal bei  $6.2$  ppm zugunsten des Signales bei  $47.3$  ppm nahezu vollständig verschwunden. Da das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum nunmehr einen deutlichen Überschuß an Aminoalan (gegenüber Alkynylalan) aufweist, muß das "fehlende" Alkin in der Borverbindung mit  $\delta^{11}\text{B} = -3.2$  ppm gebunden sein, der damit die Struktur des Diethyl-dimethylamino-phenylethynylborates **7.4** zu kommen muß. Da bei keiner der Umsetzungen ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei etwa  $34$  ppm (das von einem Diamino-ethylboran **7.1** oder einem Alkynyl-amino-ethylboran **7.3** herühren sollte) beobachtet wurde, muß gefolgert werden, daß die Substitution des ersten Liganden am Boratom (Alkin- oder Aminogruppe) sehr schnell erfolgt, so daß die nach Amino- oder alkinylalan-Abspaltung resultierenden Borane **7.1** oder **7.3** mit  $\delta^{11}\text{B} = 34$  ppm nicht beobachtet werden. Die ersten spektroskopisch nachweisbaren Produkte sind die Diethylborate **7.4** und **7.2** mit  $\delta^{11}\text{B} = -3.1$  und  $6.2$  ppm. Damit kommt der Borverbindung mit  $\delta^{11}\text{B} = 6.2$  ppm die Struktur des Bis(dimethylamino)-diethylborates **7.2** zu.

Daß einmal gebildetes Amino-diethylboran **7.5** nur mit überschüssigem, freiem Triethylalan sehr schnell zu Triethylboran abreagiert, beweist die Umsetzung im Molverhältnis 3:1. Unmittelbar nach Zugabe des Triethylalans zum Boran **1b** sind in der Reaktionslösung ausschließlich  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $88.3$  und  $6.2$  ppm zu sehen, nach einem Tag Signale bei  $88.3$  und  $47.3$  ppm im Intensitätsverhältnis 1:2. Das zugehörige  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites, strukturloses Signal zwischen  $160$  und  $140$  ppm. In der Reaktion gebildetes Amino- und Alkynylalan tauscht mit noch vorhandenem Triethylalan ( $\delta^{27}\text{Al} = 154$  ppm) rasch Amino- oder Alkynylgruppen aus, so daß dieses  $\text{AlEt}_3$  für eine schnelle Weiterreaktion mit dem Aminoboran **7.5** nicht mehr zur Verfügung steht. Die aus diesen Umsetzungen gewonnenen Erkenntnisse faßt das Schema 7 zusammen.

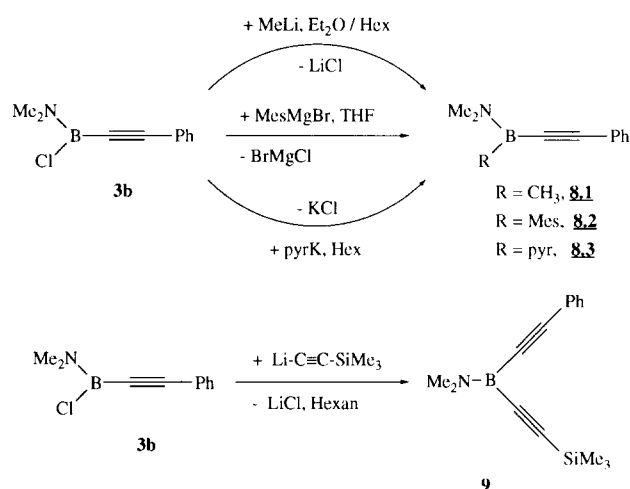
Aus dem beschriebenen Ablauf des Angriffs von Nucleophilen und der Abspaltung von Amino- und Alkingruppen aus Alkynylboranen ergeben sich einige wichtige Hinweise auf die Reaktivität und das B–C(Alkin)-Bindungssystem. Daß die Abspaltung von Aminogruppen aus Alkynylboraten nach dem Angriff von Kohlenstoffnucleophilen der Hauptweg der Reaktion ist, spiegelt die etwas höhere Polarität der B–N-gegenüber der B–C(Alkin)-Bindung wider. Der Unterschied in den Elektronegativitäten zwischen  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Stickstoff und  $\text{sp}$ -hybridisiertem Kohlenstoff ist jedoch nicht sehr groß. Das beweist die Tatsache, daß zumindest bei einem Unterschuß von  $\text{AlEt}_3$  die Abspaltung der Alkingruppe im ersten Schritt eine ernstzunehmende Konkurrenzreaktion ist. Als präpa-



rative Konsequenz ergibt sich aus dem uneinheitlichen Verlauf, den die oben geschilderten Substitutionsreaktionen nehmen, daß eine gezielte Derivatisierung von Bis(amino)-alkynylboranen mit Nucleophilen nicht ohne weiteres möglich ist. Ebenfalls nicht möglich scheint es zu sein, an diesem Alkynylboran einen Angriff des Nucleophils im Sinne einer 1,4-Michael-Addition herbeizuführen. Die Reaktion von solchen Alkynylboranen, die eine gute Abgangsgruppe tragen, mit Nucleophilen wird daher im folgenden beschrieben.

Als Modellsystem wurde das Chlor-dimethylamino-phenylethynylboran **3b** gewählt, in dem das Chloratom als gute Abgangsgruppe zur Verfügung steht. Umgesetzt wurde **3b** mit Methylolithium, Mesitylmagnesiumbromid und Pyrrolkalium als Reagenzien mit unterschiedlicher Nucleophilie und Raumanspruch.

Wichtig ist dabei, daß die Verbindung **3b** frisch hergestellt wird und als Monomeres zum Einsatz gelangt. Bei allen Umsetzungen war nach 12 h  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar. Isoliert wurden das Dimethylamino-methyl-phenylethynylboran **8.1**, das Dimethylamino-mesityl-phenylethynylboran **8.2** und das Dimethylamino-phenylethynyl-pyrrolylboran **8.3**. Alkyl-amino-alkynylborane gewannen Paetzold und Mitarbeiter durch die Spaltung von Diaza-diboretidinen mit Alkinen[39]; auch wir berichteten vor kurzem über die Synthese solcher Verbindungen ausgehend von Amino-chlor-diboryl-methanen und lithiierten Alkinen [11].



