

Enhydrazine, 16¹⁾

Stabile Borane aus Enhydrazonen

Wolfgang Sucrow²⁾*, Lothar Zühlke, Marion Slopianka

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 115, D-1000 Berlin 12,

und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 8. November 1976

Die Hydroborierung der Enhydrazone **1a–d**, **9** und **11** führt zu den stabilen Boranen **2a–d**, **10** und **12**, deren Eigenschaften und Struktur untersucht werden.

Enehydrazines, 16¹⁾

Stable Boranes from Enehydrazones

The hydroboration of the enehydrazones **1a–d**, **9**, and **11** leads to the stable boranes **2a–d**, **10**, and **12**, the qualities and structures of which are investigated.

Herstellung der Borane

Fehlschläge bei der Hydrierung der Hydrazon-Doppelbindung von offenkettigen Enhydrazonen des Typs **1** veranlaßten uns, der Vorschrift von Blair und Gardner³⁾ zur Reduktion von Benzaldehyd-alkylhydrazonen mit Diboran zu folgen.

Bei der Umsetzung von 3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)crotonsäure-ethylester (**1a**)⁴⁾ mit Diboran in Diglyme oder THF erhält man als Hauptprodukt in guter Ausbeute eine kristallisierte Substanz **2a**, die ohne größere Verluste an Kieselgel chromatographiert und aus Methanol umkristallisiert werden kann und ohne Zersetzung bei 88°C schmilzt. Eine im Bereich der B–H-Schwingungen liegende IR-Bande⁵⁾ (siehe unten) sowie die auf die Summenformel C₁₄H₂₁BN₂O₂ treffende Elementaranalyse zeigen, daß es sich um ein Boran handelt.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ist zu ersehen, daß **2a** durch Addition von BH₃ nicht an die Hydrazon-, sondern an die C,C-Doppelbindung entstanden ist: Das vormalige Olefin-Proton an C-2 ist zu einem diffusen Multiplett bei δ = 2.2 ppm verändert, ein neues Doppelquartett

¹⁾ 15. Mitteil.: W. Sucrow und K.-P. Grosz, Chem. Ber. 109, 2154 (1976).

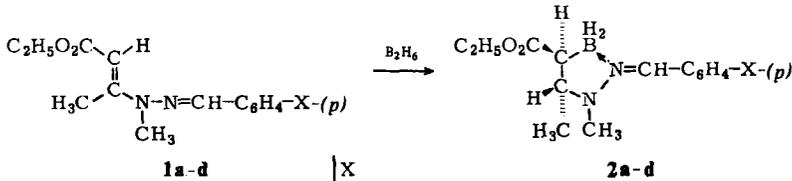
²⁾ Neue Adresse: Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn, Pohlweg 55, D-4790 Paderborn.

³⁾ J. A. Blair und R. J. Gardner, J. Chem. Soc. C 1970, 1714.

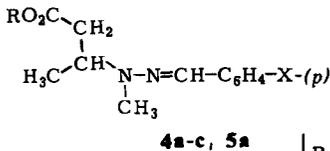
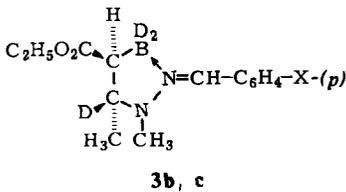
⁴⁾ W. Sucrow und M. Slopianka, Chem. Ber. 105, 3807 (1972).

⁵⁾ H. C. Brown, Hydroboration, S. 179, W. A. Benjamin Inc., New York 1962.

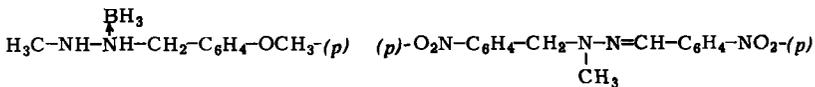
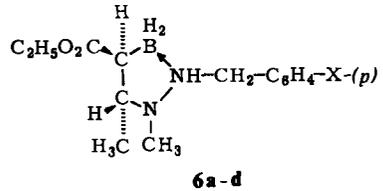
bei 3.8 ppm ist dem Proton an C-3 zuzuordnen, die 3-Methylgruppe ist zu höherem Feld verschoben und erscheint als Dublett bei 1.2 ppm, aber das auffällig verbreiterte Methin-Singulett der Hydrazongruppe hat seine Lage gegenüber **1a** bei 7.4 ppm fast beibehalten. Es spaltet das *N*-Methyl mit ca. 1 Hz auf, bei Einstrahlung auf das Methin-H (bei **3b**) fällt ersteres jedoch zu



	X
a	H
b	OCH ₃
c	NO ₂
d	Br



	R
4	C ₂ H ₅
5	CH ₂ -CO-C ₆ H ₄ -Br-(<i>p</i>)



7

8

einem scharfen Singulett zusammen. Die am Bor stehenden Protonen sind bis zur Unkenntlichkeit verbreitert, da sich das Quadrupolmoment des Bors durch den starken Feldgradienten an diesem unsymmetrisch substituierten Kern besonders intensiv auswirkt⁶⁾. In den Deuterierungsprodukten **3b** und **3c** erscheint das 2-H nicht mehr als Multipllett, sondern als ein breites Singulett. Das 3-Methyl ist zu einem Singulett entartet, das Dublett-Quartett des 3-H fehlt (¹H-NMR-Spektren siehe Tab. 4).

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale des C-2 und C-3 von δ = 91.0 bzw. 160.2 ppm in **1a** auf 40.8 bzw. 63.7 ppm in **2a** angehoben, die anderen Signale, das für den Methinkohlenstoff eingeschlossen, liegen eher tiefer (Tab. 5).

Ganz offensichtlich gewinnt **2a** seine Stabilität durch koordinative Auffüllung der Elektronenlücke am Bor mit einem nichtbindenden Elektronenpaar eines Stickstoff-

⁶⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, 2. Aufl., S. 227, 102, Mc Graw-Hill, New York 1959.

atoms. Dies wird durch die Lage des ^{11}B -NMR-Signals bei 8.1 ppm⁷⁾ bestätigt, denn auch andere sp^3 -hybridisierte Boratome, z. B. in Boran-Amin-Komplexen zeigen in diesem Bereich Resonanz⁸⁻¹⁰⁾. Ebenso sprechen auch die obenerwähnte IR-Bande bei 2420 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2350 cm^{-1} und das Fehlen einer IR-Schwingung für die Wasserstoffbrückenbindung bei 1500 cm^{-1} für ein tetraedrisch koordiniertes Boran⁵⁾. Die Estercarbonylfrequenz im IR-Spektrum liegt, bedingt durch den induktiven Effekt der α -ständigen Borylgruppe, bei nur 1715 cm^{-1} . Sicher erfolgt die Auffüllung der Elektronenlücke am Bor durch das nichtbindende Elektronenpaar eines der beiden Stickstoffatome intramolekular, das wird durch den bei der Dampfdruck-Molmassebestimmung in Benzol erhaltenen Wert von 274¹¹⁾ bestätigt (berechnet 260), demzufolge **2a** in Lösung monomer vorliegt.

Wie üblich erfolgt die Hydroborierung von **1** als *syn*-Addition. Die resultierende *threo*-Konfiguration von **2a** kann nicht mit Sicherheit von der Kopplungskonstanten $J_{2,3} = 4.5$ Hz hergeleitet werden, die am 3-H sehr deutlich erkannt wird. Aber die durch Zusatz von Tris(dipivalomethanato)europium bewirkte Verschiebung betrifft außer der Estermethylen-Gruppe und dem 2-H besonders auffallend das 3-H (Tab. 4), welches demnach auf derselben Seite des durch koordinative B,N-Bindung festgelegten Ringes stehen muß wie die das Reagenz komplexierende Estergruppe.

