

Azobrücken aus Azinen, XI<sup>1)</sup>

## Azo-Borane – eine neue Verbindungsklasse

Siegfried Hünig\* und Petra Kraft<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 10. Oktober 1989

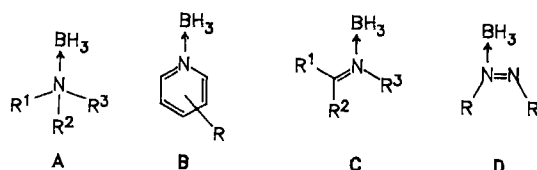
**Key Words:** Azo-boranes / Borane adducts**Azo Bridges from Azines, XI<sup>1)</sup>. – Azo-Boranes – A New Class of Compounds**

Rigid systems with azo bridges of 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH)- and 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene (DBO)-type form azo-boranes as stable, colourless solids on addition of  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  or  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (**1–3**, **5**, **6**, **8**). On reaction of stoichi-

ometric amounts of the two components CC double bonds are not attacked (**2**, **8**, exception **4**). So far unexplained violet and blue colorations of the reaction mixtures are described.

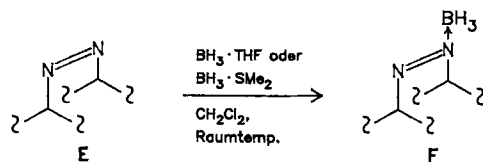
Infolge der hohen Bindungsstärke von Bor-Stickstoffbindungen konnte sich eine umfangreiche Chemie entwickeln, die von verschiedenen Arbeitsgruppen laufend erweitert wird<sup>3)</sup>. Von Boran selbst sind neben seinem Ammoniak-Addukt zahlreiche Vertreter mit  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Aminen vom Typ **A** bekannt. Dagegen sind vergleichsweise wenige Beispiele für Boran-Addukte mit  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Stickstoff beschrieben. Zwar kennt man mehrere Pyridin<sup>4)</sup>- und Chinolinderivate<sup>5)</sup> (Typ **B**), doch scheinen keine Addukte mit Azomethinen (ohne Chelatstabilisierung) vom Typ **C** beschrieben zu sein<sup>6)</sup>. Desgleichen kennt man bisher keine Azo-Borane vom Typ **D**, die wir hiermit vorstellen.

Es ist lediglich beschrieben, daß Trialkylborane mit *cis*-Azobenzol unter Verlust eines Alkylrests zu Hydrazinodialkylboranen reagieren, während *trans*-Azobenzol und Benzo[*c*]cinnolin unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen werden<sup>7)</sup>.



Die hier erfolgreich durchgeführten Boran-Additionen bedienen sich durchweg carbocyclischer Systeme mit Azo-Brücke **E**, die in Dichlormethan mit Lösungen von  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  oder  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  (bequemere Aufarbeitung) bei Raumtemperatur zu den Addukten **F** umgesetzt werden.

Die Stabilität der Addukte scheint an starre Systeme gebunden zu sein: Unter den gleichen Bedingungen entsteht

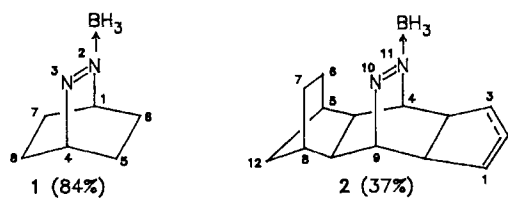


mit 1,2-Diaza-1-cycloocten ein komplexes Produktgemisch, während *cis*-Azobenzol unverändert zurückgewonnen werden kann.

Die Untersuchung beschränkt sich daher auf Boran-Additionen an Systeme vom Typ des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens (DBO) und des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens (DBH).

**Azo-Borane vom DBO-Typ**

Tropft man zu einer Lösung von DBO in Dichlormethan einen geringen Überschuss an  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ , so läßt sich glatt das Azo-Boran **1** als farbloser Feststoff isolieren. Entsprechend ist aus einer kürzlich beschriebenen Azoverbindung<sup>8)</sup> das Addukt **2** zu gewinnen, obwohl diese eine zusätzliche Doppelbindung enthält.



