

Über die Reaktion von 9-Fluorenyliden-tetramethylpiperidino-boran mit Nitrilen und Isonitrilen: Azaborafluoranthene und Ketenimino-azaborolidine[☆]

Erwin P. Mayer und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 4. Februar 1993

Key Words: Azaborafluoranthene derivatives / Azaborolidine ketenimino ketimino derivative / Boretane diethoxy derivative / Boranes

Contributions to the Chemistry of Boron, 218^[1]. – On the Reaction of 9-Fluorenylidene-tetramethylpiperidino-borane with Nitriles and Isonitriles: Azaborafluoranthenes and Ketenimino-azaborolidines^{*}

9-Fluorenylidene-tetramethylpiperidino-borane **1** reacts with nitriles not in a [2 + 2] cycloaddition manner but to form azaborafluoranthenes **3** whose BNC₄ ring shows a C–B–N–C element reminiscent to a butadiene unit as revealed by an X-ray structure analysis of **3a**. An unexpected 3:1 reaction occurs

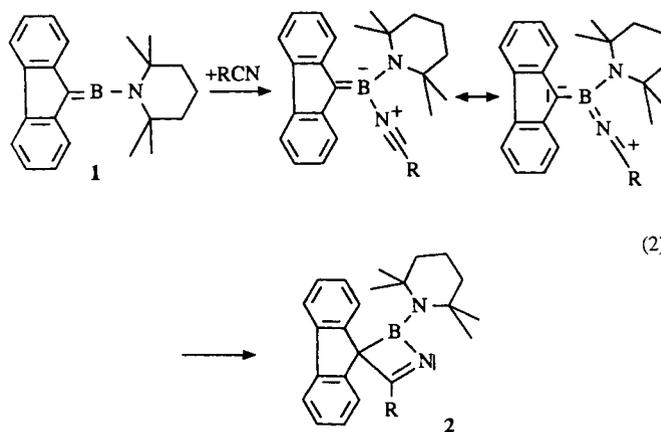
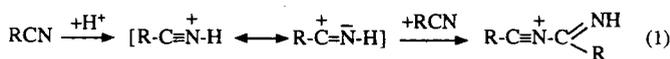
between *tert*-butyl isonitrile and **1** leading to the keteneimino azaborolidine **10**. Its central ring shows an envelope conformation. **1** is fairly inert towards olefins. Out of 5 examples only 1,1-diethoxyethene gave the [2 + 2] cycloaddition product, i.e. the boretane **4**.

Alkyldenborane R₂C=BR^[2] und Alkylden-amino-borane R₂C=B–NR₂^[3,4] zeichnen sich durch eine sehr reaktionsfähige BC-Doppelbindung aus, die u.a. durch den Übergang des zweifach koordinierten Bor-Atoms in die Dreifach- oder Vierfachkoordination gekennzeichnet ist. So werden protonenaktive Verbindungen^[2–5], kovalente Halogenverbindungen^[3–8], kovalente Hydride^[5], Metallalkyle^[5] und viele weitere Verbindungen glatt addiert. Bekannt sind auch zahlreiche Cycloadditionsreaktionen, etwa mit der polaren oder ringgespannten CC-Dreifachbindung^[9] oder mit Aziden^[5] sowie an die C=X-Funktionen von Aldehyden, Ketonen^[1,3,5], Thioketonen^[1], Ketiminen^[1,3b] oder Heterokumulenen Y=C=X^[1]. Diese erlauben einen einfachen Zugang zu Azaboretanen, Oxazaboretidinen, Thioboretanen oder Azaboretidinen. Es war daher zu erwarten, daß neue B-haltige Heterocyklen nach dieser Methode mit anderen, ungesättigten Systemen aufgebaut werden können^[10]. Wir berichten hier über Reaktionen von 9-Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) mit Nitrilen und einem Isonitril.

Azaborafluoranthene

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten [2 + 2]- und [2 + 3]-Cycloadditionspartnern von **1** sind Nitrile keine typischen Partner für diesen Reaktionstyp. Ihre säurekatalysierte Trimerisierung zu Triazenen^[11] belegt aber, daß sie zur Heterocyklenbildung fähig sind. Als ersten Schritt dieser Nitril-Trimerisierung nimmt man die Protonierung des Nitrilstickstoffs an, gefolgt von einem Angriff des Nitrilstickstoffs eines zweiten Moleküls auf das durch Protonierung aktivierte Kohlenstoff-Zentrum^[12]. Die in Gl. (1) dargestellte Funktion des Protons könnte auch das Lewis-acide Zen-

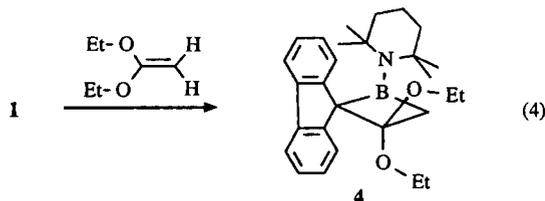
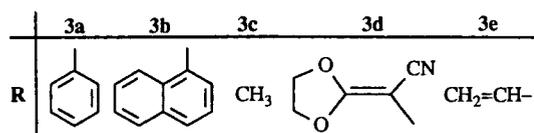
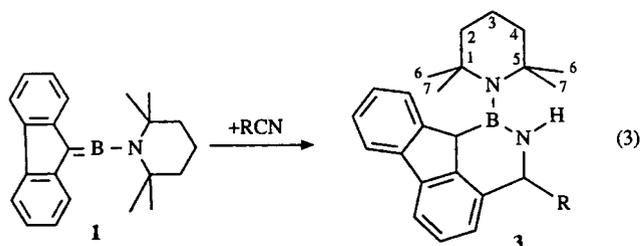
trum von **1** übernehmen. Dies war ein Grund, Reaktionen von Nitrilen mit **1** zu untersuchen. Wir erwarteten dabei einen Reaktionsverlauf nach Gl. (2), der zu einem Dihydroazaboret **2** führen sollte.



Die Umsetzung von **1** mit Benzonnitril führt in exothermer Reaktion zu einem intensiv roten kristallinen 1:1-Addukt, dessen Farbe mit einer Struktur **2** sicher nicht vereinbar ist, da das chromophore System wohl nur die B–N=C-Ring-einheit umfassen könnte und Ketiminoborane R₂B–N=CR₂ im allgemeinen farblos sind^[13].

