

Kozhushkov, N. S. Zefirov, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, *ibid.* **1992**, im Druck.

[27] Vgl. a) H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5208; b) H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 559.

[28] Mit $\delta = 28.8$ sind die Signale für **4** stärker tieffeldverschoben als diejenigen aller anderen unsubstituierten $[n]$ -Triangulane. Vgl. K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, N. S. Zefirov, *Magn. Res. Chem.* **1991**, *29*, 774.

[29] Unter der üblichen Annahme einer Additivität der Spannungsenergien sämtlicher Untereinheiten (vgl. [6, 10a]) dürfte die Gesamtspannungsenergie von **4** mindestens das Zehnfache der Spannungsenergie von Cyclopropan sein.

[30] G. W. Griffin, A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 997, zit. Lit.; P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.

[31] DSC = Differential Scanning Calorimetry. Wir danken Frau A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr, für die Ausführung der DSC-Messung.

[32] Der Aufbau eines Netzwerks aus Spiropentaneinheiten ist bisher nicht konzipiert worden. Vgl. F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–5** [a].

2: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.01$ (s, 2H; CH_2), 2.78 (s, 6H; CH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = 40.7$ (breit), 47.18 (sept, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.1$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -16.3$ (sept, $^2\text{J}(\text{B},\text{F}) \approx 30$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -59.4$ (q, $^2\text{J}(\text{F},\text{B}) \approx 30$ Hz); IR(Gas): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1140, 1100$ (C—F).

3: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20$ (s, 9H; CH_3), 1.35 (s, 1H; CH), 2.82 (s, 3H; CH_3), 2.84 (s, 3H; CH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = -0.15$ (q, $^5\text{J}(\text{C},\text{F}) = 1.7$ Hz), ≈ 44.4 (breit), 45.46 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.6$ Hz), 50.14 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.4$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -15.3$ (sept, $^2\text{J}(\text{B},\text{F}) \approx 34$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -57.3$ (d), -60.5 (d); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1108, 1085$ (C—F).

4: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.08$ (s, 9H; CH_3), 2.83 (s, 3H; CH_3), 3.00 (s, 3H; CH_3), 3.30 (d, 16.6 Hz, 1H; CH_2), 3.54 (d, 16.6 Hz, 1H; CH_2), 7.20–7.33 (m, 5H; C_6H_5); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = 2.64$ (q, $^5\text{J}(\text{C},\text{F}) = 1.9$ Hz), 34.65 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.1$ Hz), 43.27 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.4$ Hz), 47.94 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.8$ Hz), ≈ 50.5 (breit), 126.4(s), 128.1(s), 128.6(s), 138.1(s); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -14.2$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -55.7$ (s), -56.1 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1100, 1076$ (C—F).

5: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.31$ (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H; CH_3), 2.78 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz, 6H; CH_3), 4.22 (q, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H; CH_2), 7.18 ((breit), 1H; NH); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = 14.69$ (s), 40.50 (sept, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 1.4$ Hz), ≈ 44.9 (breit), 62.06(s), 133.18 (q, q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 306$ Hz, $^1\text{J}(\text{C},\text{B}) = 78$ Hz), 172.04 (s); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -8.4$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -63.8$ (q, $^2\text{J}(\text{B},\text{F}) \approx 33$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2100$, (C=N=N); 1650, (C=O); 1091, (C—F).

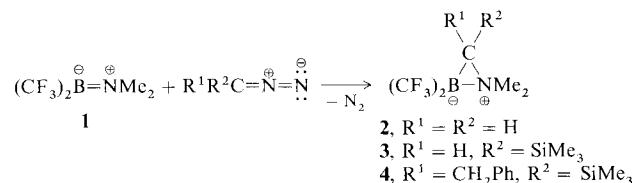
[a] $^1\text{H-NMR}$: 250 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.27$; $^{13}\text{C-NMR}$: 62.9 MHz, **2–4**: CDCl_3 , 25 °C, $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$, **5**: CD_3CN , 25 °C, $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.30$; $^{11}\text{B-NMR}$: 25.52 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern; $^{19}\text{F-NMR}$: 84.67 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CFCl_3 .

