

Reaktionen der Natrium-Komplexe aromatischer Ether mit Dichlor(diorganylamino)boranen

Reactions of Sodium Complexes of Aromatic Ethers with Dichloro(diorganylamino)boranes

Walter Maringgele und Anton Meller*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **44b**, 67–73 (1989); eingegangen am 3. Oktober 1988

Aminophenoxyborane, Aminonaphthoxyboranes, Borylethines, Solvate of Sodiumnaphtholate

The reaction of anisole with Na/K-alloy and subsequent reaction with dichloro(diisopropylamino)borane yields diisopropylamino(diphenoxy)borane (**1**). In reacting the sodium complex of 1- or 2-methoxynaphthalene, respectively, with dichloro(diorganylamino)boranes the ether bond is cleaved. One obtains the methoxy-2-naphthoxy-diorganylaminoboranes (**2a–d**) besides the di-2-naphthoxy-diorganylaminoboranes (**3a–e**), the 2-naphthoxy-bis(diorganylamino)boranes (**4a–b**) and the solvated sodium-2-naphtholate (**6**). By-products are 1,2-bis[(diisopropylamino)-1- or 2-naphthoxyboryl]ethyne derivatives **5a** and **5b**, respectively. The compounds are characterized analytically and spectroscopically (MS; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C).

Einleitung

Vor kurzem haben wir gezeigt [1–3], daß Enthalo-genierungsprodukte von Dichlor(diisopropylamino)-boran, die durch Alkalimetall-Komplexe von Aromaten entstehen, ähnliche Reaktionsprodukte liefern, wie man sie von der Reaktion mit Carbenen kennt [4, 5]. So führt beispielsweise die Reaktion des Naphthalin/Natrium-Komplexes (1:1) mit $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ in Dimethoxyethan zum 2,10-Bis(diisopropylamino)-1,5-dihydro-1,5-epiborano-benzo-[c]borepin [2]. Ferner ist bekannt, daß Anisol mit Kalium, je nach den Reaktionsbedingungen, Kaliumphenyl oder Kaliumphenolat ergeben kann [6–9].

Im folgenden wird gezeigt, daß die Alkalimetall-Komplexe von aromatischen Ethern wie Anisol, 1-Methoxy- und 2-Methoxynaphthalin mit Dichlor-(diorganylamino)boranen unter Spaltung der (O–CH₃)-Bindung reagieren.

Experimenteller Teil

C-, H-, B- und N-Bestimmungen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie.

NMR-Spektren: Messung von CDCl_3 -Lösungen, Standardsubstanzen TMS (int. für ^1H und ^{13}C) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (ext.). Bruker WP 80 SY und AM 250.

Massenspektren: E.I. (70 eV) wurde auf einem Varian-MAT-CH5-Spektrometer registriert.

Alle Reaktionen wurden unter N_2 und Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Dichlor(diethylamino)-, Dichlor(diisobutylamino)-, Di-*sec*-butylamino-dichlor-, Dichlor(methylcyclohexylamino)- und Dichlor(diisopropylamino)-boran wurden entsprechend einer Vorschrift von J. F. Brown [10] dargestellt.

Diisopropylamino-diphenoxyboran (1)

65 g (0,6 mol) Anisol wurden in 500 ml Dimethoxyethan mit Natrium-Kalium-Legierung (5 g Na + 15 g K) 12 h bei Siedehitze metalliert. Unter Eiskühlung tropfte man dann 54,3 g (0,3 mol) Dichlor(diisopropylamino)boran (verdünnt mit etwa 100 ml Hexan) zu und kochte anschließend noch 12 h am Rückfluß. Dann wurde abgefrittet (etwa 6 g Alkalimetall wurden in Form eines Klumpens erhalten), das Lösungsmittel unter vermindertem Vakuum abgezogen und hernach destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

- 2a** Diisopropylamino-methoxy-1-naphthoxyboran
- 2b** Diisopropylamino-methoxy-2-naphthoxyboran
- 2c** Diethylamino-methoxy-2-naphthoxyboran
- 2d** Diisobutylamino-methoxy-2-naphthoxyboran
- 3a** Diisopropylamino-di-2-naphthoxyboran
- 3b** Diethylamino-di-2-naphthoxyboran
- 3c** Diisobutylamino-di-2-naphthoxyboran
- 3d** Di-*sec*-butylamino-di-2-naphthoxyboran
- 3e** Cyclohexylmethylamino-di-2-naphthoxyboran
- 4a** Bis(diisopropylamino)-2-naphthoxyboran

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Meller.

