

Beiträge zur Chemie des Bors, 217<sup>[1]</sup>

## [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen von 9-Fluorenyliden-(tetramethylpiperidino)boran mit Carbonyl- und Thiocarbonyl-Verbindungen

Sreelatha Channareddy, Bernd Glaser, Erwin P. Mayer, Heinrich Nöth\* und Scott W. Helm

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 16. Dezember 1992

**Key Words:** Cycloaddition reactions / 1,2-Oxaboretanes / 1,2-Thiaboretanes / 1,2-Azaboretidines

### Contributions to the Chemistry of Boron, 217<sup>[1]</sup>. – [2 + 2] Cycloaddition Reactions of 9-Fluorenylidene(tetramethylpiperidino)borane with Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds

Amino-9-fluorenylidene-borane **1** reacts with acetone or benzophenone in a [2 + 2] cycloaddition manner to give stable 1,2-oxaboretane derivatives **2**. Aldehydes behave similarly but the oxaboretanes formed decompose readily. The esters MeCO<sub>2</sub>Et and MeC≡C–CO<sub>2</sub>Me as well as Cp(CO)<sub>2</sub>Fe–COCH<sub>3</sub> also provide access to novel oxaboretane derivatives (**2e, f, h**). In contrast, no oxaboretane is obtained from **1** and MeC(O)NMe<sub>2</sub> and only (tmpBO)<sub>n</sub> (*n* = 2, 3) was isolated as a decomposition product. The amides MeC(O)NHMe and MeC(O)NH<sub>2</sub> also provide no access to cycloaddition since their NH bonds insert into the BC double bond of **1**. Thioketones react with **1** to

yield 1,2-thiaboretanes **5**. Tetramethyl-cyclobutan-1-one-3-thione **8** adds **1** at its carbonyl function regioselectively to form **9**. No reaction between **1** and CO<sub>2</sub> was observed, but COS produces an 1,2-oxaboretane-4-thione **7**, and CS<sub>2</sub> in the form of [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> the corresponding 1,2-thiaboretane-4-thione **10**. Analogously, the ketimine Ph<sub>2</sub>C=NMe adds to **1** producing the 1,2-azaboretidine **11**. X-ray structure determination of the 1,2-oxaboretane **2h** reveals a butterfly structure (folding angle: 159.9°) of the four-membered ring in contrast to the 1,2-thiaboretane **5a** whose four-membered ring is almost planar, the folding angle being 176.9°.

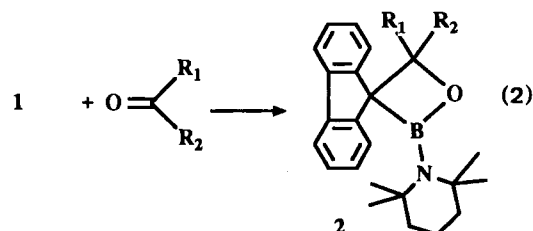
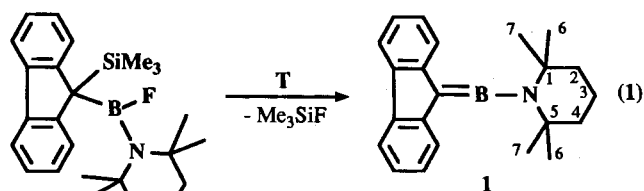
Die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung von Amino-alkylen-boranen ist, wie am Beispiel der Modellverbindung 9-Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**)<sup>[2]</sup> gezeigt, außerordentlich reaktionsfreudig. Bekannt sind bisher die Addition von protonenaktiven Verbindungen, die unter Einschiebung des B=C-Systems in die HX-Bindung erfolgt<sup>[3]</sup>, ferner die analoge Einschiebung der Element-Halogen-Bindung kovalenter Elementhalogenide<sup>[4]</sup>. Mit geeigneten 16e-Übergangsmetallfragmenten erhält man  $\pi$ -Komplexe<sup>[5]</sup>. [2 + 2]-Cycloadditionen von **1** mit aktivierten Acetylenen führen zu den gefalteten Ringstrukturen der Azaboretidine<sup>[6]</sup>. Vor einiger Zeit berichteten wir auch kurz<sup>[2,7]</sup> über die Cycloaddition von Benzophenon an **1**. Diesen Reaktionstyp haben wir auf weitere Carbonyl- und Thiocarbonyl-Verbindungen ausgedehnt, über deren Ergebnisse wir nachstehend berichten.

### Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen

Das Auftreten des Fluorenylideneborans **1** bei der thermisch induzierten Me<sub>3</sub>SiF-Abspaltung nach Gl. (1) wurde durch Abfangreaktion mit Benzophenon zum Oxaboretan **2a** und dessen Zersetzung in das Bis(tetramethylpiperidino)dioxadiboretan und 9-(Diphenylmethyl)fluoren nachgewiesen<sup>[7]</sup>. Dementsprechend setzt sich auch freies **1** mit Benzophenon nach Gl. (2) zu **2a** um. Exotherm erfolgt die Umsetzung von **1** mit Aceton zu **2b**, d. h. Aceton reagiert nicht aus seiner Enolform heraus mit **1**, sondern als Carbonyl-Verbindung. Im ersteren Falle müßte das (Vinyloxy)-

boran **3** entstehen. Zum [2 + 2]-Cycloaddukt führen auch die Umsetzungen von Benzaldehyd und Formaldehyd. Allerdings zersetzen sich die gebildeten Oxaboretane **2c, d** leicht in die Heterocyclen (tmpBO)<sub>n</sub> (*n* = 2, 3)<sup>[8,9]</sup> und Olefine<sup>[7]</sup>, so daß sie nicht in Reinsubstanz isoliert werden konnten.

Essigsäure-ethylester reagiert ebenso wie Propiolsäuremethylester mit **1** bei Raumtemperatur zum Oxaboretan **2e**

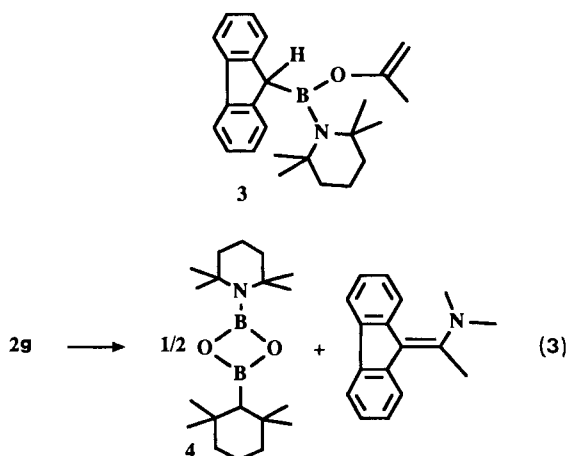


	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i
R <sub>1</sub>	Ph	Me	Ph	H	OEt	OMe	NMe <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>2</sub> Cp	Co(CO) <sub>3</sub>
R <sub>2</sub>	Ph	Me	H	H	Me	CCH	Me	Me	Co(CO) <sub>4</sub>

bzw. **2f**. Das Carbinproton ist also weniger reaktiv als die Carbonylgruppe.