Wird **3b** mit lithiiertem Trimethylsilylethin umgesetzt, so fällt das Dimethylamino-phenylethynyl-trimethylsilylethinyl-boran **9** nach Destillation im Hochvakuum als gelbliches Öl an.

#### 4. Spektroskopische Daten und Konstitution der neuen Alkynylborane

Die vorgeschlagene Konstitution der neuen Alkynylborane steht im Einklang mit ihren spektroskopischen Daten. Vor allem mit NMR-spektroskopischen Methoden ist die Frage einer Wechselwirkung des leeren  $p_z$ -Orbitals am Boratom mit dem  $\pi$ -System der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung im Sinne einer Heteroallen-Grenzformel untersucht worden [2–7]. Vergleicht man die  $^{13}C$ -NMR-Daten der drei Propinylborane **1a**, **2** und **3a**, so scheint sich eine solche  $\pi$ -Wechselwirkung in der Tat in einer zunehmenden Abschirmung des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung bei zunehmender Donorsubstitution am Boratom zu äußern ( $\Delta\delta^{13}C = 9$  ppm). Jedoch gemahnen mehrere Umstände zur Vorsicht, wird diese Diskussion alleine auf  $^{13}C$ -NMR-Daten gestützt: Schon ein Vergleich zwischen analogen Phenylethynylboranen zeigt, daß der Einfluß konkurrierender Effekte nicht unterschätzt werden darf. So sind die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome in den Phenylethynylboranen um ca. 10 ppm gegenüber den Propinylboranen entschirmt (*mesomere* Konjugation zum Phenylring), ein ähnlicher, wenngleich weniger ausgeprägter Effekt wird auch bei den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen beobachtet (erklärbar durch *induktiven* Einfluß des elektronegativen Phenylsubstituenten auf  $C_\beta$ ). Lehrreich ist auch ein Blick auf die NMR-Daten des Bis(alkynyl)borans **9**: Während die Daten der Phenylethynyl-Einheit in dem auch für **3b** beobachteten Bereich liegen weisen sowohl  $C_\alpha$  als auch  $C_\beta$  der

Trimethylsilyl-ethynyl-Einheit Tieffeldverschiebungen zwischen 10 ppm ( $C_\beta$ ) und 20 ppm ( $C_\alpha$ ) auf! Ob der für  $C_\alpha$  beobachtete beachtliche Effekt alleine durch Konjugation mit den leeren d-Orbitalen am Siliciumatom erklärt werden kann ist in Anbetracht der geringen Verschiebungsdifferenzen in Alkynylboranen (energetisch tiefer liegendes leeres Orbital vom p-Typ) fraglich [40–42]. Keinen Hinweis auf eine mögliche Schwächung der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung durch Konjugation mit dem  $p_z$ -Orbital am Boratom geben die IR-Daten.

Für eine Reihe von 9-BBN-Alkinen, die **2** ähnlich sind, berichten Brown und Mitarbeiter  $^{11}B$ -NMR-Verschiebungen um 17 ppm (wahrscheinlich in THF gemessen, nicht angegeben)[20]. Wir fanden eine starke Lösemittel-Abhängigkeit für  $\delta^{11}B$  von **2** (19.5 ppm in THF, 21.4 in  $C_6D_6$ , 50.4 ppm in  $CDCl_3$ ), die durch eine schnelle, reversible Adduktbildung erklärbar ist. Siebert und Mitarbeiter fanden für das donorfreie Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonanyl)-ethin eine  $^{11}B$ -NMR Verschiebung von 78 ppm ( $C_6D_6$ ) [10]. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden nur Signale für freies THF beobachtet, ebenso wie nur drei Signale für den Borabicyclononan-Bicyclus. Auch durch Abkühlen auf  $-50^\circ C$  ( $^{11}B$ -NMR) gelang es nicht, den Austausch einzufrieren. Im Massenspektrum wird als höchste Masse ein Peak für das 9-Propinyl-9-BBN gefunden (ohne THF).

Daß es sich bei dem Alkynylsubstituenten um einen stark elektronegativen Rest handelt beweist auch die Dimerisierung von **3a** und **3b**, wie sie sonst nur für Aminoborane mit zwei elektronegativen Substituenten mit wenig  $\pi$ -Donorcharakter beobachtet wird (z. B.  $(Cl_2BNMe_2)_2$ , jedoch nicht  $Me_2BNMe_2$  und  $(Me_2N)_2BCl$ ). Aus der Reaktionsmischung kristallisieren  $(\mathbf{3a}, \mathbf{b})_2$  als *cis*-/*trans*-Gemisch (2:1 Verhältnis gemäß  $^1H$ -NMR) mit  $C_{2v}$  bzw.  $C_{2h}$  Symmetrie. Eine Zuordnung der NMR-Signale gelingt durch Integration der  $^1H$ -NMR-Spektren in Verbindung mit zweidimensionaler (H/H-NOESY und C/H-HETCOR) NMR-Spektroskopie. Durch mehrtägiges Erhitzen einer Probe von **3a** im abgeschmolzenen NMR-Rohr ( $C_6D_6$ ,  $70^\circ C$ ) wird das Gleichgewicht nur sehr langsam zu dem stabileren *trans*-Dimeren verschoben. Nach 48 h liegt ein Verhältnis von 1:2 (*cis*/*trans*) vor, bei längerem Erhitzen nimmt die Bildung von Zersetzungsprodukten erheblich zu. Auch dieser Befund belegt den stark elektronegativen Charakter der Alkingruppe, da die *cis*/*trans*-Umlagerung wahrscheinlich über zwischenzeitlich auftretendes nichtcyclisches  $(\mathbf{3a})_2$  abläuft, und die Stabilität dimerer Aminoborane mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Boratom steigt. Durch Destillation im Vakuum bei Temperaturen über  $170^\circ C$  läßt sich dimeres  $(\mathbf{3b})_2$  wieder in das Monomere spalten. Die  $^1J(BC)$ -Kopplungskonstante in monomerem **3b** ist mit 112 Hz relativ groß [5,26].