- 4b** Bis(diethylamino)-2-naphthoxyboran
5a 1,2-Bis[(diisopropylamino)-1-naphthoxyboryl]ethin
5b 1,2-Bis[(diisopropylamino)-2-naphthoxyboryl]ethin
5c 1,2-Bis[(diethylamino)-2-naphthoxyboryl]ethin
6 Dimethoxyaethan-naphthoxynatrium

79 g (0,5 mol) 1- bzw. 2-Methoxynaphthalin wurden durch Rühren mit 11,5 g (0,5 mol) fein geschnittenem Natrium in 1,2-Dimethoxyethan (600 ml) metalliert. Rührdauer: 6 h bei 0 °C, dann 48 h bei 20 °C. Zu der dunkel gefärbten Lösung wurde bei –60 °C 0,25 mol des jeweiligen Dichlor(diorga-

nylamino)borans (verdünnt mit 100 ml Hexan) zuge- tropft, nach 4 h aufgetaut, bei 20 °C 4 h nachgerührt und anschließend 1 h gekocht. Die Reaktionen mit Dichlor(diethylamino)- und Dichlor(diisopropyl- amino)boran führten zu filtrierbaren, mit Diisobutyl- amino- und Di-*sec*-butylaminodichlorboran zu nicht filtrierbaren Suspensionen. Im ersteren Fall wurden nach der Filtration alle leicht flüchtigen Anteile bei 20 mbar abgezogen (dabei fielen für die Umsetzung von Dichlor(diisopropylamino)boran mit dem 2- Methoxynaphthalin/Natrium-Komplex 9 g von **6** an; die prismatischen Kristalle von **6** wurden abgefrittet und getrocknet) und der verbliebene Rückstand durch Destillation im Ölpumpenvakuum aufge- trennt.

Tab. I. Präparative Daten der dargestellten Verbindungen.

Verb.	Summenformel	Sdp. ^a , Subl.Temp. ^b (°C/0,002 mbar) bei > 150 °C Luftbadtemp. [Schmp. (°C)] sonst. Eigenschaften	Analyse (ber./gef.) [%]				Ausbeute** (g/%)
			C	H	B	N	
1	C ₁₈ H ₂₄ BNO ₂ (297,2786)	110 ^a bräunl. Fl.	72,73 72,45	8,14 8,46	3,64 3,75	4,71 4,65	46,2/51,8
2a	C ₁₇ H ₂₄ BNO ₂ (285,1975)	90 ^a gelbl. Fl.	71,59 71,32	8,48 8,75	3,79 3,65	4,91 4,84	17/12
2b	C ₁₇ H ₂₄ BNO ₂ (285,1975)	98 ^a gelbl. Fl.	71,59 71,21	8,48 8,75	3,79 3,62	4,91 4,84	31/21
2c	C ₁₅ H ₃₀ BNO ₂ (257,1431)	95 ^a gelbl. Fl.	70,06 69,12	7,83 8,15	4,20 3,98	5,45 5,61	11,8/9
2d	C ₁₉ H ₂₈ BNO ₂ (313,2517)	125 ^a gelbl. Fl.	72,85 73,25	9,01 9,47	3,45 3,26	4,47 4,51	27/16
3a	C ₂₆ H ₂₈ BNO ₂ (397,2549)	205 ^a bräunl. Feststoff [67–69]	78,61 77,86	7,08 7,56	2,72 2,64	3,52 3,46	16,5/17
3b	C ₂₄ H ₂₄ BNO ₂ (369,2756)	185 ^a bräunl., visk. Fl.	78,06 77,75	6,55 6,89	2,93 2,78	3,79 3,85	19,7/21
3c	C ₂₈ H ₃₂ BNO ₂ (425,3839)	183 ^a visk., gelbl. Fl.	79,06 78,46	7,58 8,02	2,54 2,45	3,29 3,36	32/30,2
3d	C ₂₈ H ₃₂ BNO ₂ (425,3839)	200 ^a visk., gelbl. Fl.	79,06 78,79	7,58 8,05	2,54 2,62	3,29 3,37	12/8,2
3e	C ₂₇ H ₂₈ BNO ₂ (409,3409)	210 ^a gelbl., visk. Fl.	79,22 78,56	6,89 7,32	2,64 2,50	3,42 3,29	35/34
4a	C ₂₂ H ₃₅ BN ₂ O (354,3482)	170 ^a gelbl. Fl.	74,57 73,67	9,96 10,21	3,05 3,27	7,91 7,57	16,5/17
4b	C ₁₈ H ₂₇ BN ₂ O (298,2397)	135 gelbl. Fl.	72,49 71,79	9,12 9,65	3,62 3,68	9,39 9,12	25/17
5a	C ₃₄ H ₄₂ B ₂ N ₂ O ₂ (532,3480)	200 ^b [193]	76,73 77,12	7,95 8,25	4,06 4,14	5,26 5,45	5/4
5b	C ₃₄ H ₄₂ B ₂ N ₂ O ₂ (532,3480)	200 ^b [152–156]	76,75 77,02	7,95 8,25	4,06 4,14	5,26 5,04	10,5/8
5c*	C ₃₀ H ₃₄ B ₂ N ₂ O ₂ (476,2396)	200 ^a					
5e*	C ₃₈ H ₄₀ B ₂ N ₂ O ₂ (588,4564)	220–250 ^a					
6	(C ₁₄ H ₁₇ O ₂ Na) _n (256,2795) _n	[61]	65,61 64,82	6,68 6,83			9/7