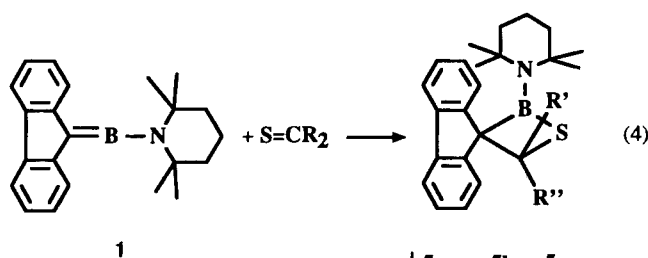
Bei der Cycloaddition von *N,N*-Dimethylacetamid an **1** ist das 1,2-Oxaboretan **2g** zu erwarten. In einer exothermen Reaktion bildet es sich und läßt sich <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch nachweisen. Isoliert werden können aber nur die in Gl. (3) beschriebenen Zersetzungsprodukte.

Die Oxaboretane **2h** und **2i** entstehen in hoher Ausbeute bei der Einwirkung von **1** auf Acetyldicarbonyl(cyclopentadienyl)isen bzw. Octacarbonyldicobalt. Die letztgenannte Reaktion haben wir bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>[10]</sup>. Wie auch die Umsetzung von **1** mit CpFe(CO)<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> lehrt, geht nur die Ketofunktion der untersuchten Carbonyl-Verbindungen eine [2 + 2]-Cycloaddition mit der BC-Doppelbindung von **1** unter Bildung von **2h** ein, eine Reaktion, die offenbar sehr typisch für Alkylidenborane ist<sup>[11]</sup> und die bestimmt wird durch die Ausbildung der thermodynamisch stabilen BO-Bindung.



### Reaktionen mit Thiocarbonyl-Verbindungen

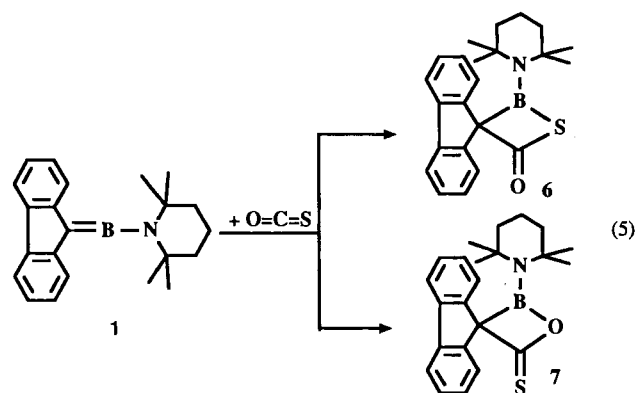
Die C=S-Funktion sollte ebenfalls wie die Carbonyl-Funktion ein geeigneter [2 + 2]-Cycloreaktionspartner für **1** sein. Da sich unter den Thionen Adamantanthion durch relativ hohe Stabilität auszeichnet, wurde es als Modellverbindung gewählt. Es reagiert spontan mit **1** zu dem 1,2-Thiaboretan **5a** gemäß Gl. (4). Analog verhalten sich auch Thiobenzophenon und 4,4'-Dichlorthiobenzophenon, die **5b, c** zugänglich machen.



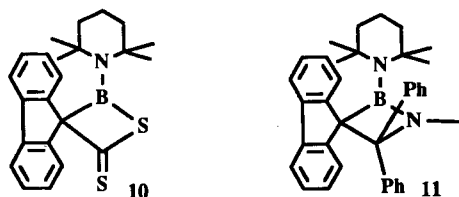
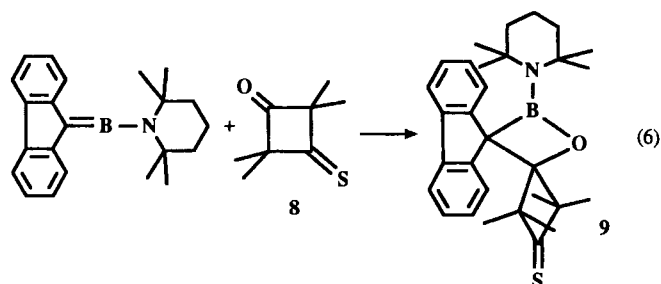
	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>
R'	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl
R''		Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl

### Konkurrenz der C=O- und C=S-Funktion

Thermodynamisch ist die BO-Bindung im Vergleich mit einer BS-Bindung stark begünstigt. Gleiches gilt für die CO- und CS-Bindung. Daher ist a priori nicht voraussagbar, ob sich bei der Reaktion von COS mit **1** ein 1,2-Thiaboretan **6** oder ein 1,2-Oxaboretan **7** bilden wird. Zudem könnte zunächst auch ein kinetisch kontrolliertes Reaktionsprodukt nachweisbar sein. Wir haben daher COS mit **1** umgesetzt, konnten dabei aber nur das in Gl. (5) formulierte 1,2-Oxaboretan-4-thion **7** als Reaktionsprodukt nachweisen und isolieren.



Ebenfalls regiospezifisch erfolgt die Cycloaddition von **1** an das Cyclobutan-on-thion **8** zum doppelt spirocyclischen Oxaboretan **9**. Diese Ergebnisse belegen die Dominanz der thermodynamisch begünstigten BO-Bindung. Umso mehr verwundert es, daß CO<sub>2</sub> mit **1** nicht reagierte, während CS<sub>2</sub> in Form von [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> das 1,2-Thiaboretanthion **10** liefert. Erwähnt sei noch, daß auch Azine mit **1** cycloaddieren, wobei im Falle von Diphenylketimin das 1,2-Azaboretidin **11** entsteht.



### Spektren

Die Strukturen der Cycloaddukte werden vor allem durch NMR-, aber auch IR-spektroskopische Daten (fehlende νC=O- bzw. C=S-Bande im IR-Spektrum) gestützt. Die

$\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Oxaboretane und Thiaboretane unterscheiden sich erwartungsgemäß<sup>[12]</sup> erheblich in der Abschirmung ihrer Bor-Atome. Dadurch wird **7** zweifelsfrei als Oxaboretan charakterisiert.  $\delta^{11}\text{B}$  läßt allerdings nicht eindeutig zwischen einem 1,2-Oxaboretan wie **2b** und seinem Amino(alkenyloxy)boran-Isomeren **3** unterscheiden, obgleich das Signal des Bor-Kerns in  $\text{R}_2\text{NB(R)OR}'$ -Verbindungen wegen fehlender Ringspannung bei etwas höheren Feld liegen sollte. Aber sowohl das Fehlen der typischen Resonanzlage für die 9-CH-Gruppe in **2b** im  $^1\text{H}$ -NMR- und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wie die der Vinyl-Gruppe schließen die Bildung des Isomer **3** aus.

Rotationsbehinderung um die exocyclische BN-Bindung beobachtet man im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur bei den Oxaboretanen **2e**, **2h** und **8**, nicht jedoch bei den Thiaboretanen.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 9-Fluorenyl-Gruppe in den Cycloaddukten sind im experimentellen Teil nur bei einigen Verbindungen aufgeführt, da sie nur wenig von den übrigen Substituenten am Ringsystem der Oxa- und Thiaboretane beeinflusst werden<sup>[13]</sup>.

### Röntgenstrukturanalysen

Obgleich die Konstitutionen der 1,2-Oxa- und 1,2-Thiaboretane durch ihre NMR-Spektren belegt werden, erlauben diese keine Aussage zur Ringkonformation. Daher wurden einige Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt, um diese zumindest für den festen Zustand kennenzulernen.

