

# Transannulare Hydroborierung von parallel benachbarten C=C/N=N-Bindungen

Uwe Brand<sup>2)a</sup>, Siegfried Hünig<sup>\*a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 8. Oktober 1990

**Key Words:** Transannular reactions / Hydroboration / B–N compounds

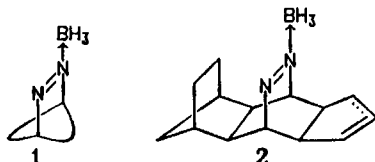
## Azo Bridges from Azines, XII<sup>1)</sup>. – Transannular Hydroboration of Close Parallel C=C and N=N Bonds

In the systems **3** and **5** 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) adds to the close parallel C=C/N=N bonds in a transannular reaction. A B–N bond is formed and the borane hydrogen transferred to the C=C bond regio- and stereospecifically. The

structure of the adducts **4** and **6** is elucidated by NMR spectroscopy and in the case of **4a** by an X-ray analysis. The catecholborane **9** forms with **3** an azo-borane adduct at first, pointing to a stepwise transannular reaction.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß sich Boran an bicyclische Azoverbindungen addiert und dabei die bisher unbekannten, stabilen Addukte vom allgemeinen Typ **1** bildet<sup>1)</sup>. Am konkreten Beispiel **2** wird deutlich, daß die Adduktbildung und nicht die Hydroborierung der Kohlenstoffdoppelbindung den Vorrang genießt, und auch das Addukt **2** nicht als Hydroborierungsreagens wirkt.

Es taucht deshalb die Frage auf, ob dieses Reaktionsmuster erhalten bleibt, wenn die Kohlenstoffbrücke in **2** eine Doppelbindung enthält.

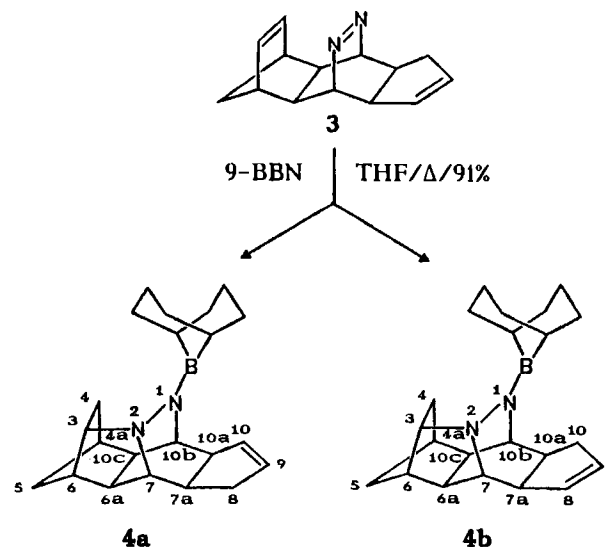


Dazu wurde **3** mit 1–10 Äquivalenten THF/BH<sub>3</sub> umgesetzt. In allen Fällen verschwindet die Azofunktion sehr rasch (DC, keine UV-Absorption). Nach Aufarbeitung mit Wasser oder Wasserstoffperoxid/Natronlauge resultiert ein komplexes Substanzgemisch (DC, <sup>1</sup>H-NMR), das ebenfalls keine Azobrücke aufweist [DC, Sprühreagens Cu(I)Cl/MeCN<sup>3)</sup>].

Danach ist zu vermuten, daß über ein primäres Azo-Boran-Addukt Transannularreaktionen erfolgen. Anstatt das komplexe Gemisch aufzuklären, wurde auf ein monofunktionelles Boran ausgewichen.

## Transannularreaktionen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)

9-BBN reagiert mit **3**<sup>4)</sup> fast quantitativ zu den beiden isomeren Transannular-Addukten **4a** und **4b** (ca. 1:1).