Bei der Aufarbeitung von **2a** beobachtet man zwei Nebenprodukte. Eines ist unpolar und entsteht durch Solvolyse von **2a** an der Chromatographiesäule oder in Methanol. Beim Kochen in Methanol wird es in guter Ausbeute erhalten. Es enthält kein Bor mehr und die spektroskopischen Eigenschaften weisen es als den Hydrazonester **4a** aus. Im IR zeigt die normale Lage der Estercarbonyl-Gruppe bei 1730 cm^{-1} die Abwesenheit der Boryl-Gruppe an, die *N*-Methylgruppe liegt im ^1H -NMR nur wenig höher als im Ausgangsboran, aber die *ortho*-Protonen des Benzyliden-Restes sind weniger stark verschoben als dort. Die neuentstandene Methylengruppe zeigt zwei nichtäquivalente Protonen, die beide als Doppeldoublets auftreten und die gleiche Kopplungskonstante von 7 Hz zu 3-H haben (Tab. 4). Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 5) liegen außer im Phenylrest alle Signale etwas höher als in **2a**. Da **4a** sich als Öl nicht gut charakterisieren ließ, wurde es in den kristallisierten *p*-Bromphenacylester **5a** umgewandelt, der ähnliche spektroskopische Eigenschaften zeigt wie **4a**. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, bei der Solvolyse mit Methanol die B,H-Bindungen schneller zu spalten als die B,C-Bindungen, was zur Bildung der aus anderen Boranen leicht erhältlichen¹²⁾ Boronate führen sollte. Ebenso mißlingen alle Versuche, **2a** für die Hydroborierung von Olefinen wie 1-Hexen, Cyclohexen oder Norbornen zu verwenden.

Das andere Nebenprodukt ist polarer als **2a** und entsteht durch Reduktion der Hydrazon-Doppelbindung von **2a** mit überschüssigem Diboran im Sinne der Methode

⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Schmid, Univ. Marburg/Lahn, für die Aufnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums. Die Messung erfolgte in CDCl_3 mit BF_3 -Etherat als äußerem Standard auf einem Varian HA 100 bei 32.1 MHz.

⁸⁾ P. Binger und R. Köster, Chem. Ber. **108**, 395 (1975).

⁹⁾ T. P. Onak, H. Landesmann, R. E. Williams und I. Shapiro, J. Phys. Chem. **63**, 1533 (1959).

¹⁰⁾ V. A. Dorokhov und B. M. Mikhailov, Zh. Obsch. Khim. **44**, 1281 (1974); engl.: 1259.

¹¹⁾ Wir danken der Fa. Dr. H. Knauer, Berlin, für die Durchführung der Messung.

¹²⁾ H. C. Brown, A. Tsukamoto und D. B. Bigley, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4703 (1960); H. C. Brown, E. Negishi und J.-J. Katz, ebenda **94**, 5893 (1972); H. C. Brown und S. K. Gupta, ebenda **93**, 4062 (1971).

von Blair und Gardner³⁾. Diese Reaktion ist langsamer als die Addition an die C,C-Doppelbindung, so daß man **6b–d** (siehe unten) erst nach längerer Einwirkung eines Überschusses von Diboran in befriedigender Ausbeute erhält. Im IR-Spektrum gibt sich die Borylgruppe wieder durch eine starke Bande bei 2420 cm^{-1} und durch die Verschiebung der Estercarbonyl-Frequenz auf 1690 cm^{-1} zu erkennen. Eine scharfe Bande bei 3140 cm^{-1} ist, wie auch in den Verbindungen **7** und **14** für die N–H-Schwingung an dem koordinativ zum Bor gebundenen Ammonium-Stickstoff charakteristisch¹³⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum ähnelt dem von **2a**, selbst die Kopplungskonstanten von 3-H sind fast gleich, jedoch liegt letzteres – wie auch das *N*-Methyl – bei höherem Feld, da der Einfluß der Azomethinbindung fehlt. Zusätzlich tritt die Methylengruppe bei $\delta = 4.12\text{ ppm}$ in Erscheinung (Tab. 4). Die ¹³C-NMR-Signale liegen, wenn man von C-3 und dem Benzylrest absieht, tiefer als im Boran **2a**.

Außer den bisher beschriebenen, unsubstituierten Vertretern haben wir auch die *p*-substituierten, cyclisch koordinierten Borane **2b–d** untersucht. Dazu mußten zunächst die noch nicht beschriebenen Enhydrazone **1b–d** wie bei **1a** dargestellt werden. Sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht sehr von **1a**, lediglich in **1c** macht sich der Elektronensog der Nitrogruppe beim NMR-Spektrum in einer etwas tieferen Lage von *N*-Methyl und besonders von 2-H bei 5.31 ppm statt bei ca. 5.16 ppm in **1a, b** bemerkbar.

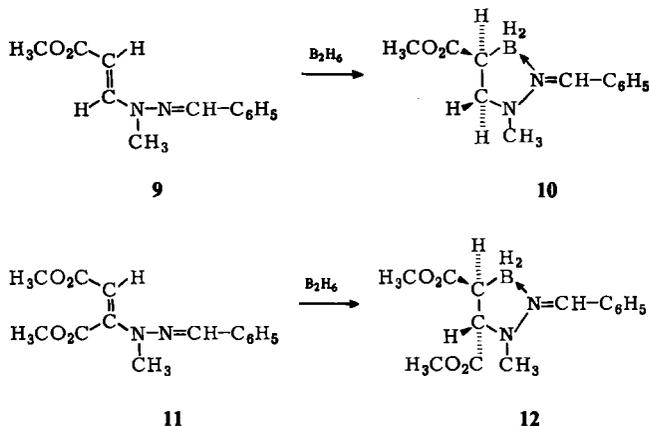
Auch die *p*-substituierten Borane **2b–d** besitzen ähnliche Eigenschaften und – auf Grund der mit Eu(DPM)₃ verschobenen ¹H-NMR-Spektren – auch die gleiche Konfiguration wie **2a**. Bei **2c** wirkt sich der Elektronensog der Nitrogruppe in einer tieferen Lage des *N*-Methyls (3.13 statt 2.92 ppm) und des Dublett-Quartetts für 3-H (4.02 statt 3.79 ppm) aus. Im ¹³C-Spektrum findet man keine entsprechenden Verschiebungen in den Lagen von NCH₃ und C-3. Der Elektronensog schwächt auch die koordinative Bindung zwischen Stickstoff und Bor, so daß **2c** mit Methanol besonders leicht zu **4c** solvolysiert wird. Als Nebenprodukt bildet sich dabei das Hydrazinboran **6c**. Umgekehrt stabilisiert der Elektronenschub der Methoxygruppe die koordinative Bor-Stickstoff-Bindung so sehr, daß die Methanolyse von **2b** nur langsam und unter Bildung mehrerer Produkte erfolgt. Trotzdem kann **4b** gut erhalten werden, wenn man **1b** mit Dichlorboran-Tetrahydrofuran hydroboriert. Die zunächst erhoffte Bildung eines **2b** entsprechenden Dichlorborans blieb zugunsten der sofort eintretenden Solvolyse zu **4b** aus.

Auch die bis zur Stufe des Hydrazins reduzierten cyclisch koordinierten Borane **6b–d** bilden sich im Falle der akzeptor-substituierten Enhydrazone **2c** und **2d** leichter, was für einen nucleophilen Angriff des ether-komplexierten BH₃ auf die durch die koordinative Bor-Stickstoff-Bindung aktivierte Hydrazon-Doppelbindung spricht. Die Hydrazinborane **6a–d** sind auffallend stabil gegen Methanolyse, so daß aus der Herstellung zunächst noch koordinativ anhaftendes, überschüssiges Boran leicht durch Behandeln mit Methanol entfernt werden kann. Als Nebenprodukte wurden aus **2b** das offene koordinierte Hydrazin-Boran **7** und aus **2c** das Hydrazon **8** isoliert. Die cyclisch koordinierten Borane **6a–d** sind nicht als Reduktionsmittel für Ketone geeignet. Wegen der zu den Boranen **2a–d** so ähnlichen Kopplungskonstanten von 3-H wird auch für diese, mit dem Europium-Komplex nicht meßbaren Verbindungen die *threo*-Konfiguration angenommen.