Wie das Ergebnis der Untersuchung für das Oxaboretan **2h** lehrt (vgl. Abb. 1 und die zugehörigen ausgewählten Strukturparameter) ist der Oxaboretan-Ring nicht planar (Dachwinkel:  $159.5^\circ$  Faltung um die Ring-CO-Achse). Ein Vergleich mit Strukturdaten anderer 1,2-Oxaboretane<sup>[10]</sup> weist dem Oxaboretan **2h** wie auch **2i** eine kurze B–O-

Bindung [ $1.403(4)\text{Å}$ ] zu. Diese ist deutlich kürzer als im 2,4-Bis(tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dioxadiboretan **4** [ $1.417(2)$  und  $1.414(4)\text{Å}$ ]<sup>[6]</sup>, in dem auch der Ringinnenwinkel am B-Atom kleiner als in **2h** mit  $92.5(2)^\circ$  ist. Beides ist ein Hinweis darauf, daß in **2h** eine relativ hohe BO-Bindungsordnung vorliegt. Die BN-Bindung ist mit  $1.403\text{Å}$  ebenso lang wie die BO-Bindung. Charakteristisch für spirocyclische 1,2-Oxaboretane vom Typ **2** ist ferner die mit  $1.634(4)\text{Å}$  lange B–C-Bindung zur Fluorenyl-Gruppe [in **2a**  $1.624(5)$ , in **2i**  $1.631(4)\text{Å}$ ], der auch eine auf  $1.582(3)\text{Å}$  aufgeweitete lange C–C-Einfachbindung entspricht [ $1.612(5)$  in **2a**,  $1.577(4)\text{Å}$  in **2i**]. Wir werten diese Daten als Beleg für starke Ringspannung in 1,2-Oxaboretanen.

Wie aus Abb. 1 ebenfalls ersichtlich ist, wird der Cp-Fe(CO)<sub>2</sub>-Substituent von der Fluorenylgruppe abgedrängt, dies äußert sich weniger im FeC8C9-Bindungswinkel, der mit  $108.8^\circ$  nur wenig vom Tetraederwinkel abweicht, sondern im BC8Fe-Winkel, der  $142.3^\circ$  beträgt, während der BC8C9-Winkel mit  $107^\circ$  klein ausfällt. Die NC<sub>2</sub>-Ebene der tmp-Gruppe ordnet sich nicht koplanar zur OBC-Ebene des Vierrings an, sondern schließt damit einen Winkel von  $17.3^\circ$  ein. Dabei ist die tmp-Gruppe, die in einer abgeflachten Sesselkonformation vorliegt, in Richtung zum Fluorenylring (vgl. Abb. 1) gedreht, d. h. es liegt eine andere Konformation in **2h** im Vergleich mit **5a** vor (s. w. u.).

Im untersuchten 1,2-Thiaboretan **5a** sind die Bindungsverhältnisse ähnlich wie in **2h** (vgl. Abb. 2). Die B–S-Bindung mit  $1.824(4)\text{Å}$  ist kürzer als die C–S-Bindung des Ringes [ $1.839(3)\text{Å}$ ], obgleich der Atomradius von C kleiner als für B ist. Demnach muß man der B–S-Bindung einen Bindungsgrad  $> 1$  zusprechen. Die B–C-Bindungslänge ergibt sich zu  $1.645(4)\text{Å}$ . Sie ist damit länger als im 1,2-Oxaboretan **2h**. Gleiches gilt für die Ring-C–C-Bindung mit  $1.630(4)\text{Å}$ . Mit  $1.414(4)\text{Å}$  liegt eine längere B–N-Bindung zur tmp-

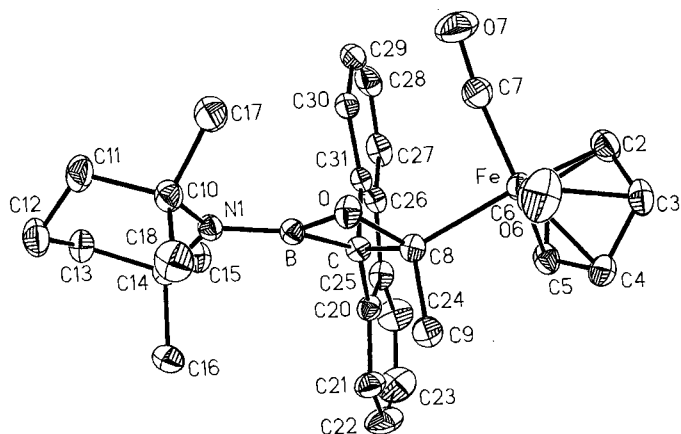


Abb. 1. Molekülstruktur von **2h** im Kristall in ORTEP-Darstellung (Schwungungsellipsoide sind mit 25proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (in Å): B–N1  $1.403(4)$ , B–C  $1.634(4)$ , B–O  $1.403(4)$ , C8–O  $1.489(3)$ , C–C20  $1.514(4)$ , C–C31  $1.533(4)$ , C8–C9  $1.520(4)$ , Fe–C6  $1.752(4)$ , Fe–C7  $1.747(4)$ , Fe–C8  $2.079(3)$ . – Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad): C8–O–B  $91.9(2)$ , O–B–C  $92.5(2)$ , O–C8–C  $91.5(2)$ , C8–C–B  $80.6(2)$ , O–B–N1  $127.4(3)$ , C–B–N1  $139.9(3)$ , C10–N1–C14  $120.3(2)$ , B–N1–C14  $119.5(2)$ , B–N1–C10  $117.8(2)$ , C6–Fe–C7  $89.7(2)$ , C6–Fe–C8  $89.0(1)$ , C7–Fe–C8  $95.5(1)$ , Fe–C8–O  $115.0(2)$ , Fe–C8–C  $122.0(2)$ , C9–C8–O  $105.5(2)$

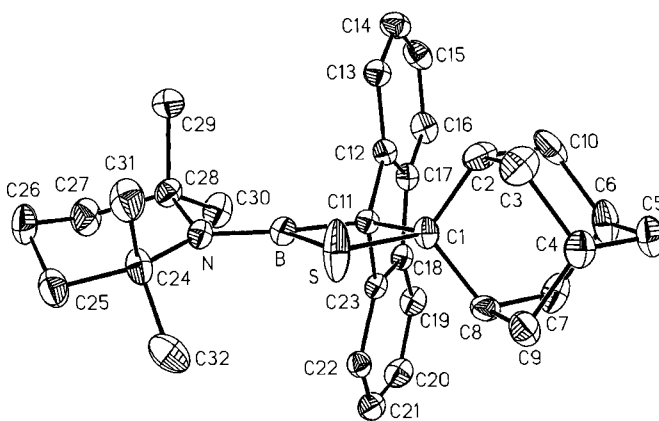


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** im Kristall in ORTEP-Darstellung (Schwungungsellipsoide mit 25proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (in Å): S–B  $1.824(4)$ , S–C  $1.839(3)$ , B–C11  $1.645(4)$ , B–N  $1.414(4)$ , C1–C11  $1.630(4)$ , C1–C2  $1.546(5)$ , C1–C8  $1.532(4)$ , N–C24  $1.527(4)$ , N–C28  $1.506(4)$ . – Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad): B–S–C1  $80.7(1)$ , S–B–C11  $93.2(2)$ , B–C11–C1  $92.8(2)$ , S–C1–C11  $93.1(2)$ , S–B–N  $126.5(2)$ , C11–B–N  $140.1(3)$ , B–C11–C12  $123.3(2)$ , B–C11–C23  $111.6(2)$ , C1–C11–C12  $115.0(2)$ , C1–C11–C23  $113.4(2)$ , C2–C1–C8  $106.6(2)$ , B–N–C28  $121.0(3)$ , B–N–C24  $117.7(2)$ , C28–N–C24  $119.8(2)$