* nicht analysenrein isolierbar; ** bezogen auf die jeweilige Aromatische Verbindung.

In jenen Fällen, in welchen der feinkörnige Niederschlag nicht abfiltriert werden konnte, wurde die Suspension zunächst bei 20 mbar vom Lösungsmittel befreit und danach aus dem Rückstand die bei einer Ölbadtemp. von 250 °C/0,002 mbar flüchtigen Anteile in einer durch flüssige Luft gekühlten Kühlfalle gesammelt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte dann durch Destillation im Ölpumpenvakuum aus einer Mikrodestille. Hochsiedende, viskose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe wurden im 3-Kugelrohr destilliert bzw. sublimiert. Die präparativen Daten der Verbindungen sind in Tab. I zusammengefaßt.

Ergebnisse

Setzt man Anisol mit Natrium/Kalium-Legierung und anschließend mit Dichlor(diisopropylamino)-boran um, so erhält man nach Gl. (1) das Diphenoxy(diisopropylamino)boran (**1**).

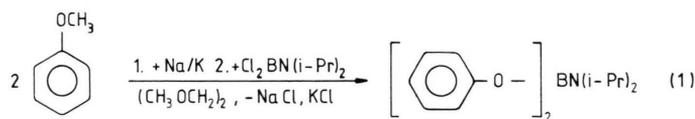
1-Methoxy- bzw. 2-Methoxynaphthalin reagieren mit Natrium und Dichlor(diorganylamino)boran nach (der nicht stöchiometrischen) Gl. (2) zu Methoxynaphthoxy(diorganylamino)boranen (**2**), Dinaphthoxy(diorganylamino)boranen (**3**), Naphthoxybis(diorganylamino)boranen (**4**) und 1,2-Bis[(diorganylamino)methoxy- bzw. -naphthoxyboryl]ethinen (**5**).

Die nach Gl. (2) entstandenen Verbindungen sind in Tab. II zusammengefaßt.

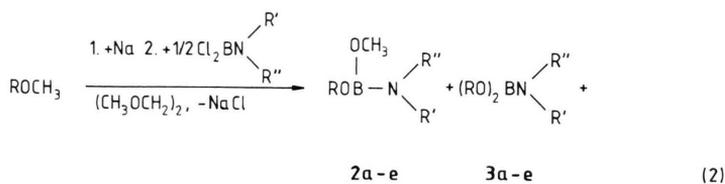
Tab. II.

Verb.	R	R'	R''
2a	1-Naphthyl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
2b	2-Naphthyl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
2c	2-Naphthyl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
2d	2-Naphthyl	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉
2e*	2-Naphthyl	CH ₃	C ₆ H ₁₁ ^c
3a	2-Naphthyl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
3b	2-Naphthyl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
3c	2-Naphthyl	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉
3d	2-Naphthyl	<i>s</i> -C ₄ H ₉	<i>s</i> -C ₄ H ₉
3e	2-Naphthyl	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
4a	2-Naphthyl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
4b	2-Naphthyl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4c*	2-Naphthyl	CH ₃	C ₆ H ₁₁
5a	1-Naphthyl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
5b	2-Naphthyl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
5c*	2-Naphthyl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
5d*	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
5e*	2-Naphthyl	<i>s</i> -C ₄ H ₉	<i>s</i> -C ₄ H ₉
5f*	CH ₃ O	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉

* Nicht rein isolierbar, Nachweis durch MS, **5c** auch durch NMR.