Für alle neuen Alkinylborane mit nur einer Dimethylaminogruppe zeigen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine gehinderte Rotation um die B–N-Bindung an, der somit starker Doppelbindungscharakter zukommt. In **4b** wird bis 75 °C keine Linienverbreiterung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) beobachtet. Eine Ausnahme stellt das Dimethylamino-phenylethynyl-pyrrolylboran **8.3** dar: Hier zeigen die NMR-Daten eine freie Rotation um die B–N-Bindung der Dimethylaminogruppe bei gleichzeitiger gehinderter Rotation um die B–N(Pyrrol)-Bindung an — was belegt, daß die Pyrrolylgruppe ausgescheinlich ein besserer  $\pi$ -Donor als die Dimethylaminogruppe ist.

Interessant ist ein Vergleich der IR-Frequenzen der Streckschwingung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in **2** (THF Addukt) und **6** ("echtes" Borat-Anion): Obwohl die Vermutung naheliegt, daß das Boratom in **6** keine  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit mehr besitzt liegt die IR-Resonanz der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachschwingung um  $50\text{ cm}^{-1}$  tiefer als in **2**. Dies zeigt die Dominanz induktiver (negative Ladung des benachbarten Boratzentrums) über mesomere Effekte im B– $\text{C}\equiv\text{C}$  Bindungssystem.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der vorgestellten Alkinylborane liegen in dem erwarteten Bereich [26]. Vergleicht man die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen von **7.2** und **7.4**, so ist deutlich der Einfluß des Anisotropiekegels der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung auf die NMR-Verschiebung nachweisbar: Bei nahezu gleichen sterischen und elektronischen Verhältnissen in beiden Borat-Anionen beträgt die Verschiebungsdifferenz 9.3 ppm! Dieser Wert, der wohl nahezu ausschließlich auf den Einfluß der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zurückgeführt werden kann, korreliert sehr gut mit einem bereits früher von uns publizierten Wert von ca. 8 ppm, der durch den Vergleich von  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Verschiebungen von Diborylmethanen gewonnen wurde [11]. Auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung in dem Bis(alkinyl)-boran **9** bei für Monoamino-borane mit dreifach koordiniertem Boratom sehr hohem Feld kann zwanglos durch den Einfluß des Anisotropiekegels von zwei Alkingruppen erklärt werden. Noch unverstanden ist, warum für die beiden Methylgruppen in **9** nur jeweils ein Signal im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet wird — offenbar fallen die erwarteten zwei Signale zusammen (400 MHz Meßfrequenz im  $^1\text{H}$ -NMR).

Durch die beschriebene Borfunktionalisierung von Amino-alkinylboranen wird auf einfachem Wege eine weitgehende Variation der Substituenten in solchen Verbindungen möglich, die nicht nur für die weitere Untersuchung der Reaktivität dieser interessanten Substanzklasse von Bedeutung ist. Durch die Flüchtigkeit vor allem der Propinyl-borane werden photoelektronische Untersuchungen möglich, über deren Ergebnisse in Verbindung mit MO Rechnungen zur Bindungs- und Orbitalsituation in Alkinylboranen wir demnächst berichten werden.

## 5. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Alkinylborane mit dreifach koordiniertem Boratom sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich jedoch auch beim Erhitzen nicht explosiv. Phenylacetylen (Merck), Propin (Merck) und Trimethylsilylacetylen (Fluka) wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt.  $\text{PCl}_3$  (Fluka) und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (BASF) wurden vor Verwendung frisch destilliert, Isopropanol über Molsieb und Isopropylamin über KOH getrocknet und unter Schutzgas abdestilliert. Bis(dimethylamino)-chlor- bzw. -bromboran wurden durch Zusammengeben von Tris(dimethylamino)boran und dem Borhalogenid bei 0 °C ohne Lösemittel dargestellt; 9-BBN-OMe wurde aus 9-BBN-H und Methanol (über Molsieb getrocknet und unter Schutzgas abdestilliert) in Pentan dargestellt (Sdp.: 60 °C/10 Torr) [43]. Alle anderen Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt (versch. Hersteller). NMR: Bruker ACP 200 ( $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ), JEOL EX 400 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) und JEOL GX 270 ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ). Standards:  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ),  $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$  ( $^7\text{Li}$ ),  $\text{BF}_3$ -Etherat ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  ( $^{27}\text{Al}$ ), alle extern außer  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  (Lösemittel als sekundäre Standards,  $\delta^1\text{H}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 7.24,  $\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ) = 7.15,  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 77.0,  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 128.0). Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) in ppm, ein positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tiefem Feld relativ zum Standard. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben. IR: Varian-FT-IR Spektrometer, Feststoffe als Suspension in Nujol und Hostafon, Flüssigkeiten als Kapillarfilm. Schmelzpunkte wurden unter Schutzgas in abgeschmolzenen Röhrchen mit einem Quecksilberthermometer bestimmt und sind ohne Fadenkorrektur angegeben. MS: ATLAS CH7 (70 eV E. I.). Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Institutes.

### 5.1. Bis(dimethylamino)-propinyl-boran **1a**

Zu 13.2 ml (16.31 g, 91.3 mmol) Brom-bis(dimethylamino)-boran, gelöst in 70 ml Pentan, wurden bei –78 °C 4.20 g (91.3 mmol) Lithiumpropinid (aus Propin und BuLi in Hexan), suspendiert in 50 ml Pentan, langsam zugegeben. Nach 16 h Rühren bei RT und 3 h Erhitzen unter Rückfluß wurde unter Schutzgas von Unlöslichem abfiltriert, der Niederschlag dreimal mit Pentan nachgewaschen (nach dem Trocknen 8.3 g, 95.4 mmol ber. als LiBr), von dem klaren Filtrat das Lösemittel bei Normaldruck (ca. 760 Torr) abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Kp.: 70 °C/10 Torr. Ausbeute 10.91 g (79 mmol, 87%) farbloses, flüssiges **1a**.  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.8.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.70 (s, 12H), 1.87 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 100.3, 84 (br,  $\text{C}_\alpha$ ), 40.5, 4.4. IR (n,  $\text{cm}^{-1}$ ) = 2206.8

(s). MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%): 138 (95) [ $M^+$ ], 137 (100) [ $M^+ - 1$ ], 123 (96) [ $M^+ - CH_3$ ], 122 (76) [ $M^+ - CH_3 - 1$ ], 94 (74) [ $M^+ - NMe_2$ ].  $C_7H_{15}N_2B$  (138.05): ber. C 60.90, H 10.97, N 20.30; gef. C 58.23, H 10.33, N 19.01. Gewichtsabnahme beim Einwiegen, Verhältnis C:N:H ber. 5.55:1.85:1, gef. 5.64:1.84:1.