Schließlich haben wir auch die Enhydrazone **9** und **11**⁴⁾ hydroboriert und die kristallisierten, cyclisch koordinierten Borane **10** und **12** erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum

¹³⁾ F. Hanousek und F. Haruda, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 2692 (1973); K. Niedenzu, J. A. Boenig und E. F. Rothgery, Chem. Ber. **105**, 2258 (1972); R. Köster und E. Rothgery, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 112.

von **10** erscheint das zur Methoxycarbonylgruppe *cis*-ständige 3-H wie in **2a-d** bei tiefem Feld ($\delta = 3.7$ ppm), während das geminale, *trans*-ständige 3-H bei 3.3 ppm liegt. Für diese Zuordnung sprechen auch die durch $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ bewirkten Verschiebungen (Tab. 4). Weiter kann man neben der Kopplung der *trans*-ständigen Protonen von $J_{2,3 \text{ trans}} = 5$ Hz nun auch die *cis*-Kopplung $J_{2,3 \text{ cis}} = 7$ Hz und die geminale Kopplung $J_{3,3} = 9$ Hz ablesen. In **12** liegt die allein vorhandene *trans*-Kopplung $J_{2,3}$ bei nunmehr 3 Hz.



Strukturbetrachtung mit Hilfe von Modellen

Auch mit Hilfe des umfangreichen spektroskopischen Materials war es nicht möglich, eine letzte offene Frage bezüglich der Struktur der cyclisch koordinierten Borane **2a-d**, **10** und **12** zu beantworten: welches der beiden Stickstoffatome füllt die Elektronenlücke am Bor auf? Das sp^3 -Stickstoffatom ist sicher basischer als das andere, und die Komplexierung dieses N-Atoms würde den zahlreichen bekannten offenen¹⁴⁾ und cyclischen^{8, 15)} Aminboranen entsprechen. Die damit verbundene Ausbildung eines „Vierringes“ erscheint jedoch wenig wahrscheinlich; allerdings wurde eine solche Struktur unlängst in der Literatur diskutiert¹⁶⁾, und photoelektronische Untersuchungen¹⁷⁾ ließen sie ebenfalls denkbar erscheinen. Das sp^2 -Stickstoffatom dürfte weniger basisch sein, gleichwohl sind verschiedene offene^{14, 18)} und cyclische^{10, 19)} Komplexe von Boranen mit

¹⁴⁾ H. C. Brown, J. Chem. Soc. **1956**, 1248.

¹⁵⁾ P. Štern, P. Triška und M. Ferles, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 3538 (1974); R. M. Adams und F. D. Poholsky, Inorg. Chem. **2**, 640 (1963); H. Wille und J. Goubeau, Chem. Ber. **105**, 2156 (1972); B. M. Mikhailov und V. N. Smirnov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **23**, 1137 (1974); engl.: 1079; M. A. Iorio, G. N. Barrios, E. Menichini und A. Mazzeo-Farina, Tetrahedron **31**, 1959 (1975).

¹⁶⁾ P. Binger und R. Köster, J. Organomet. Chem. **73**, 205 (1974).

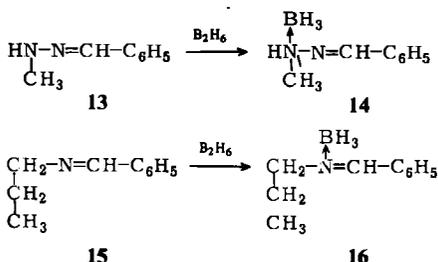
¹⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. F. Marschner, Techn. Univ. Berlin, für photoelektronische Messungen und fruchtbare Diskussionen.

¹⁸⁾ B. M. Mikhailov und V. M. Smirnov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **21**, 1672 (1972); engl.: 1622.

¹⁹⁾ V. A. Dorokhov und B. M. Mikhailov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **21**, 1895 (1972); engl. 1847; K.-H. Thiele, S. Schröder und O. Trapolsi, Z. Chem. **13**, 141 (1973); V. A. Dorokhov, O. G. Boldyreva und B. M. Mikhailov, Zh. Obshch. Khim. **43**, 1955 (1973); engl.: 1938.

sp^2 -N-Atomen bekannt. Die resultierende „Fünfringstruktur“ erscheint zudem aus Ringspannungsgründen wahrscheinlicher.

Die geringe Verschiebung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der *N*-Methyl- und Azomethingruppen bei der Borierung, besonders aber zwischen den Boranen **2a–d** und ihren Solvolyseprodukten **4a–c** (siehe Tab. 4 und 5) sind für sich nicht signifikant und gestatten keine Aussage zugunsten einer der beiden Strukturen. Auch eine Unterscheidung der beiden Stickstoffatome im ^{14}N -NMR-Spektrum von **2a** und **4a** gelang nicht²⁰⁾. Wir versuchten deshalb, mit Hilfe von Modellmolekülen Hinweise zu erhalten. Nach zahlreichen vergeblichen Ansätzen erwiesen sich die einfachen Verbindungen Benzaldehyd-methylhydrazon (**13**) und *N*-Benzylidenpropylamin (**15**) als brauchbare Modelle. Aus beiden bilden sich mit Diboran mäßig stabile kristallisierte Boranaddukte, nämlich **14** aus **13** und **16** aus **15**:



Obwohl die Methylgruppen in **13** und **14** im 1H -NMR praktisch gleich liegen, erfolgt die Komplexierung in **14** den scharfen IR-Banden bei 3290 und 3170 cm^{-1} zufolge am sp^3 -Stickstoff. Im ^{13}C -NMR liegt die Methylgruppe in **14** bei $\delta = 45.1$ ppm auch merklich tiefer als in **13** ($\delta = 34.5$ ppm) (Tab. 5). Auffallend ist der Unterschied in der Lage der Methingruppen. Im 1H -NMR-Spektrum von **13** erscheint das Methin-H bei $\delta = 7.5$ ppm. Die relativ hohe Lage wird durch den Donatoreffekt der CH_3N -Gruppe erklärt, denn wenn dieser Effekt – wie in **14** – durch Komplexierung mit Boran aufgehoben wird, sinkt sie auf 8.6 ppm ab und entspricht dann der Lage in einem normalen Azomethin wie **15** (8.3 ppm) (Tab. 4). Genauso verschiebt sich der ppm-Wert des Methin-Kohlenstoffs im ^{13}C -Spektrum von 134.9 in **13** auf 160.8 ppm in **14** und liegt damit ebenfalls wie im Azomethin **15** ($\delta = 160.5$ ppm).

Bei der Umwandlung der Enhydrazone **1a–d** in die cyclisch koordinierten Borane **2a–d** läßt sich eine derartig dramatische Verschiebung jedoch nicht beobachten. Das 1H -NMR-Signal des Methin-Protons wird von 7.4 ppm in **1a** auf 7.3 ppm in **2a** kaum verschoben, und das Methin-Kohlenstoff-Signal bei 135.1 ppm in **1a** verändert sich in **2a** auf nur 136.2 ppm.

Die Verschiebung des ^{13}C -Signals von **15** bei 160.5 ppm auf das am sp^2 -N-Atom komplexierte Boran **16** bei 165.2 ppm ist gering. Im Protonenresonanzspektrum von **16** bewirkt die Komplexierung jedoch eine Hochfeldverschiebung des Methinprotons auf 7.3 ppm, also in den Bereich, in dem dieses Wasserstoffatom auch in den Hydrazonen **1a–d** und **13** und den Hydrazonboranen **2a–d** erscheint. Alle diese Befunde sprechen für die bisher formulierte „Fünfringstruktur“ dieser Borane.

²⁰⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Univ. München, für diesbezügliche Versuche.

Auch die NMR-Signale des Phenylrests legen diesen Schluß nahe. Nur in den am sp^2 -Stickstoff komplexierten Boranen **2a**, **10**, **12** und **16** sind die *ortho*-Wasserstoffatome auf ca. 7.9–8.2 ppm verschoben. In den Boranen **2a–d** beträgt das mittlere Inkrement des Boranhydrazon-Restes auf die *ortho*-Wasserstoffe – 0.62 ppm. In den anderen Beispielen **1a**, **3a**, **13**, **15** und selbst **14** beträgt die Lage dieser Wasserstoffe demgegenüber nur 7.5–7.8 ppm. In den ^{13}C -Spektrren liegen die *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome der am sp^2 -Stickstoff komplexierten Borane ebenfalls bei besonders tiefem Feld, dies trifft jedoch hier auch für das Boran **14** zu.