Das Gemisch ist sehr hydrolysestabil und läßt sich an Kieselgel chromatographisch trennen. Allerdings erlauben die sehr komplexen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren keine genaue Strukturzuordnung, insbesondere im Hinblick auf eine U- oder Z-förmige Verbrückung. Nachdem eine Kristallstrukturanalyse von **4a** die angenommene Struktur bestätigt hatte (Abb. 1), lassen sich die wichtigsten <sup>1</sup>H-NMR-Signale wie folgt zuordnen: Die Multipletts der olefinischen Protonen 9-H und 10-H von **4a** erscheinen bei δ = 5.84–5.86 und 5.36–5.38, während die entsprechenden Signale von 8-H und 9-H von **4b** bei δ = 5.80–5.81 und 5.36–5.66 registriert werden. Die 3-H-Resonanz findet sich für **4a** als Pseudotriplett bei δ = 3.58, für **4b** hingegen als breites Singulett bei δ = 3.68 (bzw. 3.57). Die Brückenkopfprotonen 10b-H und 7-H absorbieren bei δ = 3.16 und 3.43 bzw. 3.29

und 3.57 (bzw. 3.68) in **4a** bzw. **4b**. Beim Isomeren **4b** erscheint außerdem ein deutlich abgesetztes Multiplett bei  $\delta = 3.09 - 3.12$ , das vermutlich von dem allylischen Proton 7-H stammt. Beim Isomeren **4a** ist das Signal dieses Protons nach hohem Feld verschoben und von anderen Resonanzen verdeckt. Bei ähnlichen Halbkäfigverbindungen wurden die gleichen Erfahrungen gemacht<sup>2)</sup>. Die Dubletts bei  $\delta = 0.91$  (**4a**) und 0.93 (**4b**) gehören zum *exo*-4-H-Proton.

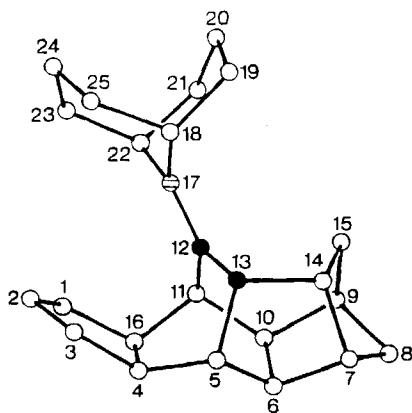
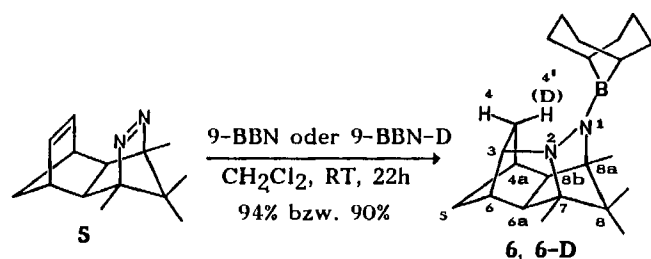


Abb. 1. Stereographische Projektion der Kristallstruktur von **4a** mit Benennung der Atome (vgl. Tab. 1 und Tab. 2)

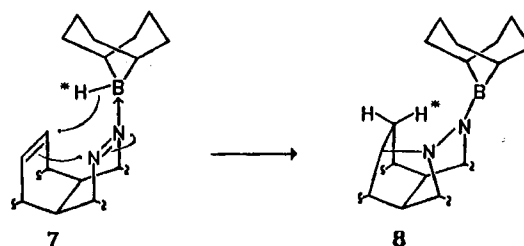
Um zu leichter interpretierbaren Spektren zu kommen und damit den Wasserstofftransfer aus dem Boranderivat zu klären, wurde 9-BBN mit dem System **5**<sup>5)</sup> umgesetzt. Wiederum entsteht fast quantitativ ein gleichartiges Transannular-Addukt **6**.