BNC-Isostere des Cyclopropans und ein borylierter Diazoester aus Diazoverbindungen und (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran**

Von Andreas Ansorge, David J. Brauer, Hans Bürger*, Thomas Hagen und Gottfried Pawelke

Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet

Der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppen verleiht der BN-Bindung von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **1** eine Reaktivität, die von der anderer Aminoborane^[11] deutlich abweichen kann. Verbindung **1** addiert zwar, wie andere Aminoborane auch, H-acide Verbindungen wie Halogenwasserstoffe und $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}2}$, darüber hinaus ist **1** aber, wie die isosteren Alkene, zu [2+2]-Cycloadditionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten^[3], [2+4]-Cycloadditionen mit Dienen und Enonen^[4] sowie zu En-Reaktionen mit Carbonylverbindungen und Nitrilen^[5] befähigt. So lag es auf der Hand, auch eine Reaktivität von **1** gegenüber Carbenquellen zu erwarten, und wir untersuchten deshalb seine Reaktion mit Diazomethan und zwei Derivaten. Hierbei fanden wir, daß sich **1** mit Diazolalkanen $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ leicht und mit guten Ausbeuten zu den neuartigen Azoniaboratacyclopropanen **2–4** umsetzt.



Die Produkte **2–4** sind sublimierbar und bis ca. 90 °C stabil. Ihre Konstitution folgt aus den NMR-Spektren (Tabelle 1). Für **4** haben wir eine Kristallstrukturuntersuchung^[6] durchgeführt. Diese zeigt (Abb. 1), daß im Dreiring die bisher kürzeste B-N-Bindung zwischen vierfach koordinierten Bor- und Stickstoffatomen vorliegt^[4]. Zwischen den

Ringsubstituenten treten mehrere kurze Kontakte auf, in deren Folge trotz der kleinen Winkel im Dreiring die gegenüberliegenden exocyclischen Valenzwinkel den Tetraederwert unterschreiten. Die Substituentenebenen B, C(1), C(2) und C, C(5), Si halbieren nicht die entsprechenden Winkel im Dreiring, sondern sind als Folge sterischer Wechselwirkungen zwischen den B- und C-Substituenten um 9.5(5)° bzw. 8.3(5)° in Richtung auf die NMe_2 -Gruppe gedreht. Die-

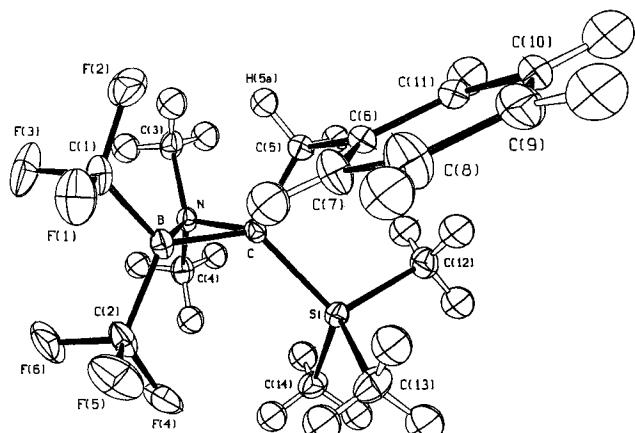


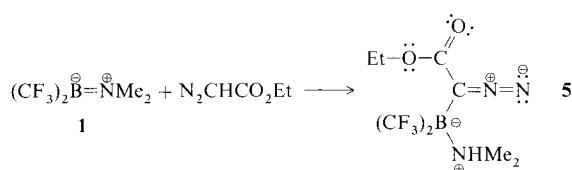
Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (perspektivische Darstellung). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichung in Klammern: B-C 1.595(5), B-N 1.560(5), B-C(1) 1.614(6), B-C(2) 1.609(6), C-N 1.567(4), C-C(5) 1.540(5), C-Si 1.941(3), N-C(3) 1.493(4), N-C(4) 1.477(4); C-B-N 59.2(2), C(1)-B-C(2) 107.9(3), B-C-N 59.1(2), C(5)-C-Si 108.3(2), B-N-C 61.3(2), C(3)-N-C(4) 107.8(3)

se Spannung wirkt sich auf die Abstände im Dreiring unterschiedlich aus. Während die N-C-Bindung 0.08(1) Å länger als der mittlere N- CH_3 -Abstand ist, ist die B-C-Bindung mit 1.595(5) Å die bisher kürzeste in einem $(\text{CF}_3)_2\text{B}$ -haltigen Ringsystem (B- CH_2 in 1,1,4,5-Tetramethyl-2,2-bis(trifluormethyl)-1-azonia-2-borata-4-cyclohexen: 1.599(3) Å^[4]). Auffallend sind die Ähnlichkeit der Längen unterschiedlicher Bindungen im Dreiring sowie daß die Si-C-Bindung 0.072(7) Å länger ist als der mittlere Si- CH_3 -Abstand.