Eine analoge „Fünfringstruktur“ nehmen wir, ohne besondere Beweise zu besitzen, für die Hydrazinborane **6a–d** an, bei denen die Basizität am komplexierten Stickstoffatom der des anderen vergleichbar geworden ist. Dafür sprechen auch die scharfen Banden des B-komplexierten NH bei 3120–3140 cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse von **2b**

Um die im vorigen Abschnitt gezogenen Schlüsse zu erhärten, strebten wir eine Kristallstrukturanalyse von **2a** an, das jedoch stets verzwillingt kristallisierte²¹⁾. Das eigens für diesen Zweck hergestellte *p*-Brom-Derivat **2d** kristallisierte nur in buschigen Nadeln und konnte ebenfalls nicht eingesetzt werden. Schließlich erwies sich die *p*-Methoxy-Verbindung **2b** als geeignet.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Verbindung **2b** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle; die Gitterkonstanten betragen $a = 10.953(5)$ Å, $b = 12.774(6)$ Å, $c = 13.223(7)$ Å und $\beta = 118.42(4)^\circ$. Die Röntgendichte von 1.20 g/cm^3 stimmt mit der experimentell ermittelten Dichte von 1.19 g/cm^3 (Schwebemethode) gut überein.

Für die Strukturbestimmung wurden an einem Kristall der ungefähren Abmessungen $0.35 \times 0.30 \times 0.45$ mm mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ die Intensitäten von 1483 unabhängigen Reflexen mit $2\Theta \leq 40^\circ$ unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode gemessen. 1215 dieser Reflexe besaßen eine Intensität, die größer als die doppelte Standardabweichung war; sie wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren und *E*-Werte umgerechnet. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten von 0.9 cm^{-1} nicht vorgenommen.

Die Struktur wurde mit dem XTL-MULTAN-Programm²²⁾ gelöst. Eine mit 112 *E*-Werten ≥ 1.80 und den Vorzeichen der MULTAN-Lösung mit dem höchsten „combined figure of merit“ berechnete Fourier-Synthese zeigte den Benzolring und Fragmente des Restmoleküls neben einer Anzahl falscher Maxima. Die Lageparameter der dieser Synthese entnommenen Atome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, der *R*-Wert betrug 0.41. Eine Fourier-Synthese lieferte die noch fehlenden Atome (außer den H-Atomen), der *R*-Wert sank auf 0.23. Die anisotrope Verfeinerung der Atompositionen und Temperaturfaktoren konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.086. Einer Differenz-Fourier-Synthese konnten die Lagen der meisten Wasserstoffatome entnommen werden, die Positionen der noch fehlenden H-Atome wurden unter Annahme eines C–H-Abstandes von 1.03 Å berechnet. Die Wasserstoffatome wurden dem Strukturmodell hinzugefügt, ihre Positionen wurden jedoch (mit Ausnahme der H-Atome am

²¹⁾ Wir danken Herrn Dr. F. Cameron, Glasgow, für diesbezügliche Versuche.

²²⁾ “S. A. I. XTL Program MULTAN – an adaption for a small computer of the program MULTAN, written by G. Germain, P. Main, and M. M. Woolfson, Version 2”, Syntex Analytical Instruments, Inc. (1976).

Boratom) nicht weiter verfeinert; es wurde ein isotroper Temperaturfaktor von 8.0 \AA^2 angenommen. Die endgültigen Gütefaktoren betragen $R = 0.057$ und $R_w = 0.049^{23)}$.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Moleküls der Titelverbindung²⁴⁾. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Abb. 2 zeigt die Bindungslängen und -winkel im Molekül, die Wasserstoffatome sind in den Abbildungen der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Das Molekül ist, wenn man einmal von der Methylgruppe am Kohlenstoffatom C(10) und der Estergruppe an C(12) absieht, nahezu eben gebaut, der maximale Abstand der Atome C(1) – C(10), C(12), N(1), N(2) und B von der durch diese Atome gelegten Ausgleichsebene (Ebene 1 in Tab. 3) beträgt 0.24 \AA . Das Boratom geht eine Bindung mit dem Stickstoffatom N(1) ein, wobei ein verzerrter Fünfring ausgebildet wird. Die Methylgruppe an C(10) und die Estergruppe an C(12) stehen in *trans*-Stellung zueinander.

Die Bindungslängen im Molekül entsprechen den Erwartungswerten²⁵⁾. Die Länge der Bindung C(8) – N(1) beträgt $1.310(6) \text{ \AA}$, es handelt sich also um eine C,N-Doppel-

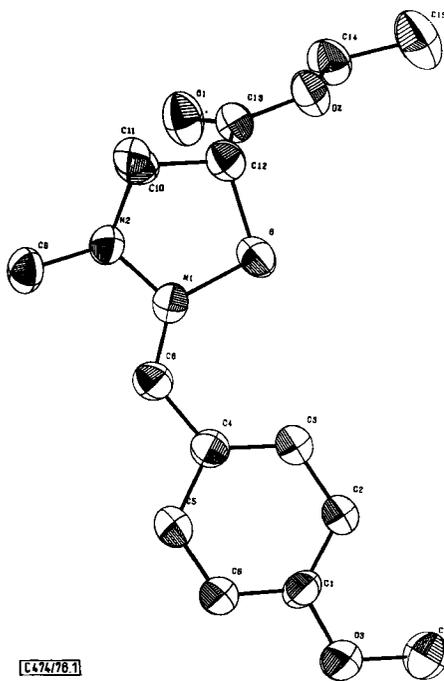


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 2b

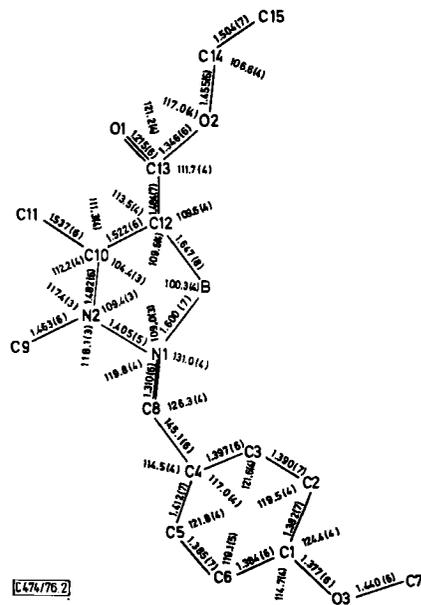


Abb. 2. Bindungslängen und -winkel in 2b

²³⁾ $R = [\sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|]$, $R_w = [\sum w_i \|F_o\| - |F_c|]^2 / \sum w_i \|F_o\|^2]^{1/2}$.

²⁴⁾ Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird bei der Diskussion der Kristallstrukturanalyse eine vom Rest der Arbeit abweichende Zählweise verwendet.

²⁵⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1952.

Tab. 1. Atomlagen mit Standardabweichungen^{a)}

Atom	x	y	z
C 1	0.5051(4)	0.7159(4)	0.3672(4)
C 2	0.4385(5)	0.6558(4)	0.4090(4)
C 3	0.7481(5)	0.5771(4)	0.7479(4)
C 4	0.3737(4)	0.5570(3)	0.7307(3)
C 5	0.3965(4)	0.6177(4)	0.1887(4)
C 6	0.4866(4)	0.6955(4)	0.2538(4)
C 7	0.5989(5)	0.8339(4)	0.5049(4)
C 8	0.2746(4)	0.4839(3)	0.1479(3)
C 9	0.0513(4)	0.3537(3)	-0.0322(3)
C 10	-0.0235(4)	0.2860(3)	0.1085(3)
C 11	0.0670(5)	0.1874(3)	0.1747(4)
C 12	-0.0220(4)	0.3285(3)	0.2167(3)
C 13	-0.1517(5)	0.3838(3)	0.1949(4)
C 14	-0.2940(4)	0.4495(4)	0.2809(4)
C 15	-0.2729(5)	0.4483(5)	0.3987(4)
O 1	-0.2346(3)	0.4209(2)	0.1046(3)
O 2	-0.1680(3)	0.3880(2)	0.2886(2)
O 3	0.5924(3)	0.7984(2)	0.4182(3)
N 1	0.1339(3)	0.4370(3)	0.1614(3)
N 2	0.0294(3)	0.3737(3)	0.0669(3)
F	0.1090(6)	0.4113(5)	0.2703(4)
H 16	0.0767(43)	0.4913(37)	0.2924(36)
H 17	0.2179(45)	0.3781(34)	0.3516(38)
H 71	0.6320	0.7740	0.5635
H 91	0.1751	0.3068	-0.0092
H 111	0.0280	0.1207	0.1656
H 141	-0.3727	0.4281	0.2237
H 151	-0.1657	0.4679	0.3800