Charakteristisch für die neue Verbindung ist eine scharfe IR-Bande bei 3380 cm⁻¹, die das Vorliegen einer NH-

Gruppe anzeigt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist insgesamt 16 Signale im Aromatenbereich auf; damit ist die Struktur **2** auszuschließen. Wie die Röntgenstrukturanalyse des Produkts zeigte (s. weiter unten), erfolgt eine Reaktion nach Gl. (3) zu dem Azaborafluoranthren-Derivat **3a**.



Mit α -Naphthonitril, Acetonitril, Dicyanketen-ethylenacetal und Acrylonitril erhält man die Azaborafluoranthene **3b–e**. Die Bildung des Heterocyclensystems läuft also in den von uns untersuchten Fällen der [2 + 2]-Cycloaddition den Rang ab. Ferner dominiert sie auch bei der Umsetzung von **1** mit Dicyanketen-diethylacetal, obgleich hier auch eine Cycloaddition von **1** mit der aktivierten CC-Doppelbindung möglich wäre. Allerdings ist **1** wenig zur *en*-Reaktion mit Olefinen geeignet. Unter den von uns untersuchten Verbindungen (u. a. Diethoxyethen, Cyclopenten, Cyclohexen, Styrol) reagierte nur das stark polare 1,1-Diethoxyethen mit **1** gemäß Gl. (4) zum Boretan-Derivat **4**. Das $(\text{EtO})_2\text{C}=\text{C}$ -Strukturelement liegt auch in Dicyanketen-diethylacetal vor, dessen CC-Doppelbindung somit wesentlich weniger reaktiv gegenüber **1** ist als seine Nitril-Gruppen.

Während **3a** und **3b** sehr rasch entstehen, setzt sich Acetonitril mit **1** relativ langsam um, weshalb ein großer Nitrilüberschuß zweckmäßig ist. Analysenreines **3c** wurde im Gegensatz zu den anderen **3**-Derivaten nicht erhalten.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Verbindungen **3** liegen bei $\delta = 30 - 33$ und sind mit dem Strukturelement BCN_2 kompatibel. Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten liegt gehinderte Rotation um die exocyclischen BN-Bindung bei **3a, b, d, e**, nicht aber bei **3c** vor.

Eine Entscheidung, ob die Tetramethylpiperidino-Gruppe (tmp) coplanar zur Ringebene oder senkrecht zu ihr steht, ist mit den NMR-Daten alleine nicht zu treffen. Aus sterischen Gründen ist eine starke Verdrehung wahrscheinlicher. Dann trägt das N-Atom der tmp-Gruppe aber nicht

zur Erhöhung der Elektronendichte am Boratom bei; die Abschirmung des Bor-Kerns müßte in diesem Fall geringer sein als experimentell beobachtet. Folglich bewirkt die Einbindung des Bor-Atoms in den Heterocyclen seine gute Abschirmung.

Abb. 1 kann man entnehmen, daß das 2-Aza-1-borafluoranthren-System von **3a** planar gebaut ist. Die größte Auslenkung aus der Azaborabenzol-Ebene beträgt für das Atom C14 nur 0.007 Å. Die Ebene der Phenylgruppe schließt einen Winkel von 131.1° mit der Azaborabenzol-Ebene ein, während die C_2N -Ebene der tmp-Gruppe mit einem Interplanarwinkel von 87.9° praktisch senkrecht zu letzterer steht. Die Nichtäquivalenz der Methylgruppen in der Verbindung **3a** beruht damit nicht auf einer starken exocyclischen BN-Bindung mit hohen Doppelbindungsanteil, sondern auf der sterisch erzwungenen Orthogonalität. Konsequenz dieser Konformation ist eine mit 1.477(5) Å lange BN-Bindung, die bereits im Bereich der $\text{BN-sp}^2/\text{sp}^2$ -Einfachbindung liegt^[14].

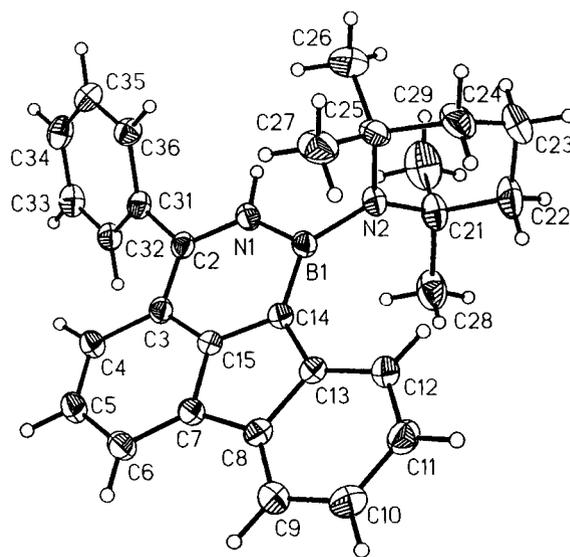


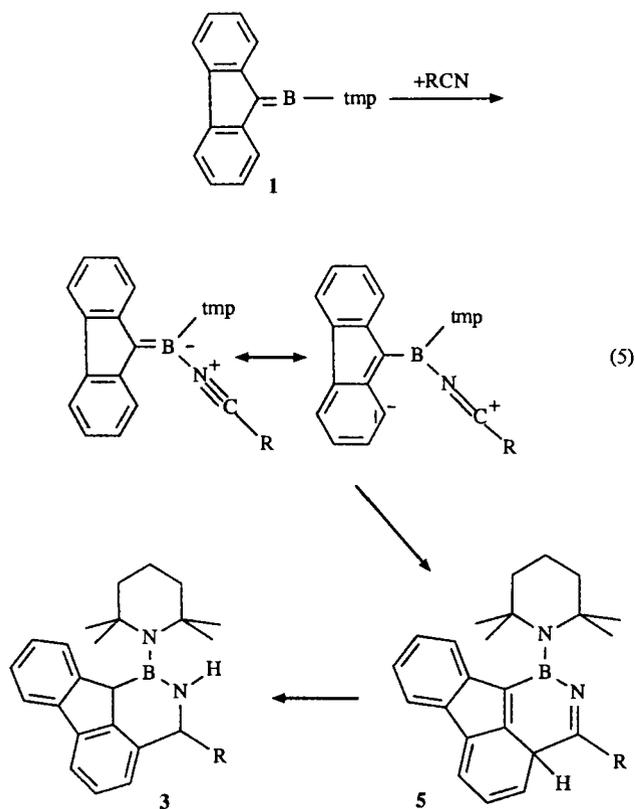
Abb. 1. ORTEP-Plot der Struktur von 3-Phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-aza-1-borafluoranthren (**3a**) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 25proz. Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.469(5), B1–N2 1.477(5), B1–C14 1.490(5), N1–C2 1.360(4), C2–C3 1.408(5), C3–C4 1.348(5), C4–C5 1.348(6), N2–C21 1.494(5), N2–C25 1.473(5). – N1–B1–N2 120.0(3), N1–B1–C14 111.3(3), N2–B1–C14 128.7(3), B1–N1–C2 129.0(3), B1–N2–C21 119.6(3), B1–N2–C25 118.0(3), C21–N2–C25 120.4(3), N1–C2–C3 118.0(3), C2–C3–C4 126.1(3), C3–C4–C5 120.6(3), B1–C14–C13 136.3(3), B1–C14–C15 118.5(3)