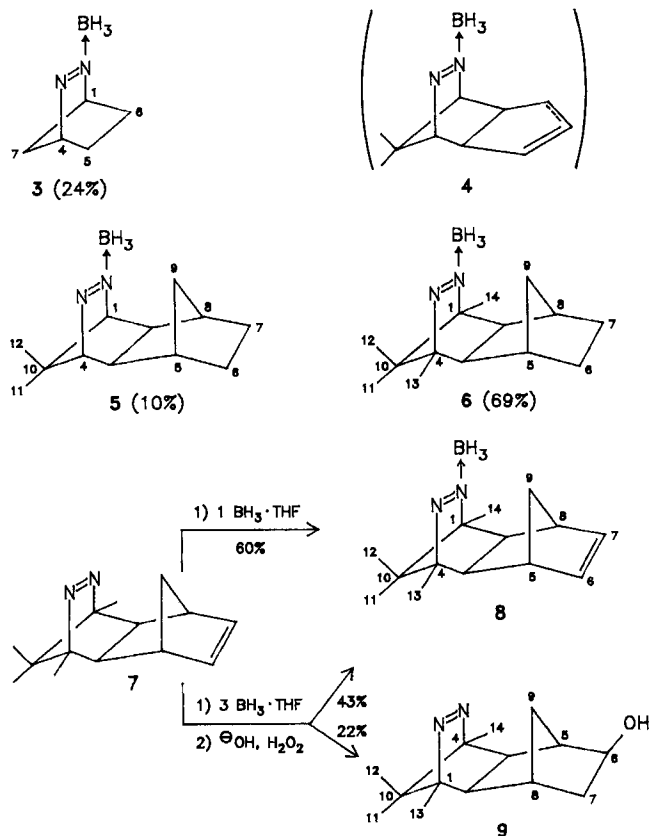
Die Addukte **1** und **2** sind weder luft- noch hydrolyseempfindlich und lassen sich weitgehend unzersetzt chromatographieren.

Das Addukt **2** nimmt eine Sonderstellung ein, indem bereits während seiner Bildung eine Violettfärbung der Reaktionslösung auftritt, die bei der wäßrigen Aufarbeitung wieder verschwindet. Beim Erhitzen von **2** bildet sich eine tiefblaue Schmelze (s. u.).

**Azo-Borane vom DBH-Typ**

Das Addukt  $\text{DBH} \cdot \text{BH}_3$  (**3**) ließ sich erst unter sorgfältig abgestimmten Reaktionsbedingungen gewinnen. Tropft man rasch eine Lösung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  zu gelöstem DBH,

so beobachtet man heftige Gasentwicklung, die wahrscheinlich von einer Stickstoffabspaltung stammt. Aber selbst bei langsamer Zugabe von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  ist die Gasentwicklung nicht ganz zu unterdrücken. Außerdem verfärbt sich die Reaktionslösung leicht violett. Mehrfache Radialchromatographie liefert immerhin 24% **3**, das sich beim Sublimieren oder Umkristallisieren zumindest teilweise zersetzt.



Der Versuch, das Azo-Boran **4**, welches sich mit **2** vergleichen läßt, zu synthetisieren, mißlang. Auch bei Wechsel des Solvens zu Toluol, und auch bei  $-78^\circ\text{C}$ , ließ sich nur ein komplexes Produktgemisch isolieren, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht die für Azo-Borane typischen Signale (s. u.) enthält. Ähnlich wie **3** muß auch das empfindliche Azo-Boran **5** an basischem Aluminiumoxid (Violettfärbung und Gasentwicklung an Kieselgel) gereinigt werden, so daß es aus der zugrundeliegenden Azoverbindung<sup>9)</sup> nur mit 10% Ausbeute erhältlich ist. Bemerkenswerterweise stabilisieren zwei Methylgruppen an der Azobrücke des gleichen Systems<sup>9)</sup> das Addukt **6**, das nach Blitzchromatographie mit 69% Ausbeute isoliert wird. Selbst wenn die Azoverbindung eine Norbornen-Einheit enthält (**7**<sup>9)</sup>, deren glatte Hydroborierung wohlbekannt ist<sup>10)</sup>, bildet sich das Azo-Boran **8** in nahezu gleicher Ausbeute. Merkwürdigerweise greifen selbst drei Äquivalente  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  die Norbornendoppelbindung nur teilweise an. Nach der üblichen alkalisch-oxidativen Aufarbeitung isoliert man immer noch 43% **8**, aber nur 22% des Alkohols **9**, dessen Azogruppe nicht mit Boran komplexiert ist.

## Eigenschaften der Azo-Borane

Die beschriebenen Azo-Borane bilden farblose Feststoffe. Ihre *IR-Spektren* zeigen durchweg sehr charakteristische, intensive und bandenreiche BH-Streckschwingungen zwischen 2410 und 2210  $\text{cm}^{-1}$ , außerdem BH-Deformationsschwingungen zwischen 1165 und 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Lage und Struktur dieser Banden stimmen gut mit denen von N-Heteroaromat<sup>11)</sup>- und Amin<sup>11a)</sup>-Boranen überein. Die Veränderung der N=N-Streckschwingung ist nur z. T. sicher zu diagnostizieren, z. B. 1465 und 1440  $\text{cm}^{-1}$  in Addukt **6** gegenüber 1500 (sh) und 1455  $\text{cm}^{-1}$  im entsprechenden Azo-Edukt<sup>9)</sup>.

Besonders typisch sind erwartungsgemäß die Borresonanzlinien im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum, die zwischen  $\delta = -8.4$  bis  $-14.7$  auftreten.