Gruppe als in **2h** vor; ihre NC<sub>2</sub>Ebene ist zur SBC11-Ringebene um 19° verdreht und zeigt eine einseitig abgeflachte Sesselkonformation. Dies ist insofern überraschend, als Sauerstoffatome sehr viel stärker als S-Atome zur  $\pi$ -Bindung mit dem Bor-Atom neigen, so daß die B–N-Bindung in Systemen mit einer B(O)N-Struktureinheit meist über längere B–N-Bindungen verfügen als Systeme mit B(S)N-Struktureinheiten. In Übereinstimmung mit der etwas längeren BN-Bindung findet man in **5a** keine Rotationsbehinderung um diese Bindungsachse.

Alle Ringinnenwinkel liegen mit Ausnahme des B–S–C-Winkels, der nur 80.9(1)° beträgt, etwas über 90°. Die Ringinnenwinkelsumme beträgt 359.9°, d.h. der BSC<sub>2</sub>-Vierring ist praktisch planar gebaut (Dachwinkel: 176.9° Faltung an der C1–S-Verbindungsline). Der zentrale Fünfring der Fluorenylgruppe in **5a** steht praktisch senkrecht zur BSC11-Ebene (89.7°), und ihre beiden Benzo-Ringe schließen einen Winkel von 170° ein.

Während die Cycloadditionen von **1** an Ketone und Thio-ketone ein relativ monotones Verhalten zeigen, dürfte die beobachtete Einschiebung der NH-Funktion in die B=C-Bindung eher kinetische als thermodynamische Gründe haben. Interessanter und vielfältiger als die hier vorgestellten Cycloadditionen sind aber jene von **1** mit Nitrilen und Iso-nitrilen, über die wir in Kürze berichten werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF-Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH sind wir für Unterstützung und Förderung dankbar. Wir danken ferner Herrn M. Grahner für die Durchführung einiger Reaktionen, Frau D. Ewald, Herrn P. Maier, Frau M. Lösch für die sorgfältige Ausführung von spektroskopischen Untersuchungen und Herrn K. Schönauer und Frau G. Käser für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff und unter wasserfreien Bedingungen (Schlenk-Technik) durchgeführt. **1** erhielten wir nach Lit.<sup>[3]</sup>. – NMR: Joel FX 90 (<sup>1</sup>H), Jeol F 270 (<sup>13</sup>C), Bruker WP 200 (<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C). Die Numerierung der tmp-Atome steht in Gl. (1). – IR: Perkin-Elmer 327, Varian CH 7 (70, 15 eV). – Röntgenstrukturanalyse: Syntex-R3m-Diffraktometer, SHELXTL-Programmpaket, Version 4.1 und PC-Version.

**4',4'-Diphenyl-2'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan]** (**2a**): Zu einer –20°C kalten Lösung von 4.58 g **1** (14.5 mmol) in 30 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.65 g Benzophenon (14.5 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und weiterem 20min. Rühren liefert der nach Entfernen alles Flüchtigen (bei 1 Torr) anfallende Rückstand aus 160 ml Hexan zwei Fraktionen mit insgesamt 5.86 g **2a** (81%). Blaßgelbe Rauten, Schmp. 156–159°C (Zers.). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta^{11}\text{B}$ : 37.9. –  $\delta^{13}\text{C}$ : 16.4 (C3), 28.5 (C6, C7), 33.5 (C2, C4), 53.9 (C1, C5), 63.5 (breit, CB), 89.0 (CO), 119.7, 124.8, 125.9, 126.2, 126.6, 127.2, 140.6 (arom. CH), 145.6, 146.5 (arom. C).

C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>BNO (497.5) Ber. C 78.50 H 7.29 N 2.82  
Gef. C 79.37 H 7.09 N 2.80  
Molmasse 497 (MS, <sup>11</sup>B)

**Thermolyse von 2a**: Aus einer 14 h unter Rückfluß erhitzten Lösung von 3.89 g **2a** (7.8 mmol) in 15 ml Decan fällt beim Abkühlen der kräftig gelben Lösung ein festes, farbloses Produkt (2.55 g, 99%) aus, das als 9-(Diphenylmethyl)fluoren identifiziert wurde

S. Channareddy, B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, S. W. Helm

(Schmp. 229–231°C<sup>[14]</sup>; <sup>13</sup>C-NMR identisch mit authentischer Probe). Nach Abdestillieren des Decans vom Filtrat bei 50 Torr liefert die Sublimation des Rückstands (80–100°C/1Torr) 0.84 g eines Gemisches von (tmpBO)<sub>2</sub> und (tmpBO)<sub>3</sub> ( $\delta^{11}\text{B}$  = 27.9, 21.7<sup>[8]</sup>).

**4,4'-Dimethyl-2'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan]** (**2b**): 0.91 g **1** (2.9 mmol) gelöst in einem Gemisch aus 5 ml Pentan und 5 ml Toluol, reagieren beim Zutropfen von 2 ml Aceton (33 mmol) exotherm. Die Reaktionswärme wird durch Eiskühlung abgeführt. Nach 24 h weist das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei  $\delta^{11}\text{B}$  = 36.5 auf. Beim Abkühlen der Lösung auf –78°C fallen farblose Nadeln aus, die abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 0.26 g **2b** (24%), Schmp. 117–120°C. Aus der Mutterlauge waren weitere 0.69 g Produkt (64%) isolierbar. – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta^1\text{H}$ : 0.66–1.09 (CH<sub>2</sub>, 6H), 1.09 (CH<sub>3</sub>, 6H), 1.37 (CH<sub>3</sub>, 12H), 7.21–7.75 (CH, 8H). –  $\delta^{11}\text{B}$ : 35.9,  $h_{1/2}$  = 425 Hz. –  $\delta^{13}\text{C}$ : 16.3 (C3), 31.7 (C6, C7), 39.6 (C2, C4), 53.5 (C1, C5), 65 (BC), 119.5, 125.7, 125.9, 126.8 (Fluorenyl-CH), 140.8, 147.2 (Fluorenyl-C). – IR (cm<sup>-1</sup>, starke Banden): 2960, 2920, 1475, 1450, 1405, 1360, 1300, 1245, 1165, 1080, 960, 800, 745.