Während die drei CC-Bindungen im BNC_2 -Sechsring von **3a** mit 1.398(5)–1.418(5) Å nahezu gleich lang sind, unterscheiden sich die Ring-BC- und die Ring-BN-Bindung [1.490(5) Å und 1.469(4) Å], wie es aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien von C und N zu erwarten ist. Erstere ist als relativ kurz einzustufen (zum Vergleich siehe Abb. 2), so daß ihr ein Doppelbindungsanteil zuzusprechen ist, während die Ring-BN-Bindung vergleichsweise lang ist, insbesondere wegen der optimalen Voraussetzungen für die Ausbildung einer BN- π -Bindung. Diese strukturellen Daten

legen für die C–B–N–C-Teilstruktur eine Butadien-ähnliche Situation nahe. Die NC-Bindung entspricht mit 1.360(4) Å einem En-amin.

Die rote Farbe der Verbindungen **3** ist auf die Bildung eines durchkonjugierten Systems zurückzuführen. Der farbgebende Übergang liegt bei $\lambda = 482$ nm. Die bathochrome Verschiebung, die **3a** im Vergleich mit den blaßgelben Fluoranthenen aufweist, ist auf die Heteroatome im Ringgerüst zurückzuführen.

Die Bildung der Azaborafuranthene dürfte sich, wie in der Reaktionsfolge (5) beschrieben, vollziehen. Zunächst greift das Nitril am elektronenarmen Bor-Atom von **1** an. Über ein Sechsring-Zwischenprodukt **5** kommt es zu einer 1,3-Protonenverschiebung, die zur NH-Bindung führt. Dieser Schritt ist zwar Orbital-verboden, wohl aber mehrstufig erlaubt, z. B. über eine Deprotonierung-Reprotonierung, die problemlos erfolgen kann, da genügend basische Zentren im Reaktionsknäuel vorhanden sind.



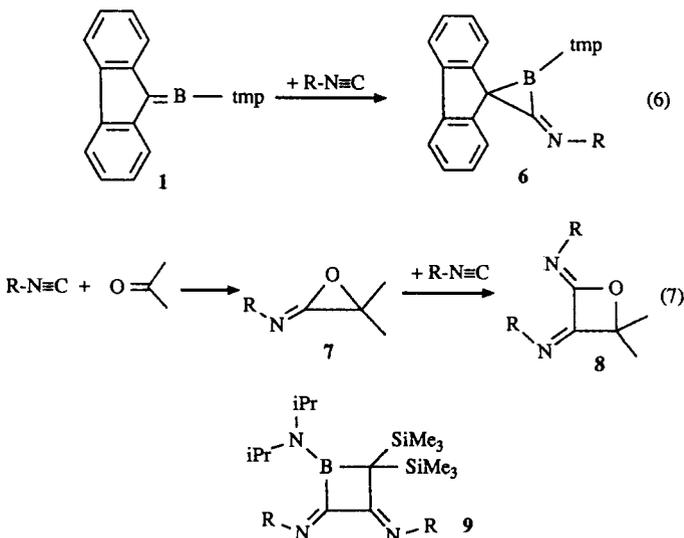
Die Übertragung der Reaktion (2) auf das Phosphaalkin $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ gelang nicht.

Ein Ketenimino-ketimino-1,2-azaborolidin

Isonitrile neigen zur α -Addition. Somit könnte bei der Reaktion von **1** mit einem Isonitril nach Gl. (6) das Boriran **6** entstehen.

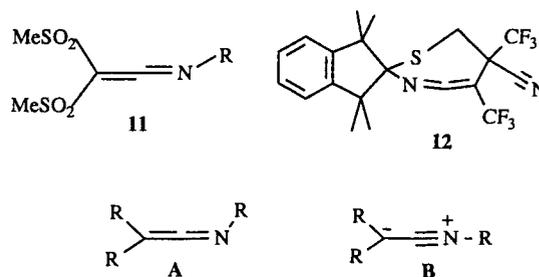
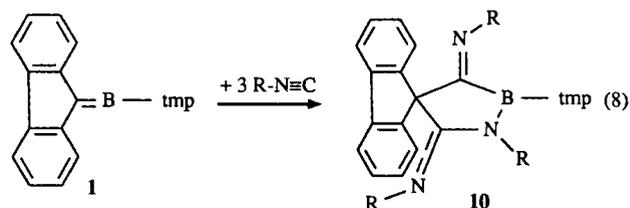
Allerdings werden nur selten 1:1-Umsetzungen beobachtet, so daß z. B. das bei der Reaktion von *tert*-Butylisonitril mit Aceton wohl zunächst entstehende ringgespannte Oxiran **7** mit einem weiteren Molekül Isonitril in das stabile Oxetan **8** übergeht. Analog dazu verläuft die Umsetzung von

$i\text{Pr}_2\text{N}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit *t*BuNC, die zum Bis(ketimino)-boretan **9** führt, wie Paetzold et al. zeigten^[5].