Sieht man die Größe der Hochfeldverschiebung als Maß für die Donorstärke des betreffenden Stickstoffatoms an<sup>4)</sup>, so kann sich die Azobrücke mit Pyridin ( $\text{Py} \cdot \text{BH}_3 = -13.0$ <sup>12)</sup>) und Triethylamin ( $\text{NEt}_3 \cdot \text{BH}_3 = -13.6$ <sup>12a,13)</sup>) messen. Es wäre dies ein erneuter Hinweis, daß Donorstärke gegenüber einer bestimmten Lewis-Säure und Basenstärke nicht parallel gehen müssen. Eine mit tertiären aliphatischen Aminen vergleichbare Donorstärke der Azogruppe läßt sich auch daraus ableiten, daß fünf Äquivalente Triethylamin in Deuteriochloroform bei Raumtemperatur 14 Tage benötigen, um dem Azo-Boran **6**  $\text{BH}_3$  zu entziehen.

Sowohl im  $^1\text{H}$ - als im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fällt die durch die Addukt-Bildung bedingte Symmetrie-Erniedrigung von  $\text{C}_{2v}$  zu  $\text{C}_1$  durch die erhöhte Zahl an Signalen auf.

Das für die  $\text{BH}_3$ -Gruppe erwartete Quartett tritt bei  $\delta = 3.10$ – $3.79$  mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{\text{B,H}}$  ca. 92 Hz (**1**) bzw. 98 Hz (**3**) auf. Sie ist damit von gleicher Größenordnung wie bei Pyridin-Boran (90<sup>12a)</sup>, 104.3 Hz<sup>4)</sup>) und Trimethylamin-Boran (97 Hz<sup>14)</sup>). Der Erwartungswert für ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Boratom wird von Muetterties mit ca. 80 Hz angegeben<sup>15)</sup>.

Infolge des Bor-Quadrupolmomentes ist das B–H-Protonensignal bei Raumtemperatur stark verbreitert, so daß es z. B. bei **6** nicht zu lokalisieren ist, ähnlich wie bei Pyridin<sup>4)</sup>- und Chinolin<sup>16)</sup>-Boran.

Durch die Bindung von Boran in **6** und **8** spalten die Signale der Methylgruppen an der Azobrücke stark auf, noch stärker die Protonensignale an den benachbarten Methylen-Brückenköpfen. Letzteres beobachtet man auch bei **5**, obwohl die Protonensignale an der Azobrücke als Singulett erscheinen.

Bemerkenswert sind auch die *UV-Spektren* der Azo-Borane: Der  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der zugrundeliegenden Azoverbindungen bei 341–381 nm ( $\lg \epsilon$  2.19–2.62) ist völlig verschwunden. Statt dessen tritt eine wesentlich intensivere Absorption bei 242–258 nm ( $\lg \epsilon$  3.48–3.62) auf, wobei sich die Ringgröße kaum auf das Absorptionsmaximum auswirkt.

In den *Massenspektren* der Addukte finden sich durchweg die  $\text{M}^+ - 1$ ,  $\text{M}^+$ - und  $\text{M}^+ + 1$ -Peaks. Außerdem treten Fragmente auf, die den Verlust von  $\text{BH}_3\text{-N}_2$  signalisieren.

## Farberscheinungen bei der Synthese der Azo-Borane

Mit Ausnahme von **1** traten bei allen anderen Azo-Boranen während ihrer Bildung in Dichlormethan Färbungen auf, deren Ursache bisher nicht geklärt ist. Beim Zutropfen der Boranlösung färbten sich die Lösungen der Azoverbindungen bei der Synthese von **2**, **3**, **5** und **8** tief violett, von **6** aber rosa. Bereits beim Aufarbeiten mit Wasser verschwand die Färbung, im Falle von **5** erst beim Trocknen der organischen Phase mit Kaliumcarbonat. Dieses Verhalten spricht dafür, daß diese farbigen Verbindungen protoniert sind.

Das trifft nicht für die blauen, bisher nicht identifizierten Produkte zu, die anstelle von **4** erhalten werden. Ihre Farbe verstärkt sich beim Isolieren unter basischen Bedingungen. Laut IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liegt ein Gemisch unbekannter Organoborane vor. Hier könnte eine intramolekulare Reaktion mit der Doppelbindung in **4** zu diesen Folgeprodukten führen, zumal das verwandte **2** beim Erhitzen eine tiefblaue Schmelze bildet, die ihre Farbe beim Abkühlen behält. Daß sich Aminoborane über intermediäre Borylradikale intramolekular an Doppelbindungen addieren, ist bekannt<sup>17)</sup>.

Im Falle der Reaktionslösung, welche die Folgeprodukte von **4** enthält, ließen sich im ESR-Spektrum keine freien Radikale nachweisen, obwohl Amin-Boryl-Radikale leicht zu entdecken sind<sup>17)</sup>. Möglicherweise sind die überraschenden Färbungen auch auf die Bildung von CT-Komplexen zurückzuführen.