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>BNO (373.3) Ber. C 80.43 H 8.64 N 3.75  
Gef. C 80.06 H 8.72 N 3.61  
Molmasse 373 (MS, <sup>11</sup>B)

**4'-Phenyl-2'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan]** (**2c**): Bei –30°C tropft man unter Rühren zu 1.94 g **1** (6.2 mmol) in 15 ml Dichlormethan eine Lösung von 0.63 ml frisch destilliertem Benzaldehyd (6.2 mmol) in 15 ml Dichlormethan. Danach wird auf Raumtemp. erwärmt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende honigartige Rückstand zersetzte sich beim Versuch der Sublimation (120°C/Hochvak.). Der in Toluol aufgenommene Rückstand zeigt danach das Vorliegen von (tmpBO)<sub>2</sub> ( $\delta^{11}\text{B}$  = 27.5) an. Umlösen des thermisch nicht behandelten Produkts aus Hexan ergab 2.07 g nicht ganz reines **2c** (79%). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta^1\text{H}$ : 1.08 (s, breit, CH<sub>3</sub>, 12H), 1.42 (m, breit, CH<sub>2</sub>, 6H), 6.00 (s, CHO, 1H), 6.3–7.8 (m, breit, 13H). –  $\delta^{11}\text{B}$ : 36.5,  $h_{1/2}$  = 600 Hz. –  $\delta^{13}\text{C}$ : 16.4 (C3), 31.9 (C6, C7), 39.9 (C2, C4), 53.9 (C1, C5), 63.5 (breit, BC), 89.0 (CO), 119.3, 125.6, 125.9, 126.2, 127.2, 140.6, 145.6, 146.5 (C, CH).

**Umsetzung von 1 mit Formaldehyd**: 400 mg Paraformaldehyd (13.3 mmol CH<sub>2</sub>O) werden bei 1 Torr erhitzt, und monomeres CH<sub>2</sub>O wird bei –78°C aufgefangen. Dieses leitet man in eine Lösung von 1.27 g **1** (4.0 mmol) in 20 ml Toluol bei –40°C. Nach Erwärmen auf Raumtemp. beobachtet man ein einziges <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta$  = 36.3 für **2d**. Die Isolierung des Cycloaddukts gelang wegen Zersetzung beim Einengen der Lösung [ $\delta^{11}\text{B}$  = 27.5, (tmpBO)<sub>2</sub>] nicht.

**4-Ethoxy-4-methyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan]** (**2e**): Beim Zutropfen einer Lösung von 0.62 g CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (7.0 mmol) in 20 ml Toluol zu 2.21 g **1** (7 mmol) erwärmt sich das Gemisch. Nach 3 h entfernt man alles Flüchtige i. Vak. bei 45°C. Der feste Rückstand, in 30 ml Pentan bei 30°C gelöst, liefert beim Abkühlen auf –20°C (12 h) und danach auf –78°C (2 h) 0.95 g **2e** (65%) vom Schmp. 109–110°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta^1\text{H}$ : 1.00 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN, 12H], 1.25–1.68 [m, (CH)<sub>3</sub>, 6H], 6.23–6.92, 7.15–7.35, 7.90–8.02 (m, 8H). –  $\delta^{11}\text{B}$ : 44.9,  $h_{1/2}$  = 660 Hz. –  $\delta^{13}\text{C}$ : 15.3 (C3), 31.0, 32.3 (C6, C7), 38.2 (C2, C4), 56.1 (C1, C5), 194.8 (C=S).

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>BNO<sub>2</sub> (403.4) Ber. C 77.42 H 8.50 N 3.87  
Gef. C 77.02 H 8.86 N 3.50

**4-Ethynyl-4-methoxy-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan]** (**2f**): Unter Rühren tropft man eine Lö-

sung von 0.46 g Propiolsäure-methylester (3.5 mmol) in 9 ml Toluol zu einer  $-78^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von **1** (1.20 g, 3.8 mmol) in 10 ml Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemp. liegt ein einziges  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 36.5$  vor. Entfernen alles Flüchtigen im Vak. liefert einen Rückstand der aus 20 ml Hexan und 5 ml Toluol umgelöst wird. Bei  $-15^{\circ}\text{C}$  erhält man gelbe Kristalle, die abgetrennt und mit Hexan gewaschen werden. Ausb. 1.01 g **2f** (65%), Schmp.  $130-134^{\circ}\text{C}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta^1\text{H}$ : 0.98 ( $\text{CH}_3$ , 12H), 1.00–1.35 (breit,  $\text{CH}_2$ , 6H), 2.46 ( $\equiv\text{CH}$ , 1H), 3.38 ( $\text{OCH}_3$ , 3H), 7.11–7.74 ( $\text{CH}$ , 8H). —  $\delta^{11}\text{B}$ : 36.9,  $h_{1/2} = 455$  Hz. —  $^{13}\text{C}$ : 51.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 77.0 ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ ), 79.9 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 99.8 (CO im Ring).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BNO}_2$  (399.3) Ber. C 78.20 H 7.57 N 3.51  
Gef. C 78.09 H 7.85 N 3.18

4-[Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio]-4-methyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan] (**2h**): Beim Eintropfen einer Lösung von 0.95 g  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3^{[15]}$  (4.3 mmol) in 15 ml Toluol in eine gerührte Lösung von 1.36 g **1** (4.3 mmol) in 25 ml Toluol erwärmt sich diese. Es erfolgt eine Farbänderung von hellgelb nach orange. Nach 2 h wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Zurück bleibt ein rotbraunes Öl, dessen Lösung in 5 ml Toluol mit 25 ml Hexan überschichtet wird. Diese Mischung hält man eine Woche bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , danach 5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Die ausgefallenen gelborange gefärbten Kristalle werden abgetrennt, zweimal mit 5 ml kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.03 g **2h** (45%), Schmp.  $110^{\circ}\text{C}$ . — NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta^1\text{H}$ : 0.40–1.82 (m, s, s, 18H), 2.48 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 3H), 3.53 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H), 7.16–7.24 (4H), 7.32–8.43 (4H). —  $\delta^{11}\text{B}$ : 37.2,  $h_{1/2} = 460$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 16.8 (C3), 31.1, 31.9 (C6, C7), 40.0, 40.7 (C2, C4), 53.3, 54.7 (C1, C5), 47.9 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 84.8 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 208.0 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{BFeNO}_3$  (535.3) Ber. C 69.56 H 6.40 N 2.62  
Gef. C 71.46 H 6.71 N 2.55  
Molmasse 535 (MS,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ )

Umsetzung von **1** mit *N,N*-Dimethylacetamid: Zu einer Lösung von 1.3 g **1** (4.12 mmol) in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  gibt man unter Rühren 0.46 g Dimethylacetamid (5.2 mmol). In exothermer Reaktion entsteht eine fluoreszierende gelblich-grüne Lösung. Diese zeigt drei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 35$ , 27.4 und 21.3, die dem Oxaboretan **2g**, ( $\text{tmpBO}$ )<sub>2</sub> und ( $\text{tmpBO}$ )<sub>3</sub> zuzuordnen sind (Intensitätsverhältnis etwa 1:2:1). Nach 1 h versetzt man mit 50 ml Hexan, kühlt auf  $-25^{\circ}\text{C}$  und trennt die gebildeten Nadeln nach 72 h ab. Ausb. 1.21 g 2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dioxadiboretan (**4**) vom Schmp.  $239^{\circ}\text{C}$ .  $\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 27.8 Schmp., chem. Verschiebung und Elementaranalyse entsprachen der Literatur<sup>[8,9]</sup>. Einengen des Filtrats, Abtrennen von wenig Niederschlag und weiterem Einengen bis auf 3 ml liefert 9-[1-Dimethylamino]ethyliden]fluoren vom Schmp.  $173^{\circ}\text{C}$ , das nur elementaranalytisch charakterisiert wurde. Ausb. 0.25 g (15%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$  (235.2) Ber. C 86.81 H 7.24 N 5.91  
Gef. C 85.2 H 7.2 N 5.5