1 setzt sich mit *tert*-Butylisonitril aber weder im Molverhältnis 1:1 noch 1:2, sondern im Molverhältnis 1:3 um. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der entstandenen hellgelben Verbindung weisen auf das Vorliegen von drei verschiedenen *tert*-Butylgruppen hin. Typisch ist ferner ein ^{13}C -NMR-Signal für ein Keten-C-Atom. Dieser Befund wird gestützt durch eine IR-Bande bei 2005 cm^{-1} , die einer Ketenimino-Funktion zugeordnet werden kann. Hinzu kommt eine starke IR-Bande bei 1620 cm^{-1} , die das Vorliegen einer Ketimin-Funktion belegt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum enthält ein einziges Signal bei $\delta = 35.5$, Hinweis auf das Strukturelement CBN_2 . Hieraus folgt, daß sich **1** mit 3 Mol *tert*-Butylisonitril nach Gl. (7) zu dem Ketenimino-ketimino-1,2-azaborolidin **10** umgesetzt hat.

Die neun C-Atome der tmp-Gruppe von **10** geben zu nur vier ^{13}C -NMR-Signalen Anlaß. Danach liegt bei Meßtemperatur keine rotationsgehinderte tmp-Gruppe vor. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man allerdings zwei getrennte Si-



gnale für die vier Methylgruppen, was gegen eine freie Rotation spricht. Dreizehn ^{13}C -NMR-Signale für den Fluorenyl-Rest belegen einen unsymmetrischen Bau des Moleküls. Ob dieser durch die Konformation der Ketimin- bzw. Ketenimino-Funktion oder durch einen nicht planaren Fünfring bedingt wird, läßt sich NMR-spektroskopisch nicht ohne weiteres entscheiden.

Die Röntgenstrukturanalyse, vgl. Abb. 2, zeigt einen nichtplanaren zentralen BNC_3 -Fünfring, der eine Ketimin-Gruppe in 3-Stellung und eine Ketenimino-Gruppe in 5-Position trägt. Das Azaborolidin-Gerüst besitzt eine typische „Envelope“-Konformation mit dem die Ketiminogruppe tragenden C5-Atom an der Spitze des „Umschlags“. C5 liegt um 0,37 Å über der N1–B2–C3–C4-Ebene. Die vier Ringatome liegen nicht in der Ausgleichsebene, weichen aber auch nicht weit von ihr ab (0,010–0,018 Å), wie auch der N1–B2–C3–C4-Torsionswinkel von $2,3^\circ$ belegt. Die Summe der Ringinnenwinkel des zentralen BNC_3 -Rings beträgt $533,5^\circ$. Der größte Ringinnenwinkel befindet sich am Atom C5 mit $111,6(3)^\circ$, der kleinste mit $99,6(3)^\circ$ am Atom C4. Das Bor-Atom und die beiden Stickstoff-Atome N1 und N10 sind planar von je drei Substituenten umgeben. Mit 1,430(6) Å ist die Ring-BN-Bindung kürzer als die exocyclische BN-Bindung mit 1,458(5) Å. Für die BN-Bindung zum sesselkonfigurierten tmp-Ring ist dieser Abstand verständlich, denn mit einem Interplanarwinkel von $83,1^\circ$ seiner C10–N11–C15-Ebene zur N1–B2–C3–C4-Ebene steht er praktisch senkrecht zur Ringebene und schließt damit

eine BN- π -Wechselwirkung aus. Schließlich weist der Diederwinkel von $-161,3^\circ$ für die Atomfolge C5–N1–B2–N10 und von $14,1^\circ$ für C6–N1–B2–N10 darauf hin, daß für die Ring-BN-Bindung sehr gute Voraussetzungen für die Bildung einer Doppelbindung gegeben sind. Dennoch liegt eine relativ lange BN-Bindung vor.

Ein interessantes Strukturelement von **10** ist die Ketenimino-Gruppe. Mit einem Bindungswinkel von $168,9(6)^\circ$ am zentralen Ketenimin-C-Atom liegt eine noch stärkere Abwinkelung vor als im Ketenimin **11** mit 173° ^[15], aber eine geringere als in dem cyclischen Ketenimin **12** mit $163,8^\circ$ ^[16], Folge des Einbaus der Ketenimino-Gruppe in das sieben-gliedrige Ringsystem. Andererseits unterbietet **11** mit einer sehr kurzen CN-Bindung von nur 1,17 Å den in **10** mit 1,222(7) Å gefundenen erheblich. Demnach trägt in **11** die Grenzstruktur **B** stärker zum Grundzustand bei als in **10**, der mehr durch **B** beschrieben wird.

Dementsprechend ist der CNC-Winkel in **11** mit $124,4(5)^\circ$ auch größer als in **10**. Der Unterschied in den Parametern ist sicher darauf zurückzuführen, daß die Sulfonylgruppen die negative Ladung am Kohlenstoffatom gut stabilisieren. In Übereinstimmung damit liegt in der Keteniminogruppe von **11** eine mit 1,324(6) Å typische CC-Doppelbindung vor, während diese Bindung in **10** mit 1,333(6) Å deutlich länger ist.

Bei der Reaktion von **1** mit *tert*-Butylisonitril wird im Gegensatz zu der Reaktion von $i\text{Pr}_2\text{N}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Isonitrilen^[5] die BC-Bindung gesprengt. Den Unterschied führen wir auf einen anderen Reaktionsverlauf zurück, der bedingt sein dürfte durch den geringeren sterischen Effekt der Fluorenyl-Gruppe im Vergleich mit der Bis(trimethylsilyl)methylen-Gruppe. Wir nehmen an, daß die Reaktion über einen nucleophilen Angriff des Isonitril-Stickstoffs auf