Tab. 2. Temperaturfaktoren mit Standardabweichung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C 1	3.11(21)	4.16(26)	3.62(25)	-0.65(19)	1.51(19)	-1.15(20)
C 2	4.90(26)	5.35(27)	3.59(27)	-1.62(22)	3.68(21)	-0.50(21)
C 3	5.23(26)	5.70(28)	3.67(27)	-1.67(23)	2.61(20)	-0.70(21)
C 4	3.00(20)	3.79(23)	3.47(24)	0.00(18)	1.71(19)	-0.70(20)
C 5	4.21(24)	5.43(25)	3.50(23)	-0.82(21)	2.41(21)	-0.36(21)
C 6	4.20(24)	5.33(27)	3.94(25)	-1.44(21)	2.49(21)	-1.07(21)
C 7	6.85(28)	4.20(24)	5.56(27)	-1.04(21)	3.66(21)	-1.73(21)
C 8	3.05(21)	3.73(23)	3.73(23)	0.09(19)	1.90(19)	-0.13(19)
C 9	3.86(21)	5.28(26)	3.37(22)	0.13(19)	1.95(18)	-0.21(18)
C 10	4.22(22)	2.64(22)	4.54(24)	-0.22(18)	2.57(19)	0.11(18)
C 11	6.53(28)	2.69(23)	7.34(31)	0.30(20)	3.42(25)	-0.19(21)
C 12	3.41(22)	3.76(23)	3.44(23)	0.33(18)	1.76(18)	0.47(18)
C 13	3.90(25)	3.76(24)	3.69(24)	-0.20(20)	1.72(20)	0.36(20)
C 14	3.94(22)	5.29(26)	4.77(26)	0.39(20)	2.78(20)	0.07(20)
C 15	6.71(29)	8.57(34)	5.47(28)	1.42(26)	4.16(24)	1.22(27)
O 1	4.73(16)	6.36(20)	3.48(15)	1.31(14)	1.91(14)	1.03(14)
O 2	4.27(16)	5.38(17)	3.44(16)	0.50(13)	2.34(13)	0.74(13)
O 3	4.89(16)	5.59(18)	4.57(16)	-1.03(13)	2.78(13)	-1.40(13)
N 1	2.97(16)	3.43(18)	2.77(17)	0.21(13)	1.25(13)	-0.17(13)
N 2	3.53(17)	3.58(18)	2.95(17)	-0.21(13)	1.66(14)	-0.56(15)
F	4.23(29)	4.53(31)	3.67(26)	-0.16(21)	2.48(21)	0.76(21)

a) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$U_T = \exp \left[-1/4 (U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^2b^2 + 2U_{13}hla^2c^2 + 2U_{23}kbl^2c^2) \right]$$

[C474/76.Tab.2]

a) H16 und H17 sind die Wasserstoffatome am Foratort, H71 bezeichnet das 1. H-Atom an der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom C7 usw. Die Lagen der übrigen Wasserstoffatome sind nicht angegeben, da sie sich aus den Lagen der tabellierten Atome berechnen lassen. Eine vollständige Tabelle kann auf Wunsch von den Autoren erhalten werden.

[C474/76.Tab.1]

Tab. 3. Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Ebenen

Nr.	a) Ausgleichsebenen	
	Atome, durch welche die Ebene definiert ist, Abstand in Å	Atome außerhalb der Ebene, Abstände in Å
1	C1 0.10; C2 -0.01; C3 -0.10; C4 -0.10; C5 -0.03; C6 0.07; C8 -0.09; N1 0.00; N2 0.24; C10 -0.21; C12 0.14; B 0.00;	C7 0.51; C9 -0.07; C11 -1.72; C13 1.51; C14 2.98; C15 2.87; O1 2.46; O2 1.64; O3 0.25;
2	C1 0.02; C2 -0.01; C3 -0.01; C4 0.02; C5 -0.01; C6 -0.01;	C7 0.31; C8 0.12; C9 0.30; C10 0.27; C11 -1.22; C12 0.60; C13 2.08; C14 3.51; C15 3.41; O1 2.96; O2 2.15; O3 0.06; N1 0.30; N2 0.62; B 0.34;
b) Ebenengleichungen ^{a)}		
1	$-0.6112 \cdot X + 0.7108 \cdot Y - 0.3482 \cdot Z + 3.7468 = 0$	
2	$-0.6620 \cdot X + 0.6553 \cdot Y - 0.3638 \cdot Z + 4.9587 = 0$	
c) Winkel zwischen den Ebenennormalen: 4.41°		

a) X, Y und Z sind orthogonale Koordinaten, gemessen in Å.

bindung. Der Abstand N(1) — B ist mit 1.600(7) Å vergleichbar mit den in einigen B-N-Additionsverbindungen gefundenen Bindungslängen von 1.56–1.64 Å²⁶⁾. Der B — H-Abstand liegt mit 1.20 Å (Mittelwert) ebenfalls im für derartige Bindungen üblichen Bereich²⁵⁾.

Wir danken dem *ERP-Sondervermögen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit, sowie der *Schering AG*, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen. — Unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. *U. Faass* verdanken wir die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren an KBr-Preßlingen mit dem Beckman IR 9, die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK1 und die NMR-Spektren in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard, die ¹H-NMR-Spektren mit dem Varian A 60, HA 100 oder XL 100 und die ¹³C-NMR-Spektren mit dem Varian CFT 20 gemessen. Massenspektren: CH 7 der Fa. Varian MAT bei 70 eV Ionisationsspannung und 200°C Ionenquellentemp. Schmelzpunkte: Büchi-Gerät nach Dr. *Tottoli*.

(2E)-3-[2-(4-Methoxybenzyliden)-1-methylhydrazino]crotonsäure-ethylester (**1b**): Die Lösung von 0.65 g Acetessigester, 0.80 g Anisaldehyd-methylhydrazon²⁷⁾ und 0.1 ml Eisessig in 10 ml absol. Benzol wurde 1 h am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte den Rückstand aus Ethanol und erhielt 0.75 g (54%) **1b**, Schmp. 123°C. — IR: 1680, 1600, 1560 cm⁻¹. — UV: 342, 258 nm (ε = 45800, 12400).

C₁₅H₂₀N₂O₃ (276.3) Ber. C 65.20 H 7.30 N 10.14 Gef. C 65.34 H 7.22 N 10.12

(2E)-3-[1-Methyl-2-(4-nitrobenzyliden)hydrazino]crotonsäure-ethylester (**1c**): Aus 1.95 g Acetessigester, 2.70 g 4-Nitrobenzaldehyd-methylhydrazon²⁸⁾ und 0.1 ml Eisessig in 30 ml Benzol wie bei **1b**. Aus viel Ethanol 1.70 g (39%) gelbe Kristalle, Schmp. 179°C. — IR: 1700, 1617, 1598, 1560 cm⁻¹. — UV: 382 nm (ε = 29400).

C₁₄H₁₇N₃O₄ (291.3) Ber. C 57.72 H 5.88 N 14.42 Gef. C 57.78 H 5.82 N 14.52

4-Brombenzaldehyd-methylhydrazon: Zur Lösung von 1.85 g 4-Brombenzaldehyd in 5 ml Ether tropfte man 0.46 g Methylhydrazin in 2 ml Ether, setzte Magnesiumsulfat zu, erhitze zum Sieden und gab noch weiter portionsweise Magnesiumsulfat zu. Nach Filtration dampfte man i. Vak. ein, kristallisierte den Rückstand aus Toluol und erhielt 0.96 g (45%) des Hydrazons, Schmp. 45°C. — NMR: CH₃ s δ = 2.94; CH=, C₆H₄ „s“ 7.41 ppm.