Das weniger komplexe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6** erlaubt in Kombination mit Entkopplungsexperimenten die eindeutige Zuordnung der für die Struktur wichtigen Protonensignale: Danach ist das Pseudotriplett bei tiefstem Feld ( $\delta = 3.59$ ) dem Halbkäfigproton 3-H zuzuweisen. Kopplungen von 5.6 und 12.5 Hz finden sich für das Dublett von Dubletts bei  $\delta = 0.88$ . Diese für geminale Wasserstoffe charakteristische Kopplung erscheint auch im Dublett von Dubletts bei  $\delta = 2.80$  neben kleinen Kopplungen von 3.2 und 2.2 Hz. Einstrahlen in das Pseudotriplett bei  $\delta = 3.59$  reduziert das Signal bei  $\delta = 0.88$  zum Dublett mit  $J = 13$  Hz. Einstrahlen bei  $\delta = 0.88$  läßt die Kopplungen von 5.6 bzw. 12.5 Hz bei  $\delta = 3.59$  bzw. 2.80 verschwinden. Damit muß das Signal bei  $\delta = 0.88$  dem *exo*-ständigen Proton 4-H, das bei  $\delta = 2.80$  (Abschirmung durch das gegenüberliegende Stickstoffatom) dem *endo*-ständigen Proton 4-H' zugeordnet werden.

## Zum Chemismus der transannularen Hydroborierung

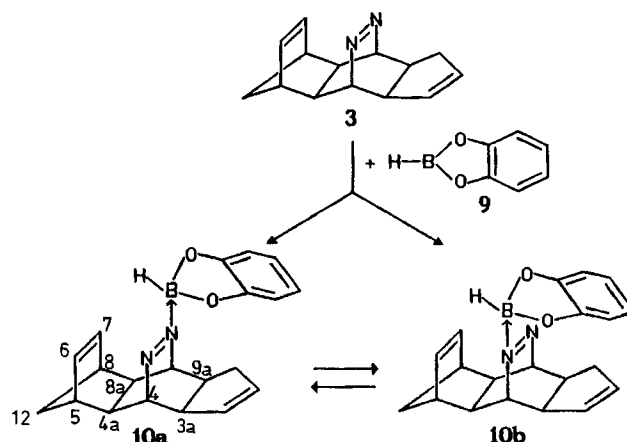
Die glatte Bildung der Azo-Boran-Addukte **1** und **2** läßt bereits vermuten, daß auch die transannuläre Hydroborierung mit 9-BBN mit der Bildung eines Adduktes vom Typ **7** beginnt. Als nächster Schritt ist eine regio- und stereoselektive Übertragung des Boran-Wasserstoffs in die *endo*-Position der olefinischen Brücke zu fordern, was sich durch Einsatz von 9-BBN-D prüfen läßt.



Addiert man 9-BBN-D an **5**, so resultiert nahezu quantitativ ein einheitliches Produkt, in dem nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums **6-D** vorliegt: Das Signal von 4-H' bei  $\delta = 2.80$  ist verschwunden, und die Protonenresonanz bei  $\delta = 0.86$  (4-H) ist nur noch zum Dublett mit  $J = 5.6$  Hz aufgespalten.

Damit wird eine konzertierte Reaktion **7**→**8** wahrscheinlich. Eine zweite Interpretation dieses Befundes, nämlich die konzertierte Addition von 9-BBN an das C=C/N=N-System ohne die Zwischenstufe **7**, ist nicht nur aus Analogiegründen, sondern auch aufgrund der folgenden Befunde wenig wahrscheinlich.

Versetzt man eine Lösung des Systems **3** in Toluol (nicht THF) mit dem Catecholboran **9**, so fällt nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus. Löst man diesen in Deuteriochloroform und mißt sofort das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, so erhält man ein Signalmuster, das mit der Struktur des Adduktes **10** im Einklang steht: Die Signalintegration Aromaten- zu Olefin- und Azobrückenkopfsprotonen liefert das geforderte Verhältnis 4:6. Die Signale der olefinischen Cyclopentenprotonen von **3**<sup>4)</sup> sind in **10** aufgespalten und um 0.16 bzw. 0.26 ppm nach höherem Feld verschoben, ein Hinweis, daß der Benzolring des Catecholborans über dieser Doppelbindung liegt.



Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen sich bei  $0^\circ\text{C}$  im Bereich von  $\delta = 35\text{--}75$  nur 10 scharfe Signale. Bei  $-30^\circ\text{C}$  verbreitern sich vor allem die Resonanzen von C-4 und C-9 am Brückenkopf der Azogruppe. Unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$  verdoppelt sich der Signalsatz, der beim Erwärmen wieder auf das ursprüngliche Spektrum mit halbem Signalsatz schrumpft.

Daraus ist zu schließen, daß der Boranrest bei  $0^\circ\text{C}$  rasch zwischen den beiden Azogruppen wechselt und erst bei tiefer Temperatur die beiden Isomeren **10a** und **10b** im Vergleich zur NMR-Zeitskala genügend stabil werden. Dabei spricht die unterschiedliche Intensität der beiden Signalsätze für einen durch den Cyclopentenrest bedingten Stabilitätsunterschied.

Läßt man die Lösung ca. fünf Stunden bei Raumtemperatur stehen, so verschwindet das Signalmuster von **10**. Das resultierende Spektrum stimmt im Bereich von  $\delta = 3\text{--}6$  zusammen mit dem bei  $\delta = 0.9$  abgesetzten Signal recht gut mit dem des Transannular-Produktes **4** überein. Allerdings führt die übliche Aufarbeitung nicht zu definierten Produkten, vermutlich infolge der Hydrolyseempfindlichkeit der vorliegenden Borverbindung.

Wie bei der Umsetzung mit Persäuren<sup>6)</sup> und Alkylierungsmitteln<sup>7)</sup>, greifen auch die hier eingesetzten Borane zunächst am unverbundenen Elektronenpaar der Azogruppe an, dessen Ionisierungsenergie von nur 7.90 eV wesentlich niedriger liegt als die aller  $\pi$ -Elektronen in **3**<sup>8)</sup>. Während die gebildeten Azoverbindungen und insbesondere die *N*-alkylierten Azoverbindungen in [2+3]-Cycloadditionen zu Käfigverbindungen reagieren<sup>6,7)</sup>, erleiden die Primäraddukte aus **3** und **5** mit 9-BBN eine rasche Transannularreaktion.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Korrigierte Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 400 [Standard:  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.27$ ) und  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.0$ );  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 53.1$ )]. — IR: Perkin-Elmer 1420. — UV: Perkin-Elmer 330. — MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). — DC: Kieselgel  $40 \times 80$  mm. — Blitzchromatographie<sup>9)</sup>: Kieselgel  $32\text{--}63$   $\mu\text{m}$ , Woelm, Säulendurchmesser 3 cm, Füllhöhe  $30\text{--}45$  cm.

### Isomere **4a** und **4b**

a) 636 mg (3.00 mmol) **3**<sup>4)</sup> und 427 mg (3.50 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) werden in 5.00 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3 d bei Raumtemp. gerührt. Durch Blitzchromatographie (EtOAc/Petrolether 1:4, Refraktometer) lassen sich 254 mg (25%) des Isomeren **4a** neben 392 mg (39%) einer Mischung aus den beiden Isomeren abtrennen. Nach analoger Umsetzung von 424 mg (2.00 mmol) **3** mit 280 mg (2.30 mmol) 9-BBN in 3.00 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden durch Blitzchromatographie (Petrolether/EtOAc 95:5, Refraktometer) 206 mg (31%) des Isomeren **4a**, 147 mg (22%) eines Gemisches und 129 mg (19%) des Isomeren **4b** erhalten. Die Chromatographie lief sehr schleppend. Es wurden daher viele Fraktionen genommen und nach DC-Kontrolle vereinigt.

b) Eine Lösung von 212 mg (1.00 mmol) **3** und 135 mg (1.10 mmol) 9-BBN in 3.00 ml THF wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Säulenchromatographie (EtOAc/Petrolether 1:1) werden

305 mg (91%) eines 1:1-Gemisches der beiden Isomeren **4a** und **4b** erhalten ( $^1\text{H}$ -NMR).