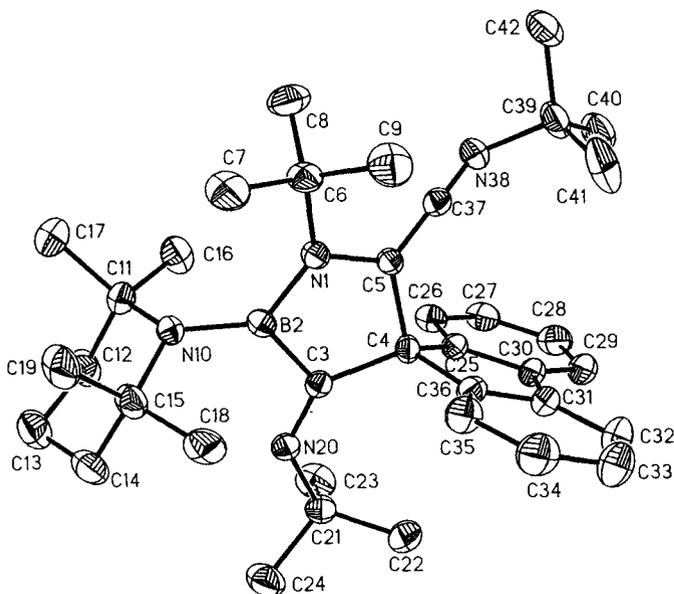
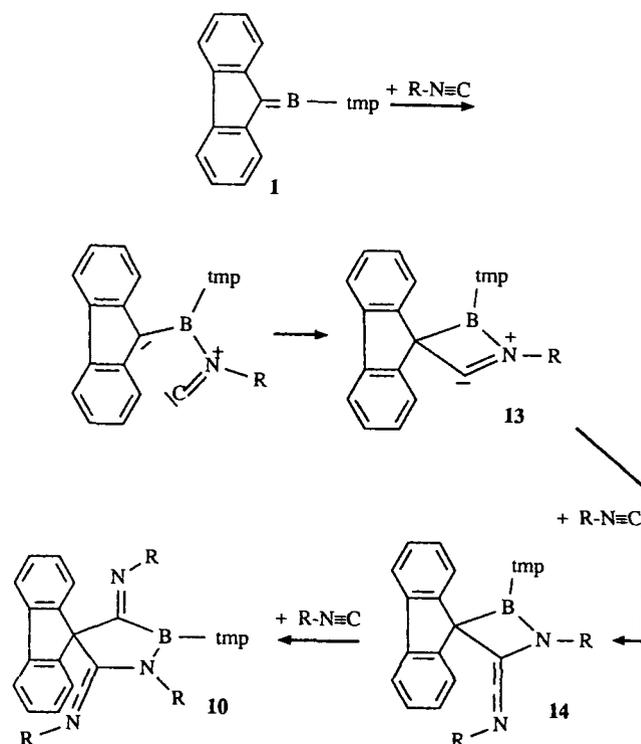


Abb. 2. ORTEP-Plot der Struktur der Spiro-Verbindung **10**. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Wasserstoffatome weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 25proz. Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: N1–B2 1,430(6) B2–C3 1,597(6), C3–C4 1,557(6), C4–C5 1,530(6), C5–N1 1,434(5), N1–C6 1,499(6), B2–N10 1,458(5), C3–N20 1,291(6), N20–C21 1,467(6), C5–C37 1,333(6), C37–N38 1,222(7), N38–C39 1,475(7). – B2–N1–C5 109,3(3), B2–N1–C6 132,9(3), N1–B2–C3 105,4(3), N1–B2–N10 127,2(4), N10–B2–C3 127,2(4), B2–C3–C4 107,7(3), B2–C3–N20 118,7(3), C4–C3–N20 133,7(4), C3–C4–C5 99,6(3), C4–C5–N1 111,6(3), C4–C5–C37 120,1(4), C5–C37–N38 168,9(6), C37–N38–C39 124,5(5), C3–N20–C21 131,4(3)



das Bor-Atom von **1** einsetzt in Analogie zur Reaktion von Triorganylboranen mit Isonitrilen^[17]. Der Isonitril-Kohlenstoff steht danach in Wechselwirkung mit der Fluorenyliden-Einheit, so daß letztlich ein carbenoides [2 + 2]-Cycloaddukt **13** durchlaufen wird. Dieses wird von Isonitril zum Ketenimino-azaboretidin **14** abgefangen. Im letzten Schritt erfolgt dann die Einschiebung des Isonitrils in die Ring-BC-Bindung zu **10**. Auch wenn der skizzierte Reaktionsablauf plausibel erscheint, sind weitere Untersuchungen erforderlich, um das unterschiedliche Verhalten der beiden Alkylidenborane gegenüber Isonitrilen zu verstehen.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF-Aktiengesellschaft* und der *Chemietal mbH*. Frau D. Ewald und Frau G. Hanatschek führten spektroskopische Untersuchungen durch. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn K. Schönauer. Herr Dr. G. Linti führte die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **10** aus. Allen Genannten sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Bezüglich der physikalischen Methoden verweisen wir auf Lit.^[1] Der C-Wert fiel bei einigen Elementaranalysen, wahrscheinlich wegen unvollständiger Verbrennung, zu niedrig aus, obwohl NMR-spektroskopisch keine Verunreinigungen erkennbar waren.

1,2-Dihydro-3-phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-aza-1-borafluoranthen (3a): Eine Suspension von 0.98 g **1** (3.1 mmol) in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 1.90 ml Benzotrinitril (18.5 mmol) versetzt. Die danach intensiv rote Lösung wird nach einigen h auf -15°C gekühlt. Dabei fallen scharlachfarbene Kristalle aus, die isoliert und mit Pentan in der Kälte gewaschen werden. Ausb. 1.02 g **3a** (79%), Schmp. $185-189^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 1.09, 12.9, [s, s, 6H, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.63–1.76 (m, 6H, CH_2), 7.30–8.34 (m, 12.2H, CH, arom.). — $\delta^{11}\text{B}$: 30.8, $h_{1/2} = 500$ Hz. — $\delta^{13}\text{C}$: 18.90 (C3), 30.47, 34.25 (C6,7), 41.24 (C2,4), 51.77 (C1,5), 116.02, 120.7, 122.36, 122.65, 123.40, 123.59, 127.07, 127.24, 128.24, 129.09, 129.51 (CH), 135.92 (i-C), 136.86, 144.47, 145.90, 151.43 (quart. C, Fluorenyl). — $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BN}_2$ (418.4): ber. C 83.25, H 7.47, N 6.70; gef. C 82.35, H 7.81, N 6.58.

1,2-Dihydro-3-(1-naphthyl)-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-aza-1-borafluoranthen (3b): 1.27 g 1-Naphthotrinitril (8.3 mmol) werden bei $90^{\circ}\text{C}/1$ Torr in eine -78°C kalte Lösung von 1.35 g **1** (4.3 mmol) in 20 ml Toluol destilliert. Beim Auftauen unter Rühren bildet sich eine rotorange gefärbte Lösung. Nach 3 d ist die Umsetzung gemäß ^{11}B -NMR-Kontrolle beendet. Beim Abkühlen der Lösung auf -25°C fällt leuchtend orange gefärbtes **3b** vom Schmp. $190-194^{\circ}\text{C}$ aus. Aus der Mutterlauge wird eine zweite Fraktion gewonnen. Ausb. 1.63 g **3b** (81%). — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 1.25 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, 12H], 1.46–1.90 (m, CH_2 , 6H), 6.97–8.38 (m, CH, 14H). — $\delta^{11}\text{B}$: 33.0, $h_{1/2} = 470$ Hz. — $\delta^{13}\text{C}$: 18.90 (C3), 30.44, 34.15 (C6,7), 41.24 (C2,4), 51.77 (C1,5), 117.71–129.90 (14 Signale, CH), 131.91–150.55 (9 Signale, C). — IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 595, 660, 745, 765, 796, 935, 1015, 1125, 1164, 1230, 1265, 1435, 1490, 1504, 1530, 1620, 2921, 2950, 3380$. — $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{BN}_2$ (468.4): ber. C 84.61, H 7.10, N 5.98; gef. C 83.00, H 6.69, N 6.36.

1,2-Dihydro-3-methyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-aza-1-borafluoranthen (3c): Eine Lösung von 1.02 g **1** (3.3 mmol) in 10 ml Toluol wird unter Rühren in 5.0 ml über P_4O_{10} getrocknetes Acetonitril destilliert. Dabei nimmt die Reaktionslösung eine braunrote

Farbe an. Alles Flüchtige entfernt man nach Rühren über Nacht i. Vak. Den roten, öligen Rückstand versetzt man mit 10 ml CHCl_3 und kühlt die Lösung auf -25°C . Ausfallendes Produkt wird nach einigen Stunden abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.81 g feinkristallines, rotes **3c** (69%) vom Schmp. $132-136^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 0.76, 0.84 (s, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, 6H, 6H], 1.20–1.60 (m, breit, CH_2 , 6H), 2.45 (s, CH_3 , 3H), 7.09–8.04 (m, 7H). — $\delta^{11}\text{B}$: 31.7, $h_{1/2} = 810$ Hz. — $\delta^{13}\text{C}$: 18.20 (C3), 31.62 (C6,7), 38.45 (C2,4), 41.24 (CH_3), 49.63 (C1,5), 119.57, 120.01, 122.80, 123.19, 124.66, 125.27, 125.45, 126.27, 126.99, (CH arom.), 139.26, 141.22, 146.91 (C). — IR (starke Banden, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 725, 735, 990, 1170, 1235, 1255, 1275, 1380, 1445, 1595, 1640, 1745, 2840-2960, 3440$. — $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BN}_2$ (356.3): ber. C 80.88, H 8.23, N 7.62; gef. C 71.42, H 7.85, N 7.48.

3-[Cyan-(1,2-dioxolan-2-yliden)methyl]-1,2-dihydro-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-aza-1-borafluoranthen (3d): Eine Suspension von 0.89 g Dicyanketen-ethylenacetal^[18] (6.5 mmol) wird unter Rühren zu einer Lösung von 1.36 g **1** (4.3 mmol) in 10 ml Toluol getropft. Die Mischung färbt sich langsam rot. Es wird 2 d unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf -25°C fällt ein rotviolett Pulver aus. Dieses wird abfiltriert und in der Kälte zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Ausb. 1.24 g **3d** (64%), Zers. $260-265^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 1.12 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, 12H], 1.65 (m, CH_2 , 6H), 4.64 (s, Dioxolan- CH_2 , 4H), 7.16–8.61 (m, CH, 7H). $\delta^{11}\text{B}$: 30.2. — $\delta^{13}\text{C}$: 19.2 (C3), 32.2, 33.3 (C6,7), 42.10 (C2,4), 52.61 (C1,5), 116.71–127.45 (12 Signale), 135.95, 137.08, 139.24, 145.77 (C, arom. Heterocycl.), 170.25 (C, Ketenacetal). — $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{O}_2$ (451.4): ber. C 74.51, H 6.70, N 9.31; gef. C 74.98, H 7.14, N 8.65.

1,2-Dihydro-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-3-vinyl-2-aza-1-borafluoranthen (3e): 1.18 g **1** (3.6 mmol), in 25 ml CHCl_3 gelöst, werden unter Rühren bei 0°C mit 3.50 ml frisch destilliertem Acrylonitril (53 mmol) versetzt. Es bildet sich sofort eine weinrote Lösung. Aus dieser wird nach 18 h alles Flüchtige i. Vak. entfernt, das zurückbleibende Öl in 15 ml Dichlormethan/Hexan (2:1) aufgenommen und **3e** bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.28 g (96%), braunorangefarbene Kristalle, Schmp. $104-107^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 1.06, 1.10 [s, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, 6H, 6H], 1.54 (m, breit, CH_2 , 6H), 3.29 (dd, HC= trans zum Heterocyclus, 1H), 5.77 (dd, HC= cis zum Heterocyclus, 1H), 6.72 (dd, HC= geminal, 1H), 7.11–7.92 (m, 7H). — $\delta^{11}\text{B}$: 33.0, $h_{1/2} = 730$ Hz. — $\delta^{13}\text{C}$: 14.7 (C3), 30.96, 31.26, 33.19, 33.46, (C6,7), 36.25 (C2,4), 45.93, 46.27 (C1,5), 119.36, 199.89, 122.93, 123.80, 124.41, 125.23, 125.72, 126.13, 126.91, 127.19, 127.66, 127.89 (CH heterocyclisch und olefinisch), 138.03, 138.71, 139.81 147.46 (C, heterocyclisch). — IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 755, 765, 1130, 1370, 1450, 1720, 2840-2960, 3435$. — $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BN}_2$ (368.4): ber. C 81.52, H 7.94, N 7.61; gef. C 80.90, H 7.59, N 7.37.

3,3-Diethoxy-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[boretan-2,9'-fluoren] (4): Unter Rühren fügt man zu einer Lösung von 1.20 g **1** (3.8 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 2.0 ml $(\text{EtO})_2\text{C}=\text{CH}_2$ ^[19] und läßt 1 d rühren. Danach enthielt das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 47.3$. Lösemittel und überschüssiges Ketenacetal werden i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst und das Produkt bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.20 g **4** (73%), Schmp. $102-106^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 0.34, 1.37 (s, s, je 6H, CH_3 der tmp-Gruppe), 1.23 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.12–1.40 (m, 6H, CH_2 der tmp-Gruppe), 2.33 (s, 2H, CH_2 des Boretans), 3.66 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.07–7.71 (Fluorenyl). — $\delta^{11}\text{B}$: 46.7, $h_{1/2} = 430$ Hz. — $\delta^{13}\text{C}$: 14.80 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 15.81 (C3), 31.12, 33.14 (C6,7), 39.15, 39.61 (C3,5), 37 (breit, BC), 56 (breit, BC), 119.20, 125.19, 125.71, 126.97 (tert, Fluorenyl-C), 140.74, 147.65 (quart. Fluorenyl-C). — $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{BNO}_2$ (431.4): ber. C 78.32, H 8.45, N 3.26; gef. C 74.26, H 8.35, N 2.97; Molmasse 440 (kryoskop. in Cyclohexan).