## Schlußfolgerungen

*cis*-Fixierte Azobrücken in Bicyclen vom Typ 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) und 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (DBH) bilden stabile Boran-Addukte, ohne anschließende Hydroborierung der Azogruppe. Die Komplexbildungskonstante dieser neuartigen Azo-Borane vom Typ **F** muß sehr hoch sein, da **8** eine alkalisch oxidative Aufarbeitung übersteht und – wie am Beispiel **6** gezeigt – das gebundene Boran nur sehr langsam auf Triethylamin übertragen wird. Der Angriff des Borans auf ein freies Elektronenpaar der Azogruppe wird selbst in Gegenwart einer leicht hydroborierbaren Norbornen-Doppelbindung bevorzugt (Beispiel **8**). Diese Reaktivitätsreihenfolge steht in Einklang mit der Sauerstoffübertragung aus Persäuren<sup>18)</sup> und spiegelt sich in den durch PE-Spektroskopie bestimmten Orbitalenergien der beiden konkurrierenden Gruppen mit  $n_{\text{L}}$  ca. 8.8 eV und  $\pi_{\text{CC}}$  ca. 9.3 eV<sup>19)</sup> wider. Damit dürfte die bevorzugte Bildung von **8** nicht nur kinetisch gesteuert sein.

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

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert, korrigiert. – IR: Perkin-Elmer 1420. – UV: Perkin-Elmer 330. – <sup>1</sup>H-NMR (bei 10°C): Varian EM 390, Bruker WM 400, AC 250 und AC 200 [Standard: CHCl<sub>3</sub> ( $\delta$  = 7.27), Toluol ( $\delta$  = 2.32) und Benzol ( $\delta$  = 7.29)]. – <sup>13</sup>C-NMR (bei 10°C): Bruker WM 400, AC 250 und AC 200 [Standard: CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  = 77.0)]. – MS: Varian

MAT CH 7 (70 eV). – <sup>11</sup>B-NMR: Bruker WH 90 [Standard: externes BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O]. – Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und gereinigt.

Die *Reinigung der BH<sub>3</sub>-Addukte* erfolgte durch Blitzchromatographie (Kieselgel Korngröße 0.032–0.063 mm, Woelm, N<sub>2</sub>-Überdruck 0.1–0.5 bar) oder Radialchromatographie (Kieselgel, UV-Detektion) an einem Chromatotron der Fa. Harrison Research (24-cm-Platten, COPF<sub>254</sub>-Kieselgel/Gips, Merck, Schichtdicke 4 mm).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV)*: Die in den Versuchen angegebenen Mengen der Azoverbindungen werden in einem ausgeheizten und mit N<sub>2</sub> begasten Kolben mit Dreibegehahn in den angegebenen Mengen wasserfreiem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemp. langsam mit einem geringen Überschuß an 1 M BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>-Lösung in Dichlormethan versetzt. Es wird 2 h gerührt und anschließend mit 2 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Die Reinigung der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukte erfolgt durch Blitz- oder Radialchromatographie. Sublimation, Kristallisation und Umfällung führen zu Zersetzung der Azo-Borane bzw. haben keinen Reinigungseffekt.

*2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en-2-Boran (I)*: Nach der AAV werden zu 35.0 mg (0.320 mmol) 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO)<sup>20)</sup> in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan 0.35 ml (0.350 mmol) 1 M BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>-Lösung getropft. Nach Aufarbeitung kristallisiert das Produkt langsam aus dem öligen Rückstand in Form farbloser Kristalle aus. Reinigung durch Radialchromatographie (1 mm Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1) ergibt 33 mg (84%) eines farblosen Feststoffs. Schmp. 59–64°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2870, (C–H), 2400, 2340, 2290, 2230 (νB–H), 1155, 1125 (δB–H). – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 nm (3.57). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.38–1.03 (m, 8H, 5-, 6-, 7-, 8-H); 3.10–3.79 (q, 3H, BH,  $J_{\text{B,H}}$  = 92 Hz); 4.58, 4.78 (je 1H, 2 br. s, 1-, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.0, 23.1 (2 t, C-5, -6, -7, -8); 62.6, 64.2 (2 d, C-1, -4). – <sup>11</sup>B-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –11.52. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 124 (5) [M<sup>+</sup> (<sup>11</sup>B)], 123 (56) [M<sup>+</sup> (<sup>11</sup>B) – 1, M<sup>+</sup> (<sup>10</sup>B)], 122 (33) [M<sup>+</sup> (<sup>11</sup>B) – 2, M<sup>+</sup> (<sup>10</sup>B) – 1], 109 (1) [M<sup>+</sup> – BH<sub>3</sub>], 95 (24), 81 (12) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – BH<sub>3</sub>], 67 (100), 54 (41), 41 (50), 28 (31), 18 (32).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>BN<sub>2</sub> (124.0) Ber. C 58.12 H 10.57 N 22.59  
Gef. C 58.16 H 10.84 N 22.11