C₈H₉BrN₂ (213.1) Ber. C 45.10 H 4.26 N 13.15 Gef. C 45.15 H 4.14 N 12.69

(2E)-3-[2-(4-Brombenzyliden)-1-methylhydrazino]crotonsäure-ethylester (**1d**): Aus 2.60 g Acetessigester, 4.26 g 4-Brombenzaldehyd-methylhydrazon und 0.3 ml Eisessig in 40 ml Benzol wie bei **1b**. Aus Ethanol 3.70 g (57%) **1d**, Schmp. 110°C. — IR: (CHCl₃): 1695, 1615, 1580, 1560 cm⁻¹. — UV: 340 nm (ε = 24820).

C₁₄H₁₇BrN₂O₂ (325.2) Ber. C 51.71 H 5.27 N 8.61 Gef. C 51.44 H 5.26 N 8.29

(RS,SR)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-2-borylbutansäure-ethylester (**2a**)

a) Diboran aus 2 ml Bortrifluorid-Etherat in 6 ml absol. Diglyme und 11 ml 1 M NaBH₄ in Diglyme wurde in 1 h mit Stickstoff bei Raumtemp. in die Lösung von 2.40 g **1a**⁴⁾ in 60 ml Diglyme

²⁶⁾ J. L. Hoard, S. Geller und T. B. Owen, Acta Crystallogr. 4, 405 (1951).

²⁷⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und A. Neophytou, Chem. Ber. 105, 2143 (1972).

²⁸⁾ O. L. Brady und G. P. Mc Hugh, J. Chem. Soc. 121, 1648 (1922).

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten in δ (ppm), Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	2-H	3-CH ₃	3-H	NCH ₃	=CH-	2'-H	3'-H	sonstige
1b	s 5.16	s 2.73		s 3.25	s 7.52	„d“ 7.58	„d“ 6.89	OCH ₃ s 3.82
c	s 5.31	s 2.74		s 3.34	s 7.56	„d“ 7.76	„d“ 8.22	
d	s 5.19	s 2.72		s 3.25	s 7.48	„s“ 7.48		
2a	m 2.1–2.4	d 1.22 (6)	dq 3.79 (4.5, 6)	s*) 2.92	br. s 7.27	m 7.7–7.9	m 7.1–7.4	OCH ₂ q 4.05 (7)
+ 0.06 Äquivv. Eu(DPM) ₃	m 2.6–2.9	d 1.36	m 4.55	s*) 3.00	ca. 7.3	m 7.7–8.0	m 7.2–7.4	OCH ₂ q 4.64
2b	m 2.1–2.4	d 1.23 (6)	dq 3.72 (4.5, 6)	s*) 2.97	br. s 7.27	„d“ 7.88	„d“ 6.92	OCH ₃ s 3.84
c	m 2.2–2.4	d 1.29 (6)	dq 4.02 (4.5, 6)	s*) 3.13	br. s 7.19	„d“ 8.03	„d“ 8.25	
d	m 2.2–2.45	d 1.25 (6)	dq 3.88 (4.5, 6)	s*) 3.03	br. s 7.17	„d“ 7.78	„d“ 7.54	
3b	br. s 2.27	s 1.23		s*) 2.95	br. s 7.27	„d“ 7.88	„d“ 6.91	
c	br. s 2.29	s 1.29		s*) 3.12	br. s 7.17	„d“ 8.02	„d“ 8.23	
4a	dd 2.46, dd 2.84 (7, 15) (7, 15)	d 1.23 (7)	tq 3.91 (7, 7)	s*) 2.87	ca. 7.3	m 7.5–7.6	m 7.1–7.4	
5a	dd 2.64, dd 3.02 (7, 15) (7, 15)	d 1.29 (7)	tq 3.97 (7, 7)	s*) 2.88	m 7.1–7.4 (4H), m 7.5–7.8 (6H)			OCH ₂ 2d ca. 5.2
4b	dd 2.45, dd 2.82 (7, 15) (7, 15)	d 1.21 (7)	tq 3.87 (7, 7)	s*) 2.83	s 7.20	„d“ 7.50	„d“ 6.84	OCH ₃ s 3.79
c	dd 2.49, dd 2.85 (7, 15) (7, 15)	d 1.21 (7)	tq 4.02 (7, 7)	s 2.98	s 7.11	„d“ 7.61	„d“ 8.15	

Tab. 4 (Fortsetzung)

	2-H	3-CH ₃	3-H	NCH ₃	=CH-	2'-H	3'-H	sonstige
6a	m 2.0-2.2	d 1.20 (6)	dq 3.11 (4, 6)	s 2.69		„s“ 7.35		NCH ₂ s*) 4.12
b	m 2.0-2.2	d 1.20 (6.5)	dq 3.13 (4, 6.5)	s 2.70		„d“ 7.31	„d“ 6.88	NCH ₂ 2dd ca. 4.05
c	m 2.0-2.2	d 1.18 (6.5)	dq 3.15 (4, 6.5)	s 2.76		„d“ 7.57	„d“ 8.22	NCH ₂ 2dd ca. 4.2 NH 5.44
d	m 2.0-2.15	d 1.18 (6)	dq 3.10 (4, 6.5)	s 2.70		„d“ 7.22	„d“ 7.48	NCH ₂ 2ddd 3.80, 4.08 NH 5.0-5.2
10	m 2.45-2.75		dd 3.33 (7, 9)	s*) 2.98	ca. 7.4	m 7.8-8.0	m 7.2-7.5	OCH ₃ s 3.58
+0.06 Äquiv. Et(DPM) ₃	m 2.3-3.2		dd 3.71 (5, 9)	s 3.05				OCH ₃ s 3.92
12	m 2.6-2.8		d 4.61 (3)	s*) 3.17	ca. 7.4	m 7.8-8.0	m 7.3-7.45	OCH ₃ s 3.66, s 3.73
13				s 2.95	s 7.50	m 7.45-7.60	m 7.20-7.40	NH 5.0
14				d 2.98 (6)	s 8.58	m 7.65-7.80	m 7.45-7.55	NH 6.70
15				t 3.58	s 8.25	m 7.65-7.76	m 7.30-7.45	
16				t 3.78 (7)	br. s 7.32	m 8.1-8.2	m 7.45-7.55	CH ₃ t 0.95 (7) CH ₂ tq 1.99 (7, 7)

*) Mit 1 Hz aufgespalten.

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten in δ (ppm)

	CO	C-2	C-3	C-4	NCH ₃	=CH-	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	sonstige
1a	168.5	91.0	160.2	15.2	31.9	135.1	135.2	126.7	128.7	128.9	
b	168.6	90.2	160.1	15.2	31.9	135.9	128.5	128.1	114.2	160.2	OCH ₃ 55.3
c	168.1	93.7	159.5	15.2	32.4	132.4	141.9	126.9	124.1	147.4	
2a	179.0	40.8	63.7	18.8	36.2	136.2	131.1	130.7	128.3	130.0	
b	179.0	41.0	63.6	18.9	36.7	137.2	123.8	132.8	113.9	161.3	OCH ₃ 55.4
c	179.1	40.0	64.7	18.7	35.8	130.5	137.2	130.9	123.3	147.4	
4a	172.1	39.7	59.5	17.8	35.7	131.2	137.5	125.5	128.4	127.0	
b	172.4	39.7	59.4	17.7	35.8	131.9	130.5	126.9	114.0	159.2	OCH ₃ 55.4
6b	181.8	42.8	59.6	21.3	41.9	67.3	125.4	131.4	114.2	160.0	OCH ₃ 55.3
c	182.1	42.8	59.8	21.1	41.3	67.2	131.3	131.3	123.8	140.0	
13					34.5	134.9	127.6	128.5	125.7	136.4	
14					45.1	160.8	131.9	128.8	128.5	132.0	
15					63.4	160.5	130.3	128.5	128.8	136.5	CH ₂ 24.1, CH ₃ 11.9
16					69.5	165.2	132.7	128.1	133.2	131.2	CH ₂ 22.6, CH ₃ 10.9

geleitet. Das Diglyme muß durch Destillation über Lithiumalanat scharf getrocknet sein. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte den Rückstand aus Toluol/Petrolether und erhielt 1.42 g (56%) farblose Kristalle von **2a**, Schmp. 88°C. — IR (CCl₄): BH₂ 2420, 2350 (Sch.); CO₂R 1717; C=N 1595, 1576 cm⁻¹. — UV: 307, 227 (ϵ = 21400, 7100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2$ (260.1) Ber. C 64.64 H 8.14 B 4.16 N 10.77
Gef. C 64.39 H 8.16 B 4.18 N 10.78