**Isomer 4a:** Farblose Kristalle mit Schmp.  $164^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$ , 3010 (=C—H); 2940, 2905, 2880, 2840 (C—H). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (dd, 1H, 4-H',  $J_{4,4'} = 12.6$ ,  $J = 6.3$  Hz); 0.98 (bs, 1H); 1.23 (AB, 1H, 3-H,  $J_{AB} = 9.7$  Hz); 1.35–1.44 (m, 2H); 1.51 (bs, 1H); 1.54–1.96 (m, 11H); 2.02–2.16 (m, 3H); 2.29–2.37 (m, 1H); 2.47–2.60 (m, 5H); 3.16 (s, 1H, 10b-H); 3.43 (d, 1H, 7-H,  $J = 2.4$  Hz); 3.58 (pt, 1H, 3-H); 5.36–5.38, 5.84–5.86 (2 m, 2H, 9-, 10-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.49$  (t); 24.32 (t); 32.76; 32.85; 33.34; 33.55; 34.76 (t); 35.31 (t); 36.86 (d); 39.01 (d); 39.75 (d); 42.25 (d); 46.46 (d); 47.31 (d); 51.53 (d); 51.93, 59.42 (2d, C-7, -10b); 66.20 (d, C-3); 130.61, 133.82 (2 d, C-9, -10). — MS (70 eV);  $m/z$  (%) = 334.4 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BN}_2$  (334.3) Ber. C 79.04 H 9.35 N 8.33  
Gef. C 79.10 H 9.52 N 8.38

**Isomer 4b:** Farblose Kristalle vom Schmp.  $166\text{--}167^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$ , 3010 (=C—H); 2950, 2930, 2910, 2880, 2840 (C—H). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93$  (dd, 1H, 4'-H,  $J_{4,4'} = 12.3$  Hz); 1.23 (AB, 1H, 5-H,  $J_{AB} = 9.9$  Hz); 1.36–1.45 (m, 3H); 1.52 (bs, 1H); 1.58–2.01 (m, 12H); 2.04–2.07 (m, 1H); 2.15–2.20 (m, 2H); 2.24–2.30 (m, 1H); 2.48–2.63 (m, 3H); 3.09–3.12 (m, 1H, 7a-H); 3.29 (bs, 1H, 10b-H); 3.57, 3.68 (2 bs, 7-, 3-H); 5.63–5.81 (2 m, 2H, 8-, 9-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.15$ ; 23.25 (t); 23.95; 24.32 (t); 32.35 (t); 32.96; 33.26; 33.72; 34.70 (t); 36.93 (t); 38.93; 39.72; 39.82; 41.71 (d); 46.48 (d); 46.92 (d); 47.09 (d); 55.28, 58.32 (2 d, C-7, -10b); 67.37 (d, C-3); 131.49, 131.86 (2 d, C-8, -9). — MS (70 eV);  $m/z$  (%) = 334.4 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BN}_2$  (334.3) Ber. C 79.04 H 9.35 N 8.39  
Gef. C 79.34 H 9.70 N 8.18

**Undeutierte Verbindung 6:** 40.0 mg (0.18 mmol) **5**<sup>5)</sup> und 30.0 mg (0.24 mmol) 9-BBN werden 22 h in 2.00 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt. Durch Filtrieren über Kieselgel (EtOAc/Petrolether 1:3, ca. 15 cm Kieselgel, 10–15-ml-Fraktion genommen) werden nach Vereinigung entsprechender Fraktionen 57 mg (94%) **6** als farbloses Pulver erhalten. Schmp.  $103\text{--}108^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}_2\text{B}-\text{C}-\text{H}$ ). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 nm (3.72). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.80$  (s, 3H, Me); 0.84 (s, 3H, Me); 0.88 (dd, 1H, 4-H,  $J_{4,4'} = 12.5$ ,  $J_{4,3} = 5.6$  Hz); 1.04 (s, 3H, Me); 1.26 (s, 3H, Me); 1.36–1.46 (m, 3H); 1.62, 1.64 (2 bs, 2H), 1.69–1.83 (m, 9H); 1.88–1.94 (m, 2H); 2.08 (dd, 1H, 8b-H,  $J_{8b,6a} = 9.5$ ,  $J' = 4.8$  Hz); 2.15–2.16 (m, 1H, 4a-H); 2.23 (dd, 1H, 6a-H,  $J_{6a,8b} = 9.5$ ,  $J' = 3.5$  Hz); 2.66 (bs, 1H, 6-H); 2.80 (ddd, 1H, 4-H',  $J_{4,4'} = 12.5$ ,  $J' = 3.2$ ,  $J'' = 2.2$  Hz); 3.59 (pt, 1H, 3-H,  $J_{3,4} = 5.6$ ,  $J' = 1.2$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.15$  (q); 16.06 (q); 18.31 (q); 18.37 (q); 23.03 (bs); 23.76; 24.01; 32.59 (t); 33.77; 33.90; 37.24 (d); 44.03 (t); 44.36 (d); 51.43 (d); 56.65 (d); 57.07 (s); 64.11 (d, C-3); 72.93, 74.55 (2 s, C-7, -10b). — MS (70 eV);  $m/z$  (%) = 338.2 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BN}_2$  (338.3) Ber. C 78.10 H 10.43 N 8.28  
Gef. C 78.17 H 10.44 N 8.66