*(3a,4a,8a,9a)-3a,4,4a,5,6,7,8,8a,9,9a-Decahydro-1H-4r,9c-azo-5t,8t-methanocyclopenta[b]naphthalin-10-(oder 11-)Boran (2)*: Nach der AAV werden zu 215 mg (1.00 mmol) (3a,4a,8a,9a)-3a,4,4a,5,6,7,8,8a,9,9a-Decahydro-1H-4r,9c-azo-5t,8t-methanocyclopenta[b]naphthalin<sup>8)</sup> in 3 ml wasserfreiem Dichlormethan 1.10 ml (1.10 mmol) 1 M BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>-Lösung getropft. Die violette Reaktionslösung entfärbt sich bei der Aufarbeitung. Nach Blitzchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 2:1) erhält man 80 mg **2** (37%) als farblosen Feststoff. Schmp. 131–133°C unter Bildung einer blauen Schmelze. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (=C–H), 2950, 2890 (C–H), 2400, 2360, 2250 (νB–H), 1150, 1140 (δB–H). – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 258 nm (3.48). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, –20°C):  $\delta$  = 0.92–0.97 (m, 1H); 1.22–1.49 (m, 4H); 1.52–1.79 (m, 2H); 2.01–2.39 (m, 4H); 2.60–2.63 (m, 1H, Allyl-H); 2.99–3.04 (m, 1H, Allyl-H); 3.20–3.90 (m, 3H, BH); 4.78, 4.93, 4.95 (3 s, 2H, Azo-Brückenkopf-H, Isomeres); 5.34–5.36, 5.59–5.64 (2 m, =C–H). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = 25.0, 25.1, 27.7, 27.8 (4 t, C-6, -7, Isomere); 35.5, 36.9 (2 t, C-1, Isomere); 40.2 (d); 40.3 (d); 40.4 (d); 40.7 (d); 42.6 (2 t); 46.5 (d); 47.0 (d); 48.8 (d); 49.0 (d); 51.3 (2 d); 53.0 (d); 68.5, 69.4, 70.4, 72.4 (4 d, C-4, -9, Isomere); 131.4, 133.1, 137.1 (3 d, C-2, -3,

Isomere). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -8.35$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 229 (1) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) + 1], 228 (13) [ $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ),  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) + 1], 227 (47) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 1,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ )], 226 (13) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 2,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) - 1], 214 (6) [ $\text{M}^+$  -  $\text{BH}_3$ ], 186 (23) [ $\text{M}^+$  -  $\text{N}_2$  -  $\text{BH}_3$ ], 161 (100), 133 (85), 117 (58), 104 (42), 93 (84), 79 (88), 66 (82), 41 (54), 28 (59).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BN}_2$  (228.2) Ber. C 73.75 H 9.22 N 12.29  
Gef. C 74.00 H 9.42 N 12.62

**2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-Boran (3):** Nach der AAV werden zu 280 mg (2.91 mmol) 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en<sup>21</sup> in 4 ml wasserfreiem Dichlormethan 3.20 ml (3.20 mmol) 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ -Lösung getropft, wobei Gasentwicklung und Violett-färbung beobachtet wird. Das nach der Aufarbeitung farblose Rohprodukt wird durch Radialchromatographie (2 mm Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1) gereinigt. Man erhält 77 mg (24%) eines farblosen Feststoffs, der sich ab 74 °C unter Gasentwicklung zersetzt. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2920, 2870 (C-H), 2410, 2350, 2300, 2230 ( $\nu\text{B-H}$ ), 1160, 1125 ( $\delta\text{B-H}$ ). — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 nm (3.52). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.24-0.89$  (m, 6H, 5-, 6-, 7-H); 2.71–3.20 (q, 3H, BH,  $J_{\text{BH}} = 98 \text{ Hz}$ ); 4.32, 4.50 (2 s, je 1H, 1-, 4-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.0$  (t, C-5); 23.9, 42.4 (2 t, C-6, -7); 77.1, 78.7 (2 d, C-1, -4). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -15.22$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 111 (0.1) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) + 1], 110 (3) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) + 1], 109 (21) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 1,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ )], 108 (11) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 2,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) - 1], 81 (67), 80 (66), 67 (53) [ $\text{M}^+$  -  $\text{N}_2$  -  $\text{BH}_3$ ], 53 (100), 41 (37), 40 (30), 28 (28).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BN}_2$  (110.0) Ber. C 54.61 H 10.08 N 25.47  
Gef. C 54.31 H 10.27 N 25.26