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **3a**

	x	y	z	U(eq)
B(1)	2587(4)	5636(4)	1169(2)	47(1)
N(1)	2713(3)	4601(3)	782(1)	50(1)
N(2)	2856(3)	5451(3)	1770(1)	49(1)
C(2)	2559(3)	4589(3)	219(1)	46(1)
C(3)	2213(4)	5698(3)	-50(1)	47(1)
C(5)	1837(4)	7009(4)	-850(2)	59(1)
C(4)	2108(4)	5886(4)	-640(2)	53(1)
C(6)	1667(4)	8063(4)	-508(2)	56(1)
C(7)	1775(4)	7925(3)	59(1)	48(1)
C(8)	1727(4)	8782(3)	529(2)	49(1)
C(9)	1522(4)	10027(4)	555(2)	58(1)
C(10)	1609(4)	10616(4)	1070(2)	66(2)
C(11)	1882(4)	9947(4)	1547(2)	61(2)
C(12)	2086(4)	8687(4)	1530(1)	57(1)
C(13)	2005(4)	8085(3)	1019(1)	47(1)
C(14)	2207(4)	6788(3)	869(1)	47(1)
C(15)	2061(4)	6750(3)	289(1)	44(1)
C(21)	1637(4)	4992(4)	2129(2)	64(2)
C(22)	1833(5)	5469(5)	2715(2)	84(2)
C(23)	3377(6)	5311(6)	2947(2)	97(2)
C(24)	4463(5)	5893(5)	2567(2)	81(2)
C(25)	4398(4)	5408(3)	1969(2)	57(1)
C(26)	5116(6)	4156(5)	1935(2)	101(2)
C(27)	5325(5)	6286(5)	1608(2)	82(2)
C(28)	194(5)	5502(5)	1897(2)	92(2)
C(29)	1501(7)	3591(5)	2133(2)	114(3)
C(31)	2839(4)	3422(3)	-77(1)	47(1)
C(32)	1877(4)	2961(4)	-484(2)	54(1)
C(33)	2190(4)	1899(4)	-760(2)	62(2)
C(34)	3470(5)	1259(4)	-640(2)	66(2)
C(35)	4420(4)	1677(4)	-230(2)	61(1)
C(36)	4116(4)	2748(3)	48(2)	55(1)

1-tert-Butyl-3-(tert-butylimino)-5-[(tert-butylimino)methylen]-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)spiro[1,2-azaborolidin-4,9'-fluoren] (**10**): Eine Lösung von 1.50 g **1** (4.8 mmol) in 25 ml Toluol wird mit 1.0 ml (8.9 mmol) *t*BuNC unter Rühren versetzt. In exothermer Reaktion bildet sich sofort ein gelber Feststoff, der sich im Laufe von 1 h wieder löst. Die Lösung kühlt man dann auf -25°C . Dabei bilden sich Kristalle, die nach 5 h von der Mutterlauge befreit und aus siedendem Hexan umgelöst werden. Ausb. 1.38 g **10** (2.4 mmol, 51%), Schmp. $183-185^\circ\text{C}$ (Zers.). — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 0.57, 0.61 [2s, je 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.47, 1.50 (s, s, je 6H, CH_3 von tmp), 1.61 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.73–2.15 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_3$], 7.12–7.50 (8H, Fluorenyl). — $\delta^{11}\text{B}$ = 35.5, $h_{1/2}$ = 620 Hz. — $\delta^{13}\text{C}$: 19.01 (C3), 28.62, 29.79, 30.14 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 30.93 (C6,7), 38.16 (C2,4), 51.81 (C1,5), 56.06, 59.01, 59.15 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 97.80 ($\text{Me}_3\text{C}=\text{N}$), 119.42, 119.71, 124.02, 125.59, 126.35, 126.49, 126.87, 127.79, 140.76 (Fluorenyl-C), 139.95, 145.77, 146.80 (quart. C der Fluorenylgruppe), 149.3 (breit, BC), 191.88 (C=C=N). — IR (cm^{-1}), nur intensive Banden: $\tilde{\nu}$ = 3000–2860, 2010 ($\nu\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 1625 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1440, 1375, 1355, 1335, 1295, 1195, 1130, 995, 775, 735. — $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{BN}_4$ (564.6): ber. C 78.79, H 9.46, N 9.92; gef. C 75.34, H 9.36, N 9.73.

Röntgenstrukturanalysen: Nicolet-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Einkristalle unter Argon in Glaskapillaren montiert, Meßtemperatur 293 K, 25 zentrierte Reflexe zur Bestimmung der Elementarzelle, ω -Scans, SHELXTL-PLUS-PC-Programme zur Strukturlösung und Verfeinerung. Strukturlösung mit Direkten Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, H-Atome mit Reitermodell in die Block-Verfeinerung mit einbezogen.

3a, $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BN}_2$, $M_r = 418.4$, rote Nadeln, $a = 9.061(2)$, $b = 10.934(2)$, $c = 24.028(5)$ \AA , $\beta = 90.51(3)^\circ$, $V = 2380(1)$ \AA^3 , monoklin,

Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $d_r = 1.167$ Mg/m^3 , $Z = 4$, $\mu = 0.067$ mm^{-1} . — **Datensammlung:** Kristallgröße: $0.3 \times 0.2 \times 0.5$ mm^3 , Meßbereich $2\Theta = 2-47^\circ$ in $-9 < h < 9$, $0 < k < 11$, $-25 < l < 25$, Reflexbreite 1.20° , Meßgeschwindigkeit $2-29.3^\circ/\text{min}$, 5313 gemessene Reflexe, 3056 unabhängige und 2212 beobachtete [$F > 3\sigma(F)$]. — **Strukturlösung und -Verfeinerung:** $R = 0.0610$, $R_w = 0.0965$, $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0106 F^2$, GOOF 0.82, Daten: Parameter = 7.7:1, $\Delta\rho = 0.18$ e/\AA^3 . Die Atomkoordinaten befinden sich in Tab. 1^[20].