**Deutierte Verbindung 6-D:** 40.0 mg (0.18 mmol) **5**<sup>5)</sup> und 30.0 mg (0.24 mmol) 9-BBN-D werden 21 h in 2.00 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie oben erhält man 55 mg (90%) **6-D** als farbloses Pulver, Schmp.  $107\text{--}112^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2240\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}_2\text{B}-\text{C}-\text{D}$ ) (eine Absorption bei 3020 fehlt). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 217 nm (3.75). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79$  (s, 3H, Me); 0.84 (s, 3H, Me); 0.86 (d, 1H, 4-H,  $J_{4,3} = 5.6$  Hz); 1.04 (s, 3H, Me); 1.26 (s, 3H, Me); 1.37–1.45 (m, 3H); 1.62, 1.64 (2 bs, 2H); 1.69–1.94 (m, 11-H); 2.07 (dd, 1H, 8b-H),  $J_{8b,6a} = 9.5$ ,  $J = 4.1$  Hz); 2.14–2.15 (m, 1H, 4a-H); 2.23 (dd, 1H, 6a-H,  $J_{6a,8b} = 9.5$ ,  $J' = 3.5$  Hz); 2.66 (bs, 1H, 6-h); 3.58 (pt,

$^1\text{H}$ , 3-H,  $J = 5.5$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.19$  (q); 16.10 (q); 18.28 (q); 18.34 (q); 22.96 (bs); 23.76; 23.99; 32.54 (t); 33.29; 33.51; 33.71; 33.84; 37.09 (d); 43.39 (t); 44.31 (d); 51.28 (d); 56.50 (d); 56.98 (s); 63.99 (d, C-3); 72.84, 74.52 (2 s, C-7, -10b). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 339.2 (100) [ $\text{M}^+$ ].

#### Addukte 10a, b

a) Eine Lösung von 212 mg (1.00 mmol) **3<sup>d</sup>** in 3.00 ml Toluol wird bei Raumtemp. innerhalb von 2 min tropfenweise mit 1.10 ml (1.10 mmol) einer 1 M Lösung von Catecholboran·THF versetzt. Nach 35 min wird der gelbe Niederschlag über eine Umkehrfritte abgesaugt und nach Trocknen (0.01 Torr, Raumtemp., 15 min) in  $\text{CDCl}_3$  vermessen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR). Die Signale des Primäradduktes sind nach 5 h verschwunden. —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$ , 1.40 (AB, 2H, 12- $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{AB}} = 8.4$  Hz); 2.19–2.24 (2 bs, 1H); 2.31–2.38 (m, 1H); 2.62–2.74 (m, 3H); 2.84 (bs, 2H); 3.21–3.23 (m, 1H, 3a-H); 5.20–5.22, 5.28–5.30 (2 m, 2H, 2-, 3-H); 5.33, 5.45 (2 s, 2H, 5-, 9-H); 5.61 (s, 2H, 6-, 7-H); 6.76 ( $m_{\text{ar}}$ , 4-H, Aromaten). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.47$ ; 41.49; 41.70; 45.24; 45.30; 51.91; 53.59; 68.3; 69.73; 109.99; 119.55; 127.93; 132.53; 132.60; 133.09; 150.90.

b) Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 212 mg (1.00 mmol) **3<sup>d</sup>** in 400 ml Toluol werden innerhalb von 3 min 1.10 ml (1.10 mmol) der Boranlösung getropft. Nach 40 min wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und 1.5 h bei Raumtemp. (0.01 Torr) getrocknet. In auf 0°C gekühlten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  werden Tieftemperaturmessungen ( $^{13}\text{C}$ -NMR) vorgenommen. Dabei wird zunächst bei 253 K gemessen und dann in Schritten von 10 K bis auf 183 K abgekühlt. Schließlich wird bei 273 K (hier auch CW-Spektrum) und 263 K gemessen und eine Kontrollmessung bei 253 K durchgeführt, wobei das Spektrum im Vergleich zum Ersten bei dieser Temperatur gemessenen unverändert erscheint. —  $^{13}\text{C}$ -NMR (273 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 36.89$  (t); 41.34 (d); 41.58 (d); 41.98 (d); 45.46 (d); 45.55 (d); 51.98 (t); 53.95 (t); 69.53 (d); 70.80 (d); 109.72 (d); 109.86 (d); 110.82 (d); 119.13; 119.34; 120.87; 128.34 (d); 132.89 (d); 133.45 (d); 149.80 (s); 150.34 (s).

**Kristallstrukturbestimmung von 4a:** Die Intensitäten ( $\omega$ -scan) wurden in einem Meßbereich von 1.75–27.5°C in  $\Theta$  mit einem Syntex-P1-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) unter Verwendung einer Absorptionskorrektur von  $\mu = 0.07$   $\text{mm}^{-1}$  gemessen. Die Reflexe wurden in einem

Bereich von  $-12 < h < 11$ ,  $-19 < k < 20$  und  $0 < l < 8$  aufgezogen. Von insgesamt 3871 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 3106 [ $F > 3\sigma(F)$ ] beobachtet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL), und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Parameter der Nichtwasserstoffatome anisotrop, die der Wasserstoffe isotrop verfeinert<sup>10</sup>. Insgesamt wurden 227 Parameter bis zu einem Residualwert von  $R = 0.057$  ( $R_w = 0.056$ ) verfeinert. Tab. 1, 2 enthalten Bindungsabstände und -winkel.

**4a:** Kristallgröße  $0.65 \times 1.1 \times 0.1$  mm, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1004.2(4)$ ,  $b = 1541.6(8)$ ,  $c = 644.4(2)$  pm,  $\alpha = 90.96(4)^\circ$ ,  $\beta = 108.88(3)^\circ$ ,  $\gamma = 103.93(3)^\circ$ ,  $V = 911.3(8)$   $\text{pm}^3 \times 10^6$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.218$   $\text{Mg m}^{-3}$ . Atomkoordinaten finden sich in Tab. 3.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **4a**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(1)	7625(3)	9270(2)	5754(5)	58(1)*
C(2)	7526(3)	9612(2)	3872(5)	63(1)*
C(3)	8231(3)	9198(2)	2536(5)	64(1)*
C(4)	8981(3)	8573(2)	4106(5)	54(1)*
C(5)	8762(2)	7624(2)	3106(4)	45(1)*
C(6)	9287(2)	7011(2)	4832(4)	45(1)*
C(7)	8751(2)	6087(2)	3544(4)	47(1)*
C(8)	8597(3)	5466(2)	5322(4)	50(1)*
C(9)	7482(2)	5875(2)	5873(4)	44(1)*
C(10)	8301(2)	6891(2)	6328(3)	41(1)*
C(11)	7357(2)	7573(2)	5774(3)	38(1)*
N(12)	6441(2)	7411(1)	3422(3)	33(1)*
N(13)	7191(2)	7134(1)	2046(3)	38(1)*
C(14)	7161(2)	6135(2)	2177(4)	41(1)*
C(15)	6292(2)	5680(2)	3595(4)	42(1)*
C(16)	8389(3)	8526(2)	6062(4)	49(1)*
B(17)	5087(2)	7588(2)	2467(2)	34(1)*
C(18)	4220(2)	7444(2)	-81(3)	42(1)*
C(19)	2994(3)	6568(2)	-469(4)	54(1)*
C(20)	2065(3)	6508(2)	1024(5)	60(1)*
C(21)	2924(3)	6873(2)	3436(4)	52(1)*
C(22)	4105(2)	7773(2)	3817(3)	40(1)*
C(23)	3473(3)	8580(2)	3028(4)	54(1)*
C(24)	2783(3)	8566(2)	524(4)	64(1)*
C(25)	3663(3)	8286(2)	-793(4)	53(1)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