**(4ac,8ac)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-10,10-dimethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin-2-Boran (5):** Nach der AAV werden zu 628 mg (3.30 mmol) (4ac,8ac)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-10,10-dimethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin<sup>9</sup> in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan 3.30 ml (3.30 mmol) einer 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ -Lösung getropft. Es wird eine Violett-färbung sowie die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet, die bei der anschließenden Hydrolyse und Aufarbeitung verschwinden. Blitzchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:2) des farblosen Rohprodukts ergibt 54 mg (8%) **5** als farblosen Feststoff, der sich ab 91 °C zersetzt. Mit basischem Aluminiumoxid als Adsorbens (Dichlormethan/Petrolether 1:2) erhält man 10% **5**. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ , 2900, 2880 (C-H), 2400, 2350, 2330, 2280, 2220 ( $\nu\text{B-H}$ ), 1150, 1120 ( $\delta\text{B-H}$ ). — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (3.62). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.43, 0.52$  (2 s, je 3H, 11-, 12-H); 0.60–0.75 (m, 3H, 9-H, *endo*-6-H, *endo*-7-H); 1.24–1.30 (m, 2H, 4a-, 8a-H); 1.66–1.79 (m, 3H, 9'-H, *exo*-6-H, *exo*-7-H); 2.02, 2.43 (2 br. s, 1H, 8-, 5-H); 3.00–4.00 (q, 3H, BH); 4.23–4.28 (m, 2H, 1-, 4-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 17.8, 18.8$  (2 q, C-12, -11); 30.8 (d, C-8a), 31.1 (d, C-4a), 34.9 (t, C-9), 36.1 (t, C-7), 37.1 (t, C-6), 45.7 (d, C-8), 47.6 (d, C-5), 60.8 (s, C-10), 86.8, 88.2 (2 d, C-1, -4). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -13.00$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 205 (0.4) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) + 1], 204 (5) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) + 1], 203 (24) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 1,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ )], 202 (7) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 2,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) - 1], 175 (13), 161 (37) [ $\text{M}^+$  -  $\text{N}_2$  -  $\text{BH}_3$ ], 147 (24), 133 (29), 119 (23), 108 (49), 95 (56), 81 (100), 79 (66), 66 (60), 53 (32), 41 (55).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{BN}_2$  (204.1) Ber. C 70.67 H 10.28 N 13.73  
Gef. C 70.35 H 10.30 N 13.30

**(4ac,8ac)-4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin-2-Boran (6)**

a) Nach der AAV werden zu 100 mg (0.460 mmol) (4ac,8ac)-4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1r,4c;5t,8t-dimeth-

anophthalazin<sup>9</sup> in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan 0.690 ml (0.690 mmol) 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ -Lösung getropft, wobei eine Rosafärbung beobachtet wird. Das farblose Rohprodukt wird einer Blitzchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1) unterworfen. Man isoliert 74 mg (69%) eines farblosen Feststoffs, der sich ab 129 °C unter Gasentwicklung und Rosafärbung zersetzt. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ , 2930, 2890, 2880 (C-H), 2400, 2360, 2340, 2290, 2270, 2210 ( $\nu\text{B-H}$ ), 1160, 1140, 1120 ( $\delta\text{B-H}$ ). — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 nm (3.51). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.43$  (s, 3H, 11-H oder 12-H); 0.64–0.70 (d, 1H, 9'-H,  $J = 11.8 \text{ Hz}$ ); 0.82 (s, 3H, 11-H oder 12-H); 0.86–0.96 (m, 2H, 6-, 7-H); 1.16–1.23 (m, 1H, 9-H), 1.42–1.49 (m, 2H, 6-, 7-H); 1.56, 1.60 (2 s, je 3H, 13-, 14-H); 1.90, 2.00 (2 d, je 1H, 4a-, 8a-H); 2.21, 2.28 (2 br. s, je 1H, 5-, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.1, 12.2$  (2 q, C-13, -14); 15.1, 17.9 (2 q, C-12, -11); 29.6 (d, C-8a oder C-4a); 31.3 (t, C-10); 34.7, 35.0 (2 t, C-6, -7); 35.6 (d, C-4a oder C-8a); 52.4, 53.1 (2 d, C-5, -8); 63.5 (s, C-10); 89.0, 92.4 (2 s, C-1, -4). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -14.80$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 233 (1) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) + 1], 232 (9) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) + 1], 231 (26) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 1,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ )], 230 (8) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) - 2,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) - 1], 189 (19), 175 (100), 174 (12), 160 (11), 137 (63), 109 (55), 95 (58), 67 (72), 41 (69).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BN}_2$  (232.2) Ber. C 72.49 H 10.79 N 12.07  
Gef. C 72.14 H 11.27 N 11.79

b) Zu 30.0 mg (0.140 mmol) (4ac,8ac)-4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin<sup>9</sup> in 3 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man bei 25 °C 0.21 ml (0.210 mmol) 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung. Die farblose Lösung wird nach 3 h mit 2 ml Wasser hydrolysiert. Nach Sättigen der wäßrigen Phase mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Waschen mit Dichlormethan und Trocknen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhält man einen farblosen Feststoff, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus **6** und wenig Edukt besteht. Ein IR-Spektrum läßt durch Banden bei 2400–2200  $\text{cm}^{-1}$  auf das Vorliegen eines  $\text{BH}_3$ -Adduktes schließen.