Acetamido-9-fluorenyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: 0.871 g **1** (2.76 mmol) werden in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und unter Rühren 0.182 g Acetamid (3.08 mmol) hinzugefügt. Der Feststoff löst sich im Laufe von 16 h zu einer klaren orangefarbenen Lösung auf. Die Lösung überschichtet man nun mit 50 ml Hexan und kühlt auf  $-25^{\circ}\text{C}$  ab. Nach 2 d trennt man von dem feinkristallinen Unlöslichen ab, wäscht mit Hexan nach und trocknet im Hochvakuum. Ausb. 0.62 g (59%), Schmp.  $174^{\circ}\text{C}$ . —  $\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 36.4.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{O}$  (364.3) Ber. C 79.11 H 5.82 N 7.72  
Gef. C 79.0 H 5.9 N 8.1

9-Fluorenyl(*N*-methylacetamido)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: Wie vorstehend aus 0.87 g **1** (2.7 mmol) und 0.201 g *N*-

Methylacetamid (2.7 mmol) in 10 ml  $\text{CHCl}_3$ . Ausb. 0.46 g (43%), Schmp.  $158^{\circ}\text{C}$ . —  $\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 36.1.

2'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)dispiro[adamantan-2,4'-[1,2]-thiaboretan-3',9'-fluoren] (**5a**): Unter Lichtausschluß tropft man unter Rühren in eine Lösung von 0.64 g **1** (2.4 mmol) in 15 ml Toluol über eine Schlenkfritte eine Lösung von 0.48 g Adamanthanthion in 10 ml Hexan. Die orange Farbe des Thions geht dabei sofort verloren. Nach 2 h zeigt die klare Lösung nurmehr ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 45$ . Nach Abkühlen der Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  bilden sich hellgelbe Kristalle von **5a**. Ausb. 0.88 g (90%), Schmp.  $214-218^{\circ}\text{C}$ . Einkristalle erhält man durch Umlösen aus heißem Hexan. — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta^1\text{H}$ : 0.96 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 1.46 (s,  $\text{CH}_2$  Adamantan, 10H), 1.61 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 2.31 (m,  $\text{CH}$ , 3H), 7.11–7.74 ( $\text{CH}$ , 8H). —  $\delta^{11}\text{B}$ : 45.7,  $h_{1/2} = 380$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 15.3 (C3), 31.7 (C6, C7), 39.9 (C2, C4), 56.4 (C1, C5), 68 (breit, BC), 119.6, 125.7, 126.2, 127.2, 140.6, 143.9 ( $\text{CH}$ , C), Adamantan-C: 25.7 (d), 26.9 (d), 33.5 (t), 35.5 (t), 37.9 (t), 38.4 (d), 60.6 (s).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{BNS}$  (481.5) Ber. C 79.82 H 8.37 N 2.91  
Gef. C 79.71 H 8.18 N 2.68  
Molmasse 481 (MS,  $^{11}\text{B}$ )

4',4'-Diphenyl-2'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]thiaboretan] (**5b**): Wie vorstehend bringt man 0.74 g **1** (2.3 mmol) mit 0.63 g ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>CS (3.2 mmol) in 20 ml Toluol zur Reaktion. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. zeigt die Lösung ein einziges  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 46$ . Durch Einengen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens erhält man nach Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  0.51 g **5b** (43%) vom Schmp.  $203-209^{\circ}\text{C}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta^1\text{H}$ : 0.99 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 1.03–1.69 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 7.06–7.82 (m, 10H). —  $\delta^{11}\text{B}$ : 45.4,  $h_{1/2} = 588$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 16.0 (C3), 31.7 (C6, C7), 40.3 (C2, C4), 56.6 (C1, C5), 63.2 (CS), 70.7 (BC), 125.9, 127.0, 129.4, 146.6 (Ph), 119.2, 126.1, 126.3, 127.3 (Fluoren-CH), 140.8, 148.7 (Fluoren-C).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{BNS}$  (513.6) Ber. C 81.86 H 7.07 N 2.73  
Gef. C 79.65 H 7.03 N 2.56

4',4'-Bis(4-chlorphenyl)-2'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]thiaboretan] (**5c**): Zu einer Mischung von 1.26 g **1** (4.0 mmol) und 0.82 g (*p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>CS (2.1 mmol) tropft man unter Rühren 15 ml Dichlormethan. In exothermer Reaktion verschwindet die blaue Farbe des Thioketons. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der hellgraue Rückstand mit 20 ml Hexan digeriert. Das Unlösliche erwies sich als **5c**, Ausb. 1.60 g (89%), Schmp.  $218-222^{\circ}\text{C}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta^1\text{H}$ : 1.06 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 1.12–1.50 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 7.00–7.75 (m, 6H). —  $\delta^{11}\text{B}$ : 44.0,  $h_{1/2} = 800$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 15.7 (C3), 31.7 (C6, C7), 39.9 (C2, C4), 56.7 (C1, C5), 62.0 (CS), 71.5 (BC), 127.2, 130.6, 132.0, 144.8 (Ph), 119.5, 126.4, 126.7, 127.3 (Fluoren-CH), 140.7, 148.2 (Fluoren-C).

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{BCl}_2\text{NS}$  (582.4) Ber. C 72.18 H 5.88 N 2.40  
Gef. C 71.68 H 6.06 N 2.23  
Molmasse 578 (kryoskop. in Benzol)

2'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]oxaboretan]-4'-thion (**7**): Trockenes  $\text{COS}$ -Gas<sup>[16]</sup> perlt man 30 min durch eine gerührte Lösung von 1.1 g **1** (3.5 mmol) in 35 ml Toluol bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Nach Rühren über Nacht wird Unlösliches abgetrennt, das Filtrat auf 5 ml eingengt und die Lösung mit 20 ml Hexan überschichtet. Bei  $-23^{\circ}\text{C}$  scheidet sich ein hellgelbes Pulver aus, das mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.80 g **7** (61%), Schmp.  $195^{\circ}\text{C}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta^1\text{H}$ : 0.79, 1.15 (s, s,  $\text{CH}_3$ , 12H), 1.3–1.5 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 7.0–8.0 (m,  $\text{CH}$ , 8H). —  $\delta^{11}\text{B}$  (Toluol): 37.3. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 16.4 (C3), 31.6, 32.0 (C6, C7), 39.8, 40.6 (C2, C4), 53.4, 54.9 (C1, C5), 119.4, 119.7, 125.6, 125.7, 126.0, 126.3,

127.5, 128.9, 139.9, 140.9, 145.7, 146.8 (CH), 207.0 (C=S). — IR: 1130 cm<sup>-1</sup> (νC=S).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>BNOS (375.3)

Ber. C 73.6 H 6.98 N 3.73

Gef. C 79.7 H 7.32 N 3.58

Molmasse 328 (MS, 70 eV, [M - SCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>)

2,2,4,4-Tetramethyl-2'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)dispiro[cyclobutan-1,4'-[1,2]oxaboretan-3',9'-fluoren]-3-thion (**9**): Die rote Farbe des Thioketons verschwindet sofort, wenn man unter Lichtausschluß zu einer Lösung von 0.71 g **1** (2.2 mmol) unter Rühren eine Lösung von 0.348 g 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**8**) (2.2 mmol) in 10 ml Hexan tropft. Danach ist ein einziges <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei δ = 37 beobachtbar. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens fällt beim Abkühlen auf -15°C in 2 d hellorangefarbenes **9** aus, das in der Kälte mit 15 ml Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.93 g (90%), Schmp. 128–130°C (Zers.). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ<sup>1</sup>H: 0.71 (s, CH<sub>3</sub>, 12H), 1.45 (s, CH<sub>3</sub> von tmp, 12H), 0.71–1.74 (m, CH<sub>2</sub>, 6H), 7.10–7.78 (m, CH, 8H). — δ<sup>11</sup>B: 36.0, h<sub>1/2</sub> = 350 Hz. — δ<sup>13</sup>C: 23.3, 26.8 [Me<sub>2</sub>CC(S)CMe<sub>2</sub>], 70.1 [Me<sub>2</sub>CC(S)CMe<sub>2</sub>], 94.4 (CO), 286.4 (CS).