Alternativ wurde der Vak.-Rückstand dreimal mit CH₂Cl₂ ausgezogen. Man wusch den Extrakt mit Na₂CO₃-Lösung, chromatographierte den Rückstand an 500 g Kieselgel und eluierte mit CH₂Cl₂ kleine Anteile **4a** (siehe unten), mit CH₂Cl₂/1% Essigester 1.74 g (69%) **2a** und nach 0.49 g Mischfraktion mit CH₂Cl₂/5% Essigester 63 mg **6a** (siehe unten). Kristallisation des rohen **2a** aus Toluol ergab 1.32 g (52%) vom Schmp. 86°C.

b) Zur Lösung von 1.48 g (6 mmol) **1a** in 12 ml absol. THF tropfte man bei 0°C 7.2 ml der 1 M BH₃-Lösung und rührte 12 h bei Raumtemp. Dann wurde i. Vak. eingedampft und aus Toluol/Petrolether kristallisiert: 0.95 g (61%), Schmp. 87°C.

Herstellung der BH₃-THF-Lösung: Die Lösung von 0.76 g Natriumboratan in 20 ml absol. Diglyme wurde unter starkem Rühren in 2 h zur Lösung von 3.6 ml BF₃-Etherat in 5 ml Diglyme getropft. Das entstehende Diboran wurde mit trockenem Stickstoff bei 0°C in 20 ml absol. THF geleitet, die ebenfalls gerührt wurden. Man erwärmte das Generatorgefäß noch 1 h auf 50°C und erhielt bei der volumetrischen Bestimmung der Borankonzentration der THF-Lösung mit verd. Schwefelsäure Werte von 1.0–1.2 M.

(*RS,SR*)-2-Boryl-3-[2-(4-methoxybenzyliden)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (**2b**): Man setzte 1.66 g (6 mmol) **1b** wie bei **2a** nach Methode a) oder b) um und erhielt aus Toluol/Petrolether 0.97 g (56%) **2b**, Schmp. 85°C. — IR: 2385, 1700, 1605 cm⁻¹.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{O}_3$ (290.2) Ber. C 62.09 H 7.99 B 3.73 N 9.65
Gef. C 62.30 H 8.05 B 3.85 N 9.71

(*RS,SR*)-2-Boryl-3-[1-methyl-2-(4-nitrobenzyliden)hydrazino]butansäure-ethylester (**2c**): Man setzte 1.75 g (6 mmol) **1c** wie bei **2a** nach Methode a) oder b) um und erhielt aus Toluol/Petrolether 1.37 g (75%) **2c**, gelbe Kristalle, Schmp. 149°C. — IR: 2405, 1700, 1595, 1565 cm⁻¹.

C₁₄H₂₀BN₃O₄ (305.1) Ber. C 55.11 H 6.61 B 3.54 N 13.77
Gef. C 55.35 H 6.90 B 3.05 N 13.85

(*RS,SR*)-2-Boryl-3-[2-(4-brombenzyliden)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (**2d**): Man setzte 1.95 g (6 mmol) **1d** wie bei **2a**, Methode b), um und erhielt aus CCl₄ 0.65 g (32%) **2d**, Schmp. 116°C. — IR: 2400 (verbreitert), 1700, 1590 cm⁻¹.

C₁₄H₂₀BBrN₂O₂ (339.1) Ber. C 49.60 H 5.95 N 8.26 Gef. C 49.33 H 5.75 N 7.97

(*RS,SR*)-[3, B, B-²H₃]-2-Boryl-3-[2-(4-methoxybenzyliden)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (**3b**): Zur Lösung von 0.28 g (1 mmol) **1b** in 4 ml absol. THF tropfte man bei 0°C 1.2 ml einer wie oben, jedoch mit Natriumdeuterioboranat bereiteten 1.3 M BD₃-Lösung in THF und rührte 1 h bei Raumtemp. Dann wurde i. Vak. eingedampft und aus CCl₄ kristallisiert, 0.15 g (51%) **3b**, Schmp. 88°C. — IR (CHCl₃): BD₂ 1810; CO 1695, C=N 1600 cm⁻¹.

C₁₅H₂₀BD₃N₂O₃ (293.1) Ber. C 61.46 „H“ 8.92 N 9.56 Gef. C 61.51 „H“ 8.56 N 9.56

(*RS,SR*)-[3, B, B-²H₃]-2-Boryl-3-[2-(4-nitrobenzyliden)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (**3c**): 0.29 g (1 mmol) **1c** wurden genau wie bei **3b** umgesetzt, aus CCl₄ 0.19 g (62%) **3c**, Schmp. 150°C. — IR (CHCl₃): BD₂ 1825; CO 1695; 1595, 1570, 1520 cm⁻¹.

C₁₄H₁₇BD₃N₃O₄ (308.1) Ber. C 54.57 „H“ 7.51 N 13.64 Gef. C 54.50 „H“ 7.43 N 13.42

3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)butansäure-ethylester (**4a**): Die Lösung von 0.41 g **2a** in 10 ml Methanol wurde 3 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH₂Cl₂ an 120 g Kieselgel, destillierte bei 0.2 Torr/160–170°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.24 g (61%) **4a**. — IR (CCl₄): CO₂R 1730, C=N 1592, 1567 cm⁻¹.

C₁₄H₂₀N₂O₂ (248.3) Ber. C 67.72 H 8.12 N 11.28 Gef. C 68.08 H 8.30 N 11.60

3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)butansäure-(4-bromphenacylester) (**5a**): 80 mg **4a** wurden in 10 ml 2 N methanol. KOH verseift. Man säuerte an, schüttelte mit CH₂Cl₂ aus, nahm den öligen Rückstand in 1 ml Aceton auf, setzte 0.1 ml Triethylamin und 150 mg 4-Bromphenacylbromid zu, arbeitete nach 15 h bei Raumtemp. mit Wasser und Ether auf, chromatographierte mit CH₂Cl₂/5% Essigester an 80 g Kieselgel und erhielt 64 mg (48%) **5a**, aus Toluol Schmp. 81°C. — IR (CCl₄): CO₂R 1750; COC₆H₅ 1715; C=N 1590, 1572 cm⁻¹.

C₂₀H₂₁BrN₂O₃ (417.3) Ber. C 57.56 H 5.07 N 6.71 Gef. C 57.50 H 5.07 N 6.67

3-[2-(4-Methoxybenzyliden)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (**4b**): Zur Dichlorboranlösung, die man durch 3stdg. Rühren von 1.2 ml 1 M BCl₃ in THF und 0.5 ml 1.2 M BH₃ in THF bei 0°C dargestellt hatte, tropfte man bei 0°C 0.50 g **1b** in 4 ml THF, rührte 12 h bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH₂Cl₂ an 50 g Kieselgel, destillierte den Rückstand bei 0.1 Torr/150°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.25 g (52%) **4b**. — IR (CHCl₃): 1725, 1605, 1510 cm⁻¹.

C₁₅H₂₂N₂O₃ (278.4) Ber. C 64.73 H 7.97 N 10.06 Gef. C 64.32 H 7.81 N 9.72

3-[1-Methyl-2-(4-nitrobenzyliden)hydrazino]butansäure-ethylester (**4c**): Die Lösung von 0.15 g **2c** in 5 ml Methanol wurde 30 min gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und erhielt nach Anreiben mit Methanol 0.06 g **6c** (siehe unten), Schmp. 147°C. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand mit CH₂Cl₂ an 10 g Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 40 mg (28%) eines

gelbroten Öls (4c), von dem ein Teil für die Analyse bei 0.2 Torr/150–160°C (Bad) in ein Kugelrohr destilliert wurde. — IR (CCl₄): 1735, 1600, 1565, 1515 cm⁻¹.