### 5.2. Bis(dimethylamino)-phenylethynyl-boran **1b**

Zu 17.1 ml (156 mmol) Phenylacetylen und 100 ml Hexan wurden bei  $-78^\circ C$  100 ml (156 mmol)  $nBuLi$  (1.56 mol  $l^{-1}$  Lösung in Hexan) zugetropft. Nach langsamen Erwärmen auf RT und 14 h Rühren wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurde zu der gelblichen Suspension bei  $-78^\circ C$  eine Lösung von 25.26 ml (156 mmol) Bis(dimethylamino)-chlor-boran in 50 ml Hexan langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei RT (oder 4 h unter Rückfluß) wurde das Lösungsmittel bei 0.1 Torr entfernt und aus dem Rückstand bei  $80-85^\circ C$  ( $10^{-2}$  Torr) 28.71 g (141 mmol, 90%) **1b** als farblose, leicht trübe Flüssigkeit herausdestilliert.  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 24.0$  ( $h_{1/2} = 165$  Hz).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.45-7.43$  (m, 2H), 7.24–7.22 (m, 3H), 2.80 (s, 12H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 131.4, 128.0, 127.8$  ( $C_p$ ), 124.0 ( $C_i$ ), 103.4 ( $C_\beta$ ), 94 (b,  $C_\alpha$ ), 40.6. IR (n,  $cm^{-1}$ ) = 2178.2 (s). MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%): [ $M^+$ ] nicht beobachtet, 169 (47) [ $M^+ - 31$ ], 156 (100) [ $M^+ - NMe_2$ ], 163 (80), 162 (86), 113 (90), 112 (95).  $C_{12}H_{17}BN_2$  (200.07): ber. C 71.80, H 8.47, N 13.99; gef. C 71.32, H 8.47, N 14.08.  $\rho^{20} = 1.0$  g  $ml^{-1}$ .

### 5.3. 9-Propinyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan **2**

Zu einer Lösung von Lithium-propinid (1.11 g, 24.1 mmol) in 100 ml THF wurden 3.64 g (3.50 ml, 24.1 mmol) 9-BBN-OMe in 10 ml THF bei  $-78^\circ C$  langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren bei  $-78^\circ C$  zeigte das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $-2.7$  ppm. Bei  $-78^\circ C$  wurden 4 ml (4.50 g, 31.6 mmol)  $BF_3$ -Etherat zugetropft, die Reaktionslösung 16 h bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr entfernt, der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen und nach 30 min Rühren bei RT von Unlöslichem unter Schutzgas abfiltriert. Nach Einengen des Filtrates und Kühlen auf  $-78^\circ C$  wurden 4.9 g (21.1 mmol, 88%) **2** als farblose, sehr luftempfindliche Kristalle isoliert. Schmp.:  $69^\circ C$ .  $^{11}B$ -NMR (THF):  $\delta = 19.5$ .  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 50.4$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.91$  (s, br, 4H, O- $CH_2$ ), 2.00 (s, 3H,  $C\equiv C-CH_3$ ), 1.93 (s, br, 4H, THF), 1.88–1.79 (m, 3H), 1.74 (m, 7H), 1.36 (m, 2H), 1.25 (s, br, 2H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 109.3$  ( $C_\beta$ ), 91 ( $C_\alpha$ ), 68.9 (THF), 32.6, 29.3 (br, B-CH), 25.2 (THF), 23.8, 5.4. IR (n,  $cm^{-1}$ ) = 2202, 2210 (vw). MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%): 160 (100) [ $M^+ - THF$ ], 145 (33) [160 -

$CH_3$ ], 138 (29), 132 (48), 131 (53).  $C_{15}H_{25}BO$  (232.16): ber. C 77.65, H 10.86; gef. C 73.41, H 10.19.

### 5.4. Chlor-dimethylamino-propinylboran **3a**

Zu 6 ml (5.14 g, 37.2 mmol) Bis(dimethylamino)-propinyl-boran **1a**, gelöst in 60 ml  $Et_2O$ , wurden bei  $-78^\circ C$  3.25 ml (5.12 g, 37.2 mmol) frisch destilliertes  $PCl_3$  in 10 ml desselben Lösemittels langsam zugetropft. Nach 16 h Rühren bei RT wurde der Ether vorsichtig abdestilliert und der Rückstand bei 20 Torr destilliert. Die Hauptfraktion (9.45 g bei  $62^\circ C/20$  Torr) enthielt neben **3a**  $Cl_2P(NMe_2)$  ( $\delta^{31}P = 166$  ppm) in etwa gleichen Teilen. Eine spektroskopische Charakterisierung von monomerem **3a** in diesem Gemisch war möglich.  $^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 26.6$  ( $h_{1/2} = 96.4$  Hz).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.95$  (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 1.94 (s, 3H,  $C\equiv C-CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 104.3$  ( $C_\beta$ ), 81 ( $C_\alpha$ ), 38.4, 41.1, 4.8. Auch eine fraktionierte Destillation über eine 40 cm Vigreux-Kolonnen erbrachte keine Trennung. Nach einigen Tagen Stehen bei RT kristallisierte aus dem Gemisch dimeres (**3a**)<sub>2</sub> aus, Verhältnis *cis:trans* ca. 2:1. Schmp.:  $119^\circ C$ .  $^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.8$  ( $h_{1/2} = 78.4$  Hz). Im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum können die Signale der *cis*- und *trans*-Isomeren erkannt werden. *cis*-(**3a**)<sub>2</sub>: Schmp.:  $113^\circ C$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.56$  (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 1.56 (s, 6H,  $C\equiv C-CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 47.1, 45.2, 4.4$ . *trans*-(**3a**)<sub>2</sub>:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.47$  (s, 12H), 1.54 (s, 6H).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 46.5, 4.2$ . Die Signale der Alkin-Kohlenstoffatome konnten nicht gefunden werden. MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%): 258 (24) [ $M^+$ , Gemisch der *cis/trans*-Dimeren], 243 (65), [ $M^+ - CH_3$ ,  $m^* = 228.9$ ], 223 (29) [ $M^+ - Cl$ ], 214 (46) [ $M^+ - NMe_2$ ], 128 (100) [ $M^+/2$ ], 114 (81) [ $M^+/2 - CH_3$ ], 93 (52) [ $M^+/2 - Cl$ ], 85 (75) [ $M^+/2 - N(CH_2)CH_3$ ], 84 (82).  $C_{10}H_{11}B_2Cl_2N_2$  (258.8): ber. C 46.41, H 7.02, N 10.82; gef. C 44.04, H 6.85, N 10.53.

### 5.5. Chlor-dimethylamino-phenylethynylboran **3b**

Zu 20.0 ml (20.0 g, 100 mmol) Bis(dimethylamino)-phenylethynyl-boran **1b** in 10 ml  $Et_2O$  wurden bei  $-78^\circ C$  langsam 8.72 ml (13.8 g, 100 mmol) frisch destilliertes  $PCl_3$ , gelöst in 20 ml  $Et_2O$ , zugetropft. Nach 16 h Rühren bei RT wird von der leicht trüben Reaktionslösung alles Flüchtige bei 0.1 Torr in eine Kühlfalle kondensiert (beim Erwärmen mit einem Wasserbad, ca.  $30^\circ C$  kann auch das  $Cl_2P(NMe_2)_2$  abgezogen werden) und der Rückstand im Vakuum destilliert ( $78^\circ C/0.02$  Torr). Ausbeute 15.84 g (82.7 mmol, 83%) **3b**.  $\rho = 1.07$  g  $ml^{-1}$ .  $^{11}B$ -NMR ( $Et_2O$ ):  $\delta = 27.7$  ( $h_{1/2} = 130$  Hz).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.42-7.39$  (m, 2H, Hm), 7.24–7.22 (m, 3H), 2.98 (2, 3H), 2.83 (s, 3H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 132.0, 129.0, 128.3, 122.4$  ( $C_i$ ), 105.5 ( $C_\beta$ ), 90 ( $^1J(BC) = 112$  Hz,  $C_\alpha$ ), 41.3, 38.6. IR (n,  $cm^{-1}$ ) =



2183.9 (s).  $C_{10}H_{11}BCIN$  (191.48): ber. C 62.88, H 5.80, N 7.32; gef. C 62.94, H 5.89, N 7.36. Nach einigen Tagen Stehen bei RT kristallisiert aus dem Destillat langsam dimeres  $(3b)_2$  (*cis:trans* ca. 2:1, Schmp.: 96–98 °C) aus.  $^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.2$  ( $h_{1/2} = 96.4$  Hz). IR (n,  $cm^{-1}$ ) = 2182.7 (nur 1 Signal für die  $C\equiv C$ -Streckschwingung). Für den Phenylbereich war im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum eine Zuordnung der Signale zu den Isomeren nicht möglich, einige Signale lagen unter dem Signal des Lösemittels, die Signale der Alkin-Kohlenstoffatome konnten nicht gefunden werden. *cis*- $(3b)_2$ :  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.41$ – $7.38$  (m, 6H), 6.99–6.94 (m, 4H), 2.63 (s, 6H), 2.34 (s, 6H).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 45.1$ , 46.9. *trans*- $(3b)_2$ :  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.41$ – $7.38$  (m, 6H), 6.94–6.91 (m, 4H), 2.52 (s, 12H).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 46.5$ . MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%): 382 (14) [ $M^+$ , Gemisch der *cis/trans*-Dimeren], 212 (37), 191 (100) [ $M^+/2$ ], 176 (48) [ $M^+ - CH_3$ ], 156 (46) [ $M^+/2 - Cl$ ], 147 (79) [ $M^+/2 - NMe_2$ ].

## 5.6. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Alkylboranen mit Isopropanol

Zu dem Alkylboran, gelöst in Methylenchlorid, wird bei RT unter Schutzgas Isopropanol zupipettiert. Nach spätestens 30 min. Rühren ist die Reaktion beendet ( $^{11}B$ -NMR-Spektrum). Alle flüchtigen Bestandteile werden bei Normaldruck bis 100 °C abdestilliert (höhermolekulare Produkte können im Vakuum verflüchtigt werden) und der Rückstand im Vakuum destilliert. Anstelle von Methylenchlorid wurden auch Pentan oder  $Et_2O$  als Lösemittel eingesetzt. Bei der Darstellung von **4a** und **4b** betrug die Ansatzgröße jeweils ca. 5 mmol, bei allen anderen Umsetzungen ca. 1 mmol Alkylboran.

### 5.7. Dimethylamino-isopropoxy-propinylboran **4a**

Ausbeute 95%, Sdp.: 61 °C (10 Torr), farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen unter Schutzgas bei RT bräunlich färbt, bei Aufbewahrung bei –30 °C im Dunkeln wird keine Farbveränderung beobachtet.  $^{11}B$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 23.0$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.45$  (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 2.75 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 1.91 (d,  $J = 6.4$  Hz).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 100.0$  ( $C_\beta$ ), 68.1, 38.8, 35.3, 24.8, 4.5. IR (n,  $cm^{-1}$ ): 2191.3 (s). MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 153 (100) [ $M^+$ ], 138 (85) [ $M^+ - CH_3$ ], 110 (84) [ $M^+ - N(CH_2)CH_3$ ], 94 (72) [ $M^+ - iPrOH$ ].  $C_8H_{16}BNO$  (153.06): ber. C 62.80, H 10.56, N 9.16; gef. C 61.43, H 10.47, N 8.37.

### 5.8. Dimethylamino-isopropoxy-phenylethynylboran **4b** (**1b** zu Isopropanol 1:1)

Ausbeute 95% (1.02 g, 4.7 mmol), Sdp.: 120 °C (0.01 Torr), farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Ste-

hen unter Schutzgas bei RT bräunlich färbt.  $^{11}B$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 22.7$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.44$ – $7.41$  (m, 2H), 7.26– $7.23$  (m, 3H), 4.53 (sept,  $J = 6.35$  Hz, 1H), 2.81 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 1.18 (d,  $J = 6.35$  Hz).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 131.8$ , 128.4 ( $C_p$ ), 128.2, 123.4 ( $C_i$ ), 103.7 ( $C_\beta$ ), 88 (br,  $C_\alpha$ ), 68.4, 38.9, 35.5, 24.9. IR (n,  $cm^{-1}$ ): 2184.2 (s). MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 215 (11) [ $M^+$ ], 200 (29) [ $M^+ - CH_3$ ], 173 (9), 172 (9), 82 (100).  $C_{13}H_{18}BNO$  (215.11): ber. C 72.59, H 8.43, N 6.51; gef. C 56.44, H 6.38, N 4.98. Die Substanz ist recht flüchtig, beim Einwiegen für die Elementaranalyse nahm das Gewicht stark ab. Daher wurde das Verhältnis C:H:N berechnet. C:H:N: ber. 11.15:1.29:1 gef. 11.33:1.28:1.