C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>BNOS (471.5) Ber. C 76.42 H 8.12 N 2.97

Gef. C 77.96 H 8.23 N 2.85

Molmasse 471 (MS, <sup>11</sup>B)

Tab. 1. Atomkoordinaten (·10<sup>4</sup>) der Nichtwasserstoffatome von **2h** und äquivalente Parameter des Temperaturkoeffizienten U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup> · 10<sup>3</sup>). U<sub>eq</sub> ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

	x	y	z	U
Fe	4481(1)	4629(1)	3437(1)	44(1)*
C(1)	2282(4)	4946(2)	3608(2)	59(1)*
C(2)	3109(4)	5016(2)	4283(2)	63(1)*
C(3)	4183(4)	5605(2)	4188(2)	61(1)*
C(4)	4045(4)	5911(2)	3456(2)	55(1)*
C(5)	2849(4)	5507(2)	3114(2)	53(1)*
C(6)	6392(4)	4658(2)	3504(2)	58(1)*
O(6)	7638(3)	4657(2)	3583(2)	88(1)*
C(7)	4520(4)	3610(2)	3748(2)	65(1)*
O(7)	4630(4)	2973(2)	4020(2)	110(1)*
C(8)	4604(3)	4333(2)	2333(2)	39(1)*
C(9)	5375(3)	5029(2)	1946(2)	49(1)*
O	5456(2)	3575(1)	2179(1)	46(1)*
B	4473(4)	3345(2)	1606(2)	38(1)*
N(1)	4651(2)	2719(1)	1087(1)	39(1)*
C	3239(3)	3999(2)	1865(2)	37(1)*
C(10)	6044(3)	2211(2)	1144(2)	51(1)*
C(11)	5921(4)	1419(2)	682(2)	66(1)*
C(12)	5313(4)	1554(2)	-89(2)	69(1)*
C(13)	3793(4)	1898(2)	-27(2)	59(1)*
C(14)	3726(3)	2726(2)	385(2)	43(1)*
C(15)	2120(3)	2850(2)	548(2)	53(1)*
C(16)	4232(4)	3424(2)	-115(2)	62(1)*
C(17)	6302(4)	1917(2)	1943(2)	64(1)*
C(18)	7328(4)	2726(3)	917(2)	70(1)*
C(20)	2227(3)	4603(2)	1468(2)	42(1)*
C(21)	2508(4)	5223(2)	966(2)	58(1)*
C(22)	1367(5)	5720(3)	706(3)	84(2)*
C(23)	-26(5)	5619(3)	938(3)	92(2)*
C(24)	-336(4)	5009(3)	1421(2)	76(2)*
C(25)	786(3)	4493(2)	1686(2)	48(1)*
C(26)	741(3)	3791(2)	2182(2)	43(1)*
C(27)	-429(3)	3412(2)	2521(2)	58(1)*
C(28)	-170(4)	2727(3)	2947(2)	64(1)*
C(29)	1220(4)	2412(2)	3045(2)	57(1)*
C(30)	2385(3)	2773(2)	2706(2)	46(1)*
C(31)	2157(3)	3485(2)	2292(1)	36(1)*

S. Channareddy, B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, S. W. Helm

2'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)spiro[fluoren-9,3'-[1,2]thiaborethan]-4'-thion (**10**): Zu einer Lösung von 1.20 g **1** (3.8 mmol) in 15 ml Toluol tropft man unter Rühren 1.63 g [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CS<sub>2</sub>, gelöst in 15 ml Toluol. Die tiefrote Farbe der Lösung hellt sich dabei kaum auf trotz schwach exothermer Reaktion. Nach Rühren über Nacht enthält das danach aufgenommene <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der trüben Lösung ein einziges Signal bei δ = 43.7. Durch Filtration werden 0.94 g eines fast farblosen Pulvers erhalten, dessen Lösung in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 10 ml Hexan überschichtet wird. Bei -20 bis -78°C (wie bei **2h**) fallen 0.78 g **10** (50%) vom Schmp. 155°C an. Die Mutterlauge engt man zur Trockene ein, löst den rotbraunen Rückstand in 10 ml Toluol, filtriert, versetzt mit 10 ml Hexan und läßt mehrere Tage bei -20°C stehen. Die ausgefallenen rotbraunen Kristalle wurden als [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.25 g, 37%) identifiziert (δ<sup>13</sup>C = 88.5 für den Cp-Rest). — <sup>10</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ<sup>1</sup>H: 0.72, 0.96 (s, s, CH<sub>3</sub>, 12H), 1.06–1.46 (m, CH<sub>2</sub>, 6H), 6.23–6.81, 7.15–7.35, 7.90–8.02 (m, CH, 8H). — δ<sup>11</sup>B: 44.9, h<sub>1/2</sub> = 640 Hz. — δ<sup>13</sup>C: 15.3 (C3), 31.0, 32.3 (C6, C7), 38.2 (C2, C4), 56.1 (C1, C5), 194.8 (C=S).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>BNS<sub>2</sub> (391.4) Ber. C 70.58 H 6.70 N 3.58

Gef. C 70.71 H 7.23 N 3.97

4,4-Diphenyl-1-methyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[1,2-azaboretidin-3,9'-fluoren] (**11**): Zu einer Lösung von 4.56 g **1** (14.5 mmol) in 45 ml Benzol tropft man unter Rühren in 30 min eine Lösung von 3.00 g Ph<sub>2</sub>C=NMe (15.4 mmol) in 5 ml Benzol und läßt 2 h rühren. Anschließend wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und das zurückbleibende braune Rohprodukt mit 50 ml Pentan digeriert. Das nun fast farblose pulverige Produkt liefert nach Umlösen aus einer Mischung von 60 ml Hexan und 10 ml Benzol 6.57 g **11** (89%) vom Schmp. 186–187°C. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ<sup>1</sup>H: 0.95 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C, 12H], 1.1–1.4 (m, CH<sub>2</sub>, 6H), 3.31 (s, CH<sub>3</sub>N, 3H), 6.40 [<sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, pseudo-t, 2H], 6.68 [<sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, pseudo-t, 2H], 7.1–7.3 (m, 2H), 7.00–7.09 (m, Ph, 10H). — δ<sup>11</sup>B: 36.6, h<sub>1/2</sub> = 600 Hz. — δ<sup>13</sup>C: 15.3 (C3), 32.1 (C6, C7), 35.4 (NCH<sub>3</sub>), 37.5 (C2, C4), 52.2 (C1, C5), 67.1 (breit, BC), 77.0 (NCPh<sub>2</sub>), 118.9, 124.8, 125.0, 126.4, 127.1, 127.4, 128.9, 140.3, 144.2, 147.9 (Aromaten-C).