[*] Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. A. Ansorge, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dipl.-Chem. T. Hagen, Dr. G. Pawelke
Anorganische Chemie, FB 9 der Universität-Gesamthochschule
Postfach 100127, W-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Diazoessigsäureethylester reagiert dagegen ganz anders mit **1**. Bei -120°C entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der borylierte Diazoessigsäureester **5**. Dieser ist thermisch ähnlich stabil wie Diazoessigester selbst und schmilzt unz-



setzt bei 84 °C. Die Konstitution von **5** folgt aus den IR- und NMR-Spektren sowie einer Röntgenstrukturanalyse^[8]. Aus ihr geht hervor (Abb. 2), daß die Ethoxycarbonyldiazomethan-Gruppierung einschließlich des B-Atoms innerhalb ± 0.06 Å planar ist. Diese Planarität sowie die Kürze der C(3)-C(4)-Bindung (1.441 Å) sind Kennzeichen für ein delokalisiertes π -Elektronensystem in diesem Molekülteil. Der B-C(3)-Abstand ist normal^[7]. Auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung sei hingewiesen.

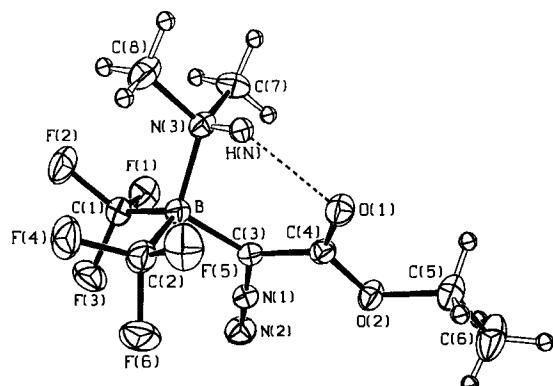


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall (perspektivische Darstellung). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] mit Standardabweichung in Klammern: B-N(3) 1.612(4), B-C(1) 1.615(5), B-C(2) 1.624(5), B-C(3) 1.608(4), C(3)-C(4) 1.441(4), C(3)-N(1) 1.321(4), N(1)-N(2) 1.123(3), C(4)-O(1) 1.217(3), C(4)-O(2) 1.341(3), H(N)-O(1) 2.18(3), C(3)-B-N(3) 107.0(2), C(1)-B-C(2) 109.0(3), B-C(3)-C(4) 124.6(3), B-C(3)-N(1) 120.2(3), C(4)-C(3)-N(1) 115.0(2), C(3)-N(1)-N(2) 178.6(3), N(3)-H(N)-O(1) 141(3).

Die Azoniaboratacyclopropane **2–4** sind die ersten BNC-Dreiringe, bei denen Bor und Stickstoff in der Koordinationszahl vier vorliegen. Damit sind sie die ersten BN-Isostere des Cyclopropans, während entsprechende Isostere des Cyclopropens bereits länger bekannt sind^[9]. Die Cyclopropanierung der B-N-Doppelbindung ist ein Novum, da Borane mit Diazomethan eher CH₂ in Bor-Element-Bindungen unter Beibehaltung der Koordinationszahl drei am Bor inserieren^[10]. Der induktive Effekt beider Trifluormethylgruppen lässt ein Bor-Atom elektronisch so verarmen, dass es eine Absättigung durch Erhöhung der Koordinationszahl auf vier anstrebt. Die Reaktion, die **1** mit Diazoessigsäureethylester eingeht, folgt dem gleichen Prinzip und entspricht der bekannten Reaktion mit Carbonylverbindungen R¹CH₂COR², bei der dimethylamindestabilisierte Bis(trifluormethyl)borane des Typs (CF₃)₂B(R¹CHCOR²)·HNMe₂ gebildet werden^[5]. Borylierte Diazomethanderivate mit Bor der Koordinationszahl drei sind dagegen wohlbekannt^[9].