Wird Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** mit Isopropanol im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, so erfolgt nicht der Austausch beider Aminogruppen gegen Isopropoxygruppen, sondern es wird laut  $^{11}B$ -NMR-Spektrum Triisopropoxyboran ( $\delta^{11}B = 17.3$  ppm) neben **4b** gebildet. Dasselbe Ergebnis wird bei der Umsetzung von **1a** mit Isopropanol (1:2) erhalten. Bei Umsetzung von **1b** mit Isopropanol im Molverhältnis 1:6 zeigt die Reaktionslösung nur ein  $^{11}B$ -NMR-Signal bei 17.3 ppm ( $B(O^iPr)_3$ ). Im Destillat kann Phenylacetylen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Nach obiger Vorschrift wurde auch das 9-Propinyl-9-BBN **2** mit Isopropanol umgesetzt (s. Text).

### 5.9. Umsetzung des Bis(dimethylamino)-phenylethynylborans **1b** mit Isopropylamin

Zu 1.0 ml (1.0 g, 5 mmol) Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** in 20 ml Toluol wurde bei –78 °C 0.43 ml (0.29 g, 5 mmol) Isopropylamin in 10 ml Toluol zugetropft. Nach 24 h Rühren bei RT und 24 h Erhitzen unter Rückfluß zeigte das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei 24 ppm. Ein Versuch, die Reaktionslösung aufzuarbeiten, wurde nicht unternommen (s. Text).

### 5.10. Umsetzung des Bis(dimethylamino)-phenylethynylborans **1b** mit Lithium-isopropylamid

Zu 0.67 ml (8 mmol) Isopropylamin wurden bei –30 °C 5.0 ml (8 mmol)  $^nBuLi$  in Hexan zugetropft, nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die Reaktionslösung auf –78 °C gekühlt und 1.6 ml (1.6 g, 8 mmol) Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b**, gelöst in 10 ml Hexan, langsam zugegeben. Nach 24 h Rühren bei RT wurde von Unlöslichem abgetrennt, der Niederschlag in  $Et_2O$  suspendiert und 1.25 ml (1.01 g, 10 mmol)  $Me_3SiCl$  zugegeben. Nach 16 h Rühren wurde von Unlöslichem abgetrennt, der Ether und überschüssiges  $Me_3SiCl$  abdestilliert und der Rückstand über ein Glasknie destilliert. Isoliert wurden 0.66 g (3.8 mmol,

47%) Trimethylsilyl-phenylethin (Identität  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch und durch identisches IR-Spektrum nachgewiesen).  $^{11}\text{B}$ -NMR des klaren, farblosen Filtrats der Reaktionslung 26.7 ppm (s. Text).

#### 5.11. Umsetzung von Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** mit MeLi

Zu einer Lösung von 5 ml (5 g, 25 mmol) Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** in Diethylether wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  15.25 ml (25 mmol) MeLi in Ether ( $1.6\text{ mol l}^{-1}$ ) zugetropft. Nach 15 min. Rühren bei tiefer Temperatur wurde die klare Lösung auf RT erwärmt, nach Rühren über Nacht entstand ein farbloser Niederschlag, der sich gut absetzte. Bei Normaldruck wurde der Ether abdestilliert, in der Ether-Fraktion konnte Dimethyl-dimethylamino-boran nachgewiesen werden ( $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR). Der feste Rückstand wurde in Pentan suspendiert und unter Schutzgas abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, das Hauptsignal lag im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 27.7 ppm, es handelte sich jedoch nicht um eine reine Verbindung ( $^1\text{H}$ -NMR). Versuche, aus dem Filtrat eine reine Verbindung abzutrennen verliefen erfolglos. Der Rückstand (2.39 g nach Trocknen) wurde in Diethylether suspendiert und bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit 3.12 ml (25 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt. Nach 14 h Rühren wurde der Ether und überschüssiges  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  abdestilliert und aus dem Rückstand durch Destillation ( $50\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ Torr}$ ) 3.3 g (19 mmol) Phenyl-trimethylsilyl-ethin isoliert ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR).

#### 5.12. Umsetzung von Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** mit MeMgI

Aus 0.24 g (10 mmol) Mg-Spänen und 0.62 ml (1.42 g, 10 mmol) Methyljodid wurde in Diethylether die Grignardverbindung dargestellt. Zu dieser Lösung wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  2 ml (2 g, 10 mmol) Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** in Ether langsam zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach Rühren über Nacht bei RT lagen zwei flüssige Phasen vor. Der Ether wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 0.01 Torr über ein Glasknie in einen auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Kolben kondensiert. Im Rückstand konnte nach Derivatisierung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  Phenyl-trimethylsilyl-ethin nachgewiesen werden ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR). Beim Destillat handelte es sich um keine einheitliche Verbindung (Erläuterungen s. Text).

#### 5.13. Darstellung von Lithium-methyl-propinylbicyclo[3.3.1]nonnyl-borat **6**

Zu einer Lösung von 0.33 g (1.42 mmol) **2** in THF wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  0.9 ml (1.44 mmol) einer Lösung

von MeLi in Ether ( $1.6\text{ mol l}^{-1}$ ) zugegeben. Nach 16 h Rühren zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $-19.5\text{ ppm}$ . Nach Abziehen alles Flüchtigen im Vakuum blieb **6** als hellgelbes Öl zurück.  $^{11}\text{B}$ -NMR (THF):  $\delta = -19.5$  ( $h_{1/2} = 33\text{ Hz}$ ).  $\delta^7\text{Li}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-0.2$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.85\text{--}3.81$  (m, ca. 2 THF), 2.16–2.04 (m, 2H), 1.92–1.89 (m, ca. 2 THF), 1.81 (s, 3H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.80–1.42 (m, 12H),  $-0.41$  (s, 3H,  $\text{B}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68.4$  (THF), 34.2 ( $\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 33.1 ( $-\text{CH}_2-$ ), 30.8 ( $\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 28.0 (br,  $\text{B}-\text{CH}$ ), 26.3 ( $-\text{CH}_2-$ ), 25.5 (THF), 4.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ); die borgebundenen Kohlenstoffatome konnten ebenso wie das  $\text{C}_\beta$ -Atom der Alkingruppe nicht registriert werden. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2151.4 (w). Da die Verbindung **6** nur im Gemisch mit nicht-stöchiometrischen Mengen THF isoliert werden konnte, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet. Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösemitteln waren erfolglos.