C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>2</sub> (510.5) Ber. C 84.70 H 7.70 N 5.49

Gef. C 85.49 H 7.85 N 5.52

Molmasse 510 (MS, <sup>11</sup>B)

Kristallstrukturbestimmungen: Einkristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren montiert, am Vierkreisdiffraktometer zentriert und aus den Winkeldaten von 25 zentrierten Reflexen die Elementarzelle ermittelt. Die Symmetriekontrolle erfolgte über Axialaufnahmen. Zur Intensitätsmessung dienten ω-Abtastungen mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung bei variabler Meßgeschwindigkeit und Ansteuerung von 2 Kontrollreflexen nach jeweils 48 Intensitätsmessungen. Zur Strukturlösung dienten nach Datenreduktion die Direkten Methoden des SHELXTL-Programmsystems. Nichtwasserstoffe sind anisotrop, H-Atome isotrop (fixiertes U) beschrieben.

**2h**: Kristalldaten: Rotbraune Prismen aus Hexan/Toluol bei -20°C, Kristallgröße 0.3 × 0.42 × 0.32 mm, a = 9.169(2), b = 16.219(4), c = 18.250(5) Å, β = 92.28(2)°, V = 2711.7(5) Å<sup>3</sup>, Z = 4, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), F(000) = 2712, d<sub>ber.</sub> = 1.311 g/cm<sup>3</sup>, μ = 5.85 cm<sup>-1</sup>. — Datensammlung: ω-Abtastung in 2Θ = 2–52° (h, k, +/-l), Reflexbreite: 1.0°, Meßgeschwindigkeit = 1.5–29.3°/min, 5618 gemessene Reflexe, davon 4197 symmetrieunabhängig und 3940 [I > 3σ(I)] beobachtet. — Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle H-Atome über die Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. 436 Variable verfeinert im „blocked cascade mode“. R = 0.0512, R<sub>w</sub> = 0.0565 mit w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>F + 0.00142 F<sup>2</sup>. GOF = 1.274, Q<sub>max</sub> = 0.5 e/Å<sup>3</sup> nahe Fe.

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) der Nichtwasserstoffatome von **5a** und äquivalente Parameter des Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U_{eq}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S	904(1)	4284(1)	4108(1)	88(1)
B	-362(3)	4688(3)	4630(2)	38(1)
N	-797(2)	4117(2)	5216(1)	39(1)
C(1)	420(2)	5523(2)	3618(1)	37(1)
C(2)	1391(3)	6431(3)	3601(2)	53(1)
C(3)	2523(3)	5939(4)	3283(2)	65(1)
C(4)	2276(3)	5561(3)	2542(2)	48(1)
C(5)	1908(3)	6553(3)	2112(2)	60(1)
C(6)	778(4)	7060(3)	2433(2)	67(1)
C(7)	-184(3)	6210(4)	2442(2)	62(1)
C(8)	176(3)	5199(3)	2867(2)	46(1)
C(9)	1292(3)	4698(3)	2539(2)	54(1)
C(10)	1010(4)	7434(3)	3168(2)	68(1)
C(11)	-708(2)	5741(2)	4120(1)	33(1)
C(12)	-847(3)	6948(2)	4373(1)	36(1)
C(13)	-135(3)	7575(3)	4809(2)	43(1)
C(14)	-468(3)	8673(3)	4974(2)	53(1)
C(15)	-1487(3)	9129(3)	4712(2)	57(1)
C(16)	-2214(3)	8520(3)	4284(2)	51(1)
C(17)	-1897(3)	7409(2)	4123(2)	38(1)
C(18)	-2546(3)	6536(3)	3743(1)	36(1)
C(19)	-3665(3)	6572(3)	3435(2)	49(1)
C(20)	-4111(3)	5598(3)	3165(2)	55(1)
C(21)	-3473(3)	4597(3)	3193(2)	50(1)
C(22)	-2368(3)	4572(3)	3496(2)	41(1)
C(23)	-1891(2)	5550(3)	3763(1)	34(1)
C(24)	-255(3)	2979(3)	5390(2)	50(1)
C(25)	-991(4)	2300(4)	5913(2)	69(1)
C(26)	-1404(5)	2978(4)	6518(2)	78(2)
C(27)	-2160(4)	3913(4)	6250(2)	72(2)
C(28)	-1544(3)	4713(3)	5742(2)	46(1)
C(29)	-744(4)	5520(4)	6163(2)	66(1)
C(30)	-2517(3)	5389(4)	5392(2)	61(1)
C(31)	999(4)	3124(4)	5661(3)	70(2)
C(32)	-260(5)	2219(4)	4760(3)	77(2)

**5a**: Kristalldaten: Gelbe Kristalle aus Toluol/Hexan, Kristallgröße  $0.45 \times 0.5 \times 0.5$  mm,  $a = 11.367(2)$ ,  $b = 11.914(2)$ ,  $c =$

$19.387(4)$  Å,  $V = 2626(1)$  Å<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $d_{\text{ber.}} = 1.218$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1040$ ,  $\mu = 1.45$  cm<sup>-1</sup>. — Datensammlung:  $\omega$ -Abtastung,  $2\Theta = 2-50^\circ$  ( $h, k, \pm l$ ) Meßgeschwindigkeit  $2-29.3^\circ/\text{min}$ , Reflexbreite =  $0.85^\circ$ , 4994 gemessene Reflexe, davon 4528 symmetrieunabhängig und 3859 [ $I > 3\sigma(I)$ ] beobachtet. — Strukturlösung und Verfeinerung: wie vorstehend, alle H-Atome in der Differenz-Fourier-Synthese nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome erkannt. Verfeinerung von 435 Variablen im „blocked cascade mode“.  $R = 0.0530$ ,  $R_w = 0.0688$  mit  $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0021 F^2$ , GOF = 1.115, Reflexe/Parameter = 8.9:1,  $\rho_{\text{max}} = 0.45$  e/Å<sup>3</sup>.

- [1] 216. Mitteilung: G. Linti, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 875–887.
- [2] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879.
- [3] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667.
- [4] H. Nöth, *Boron Chemistry, Proceedings VII Imeboron Confer.* (Ed.: St. Hermánek), World Scientific, **1987**, S. 438–445.
- [5] S. W. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1378–1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1331.
- [6] B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 449–456.
- [7] B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3856–3858.
- [8] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1904–1910.
- [9] U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, **1985**.
- [10] S. Channareddy, G. Linti, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 828–832.
- [11] A. Tapper, Th. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 595–601.
- [12] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR, Basic Principles and Progress, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Heidelberg, New York, **1978**.
- [13] E. P. Mayer, Diplomarbeit, Universität München, **1986**; Dissertation, Universität München, **1989**.
- [14] M. Rabinowitz, I. Agranat, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. B.* **1967**, 1281–1284.
- [15] *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, (Eds.: R. B. King, J. J. Eisch), Academic Press, San Francisco, London, **1965**.
- [16] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag Stuttgart, **1975**.

[457/92]