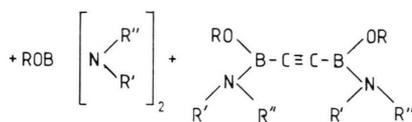


1



2a-e

3a-e



4a-c

5a-f

Bei der Umsetzung des Natrium-Komplexes von 2-Methoxynaphthalin mit Dichlor(diethylamino)- bzw. Dichlor(methylcyclohexylamino)boran wurde auch Tris-(2-naphthoxy)boran (*m/e* 440) bzw. Tris-(methylcyclohexylamino)boran (*m/e* 347) massenspektrometrisch nachgewiesen.

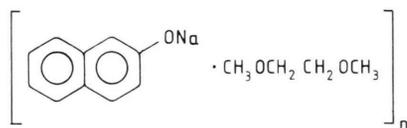
Wie aus Tab. II ersichtlich, führt natriiertes 1-Methoxynaphthalin zu **2a** und **5a**. Natriiertes 2-Methoxynaphthalin gibt bei der Reaktion mit Dichlor(diorganylamino)boranen die in Tab. III zusammengefaßten Reaktionsprodukte nebeneinander.

Tab. III. Reaktionsprodukte von 2-Methoxynaphthalin/Natrium.

Eingesetztes Dichlor(diorganylamino)boran	Reaktionsprodukte
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NBCl}_2$	2b + 3a + 4a + 5b + 6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$	2c + 3b + 4b + 5c + 5d
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NBCl}_2$	2d + 3c + 5f
$(s\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NBCl}_2$	3d + 5e
$(c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{CH}_3\text{NBCl}_2$	2e + 3e + 4c

Die Bildung der Alkinderivate **5** erfolgt offensichtlich durch Einschlebung der BNR₂-Einheit in die O–CH₃-Bindung der Naphtholether bzw. des Dimethoxyethans und anschließender Protonenabstraktion von den B-Alkylgruppen. Zu der Reaktion mit Dimethoxyethan (hier **5d** und **5f**) siehe [1]. Die Alkinkohlenstoffatome in **5a** und **5b** zeigen ein $\delta^{13}\text{C}$ von 106 bzw. 108 ppm und liegen somit im Erwartungsbereich [11].

Wird bei der Aufarbeitung der Umsetzung von 2-Methoxynaphthalin und Dichlor(diisopropylamino)boran nach der Filtration der Suspension vom Filtrat unter vermindertem Druck das Lösungsmittel langsam abgezogen, so fallen nadelförmige farblose Kristalle von **6** an. Diese erweisen sich als durch Dimethoxyethan solvatisiertes Natrium-2-naphtholat.



6

Die analytische Zusammensetzung von **6** läßt auf ein 1:1-Solvat schließen. Die Struktur der Kristalle konnte röntgenographisch wegen der mangelhaften Kristallqualität (langsame Zersetzung unter Braunfärbung bei längerem Stehen) nicht bestimmt werden, so daß auch Angaben über *n* nicht möglich sind. Eine kryoskopische Molmassenbestimmung in C₆H₆ war wegen zu geringer Löslichkeit nicht durchführbar.

Natürlich ergeben sich bei den Reaktionen nach Gl. (2) Ausbeuteverluste bei der Aufarbeitung der komplexen Produktgemische.

Diskussion der Spektren

Für alle Verbindungen findet man in den Massenspektren (E.I. und F.I.) die Molekülionen. **2a** (*m/e* 297) und **4c** (*m/e* 378) wurden neben Tris-(methylcyclohexylamino)boran (*m/e* 347) in der bei 187 °C/0,002 mbar siedenden Fraktion, **5d** (*m/e* 252) in einer Fraktion bei 80 °C/0,002 mbar und **5f** (*m/e* 369) in der Fraktion 125–131 °C/0,002 mbar nachgewiesen.