#### 5.14. Umsetzung von Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** mit Triethylaluminium

Zu je 1.0 ml (1.0 g, 5 mmol) Bis(dimethylamino)-phenylethynylboran **1b** in 25 ml Hexan wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  3.3 ml (5 mmol), 6.7 ml (10 mmol) und 10 ml (15 mmol) Triethylaluminium langsam zugegeben. Nach 30 min wurde von den klaren Reaktionslösungen in vorgekühlte NMR-Rohre jeweils eine Probe abgefüllt, die auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt in das NMR-Gerät eingebracht und sofort gemessen wurden. Eine weitere Probe wurde nach 20 h Rühren bei RT gemessen, nach 48 h Rühren bei RT wurde ein letztes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und, da ein Vergleich mit den vorigen Spektren keine Veränderung mehr anzeigte, zusätzlich ein  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum registriert. Zur Auswertung der spektroskopischen Daten s. Text.

#### 5.15. Dimethylamino-methyl-phenylethynylboran **8.1**

Zu 1.0 ml (1.07 g, 5.6 mmol) Chlor-dimethylamino-phenylethynylboran **1b**, gelöst in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  3.4 ml (5.6 mmol) MeLi in  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $1.6\text{ mol l}^{-1}$ ) durch ein Septum zupipettiert. Nach 72 h Rühren bei RT wurde von dem Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert (nach dem Trocknen am ÖPV: 0.30 g, 7.1 mmol ber. als LiCl), von der klaren Lösung ( $\delta^{11}\text{B} = 35.8\text{ ppm}$ , kleine Signale bei 46.3 ppm ( $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{B}$ ), 24.4 ppm (**1b**) und 4.6 ppm) der Ether bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand in einen mit Trockeneis gekühlten Kühlfinger destilliert. Ausbeute 0.6 g (3.5 mmol, 63%) **8.1** als farblose Flüssigkeit, Sdp.:  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (0.01 Torr).  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.1$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.50\text{--}7.48$  (m, 2H), 7.33–7.31 (m, 3H), 3.07 (s, 3H), 2.80 (s, 3H), 0.51 (s, 3H,  $\text{B}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 131.6, 128.2, 128.1, 123.8, 105.6$

( $C_\beta$ ), 96 ( $C_\alpha$ ), 42.2, 38.8, 4 (br, B-CH<sub>3</sub>). IR (n, cm<sup>-1</sup>) = 2178.6 (s). MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%) = 171 (99) [ $M^+$ ], 156 (100) [ $M^+ - CH_3$ ,  $m^* = 142.3$ ], 140 (13), 127 (33) [ $M^+ - NMe_2$ ], 115 (70), 113 (41), 102 (72). C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>BN (171.04): ber. C 77.24, H 8.25, N 8.19; gef. C 74.70, H 7.92, N 7.86. Wegen der Flüchtigkeit von **8.1** wurde beim Einwiegen zur Elementaranalyse eine Gewichtsabnahme festgestellt. Daher wurde das Verhältnis C:H:N berechnet: ber. 9.43:1.01:1; gef. 9.50:1.01:1.

### 5.16. Dimethylamino-mesityl-phenylethynylboran **8.2**

Aus 0.27 g Mg-Spänen und 1.72 ml Mesitylbromid (2.24 g, 11.3 mmol) wurde in 25 ml THF die Grignard-Verbindung dargestellt. Diese wurde zu 2 ml (2.16 g, 11.3 mmol) **1b** in 20 ml THF bei -78 °C zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf RT wurde 16 h bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan suspendiert und unter Schutzgas filtriert. Aus dem klaren Filtrat konnte weder durch Kristallisation aus Toluol oder Hexan, noch durch Destillation ein einheitliches Produkt erhalten werden. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum und Waschen des Rückstandes mit Pentan, welches ebenfalls im Vakuum wieder verjagt wird, wurde **8.2** NMR-spektroskopisch rein als gelbliches Öl erhalten. <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 34.5$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.46$ – $7.43$  (m, 2H),  $7.26$ – $7.24$  (m, 3H), 6.80 (s, 2H), 3.21 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3H), 2.28 (s, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.9$ , 137.9 (br, C<sub>i, Mes</sub>), 136.7, 131.8 (C<sub>Ph</sub>), 128.2 (C<sub>p, Ph</sub>), 128.1 (C<sub>Ph</sub>), 127.0, 123.8 (C<sub>i, Ph</sub>), 107.2 (C<sub>B</sub>), 94.3 (br, C<sub>α</sub>), 41.5 (N-CH<sub>3</sub>), 39.4 (N-CH<sub>3</sub>), 21.5 (Me<sub>o</sub>), 21.1 (Me<sub>p</sub>). IR (n, cm<sup>-1</sup>) = 2170.0 (s). MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%) = 275 (13) [ $M^+$ ], 245 (21), 218 (35), 212 (85), 211 (100), 210 (82), 209 (70), 208 (79), 196 (74), 195 (18), 194 (74) [209 - CH<sub>3</sub>,  $m^* = 180.07$ ], 193 (75), 174 (71), 173 (67), 119 (52) [Mes<sup>+</sup>].