#### CAS-Registry-Nummern

**3:** 63904-59-6 / **4a:** 131251-14-4 / **4b:** 131251-15-5 / **5:** 89771-81-3 / **6:** 131251-16-6 / **6-D:** 131251-17-7 / **9:** 274-07-7 / **10a:** 131251-18-8 / **10b:** 131251-19-9 / **9-BBN:** 280-64-8 / **9-BBN-D:** 69258-93-1

Tab. 1. Bindungsabstände [pm] von **4a**

C(1)–C(2)	131.4(4)	C(5)–N(13)	149.6(2)
C(5)–C(6)	151.8(4)	C(6)–C(10)	157.5(4)
C(6)–C(7)	151.9(3)	C(7)–C(14)	157.4(3)
C(9)–C(15)	153.3(3)	C(9)–C(10)	155.8(3)
C(11)–N(12)	147.7(2)	C(10)–C(11)	155.0(4)
N(12)–N(13)	145.3(3)	N(12)–B(17)	139.5(3)
N(13)–C(14)	153.8(3)	C(14)–C(15)	152.7(4)

Tab. 2. Bindungswinkel [°] von **4a**

C(6)–C(5)–N(13)	101.5(2)	C(5)–C(6)–C(7)	103.7(2)
C(5)–C(6)–C(10)	107.9(2)	C(7)–C(6)–C(10)	100.7(2)
C(10)–C(9)–C(15)	110.3(2)	C(6)–C(7)–C(14)	98.3(2)
C(6)–C(10)–C(11)	108.4(2)	C(6)–C(10)–C(9)	104.1(2)
C(10)–C(11)–N(12)	109.9(2)	C(9)–C(10)–C(11)	117.1(2)
C(11)–N(12)–B(17)	127.3(2)	C(11)–N(12)–N(13)	111.9(2)
C(5)–N(13)–N(12)	105.7(2)	N(13)–N(12)–B(17)	120.4(2)
N(12)–N(13)–C(14)	110.6(2)	C(5)–N(13)–C(14)	104.7(2)
C(7)–C(14)–N(13)	101.9(2)	C(7)–C(14)–N(13)	107.3(2)
C(9)–C(15)–C(14)	100.5(2)	N(13)–C(14)–C(15)	112.9(2)
N(12)–B(17)–C(18)	124.0(2)	N(12)–B(17)–C(22)	123.9(2)

<sup>1)</sup> XI. Mitteilung: S. Hünig, P. Kraft, *Chem. Ber.* **123** (1990) 895.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation U. Brand, Universität Würzburg, 1990.

<sup>3)</sup> W. Adam, H. Platsch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 251.

<sup>4)</sup> W. Berning, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1455.

<sup>5)</sup> K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 517.

<sup>6)</sup> S. Hünig, M. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1725; K. Beck, S. Hünig, P. Reinold, *Tetrahedron* **44** (1988) 3295.

<sup>7)</sup> S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2099.

<sup>8)</sup> K. Beck, S. Hünig, G. Kleefeld, H.-D. Martin, K. Peters, F. Prokschy, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **119** (1986) 543.

<sup>9)</sup> W. C. Still, M. Kaim, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.

<sup>10)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationzentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54917, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[339/90]