Die Daten für die ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren entsprechen den Erwartungswerten. Bei **3d** findet man zwei nicht äquivalente sekundäre Butyl-, für **4a** zwei Isopropylgruppen. Die Ursache dafür dürfte in der Rotationshinderung um die B–N-Bindung liegen. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum der 1,2-Bis-[[diisopropylamino]-1- bzw. -2-naphthoxyboryl]ethine, **5a** und **5b**, treten zwei nicht äquivalente Isopropylgruppen auf. Für den Isopropylbereich wurde eine C–H-Korrelation durchgeführt. Der relativ große Abstand dieser Gruppen von 0,6–0,7 ppm im ¹H-NMR-Spektrum scheint durch den Nachbargruppeneneffekt des 1- bzw. 2-Naphthoxyrestes bedingt. Eine ähnlich starke Aufspaltung findet sich für die Ethylgruppe in **5c**, das allerdings nicht analysenrein isoliert werden konnte. In den Diborylethinderivaten vom Typ **5** findet man die Raman-Frequenzen der (C≡C)-Dreifachbindungen bei 2195 cm⁻¹ (**5a**) bzw. 2174 cm⁻¹ (**5b**).

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Tab. IV. Spektroskopische Daten (MS: NMR: ^1H , ^{13}C , ^{11}B).

Verb.	MS m/z M ⁺ /Int. [Basispeak]		^1H δ [ppm]	Int.	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	^{13}C δ [ppm]	^{11}B δ [ppm]
1	297/10 [282]	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	1.35 (d)	[12H]	7	23.01 44.81 119.17, 121.42 128.87, 154.19*	21.2
			3.71 (sept)	[2H]			
			6.82–6.93 (m) u. 7.12–7.18 (m)	[10H]			
2a	285/15 [270]	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CH ₃ O 1-Naphthyl	1.17 (d)	[12H]	6.8	23.16 44.62 51.25 110.48, 120.72, 122.45 125.23, 126.08, 126.31 127.63, 126.43*, 135.08* 151.28*	22.2
			3.52 (sept)	[2H]			
			3.29 (s)	[3H]			
			7.30–7.47 (m)	[7H]			
2b	285/20 [270]	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CH ₃ O 2-Naphthyl	1.16 (d)	[12H]	6.8	23.10 44.60 51.40 112.09, 119.92, 123.65 126.32, 126.59, 127.70 129.73, 129.14*, 134.89* 153.24*	22.0
			3.50 (sept)	[2H]			
			3.35 (s)	[3H]			
			7.15–7.74 (m)	[7H]			
2c		CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₃ O 2-Naphthyl	1.02 (t)	[6H]	7		22.5
			3.00 (q)	[4H]			
			3.85 (s)	[3H]			
			7.26–7.74 (m)	[7H]			
2d	313/20 [270]	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CH ₃ CH CH ₃ O 2-Naphthyl	0.85 (d)	[12H]	6.7	20.24 26.81 53.25 51.77 112.43, 120.05, 123.72 126.31, 126.63, 127.68 129.68, 129.21*, 134.84* 153.13*	22.0
			1.81 (sept)	[2H]			
			2.70–2.86 (m)	[4H]			
			3.38 (s)	[3H]			
			7.11–7.75 (m)	[7H]			
3a	397/25 [382]	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ 2-Naphthyl	1.28 (d)	[12H]	6.7	23.08 44.92 114.14, 120.58, 123.69 125.92, 126.57, 127.44 128.98, 129.27*, 134.30* 151.97*	21.3
			3.64 (sept)	[2H]			
			6.93–7.56 (m)	[14H]			
3b	369/15 [127]	CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ 2-Naphthyl	1.00 (t)	[6H]	7.1	15.69 40.14 114.41, 120.75, 123.97 126.15, 126.17, 127.62 129.23, 129.57*, 134.48* 152.31*	21.3
			3.12 (q)	[4H]			
			6.98–7.68 (m)	[14H]			
3c	425/20 [410]	CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CH ₃ CH 2-Naphthyl	0.94 (d)	[12H]	6.75	20.26 26.86 53.39 114.27, 120.57, 123.75 125.94, 126.61, 127.43 129.01, 129.33*, 134.29* 152.00*	21.5
			1.92 (sept)	[2H]			
			2.92 (d)	[4H]			
			6.95–7.30 (m)	[14H]			
3d	425/10 [44]	CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CHCH ₃ CHCH ₃ CHCH ₃ CHCH ₃ CHCH ₃ CHCH ₃ 2-Naphthyl	0.94 (t)	[3H]	6.7	12.16	21.4
			0.96 (t)	[3H]	6.7	12.28	
			1.28 (d)	[3H]	6.7	20.84	
			1.29 (d)	[3H]	6.7	20.98	
			1.59–1.71 (m)	[2H]		51.59 und 51.98	
			3.30 (q)	[2H]	6.7	29.62	
			3.29 (q)	[2H]	6.7	29.74	
			6.93–7.58 (m)	[14H]		114.20, 120.64, 123.68 125.90, 126.61, 127.46 127.70, 128.95*, 134.32* 151.94*	

Tab. IV. (Fortsetzung).