C₁₄H₁₉N₃O₄ (293.3) Ber. C 57.33 H 6.53 N 14.33 Gef. C 55.66 H 6.32 N 13.32

(*RS,SR*)-3-(2-Benzyl-1-methylhydrazino)-2-borylbutansäure-ethylester (6a): Das bei der Darstellung von 2a erhaltene polare Nebenprodukt gab nach Kristallisation aus Petrolether 25 mg 6a, Schmp. 110°C. — IR (CCl₄): 3140 (scharf), 2420, 2370 (Sch.), 1710 (Sch.), 1690 cm⁻¹.

C₁₄H₂₃BN₂O₂ (262.2) Ber. C 64.14 H 8.84 B 4.12 N 10.69

Gef. C 64.17 H 8.84 B 4.35 N 10.69

(*RS,SR*)-2-Boryl-3-[2-(4-methoxybenzyl)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (6b): Zur Lösung von 1.45 g 1b in 10 ml absol. THF gab man 17 ml 1 M BH₃ in THF und rührte 2 d bei Raumtemp. Nach Zerstören des überschüssigen Diborans mit Methanol dampfte man i. Vak. ein und chromatographierte an 150 g Kieselgel. Mit CH₂Cl₂ eluierte man 0.11 g 7 (siehe unten) und mit CH₂Cl₂/5% Essigester 6b, aus CCl₄ 0.13 g (8%) vom Schmp. 123°C. — IR: 3130 (scharf), 2400, 2340, 1690, 1610 cm⁻¹.

C₁₅H₂₅BN₂O₃ (292.2) Ber. C 61.66 H 8.62 N 9.59 Gef. C 61.91 H 8.73 N 9.77

1-(4-Methoxybenzyl)-2-methylhydrazin-boran (7): Aus CCl₄ Schmp. 77°C. — IR: 3285, 3110 (beide scharf), 2390, 2360 (Sch.), 2280, 1615 cm⁻¹. — NMR: NCH₃ d δ = 2.65 (J = 6 Hz); OCH₃ s 3.80; CH₂ m c 4.03; C₆H₄ „d“ 6.90, „d“ 7.26 ppm.

C₉H₁₇BN₂O (180.1) Ber. C 60.04 H 9.52 N 15.56 Gef. C 59.90 H 9.51, N 15.48

(*RS,SR*)-2-Boryl-3-[1-methyl-2-(4-nitrobenzyl)hydrazino]butansäure-ethylester (6c): Zur Lösung von 0.46 g 1c in 5 ml absol. THF gab man 5 ml 1 M BH₃ in THF und rührte 2 d bei Raumtemp. Nach Zerstören des überschüssigen Diborans mit Methanol dampfte man i. Vak. ein und chromatographierte an 50 g Kieselgel. Mit CH₂Cl₂ eluierte man das Hydrazon 8 (siehe unten), aus Methanol 0.03 g, Schmp. 138°C, und mit CH₂Cl₂/10% Essigester 6c, nach Kristallisation aus Methanol 0.28 g (58%), Schmp. 148°C. — IR: 3125 (scharf), 2420, 2380 (Sch.), 1685, 1610, 1525 cm⁻¹.

C₁₄H₂₂BN₃O₄ (307.2) Ber. C 54.75 H 7.22 B 3.52 N 13.68

Gef. C 54.88 H 6.90 B 3.73 N 13.76

4-Nitrobenzaldehyd-[2-methyl-2-(4-nitrobenzyl)hydrazon] (8): Aus Methanol Schmp. 138°C. — IR (CHCl₃): 1595, 1555, 1525 cm⁻¹. — NMR: NCH₃ s δ = 2.96; NCH₂ s 4.71; —CH= s 7.20; C₆H₄ „d“ 7.64, „d“ 8.19 (J = 9 Hz), „d“ 7.44, „d“ 8.22 ppm (J = 8.5 Hz).

C₁₅H₁₄N₄O₄ (314.3) Ber. C 57.32 H 4.49 N 17.83 Gef. C 57.39 H 4.53 N 17.99

(*RS,SR*)-2-Boryl-3-[2-(4-brombenzyl)-1-methylhydrazino]butansäure-ethylester (6d): Zur Lösung von 0.33 g 1d in 3 ml absol. THF gab man bei 0°C 3 ml 1.2 M BH₃ in THF und rührte 2 d bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand mit CH₂Cl₂/5% Essigester an 35 g Kieselgel, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.08 g (24%) 6d, Schmp. 160°C. — IR: 3120 (scharf), 2410, 2360 (Sch.), 1680 cm⁻¹.

C₁₄H₂₂BBRN₂O₂ (341.1) Ber. C 49.30 H 6.50 N 8.21 Gef. C 49.45 H 6.64 N 8.10

3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-2-borylpropansäure-methylester (10): Diboran aus 3.45 ml Bortrifluorid-Etherat in 3 ml Diglyme und 13.5 ml 1 M NaBH₄ in Diglyme wurde unter Stickstoff bei Raumtemp. durch die Lösung von 1.5 g Enhydrazon 9⁴⁾ in 45 ml Diglyme geleitet (Dauer 3 h). Aufarbeitung wie bei 2a, Methode a), und Chromatographie mit CH₂Cl₂/1% Essigester an 300 g Kieselgel ergab 1.25 g 10 und 0.11 g einer 6a entsprechenden Verbindung, die nicht

näher untersucht wurde. Nach Kristallisation aus Toluol erhielt man 1.03 g (65%) **10**, Schmp. 99°C. — IR: 2394, 2350 (Sch.), 1716, 1598, 1574 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BN}_2\text{O}_2$ (232.1) Ber. C 62.10 H 7.38 B 4.66 N 12.07
Gef. C 62.10 H 7.48 B 4.09 N 12.08

(*RR,SS*)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-2-borylbernsteinsäure (**12**): Diboran aus 0.8 ml BF_3 -Etherat in 1 ml Diglyme und 3.3 ml 1 M NaBH_4 in Diglyme wurde unter Stickstoff bei Raumtemp. durch die Lösung von 0.50 g Enhydrazon **11**⁴⁹ in 11 ml Diglyme geleitet (Dauer 2h). Man arbeitete wie bei **2a**, Methode a) auf, chromatographierte mit CH_2Cl_2 /5% Essigester an 100 g Kieselgel und erhielt 0.26 g (50%) **12**, aus Toluol Schmp. 104°C. — IR: 2425, 2380, 1740, 1712 (beide aufgespalten), 1591, 1571 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{O}_4$ (290.1) Ber. C 57.96 H 6.60 B 3.73 N 9.66
Gef. C 58.19 H 6.71 B 3.74 N 9.67

Benzaldehyd-methylhydrazon-boran (**14**): Man gab 1.75 ml 1.2 M BH_3 in THF bei 0°C zu 0.27 g Benzaldehyd-methylhydrazon²⁹ in 1 ml absol. THF, rührte 1h bei Raumtemp. und dampfte i. Vak. ein. Der kristalline Rückstand wurde mit Ether gewaschen und ergab 0.15 g (50%) **14**, Schmp. 55°C. — IR: 3290, 3170, 2390, 2280, 1640, 1605 cm^{-1} . — MS: *m/e* 148/147 (M^+).

Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

N-Benzylidenpropylamin-boran (**16**): Man gab 0.92 ml 1.2 M BH_3 in THF bei 0°C zu 0.15 g *N*-Benzylidenpropylamin³⁰ in 1 ml absol. THF, rührte 30 min bei Raumtemp. und dampfte i. Vak. ein. Nach spontaner Kristallisation wurde mit Ether aufgeschlämmt und abgesaugt: 80 mg **16** (49%), Schmp. 59°C. — IR: 2360, 1640 cm^{-1} . — MS: *m/e* 161/160 (M^+).

Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

²⁹ D. Todd, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1353 (1949).

³⁰ K. N. Campbell, C. H. Helbing, M. P. Florkowsky und B. K. Campbell, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3868 (1948).

[474/76]