### 5.17. Dimethylamino-phenylethynyl-pyrrolylboran **8.3**

Zu 1.24 g (6.28 mmol) Chlor-dimethylamino-phenylethynylboran **1b**, gelöst in 10 ml Hexan, wurden bei -78 °C 0.66 g (6.28 mmol) Pyrrol-kalium, suspendiert in 20 ml Hexan, langsam zugegeben. Nach 20 h Rühren bei RT zeigte das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nur geringen Umsatz. Nach 96 h Erhitzen unter Rückfluß war das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **1b** verschwunden und durch ein neues Signal bei  $\delta^{11}B = 24.5$  ppm ersetzt. Nach Entfernen alles Unlöslichen wurde das Lösemittel im Vakuum vertrieben und der ölige, gelbe Rückstand <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Kristallisationsversuche aus Hexan, Toluol und THF führten ebensowenig zur Isolierung einer Verbindung wie der Versuch einer Destillation. <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.5$ . <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.52$ – $7.42$  (m, 2H),  $7.33$ – $7.28$  (m, 3H), 7.21 (pseudo-t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.15 (pseudo-t,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 6.30 (pseudo-t,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 6.23 (pseudo-t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 3.08 (s, 6H). IR (n, cm<sup>-1</sup>) = 2175.8.

### 5.18. Dimethylamino-phenylethynyl-trimethylsilylethynylboran **9**

1.04 ml (7.56 mmol) Trimethylsilylacetylen, gelöst in 10 ml Hexan, wurden bei -78 °C mit 4.84 ml <sup>n</sup>BuLi lithiiert. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wurde auf -78 °C gekühlt und 7.56 mmol Chlor-dimethylamino-phenylethynylboran **1b**, gelöst in 10 ml Hexan, zugegeben. Nach 16 h Rühren war die Reaktionslösung kaffeebraun gefärbt. Nach Abtrennen alles Unlöslichen unter Schutzgas (0.66 g, 15.7 mmol ber. als LiCl) wurde das Lösemittel vollständig entfernt und der ölige Rückstand <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht. Laut NMR-Spektroskopie handelte es sich um fast reines **9**. <sup>11</sup>B-NMR (Hexan):  $\delta = 23.6$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.50$ – $7.47$  (m, 2H),  $7.31$ – $7.28$  (m, 3H), 3.02 (s, 6H), 0.21 (s, 9H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 131.9$ , 128.5 (C<sub>p</sub>), 128.1, 123.3 (C<sub>i</sub>), 113.3 (C<sub>B</sub>), 112 (br, C<sub>α</sub>), 105.1 (C<sub>B</sub>), 93.2 (br, C<sub>α</sub>), 41.1 (br), -0.2.

### Dank

Die Autoren danken Dr. T.J.J. Müller und Dr. M. Wagner sowie Prof. Dr. A. Berndt für Anregungen und hilfreiche Diskussionen sowie den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen unseres Institutes. Diese Arbeit wurde vom Fond der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, der Chemetall GmbH, Frankfurt, sowie der Wacker-Chemie, Burghausen, unterstützt.

### Literatur

- [1] J.M. Burke, J.J. Ritter and W.J. Lafferty, *Spectrochimica Acta*, 30A (1974) 993.
- [2] Y. Yamamoto and I. Moritani, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3434.
- [3] B. Wrackmeyer and H. Nöth, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1086.
- [4] H.-O. Berger, H. Nöth and B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 17.
- [5] B. Wrackmeyer, *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.*, 12 (1979) 227.
- [6] N.M.D. Brown, F. Davidson and J.W. Wilson, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 1.
- [7] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 788.
- [8] B. Wrackmeyer and R. Köster, in *Organoborverbindungen*, Bd. 13/3 c der Reihe *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Georg Thieme, Stuttgart, 1984.
- [9] J.J. Eisch, B. Shafii, J.D. Odom and A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1847.
- [10] H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow and W. Siebert, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1593.

- [11] B. Ederer, N. Metzler and H. Nöth, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2003.
- [12] N. Metzler, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1994.
- [13] N. Metzler, H. Nöth and M. Thomann, *Organometallics*, **12** (1993) 2423.
- [14] M. Brock, *Dissertation*, Universität Marburg, Marburg, 1990.
- [15] A. Berndt, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1034; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 985.
- [16] B. Glaser and H. Nöth, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 3253.
- [17] H. Nöth and M. Wagner, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1963.
- [18] N. Metzler, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1991.
- [19] R. Köster, H.-J. Horstschäfer and P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.*, **717** (1968) 1.
- [20] H.C. Brown and J.A. Sinclair, *J. Organomet. Chem.*, **131** (1977) 163.
- [21] J.P. Costes, G. Cros and J.P. Laurent, *Compt. Rend.*, **280C** (1975) 665.
- [22] J.P. Costes, G. Cros and J.P. Laurent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40** (1978) 829.
- [23] M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger and R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, 1. Aufl., Ellis Horwood, Chichester, 1980.
- [24] W. Gerrard, M.F. Lappert and C.A. Pearce, *J. Chem. Soc.*, (1957) 381.
- [25] I. Kronawitter and H. Nöth, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 2423.
- [26] H. Nöth and B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, 1978.
- [27] K. Jones and M.F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 22.
- [28] K. Jones and M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **3** (1965) 295.
- [29] A. D. Jenkins, M.F. Lappert and R.C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, **23** (1970) 165.
- [30] M.F. Lappert, M.K. Majumdar and B.P. Tilley, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1590.
- [31] H. Nöth and W. Regnet, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 167.
- [32] H. Nöth, W. Regnet, H. Rihl and R. Standfest, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 722.
- [33] C.R. Hauser and H.G. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 295.
- [34] C.R. Hauser and F.C. Frostick, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 1350.
- [35] M.F. Lappert and M.K. Majumdar, *J. Organomet. Chem.*, **6**, (1966) 316.
- [36] G. Abeler, H. Bayrhuber and H. Nöth, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 2249.
- [37] E.P. Schram, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1291.
- [38] J. Mason, *Multinuclear NMR*, 1 Aufl., Plenum, New York, 1987.
- [39] P. Schreyer, P. Paetzold and R. Boese, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 195.
- [40] D. Rosenberg, J.W. de Haan and W. Drenth, *Rec. Trav. Chim.*, **87** (1968) 1387.
- [41] D. Rosenberg and W. Drenth, *Tetrahedron*, **27** (1971) 3893.
- [42] B. Wrackmeyer and K. Horchler, *Progress in NMR Spectroscopy*, **22** (1990) 209.
- [43] H.C. Brown and S.U. Kulkarni, *J. Organomet. Chem.*, **168** (1979) 281.