Verb.	MS <i>m/z</i> M ⁺ /Int. [Basispeak]		¹ H δ [ppm]	Int.	³ J _{HH} [Hz]	¹³ C δ [ppm]	¹¹ B δ [ppm]
3e	409/10 [70]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1,21–1,78 (br)	[10H]		CH ₃ -Gruppen: 25,76 26,16, 31,59	21,1
			3,45–3,55 (br)	[1H]		CH-Gruppe: 28,35	
		CH ₃ -N	2,63 (s)	[3H]		54,93	
		2-Naphthyl	6,98–7,60 (br)	[14H]		114,27, 120,68, 123,83 126,02, 126,68, 127,05 129,08, 129,43*, 134,78* 152,24*	
4a	354/25 [211]	CH(CH ₃) ₂	1,11 (d)	[12H]	7	23,08	21,8
			1,28 (d)	[12H]	7	23,82	
			3,39 (sept)	[2H]		44,91	
			3,49 (sept)	[2H]		45,85	
			6,93–7,57 (br)	[7H]		114,15, 120,56, 129,68 125,91, 126,55, 127,43 128,98, 129,28*, 134,30* 151,97*	
4b	298/10 [58]	CH ₂ CH ₃	1,01 (t)	[12H]	7,1	15,13	25,0
			2,92 (q)	[8H]		40,63	
			7,13–7,70 (m)	[7H]		112,60, 120,66, 123,28 125,96, 126,49, 127,61 129,08, 128,93*, 134,86* 154,63*	
5a	532/10 [43]	CH(CH ₃) ₂	0,64 (d)	[12H]	7	21,74	22,1
			1,26 (d)	[12H]	7	23,45	
			3,13 (sept)	[2H]		44,09	
			3,23 (sept)	[2H]		48,77	
			6,85–7,97 (br)	[14H]		115,47, 122,18, 122,60 125,20, 125,73, 125,88 127,56, 127,76*, 134,74* 152,38*, B–C 106	
5b	532/20 [127]	CH(CH ₃) ₂	0,44 (d)	[12H]	7	21,42	22,2
			1,19 (d)	[12H]	7	23,59	
			3,08 (sept)	[2H]		44,01	
			3,11 (sept)	[2H]		49,08	
			7,06–7,78 (br)	[14H]		116,26, 122,30, 124,05 125,91, 127,15, 127,59 128,71, 130,01*, 134,48* 154,18*, B–C 108	
5c	476/20 [78]	CH ₂ CH ₃	0,56 (t)	[6H]	7		
			0,98 (t)	[6H]	7		
			2,68 (q)	[4H]			
			2,88 (q)	[4H]			
			7,00–7,54 (br)	[14H]			
5d	588/5 [559]						
6		CH ₃	3,38 (s)	[6H]		59,13	
			3,56 (s)	[4H]		71,86	
			7,10–7,33 (br)	[7H]		109,70, 118,26, 123,44 126,48, 127,87, 128,90 129,60*, 134,91*, 154,19* (ein weiteres C-Signal liegt wahr- scheinlich unter jenem bei 126,48)	

* Quartäre C-Atome.

- [1] A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120**, 1437 (1987).
- [2] A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler und G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **347**, 11 (1988).
- [3] W. Maringgele, D. Bromm und A. Meller, *Tetrahedron* **44**, 1053 (1988).
- [4] M. Jones und R. A. Moss, *Carbenes*, Vol. 1 und 2, J. Wiley and Sons, New York – London – Sydney – Toronto (1973).
- [5] W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim (1971).
- [6] D. R. Moore, *J. Org. Chem.* **26**, 3596 (1961).
- [7] A. Lüttringhaus und K. Schubert, *Naturwissenschaften* **42**, 17 (1955).
- [8] K. Freudenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72**, 217 (1939).
- [9] K. Freudenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1879, 1886 (1949).
- [10] J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1219 (1952).
- [11] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 788 (1982).