**Abspaltung von  $\text{BH}_3$  aus **6** mittels  $\text{NEt}_3$ :** Eine Lösung von 30.0 mg (0.130 mmol) **6** in 2 ml Dichlormethan wird mit 40  $\mu\text{l}$  (0.260 mmol)  $\text{NEt}_3$  versetzt. Man läßt 3 d bei Raumtemp. rühren. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) hat sich zu ca. 50% Edukt zurückgebildet. Man läßt weitere 14 d mit zusätzlichen 90  $\mu\text{l}$  (0.650 mmol)  $\text{NEt}_3$  stehen. Anschließend werden das Lösungsmittel und  $\text{NEt}_3$  i. Vak. entfernt. Man erhält das Edukt ( $^1\text{H-NMR}$ ) mit 95% Ausbeute zurück.

**Versuch der Abspaltung von  $\text{BH}_3$  aus **6** mittels konz.  $\text{NH}_3$ :** Eine Lösung von 30.0 mg (0.130 mmol) **6** in 0.5 ml Deuteriochloroform wird mit 0.10 ml konz.  $\text{NH}_3$  versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist weder eine Zersetzung von **6** noch eine Abspaltung von  $\text{BH}_3$  zu beobachten.

**(4ac,8ac)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin-2-Boran (8):** Zu 216 mg (1.00 mmol) (4ac,8ac)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin<sup>9</sup> (**7**) in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan werden bei 0 °C 1.10 ml (1.10 mmol) 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ -Lösung getropft. Man läßt die farblose Lösung 2 h rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  i. Vak. Der zurückbleibende hellviolette Feststoff wird durch Radialchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1) gereinigt. Man isoliert 138 mg des Azo-Borans **8** (60%) als farblosen Feststoff (s. u.).

**(4ac,8ac)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1r,4c;5t,8t-dimethanophthalazin-6t-ol (9) und **8**:** Zu 3.00 g (13.9 mmol) **7**<sup>9</sup> in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran werden langsam

42.0 ml (42.0 mmol) einer 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung getropft. Nach 20 h wird mit 42 ml 3 N NaOH und 42 ml 35proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung oxidiert, die wäßrige Phase abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wird mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produktgemisch durch Radialchromatographie (4 mm Kieselgel, Essigester/Petrolether 30–70 °C 1:1; Elution der zweiten Fraktion mit Essigester) gereinigt. Die erste Fraktion liefert **8**, die zweite Fraktion enthält den Alkohol **9**.

**Fraktion 1:** 1.38 g **8** (43%), farbloser Feststoff, ab 119 °C Zersetzung unter Violettfärbung. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ , 3040 (=C–H), 2970, 2930, 2910 (C–H), 2400, 2360, 2350, 2310, 2270, 2220 (vB–H), 1165, 1160, 1140, 1120 (δB–H)  $\text{cm}^{-1}$ . — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 245 nm (3.59). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30, 0.38$  (2 s, je 3H, 11-, 12-H); 1.27 (d, 1H, 9-H,  $J = 10.5$  Hz); 1.34, 1.52 (2 s, je 3H, 13-, 14-H); 1.83, 1.89 (2 d, je 1H, 4a-, 8a-H,  $J = 5.9$  Hz); 1.93 (d, 1H, 9'-H); 2.58 (br. s, 1H, 8-H oder 5-H); 2.50–3.70 (q, 3H, BH); 2.86 (br. s, 1H, 5-H oder 8-H); 6.04 (br. s, 2H, 6-, 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.0, 12.2$  (2 q, C-13, -14); 15.4, 17.4 (2 q, C-11, -12); 40.6, 41.4 (2 d, C-4a, -8a); 42.7 (t, C-9); 52.2, 52.3 (2 d, C-5, -8); 65.5 (s, C-10); 86.3, 90.1 (2 s, C-1, -4); 141.1, 141.3 (2 d, C-6, -7). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.69$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 231 (0.8) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ )], 230 (7) [ $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) – 1,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ )], 229 (38) [ $\text{M}^+$  ( $^{11}\text{B}$ ) – 2,  $\text{M}^+$  ( $^{10}\text{B}$ ) – 1], 147 (22), 145 (11), 144 (12), 137 (27), 130 (17), 123 (16), 122 (100), 121 (36), 120 (16), 119 (13), 107 (87), 106 (26), 105 (29), 94.0 (28), 91 (45), 80 (27), 79 (27), 66 (23), 41 (39), 28 (34).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BN}_2$  (231.2) Ber. C 72.74 H 10.46 N 12.12  
Gef. C 73.05 H 10.43 N 11.91

**Fraktion 2:** 729 mg **9** (22%) als farblose Kristalle vom Schmp. 150–151 °C. — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 3610 \text{ cm}^{-1}$  (OH); (KBr):  $\tilde{\nu} = 2930\text{--}2890 \text{ cm}^{-1}$ , 2850 (C–H), 1440, 1390, 1280, 1170, 1130, 1060, 960. — UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 362 (2.29) nm. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.30, 0.70$  (2 s, je 3H, 13-, 14-H); 1.00 (d, 1H, 9'-H), 1.50 (d, 1H, 9-H,  $J = 11.2$  Hz); 1.10–1.25 (ddd, 1H, 7- $\text{H}_{\text{cis}}$ ,  $J = 4.2, 2.2, 12.9$  Hz); 1.30–1.45 (ddd, 1H, 7- $\text{H}_{\text{trans}}$ ,  $J = 6.6, 12.7, 2.7$  Hz); 1.55, 1.60 (2 s, je 3H, 11-, 12-H); 1.60, 1.70 (d, je 1H, 4a-, 8a-H,  $J = 8.0$  Hz); 2.10 (bs, 1H, 5-H); 2.15–2.25 (d, 1H, 8-H,  $J = 4.2$  Hz); 2.60–2.80 (m, 1H, OH); 3.45–3.55 (d, 1H, 6-H,  $J = 6.6$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.4$ , (2 q, C-11, -12); 15.7, 17.5 (2 q, C-13, -14); 32.1 (t, C-9); 34.6 (d, C-8a); 43.5 (d, C-4a); 44.9 (t, C-7); 48.1 (d, C-8); 52.2 (d, C-5); 60.7 (s, C-10); 75.9 (d, C-6); 90.2, 90.5 (2 s, C-1, -4). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 235 (0.02) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 192 (14), 191 (100) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$ ], 147 (13), 109 (40), 107 (19), 91 (14), 83 (15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (234.3) Ber. C 71.76 H 9.46 N 11.95  
Gef. C 71.98 H 9.52 N 11.48

## CAS-Registry-Nummern

**1:** 124461-81-0 / **1** —  $\text{BH}_3$ : 3310-62-1 / **2** (Isomer 1): 124461-82-1 / **2** (Isomer 2): 124461-83-2 / **2** —  $\text{BH}_3$ : 89703-53-7 / **3:** 124461-84-3 / **3** —  $\text{BH}_3$ : 2721-32-6 / **5:** 124481-45-4 / **5** —  $\text{BH}_3$ : 89703-40-2 / **6:** 124461-85-4 / **6** —  $\text{BH}_3$ : 89703-44-6 / **7:** 89703-45-7 / **8:** 124461-86-5 / **9:** 124461-80-9 /  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ : 13292-87-0 /  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ : 14044-65-6

- <sup>1)</sup> X. Mitteilung: S. Hünig, P. Kraft, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
- <sup>2)</sup> Aus der *Dissertation* P. Kraft, Univ. Würzburg, 1989.
- <sup>3)</sup> Vgl. z. B. <sup>3a)</sup> R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 918. — <sup>3b)</sup> A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **122** (1989) 595. — <sup>3c)</sup> H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **120** (1987) 907. — <sup>3d)</sup> H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 859.
- <sup>4)</sup> E. F. Mooney, M. A. Quaseem, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1968) 1439.
- <sup>5)</sup> C. F. Foret, M. A. Chiusano, J. D. O'Brien, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 165.
- <sup>6)</sup> Addukte von Triarylboranen an Phenylhydrazone sind bekannt: I. I. Lapkin, G. A. Yuzhakova, R. P. Drovneva, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **51** (1981) 736.
- <sup>7)</sup> A. G. Davies, B. P. Roberts, J. C. Scaiano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 803.
- <sup>8)</sup> S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 534.
- <sup>9)</sup> K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 517.
- <sup>10)</sup> H. C. Brown, J. H. Kawakami, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1979) 1990.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> A. Meller, *Organomet. Chem. Rev.* **2** (1967) 1. — <sup>11b)</sup> A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2049. — <sup>11c)</sup> C. J. Foret, M. A. Chiusano, J. D. O'Brien, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 165.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978. — <sup>12b)</sup> B. R. Gragg, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **117** (1976) 1.
- <sup>13)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3070.
- <sup>14)</sup> H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1049.
- <sup>15)</sup> W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4496.
- <sup>16)</sup> C. J. Foret, K. R. Korzekwa, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1223.
- <sup>17)</sup> J. A. Baban, V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1723.
- <sup>18)</sup> S. Hünig, M. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1725.
- <sup>19)</sup> K. Beck, S. Hünig, G. Kleefeld, H.-D. Martin, K. Peters, F. Prokschy, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **119** (1986) 543.
- <sup>20)</sup> M. Heyman, V. T. Bandurco, J. P. Snyder, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 297.
- <sup>21)</sup> P. G. Gassman, K. T. Mansfield, *Org. Synth.* **49** (1969) 1173.

[329/89]