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **10**

	x	y	z	U(eq)
N(1)	-152(3)	4588(2)	2272(2)	42(1)
B(2)	-678(4)	5359(3)	2018(3)	40(2)
C(3)	75(3)	6012(3)	2618(2)	39(2)
C(4)	1090(3)	5548(3)	3196(2)	41(2)
C(5)	644(3)	4674(3)	3041(2)	39(2)
C(6)	-334(4)	3750(3)	1919(3)	54(2)
C(7)	-963(6)	3813(3)	1044(3)	79(3)
C(8)	-993(6)	3213(3)	2317(4)	84(3)
C(9)	833(5)	3375(4)	1979(4)	85(3)
N(10)	-1736(3)	5508(2)	1392(2)	44(1)
C(11)	-2797(4)	5524(3)	1636(3)	55(2)
C(12)	-3258(5)	6401(3)	1614(3)	73(2)
C(13)	-3390(6)	6829(4)	833(4)	82(3)
C(14)	-2248(5)	6838(3)	680(3)	74(3)
C(15)	-1731(5)	5995(3)	685(3)	58(2)
C(16)	-2520(5)	5225(4)	2481(3)	72(2)
C(17)	-3743(5)	4961(4)	1132(4)	89(3)
C(18)	-491(5)	6096(4)	688(3)	71(2)
C(19)	-2354(6)	5544(4)	-89(3)	80(3)
N(20)	-237(3)	6767(2)	2543(2)	46(1)
C(21)	287(4)	7500(3)	2975(3)	54(2)
C(22)	1580(5)	7524(3)	3249(4)	79(3)
C(23)	-183(6)	7613(4)	3668(3)	82(3)
C(24)	-149(6)	8204(3)	2411(3)	85(3)
C(25)	1484(4)	5710(3)	4077(3)	43(2)
C(26)	843(4)	5727(3)	4590(3)	51(2)
C(27)	1401(5)	5817(3)	5390(3)	63(2)
C(28)	2578(6)	5875(3)	5654(3)	72(3)
C(29)	3220(5)	5864(3)	5152(3)	67(2)
C(30)	2665(4)	5777(3)	4354(3)	52(2)
C(31)	3122(4)	5723(3)	3680(3)	53(2)
C(32)	4237(5)	5774(4)	3662(4)	80(3)
C(33)	4426(6)	5712(4)	2935(5)	92(3)
C(34)	3527(6)	5606(4)	2251(4)	84(3)
C(35)	2411(5)	5545(3)	2283(3)	62(2)
C(36)	2222(4)	5611(3)	3002(3)	45(2)
C(37)	950(4)	4115(3)	3607(3)	49(2)
N(38)	1148(4)	3694(3)	4197(3)	59(2)
C(39)	2173(5)	3182(3)	4503(3)	73(2)
C(40)	2610(6)	3388(4)	5363(4)	92(3)
C(41)	3096(6)	3363(5)	4122(5)	122(4)
C(42)	1786(6)	2304(4)	4368(5)	120(4)

10: $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{BN}_4$, $M_r = 564.6$, gelbe Plättchen, $a = 12.299(4)$, $b = 16.392(8)$, $c = 17.903(9)$ \AA , $\beta = 107.66(3)^\circ$, $V = 3439(3)$ \AA^3 , monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $d_r = 1.090$ Mg/m^3 , $Z = 4$, $\mu = 0.059$ mm^{-1} . — **Datensammlung:** Kristallgröße $0.35 \times 0.3 \times 0.5$ mm^3 , Meßbereich $2\Theta = 2-45^\circ$ in $0 < h < 13$. — $-1 < k < 18$; $-19 < l < 19$, Scanbreite 0.8° , Meßgeschwindigkeit $1.6-29.3^\circ/\text{min}$, 4882 gemessene Reflexe, 4394 unabhängige, 2988 beobachtete [$F > 3\sigma(F)$]. — **Strukturlösung und -Verfeinerung:** $R = 0.0935$, $R_w = 0.124$, $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0199 F^2$, GOOF 0.81, Daten: Parameter = 7.0:1, $\Delta\rho = 0.31$ e/\AA^3 . Die Atomkoordinaten befinden sich in Tab. 2^[20].

- * Herrn Professor Dr. *Meinhart H. Zenk* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ^[1] 217. Mitteilung: S. Chanareddy, G. Linti, E. P. Meyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1119–1125.
- ^[2] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.
- ^[3] ^[3a] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–668. — ^[3b] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 426–427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416–417.
- ^[4] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071.
- ^[5] A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 595–601.
- ^[6] H. Nöth, *Boron Chemistry, Proceedings, VI. Intern. Conf. Boron Chem.*, Herausgeber, St. Hermánek, **1987**, S. 438–445.
- ^[7] S. W. Helm, Dissertation, Universität München, **1988**.
- ^[8] H. Nöth, S. W. Helm, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1378–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1331–1332.
- ^[9] B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 449–456.
- ^[10] E. P. Meyer, Dissertation, Universität München, **1989**, Diplomarbeit, Universität München, **1987**.
- ^[11] C. Grundmann, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3262.
- ^[12] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2nd Edition, McGraw Hill, New York, **1977**.
- ^[13] A. Meller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1972**, *26*, 38–76.
- ^[14] Der BN-Einfachbindung (sp^3/sp^3) ordnet man einen Wert von 1.59 Å, der BN-Doppelbindung (sp^2/sp^2) von 1.41 Å zu. P. Paetzold, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1987**, *31*, 122–170. Dort wird auf die Problematik der Bindungslängen eingegangen.
- ^[15] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2801–2804.
- ^[16] R. Huisgen, E. Langhals, H. Nöth, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1412–1414.
- ^[17] J. Casanova jr., R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 405.
- ^[18] S. M. McElvain, D. Kundiger, *Org. Synth.* **1964**, *Coll. Vol. 3*, 506–509.
- ^[19] C. G. Dickinson, C. B. Melby, *Org. Synth.* **1964**, *Coll. Vol. 4*, 276–278.
- ^[20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56986, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[38/93]