Arbeitsvorschriften

2-4: Zu 2.0 g (10.3 mmol) **1**, gelöst in 15 mL wasserfreiem Pentan, werden bei -10°C 11.8 mmol Diazomethan, Trimethylsilyldiazomethan bzw. Benzyl(tri-

methylsilyl)diazomethan als etherische Lösung getropft. **2, 3:** Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend an der Hochvakuumapparatur fraktionierend kondensiert. **2** und **3** werden in einer Falle bei -10°C ausgefroren. **4:** Die Reaktionsmischung wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. **4** wird aus dem verbleibenden schwarzen Rückstand durch Sublimation bei 40°C im Hochvakuum isoliert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ umkristallisiert.

5. Zu 2.0 g (10.3 mmol) 1, gelöst in 15 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 , werden bei -120°C 11.0 mmol Diazoessigsäureethylester getropft. Die Reaktionsmischung wird unter Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum von -70°C auf Raumtemperatur erwärmt und der Rückstand aus Aceton/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute/Fp: **2**: 95%/30 °C; **3**: 97%/35 °C; **4**: 56%/74 °C; **5**: 98%/84 °C. Spektroskopische Daten von **2–5** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Eingegangen am 22. Oktober 1992 [Z 5637]

[1] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th. Ed. 1952– (Organoborverbindungen) Bd. 13/3a/3b/3c, Thieme, Stuttgart, **1982**. 1983 bzw. **1984**.

[2] D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 125–137.

[3] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 283–300.

[4] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 253–267.

[5] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[6] a) Einkristalle von **4** wurden aus Dichlormethan/Petrolether erhalten: $a = 7.396(3)$, $b = 10.840(4)$, $c = 12.277(6)$ Å, $\alpha = 92.93(3)$, $\beta = 95.66(4)$, $\gamma = 108.71(3)$ °, $V = 924.1(7)$ Å³, $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.327$ g cm⁻³, $\overline{P}\overline{I}$ (Nr. 2); $T = 299$ K; Meßbereich 3° ≤ 2θ ≤ 50°; MoK_α ; 3249 unabhängige Reflexe, $R = 0.055$ für 2185 beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$) und 246 Parameter, $R_w = 0.068$ ($w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0003 F_0^2)$). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56793, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Vgl. A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, B. Krumm, G. Pawelke, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 772–782.

[8] Einkristalle von **5** wurden aus Aceton/Petrolether erhalten: $a = 15.125(2)$, $b = 12.678(1)$, $c = 14.406(3)$ Å, $V = 2762.5(7)$ Å³, $Z = 8$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.476$ g cm⁻³, *Pbnc* (Nr. 60); $T = 300$ K, Meßbereich 5° ≤ 2θ ≤ 50°, MoK_α , 2427 unabhängige Reflexe, $R = 0.053$ für 1557 beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$) und 198 Parameter, $R_w = 0.052$ ($w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0002 F_0^2)$). Siehe auch [6b].

[9] R. Boesse, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *ibid.* **1989**, *122*, 595–601; B. Glaser, H. Nöth, *ibid.* **1985**, *97*, 424–425; M. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5856–5857.

[10] H. S. Turner, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1405; J. Goubeau, K. H. Rohwedder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *604*, 168–178.

Stereodivergente enantioselektive Synthese durch Nutzung ungewöhnlich großer kinetischer H/D-Isotopeneffekte bei der Deprotonierung**

Von Dieter Hoppe*, Mario Paetow und Folker Hintze

Wir berichten im folgenden über eine neue Strategie in der enantioselektiven Synthese, die auf der Diskriminierung einer Base zwischen Protonen und Deuteronen in sonst gleicher chemischer Umgebung beruht. Primäre kinetische H/D-Isotopeneffekte bei Deprotonierungen von CH-Säuren betragen in der Regel $k_H/k_D = 2-7^{[1]}$. Nur in Ausnahmefällen wurden höhere Werte ermittelt, die dem Wirksamwerden

[*] Prof. Dr. D. Hoppe
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

M. Paetow, F. Hintz
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel