

Transannulare Wechselwirkungen in difunktionellen mittleren Ringen, 4^[1]

Spektroskopische und theoretische Untersuchungen an bicyclischen Boraalkenen

Paul Rademacher* und Reinhard F. Wiesmann

Institut für Organische Chemie, Universität GH Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Eingegangen am 19. Juli 1993

Key Words: 3-Borabicyclo[3.3.1]nonanes, 7-methylene- / 3-Borabicyclo[3.3.1]non-6-enes / Photoelectron spectroscopy / Electronic structure / Conformational analysis / Transannular interaction / Calculations, MMX, AM1

Transannular Interactions in Difunctional Medium Rings, 4^[1]. – Spectroscopic and Theoretical Investigations on Bicyclic Boraalkenes

The 3-borabicyclo[3.3.1]nonene and -nonane derivatives **3** and **5** with an endo- or exocyclic CC double bond, respectively, have been synthesized as well as the corresponding monofunctional compounds bicyclo[3.3.1]non-2-ene (**1**), 3-methylenebicyclo[3.3.1]nonane (**2**), and the 3-borabicyclo[3.3.1]nonanes **4**. The compounds were investigated by PE, ¹³C- and ¹¹B-NMR spectroscopy. In addition, molecular mechanics and semi-empirical quantum-chemical calculations

have been performed. Although the transannular distances in both groups of compounds vary little, the difunctional compounds with an exocyclic double bond (**5**) show distinct transannular interactions whereas in the compounds with an endocyclic double bond (**3**) such effects are virtually absent. While the theoretical methods proved to be insufficient for the investigation of transannular interactions, PE and ¹¹B-NMR spectroscopy were well suited for this study.

Transannulare Wechselwirkungen sind charakteristisch für cyclische Verbindungen mittlerer Ringgröße^[2]. Die bei den Alkaloiden Protopin und Cryptopin beobachtete geringe Carbonylreaktivität sowie den schwachen basischen Charakter führten Kermack und Robinson^[3] auf eine elektronische Wechselwirkung der *N*-Methyl- mit der Carbonyl-Gruppe zurück. Mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen an Aminoketonen wie 1-Methyl-1-azacyclodecan-6-on stellten Leonard et al.^[4] eine Abnahme der Wellenzahlen der Carbonylbande von 20–30 cm⁻¹ bei den difunktionellen Verbindungen gegenüber den entsprechenden Cycloalkanonen fest. Der verminderte Doppelbindungscharakter der Carbonyl-Funktion wird mit einer transannularen Amidresonanz erklärt. Transannulare Wechselwirkungen in cyclischen Aminoketonen und Aminoalkenen wurden durch Photoelektronen(PE) und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt^[1,5].

In difunktionellen cyclischen Verbindungen können die funktionellen Gruppen in bestimmten Abständen fixiert sein, und daher besitzen die hier beobachteten transannularen Wechselwirkungen Modellcharakter für die Übergangszustände der analogen bimolekularen Reaktionen (vgl. Strukturkorrelations-Prinzip von Bürgi und Dunitz^[6]): Die Untersuchungen an Aminocarbonyl-Verbindungen und Aminoalkenen^[1,5] repräsentieren die nucleophile Addition an eine Carbonylverbindung bzw. ein Alken.

In den jetzt untersuchten Boraalkenen mit einem Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst liegt das Bor-Atom als Akzeptor vor, und die transannulare Wechselwirkung simuliert die bimolekulare elektrophile Addition an ein Alken. Die Wahl eines bicyclischen Grundsystems schränkt die Anzahl der mögli-

chen Konformationen gegenüber einem offenkettigen oder monocyclischen System ein. Außer der für das Modell relevanten Through-Space-Wechselwirkung sind auch Through-Bond-Wechselwirkungen sowie elektrostatische Effekte zu berücksichtigen^[7]. Da die Through-Space-Wechselwirkung auf einer Überlappung der Orbitale der funktionellen Gruppen beruht, ist es wichtig, die Geometrie und das Konformationsverhalten der Verbindung zu kennen. Dazu haben wir Molekül-mechanische^[8] (MMX) und quantenchemische Rechnungen (AM1^[9]) ausgeführt. Letztere dienten auch der Ermittlung der elektronischen Struktur sowie der Auswertung der PE-Spektren.

Synthese der 3-Borabicyclo[3.3.1]non-6-ene und der 7-Methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonane

Bicyclo[3.3.1]non-2-en (**1**) ist für die 3-Borabicyclo[3.3.1]non-6-ene **3** eine der monofunktionellen Bezugsverbindungen; es wird nach Schaefer et al.^[10] synthetisiert. Die anderen sind die Borane **4** mit den gleichen Bor-Substituenten wie **3**.

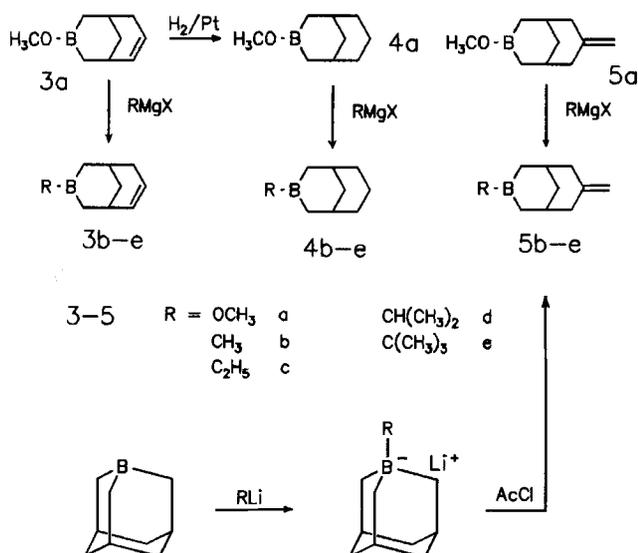


1



2

Bei der Synthese der 3-Alkyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-ene **3b–e** und -nonane **4b–e** nimmt 3-Methoxy-3-borabicyclo[3.3.1]non-2-en (**3a**), das man durch Umsetzung von 3-Allyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-2-en mit wasserfreiem Methanol erhält^[11], eine Schlüsselstellung ein.



3a läßt sich mit Platin auf Aktivkohle (10%) als Katalysator problemlos zur Nonan-Verbindung **4a** hydrieren. Die Methoxy-Derivate **3a** und **4a** werden durch die Umsetzung mit frisch hergestellten Grignard-Verbindungen in die entsprechenden 3-Alkyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-ene **3b–e** bzw. 3-Alkyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonane **4b–e** übergeführt^[12]. Die 3-Alkyl-7-methylenborabicyclo[3.3.1]nonane **5b–e** stellt man auf analoge Weise aus 3-Methoxy-7-methylenborabicyclo[3.3.1]nonan (**5a**) her^[13,14]. Alternativ werden **5b–e** aus 1-Boraadamantan über die entsprechenden Lithium-1-alkyl-1-borataadamantane^[15] gewonnen.

Für die Methylenborabicyclen **5** stellt 3-Methylenbicyclo[3.3.1]nonan (**2**) das monofunktionelle Bezugsalken dar. Diese Verbindung wurde, ausgehend von 1-Aminoadamantan, auf dem von Kovacic et al.^[16] angegebenen Wege hergestellt.

Ergebnisse für die 3-Borabicyclo[3.3.1]non-6-ene

Struktur

Ein gesättigter Achtring kann verschiedene Konformationen einnehmen, die durch Inversion und/oder Pseudorotation ineinander übergeführt werden können^[8a,17–19]. Durch die Verbrückung zum Bicyclo[3.3.1]nonan wird die konformative Beweglichkeit des Achtrings eingeschränkt und damit die Anzahl der Konformer reduziert. Kraftfeld-Rechnungen^[20], ¹³C-NMR-Untersuchungen^[21] in Lösung sowie Elektronenbeugung in der Gasphase^[22] zeigten, daß bei Raumtemperatur die Sessel-Sessel-Form (chair-chair = CC) das bei weitem überwiegende Konformer darstellt und die Wannen-Wannen (boat-boat = BB) sowie die Sessel-Wannen-Form (chair-boat = CB) nur einen geringen Anteil besitzen.

Durch ein trigonales C-Atom oder ein Heteroatom in 3-Stellung wird die CC- gegenüber der CB-Konformation stabilisiert^[20b]. Dies gilt auch für die monofunktionellen 3-Borabicyclo[3.3.1]nonane **4**: Nach MMX-Rechnungen ist z. B. das CC-Konformer von **4b** um 17.9 kJ mol⁻¹ stabiler als die CB-Form, während der entsprechende Energieunter-

schied bei Bicyclo[3.3.1]octan nur 10.1 kJ mol⁻¹ ausmacht^[23].

In Bicyclo[3.3.1]non-2-en (**1**) sind ein Cyclohexen- und ein Cyclohexan-Ring miteinander anelliert. Durch die Brücke wird eine Inversion des Cyclohexen-Rings^[24] verhindert, während der gesättigte Flügel, wie Kraftfeld-Rechnungen zeigen^[23], die von Cyclohexan bekannten Konformationen einnehmen kann. Für die difunktionellen 3-Borabicyclo[3.3.1]non-6-en-Derivate **3** kommen zwei Konformationen in Betracht: die Sessel-Halbsessel- (CHC) und eine twist-Halbsessel-Konformation (THC)^[23]. Von diesen besitzt die CHC-Form die geringere Spannungsenergie.

Für die Verbindungen **1**, **3** und **4** haben wir quantenchemische Berechnungen nach der AM1-Methode^[9] und mit Ausnahme der Methoxy-Derivate **3a** und **4a**, für die einige der erforderlichen Kraftfeld-Parameter fehlen, Molekülmechanische-Berechnungen nach dem MMX-Verfahren durchgeführt. Einige Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie beziehen sich auf CHC-Konformere von **1** und **3** sowie CC-Formen von **4**.

Tab. 1. Bildungsenthalpie ΔH_f° [kJ mol⁻¹] und transannuläre B-C-Abstände [pm] für die CHC-Konformation von **1** und **3** sowie für die CC-Konformation von **2**, **4** und **5**

		1	3a	3b	3c	3d	3e
MMX	ΔH_f°	-30.4[a]		-74.7	-108.5	-138.2	-164.1
	B-C ⁶	298.3[b]		293.7	295.0	293.5	292.4
	B-C ⁷	323.6[c]		321.0	322.9	321.6	318.7
AM1	ΔH_f	-70.9	-338.8	-69.5	-90.7	-100.5	-102.5
	B-C ⁶	298.4[b]	316.8	319.2	320.3	321.1	320.0
	B-C ⁷	321.7[c]	348.8	351.3	352.0	353.1	350.0
			4a	4b	4c	4d	4e
MMX	ΔH_f°			-175.8	-202.8	-253.1	-277.8
	B-C ⁷			303.2	305.6	304.2	300.5
AM1	ΔH_f		-457.3	-187.7	-206.6	-219.1	-218.9
	B-C ⁷		310.9	309.8	306.6	306.9	304.1
		2	5a	5b	5c	5d	5e
MMX	ΔH_f°	-50.8		-95.7	-126.2	-155.6	-182.7
	B-C ⁷	299.3[c]		286.6	285.8	286.2	286.5
	B-CH ₂	356.2[d]		330.8	329.8	332.4	331.2
AM1	ΔH_f	-88.6	-357.1	-88.1	-108.8	-119.2	-120.9
	B-C ⁷	299.1[c]	319.4	323.4	321.7	324.2	325.3
	B-CH ₂	361.1[d]	390.2	391.9	392.9	396.3	391.4

[a] $\Delta H_f^\circ = -28.2$ kJ mol⁻¹ nach einer älteren MM2-Version^[20a]. – [b] Abstand C²-C⁷. – [c] Abstand C³-C⁷. – [d] Abstand C⁷-CH₂.

Die Absolutwerte der Bildungsenthalpien nach MMX und AM1 weisen z. T. beträchtliche Diskrepanzen auf, besonders bei dem Alken **1**. Während die MMX-Werte bei den Boraalkenen **3** und den Boranen **4** einen Gang proportional zur Größe des Bor-Substituenten zeigen, ist ein sol-

cher Trend bei den AM1-Daten weniger deutlich ausgeprägt. Die transannularen B-C-Abstände zeigen, daß die ungesättigten Verbindungen **3** erwartungsgemäß etwas weniger stark gefaltet sind als die entsprechenden gesättigten **4**. Sie lassen keine nennenswerte Variation der Geometrie des Bicyclus mit dem Substituenten erkennen. Die Summe der Bindungswinkel am Bor-Atom beträgt in allen Fällen praktisch 360° (maximale Abweichung 0.1° bei AM1 und 3.0° bei MMX). Das Bor-Atom besitzt also eine ideale planar-trigonale Konfiguration. Dieser Befund spricht gegen eine transannulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Bor-Atom und CC-Doppelbindung in **3**.

Während die beiden verwendeten Methoden ausweislich der Transannular-Abstände für das Alken **1** keine signifikanten Strukturunterschiede liefern und diese auch bei den Boranen **4b–e** relativ klein ausfallen (maximal 6.6 pm), sind bei den Boraalkenen **3b–e** die AM1-Werte stets 25–31 pm größer als die MMX-Daten. Ähnliches wurde mit der MNDO-Methode gefunden^[23]. Die quantenchemischen Methoden liefern für die difunktionellen Verbindungen **3** also einen weniger gefalteten Bicyclus als das Molekülmechanische Verfahren.

Elektronische Struktur

Trialkylborane besitzen drei besetzte Molekülorbitale mit σ_{BC} -Charakter^[25]. Davon bilden zwei das oberste (HOMO) und das zweithöchste besetzte MO (HOMO-1), die in symmetrischen Verbindungen wie Trimethylboran entartet sind. Aufgrund des Jahn-Teller-Effektes tritt im PE-Spektrum dieser Verbindung eine Aufspaltung auf, und man beobachtet zwei sich überlappende Ionisationsbanden mit Maxima bei 10.69 und 11.26 eV^[25]. Bei unsymmetrischer Substitution wird die Entartung aufgehoben, und es erfolgt eine Aufspaltung der beiden σ_{BC} -MOs. Bei den ungesättigten Bor-Verbindungen **3** bildet das $\pi_{C=C}$ das HOMO, und die beiden σ_{BC} -MOs folgen als HOMO-1 und HOMO-2. Für die Methoxy-Verbindungen **3a** und **4a** erwartet man in Analogie zu Methoxydimethylboran^[26] je ein hochliegendes besetztes σ_{BC} - und π_{BO} -MO, wobei das erstere einen gewissen σ_{BO}^* -Anteil besitzt.

In Tab. 2 sind die nach der AM1-Methode^[9] berechneten Energiewerte der obersten besetzten Molekülorbitale der ungesättigten Verbindungen **1** und **3** sowie der gesättigten Verbindungen **4** aufgeführt.

Photoelektronen-Spektren

Zur Aufklärung einer elektronischen Wechselwirkung zwischen der C=C-Doppelbindung und dem unbesetzten $2p_z$ -Orbital des Bors wurden die PE-Spektren der Verbindungen **1**, **3** und **4** aufgenommen (Abb. 1). Nach dem Koopmans-Theorem^[27], $IP_V = -\epsilon^{SCF}$, können die gemessenen Ionisationspotentiale mit den entsprechenden Orbitalenergien (Tab. 2) korreliert werden, so daß eine PE-spektroskopische Analyse der transannularen Wechselwirkung möglich wird.

Die beobachteten vertikalen Ionisationspotentiale sind in Tab. 3 aufgeführt; ihre Zuordnung zu Molekülorbitalen

Tab. 2. Orbitalenergien $-\epsilon^{SCF}$ [eV] von **1–5** nach AM1

	$\pi_{C=C}$	σ_{BC}	σ_{BC}	$\sigma_{BO}^*/\sigma_{CC}$
1	9.51			
3a	9.47			10.04
3b	9.45	10.05	10.60	
3c	9.46	10.06	10.39	
3d	9.46	10.05	10.22	
3e	9.47	10.03	10.16	
4a				9.96
4b		9.99	10.36	
4c		9.98	10.18	
4d		9.98	10.09	
4e		9.98	10.03	
2	9.47			
5a	9.54			9.99
5b	9.54	10.00	10.52	
5c	9.55	10.02	10.31	
5d	9.54	9.99	10.20	
5e	9.54	9.99	10.14	

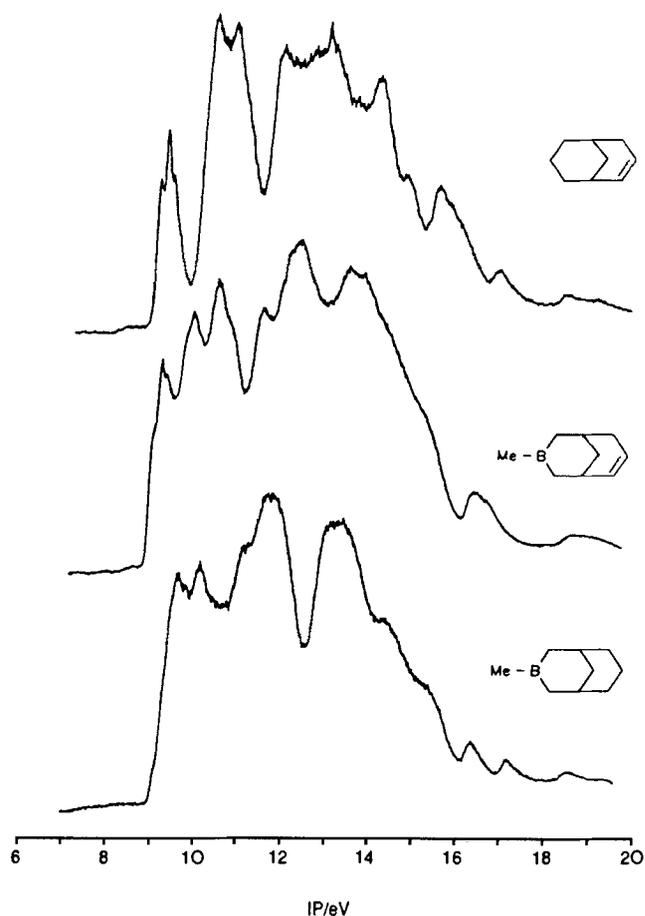


Abb. 1. PE-Spektren von **1**, **3b** und **4b**

(Tab. 2) bereitet keine besonderen Probleme. Die Spektren der gesättigten Verbindungen **4b–e** sind einander sehr ähnlich: im vorderen Bereich (<11 eV) befindet sich stets eine Doppelbande. Die Spektren der ungesättigten Verbindungen **3b, c** besitzen in diesem Bereich drei Banden. Bei **3d, e** ist die erste Ionisation nur als Schulter einer breiten Bande zu erkennen. Der ersten Ionisationsbande der ungesättigten Verbindungen **1** und **3** entspricht das $\pi_{C=C}$ -Orbital. Das zweite Ionisationspotential von **3b–e** sowie das erste der 3-Alkyl-3-borabicyclo[3.3.1]alkane **4b–e** werden einem σ_{BC} -MO zugeordnet. Dem dritten Ionisationspotential von **3b–e** bzw. dem zweiten von **4b–e** entspricht das andere σ_{BC} -MO.

Tab. 3. Vertikale Ionisationspotentiale [eV] von **1–5**

	$\pi_{C=C}$	σ_{BC}	σ_{BC}	$\sigma^*_{BO}/\sigma_{CC}$
1	8.96			
3a	8.95			9.74
3b	8.97	9.68	10.24	
3c	8.95	9.53	10.09	
3d	9.1[a]	9.36	9.79	
3e	9.0[a]	9.20	9.68	
4a				9.18
4b		9.53	10.03	
4c		9.38	9.85	
4d		9.36	9.74	
4e		9.21	9.62	
2	8.84			
5a	9.00			9.25[a]
5b	9.23	9.46	10.04	
5c	9.2	9.44	9.87	
5d	9.16	9.31		
5e	9.14	9.34		

[a] Schulter.

Die durch transanulare Wechselwirkung zwischen funktionellen Gruppen bewirkte Änderung der elektronischen Struktur spiegelt sich in den PE-Spektren wider. Eine $2p_z(B)/\pi(C=C)$ -Wechselwirkung wird sich in erster Linie an der $\pi_{C=C}$ -Ionisation beobachten lassen, da dieses MO in den difunktionellen Verbindungen gegenüber Bicyclo[3.3.1]non-2-en (**1**) stabilisiert sein sollte. Die gemäß Gl. (1) ermittelten $\Delta IP(\pi_{C=C})$ -Werte sind in Tab. 6 aufgeführt.

$$\Delta IP(\pi_{C=C}) = IP(\mathbf{1}) - IP(\text{Borabicycloalken}) \quad (1)$$

Die Werte zeigen, daß in **3** keine transanulare Wechselwirkung zwischen dem Bor-Atom und der CC-Doppelbindung vorliegt.

^{13}C -NMR-Spektren

In der Literatur wird die Eignung der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Konformationsanalyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-[18] und 3-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten[28] beschrieben. Peters et al.[29] ermittelten an Hand der chemischen Verschiebung des C^9 -Atoms von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten die in Lösung eingenommenen Konformationen und stellten fest, daß das Signal von C^9 für die jeweilige Konformation in einem charakteristischen Bereich liegt (CC: $\delta = 33.8\text{--}34.7$, CB: $\delta = 28.6\text{--}30.2$, BB: $\delta = 23.7$)^[30].

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Für die Borabicycloalkene **3** läßt sich bei einer chemischen Verschiebung des Atoms C^9 von $\delta = 32.4\text{--}32.7$ eine Halbsessel-Sessel-Form (HCC) annehmen und für die Borabicycloalkane **4** mit $\delta = 35.3\text{--}35.6$ eine Sessel-Sessel-Form (CC).

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ in den ^{13}C -NMR-Spektren von **3–5** (in CDCl_3)

	C^1/C^5	C^2/C^4	C^6/C^8	C^7	C^9	=CH ₂	R[a]
3a	27.0/29.0	24.8/24.8	134.1/34.8		123.2	32.4	52.9
3b	27.2/28.7	33.4/36.4	134.8/34.3		122.8	32.5	13.6
3c	27.3/28.7	31.3/34.0	134.9/34.4		122.8	32.7	7.9, 21.7
3d	27.3/28.7	30.2/33.5	135.1/34.4		122.8	32.7	17.2, 17.3, 25.2
3e	27.4/28.7		135.0/34.4		122.8	32.5	26.0, 26.2
4a	29.0		33.7	17.2	35.3		52.9
4b	29.9		33.6	18.5	35.4		
4c	29.9		31.9	18.5	35.6		8.7, 19.0
4d	29.7	30.6	33.5	18.2	35.6		18.6
4e	29.5		33.6	18.0	35.4		27.6
5a	31.6	22.5	43.7	144.8	35.0	112.2	52.8
5b	33.9		43.8	146.6	34.9	113.5	
5c	34.5		44.3	147.3	34.6	113.4	9.4
5d	33.7		43.8	146.6	35.2	112.6	19.4
5e	32.9		43.7	146.1	35.0	112.4	28.5

[a] Substituent am Bor-Atom.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Atome der olefinischen Doppelbindung (C^6 und C^7) gemäß Gl. (2) zeigen deren Polarität an^[31].

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}(\text{C}^6) - \delta^{13}\text{C}(\text{C}^7) \quad (2)$$

In Bicyclo[3.3.1]non-2-en (**1**) weist die Doppelbindung eine geringe Polarisierung auf ($\Delta\delta = 1.1$), die auf die schwache Donorwirkung des Brückenkopf-Atoms zurückzuführen sein dürfte. Durch die Bestimmung von $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Werten nach Gl. (3) kann die Richtung und folglich die Art der Polarisierung der endocyclischen Doppelbindung von **3** ermittelt werden.

$$\Delta\Delta\delta^{13}\text{C} = \Delta\delta^{13}\text{C}(\mathbf{1}) - \Delta\delta^{13}\text{C}(\text{Borabicycloalken}) \quad (3)$$

Ein negativer Wert von $\Delta\Delta\delta$ zeigt, daß die Doppelbindung des Borabicycloalkens in gleicher Richtung polarisiert ist wie in **1**, und bei einem positiven $\Delta\Delta\delta$ -Wert wurde die Polarität umgekehrt.

Die Werte von $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\Delta\delta^{13}\text{C}$ sind in Tab. 6 aufgeführt. Die negativen Werte von $\Delta\Delta\delta$ zeigen, daß die σ -Donor-Eigenschaft des Bors dominiert, also die Through-Bond-Wechselwirkung die Polarisierung verstärkt. Sie ist bei dem Methoxy-Derivat **3a** gegenüber den 3-Alkyl-3-borabicycloalkenen **3b–e** etwas geringer ausgeprägt, während die $\Delta\Delta\delta$ -Werte innerhalb der Alkyl-Derivate nahezu gleich sind. In wieweit eine Through-Space-Wechselwirkung, also die π -Akzeptor-Eigenschaft des Bors, der Donor-Polarisierung entgegenwirkt und sie dadurch abschwächt, läßt sich nicht angeben. Die geringere Polarisierung bei **3a** kann auf die Ausbildung einer partiellen Doppelbindung zwischen dem Bor- und dem Sauerstoff-Atom zurückgeführt werden, die die σ -Donor-Fähigkeit des Bors verringert.

^{11}B -NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ von Bor-organischen Verbindungen liegen zumeist zwischen +90 und –30 relativ zu externem Bortrifluorid–Ether^[32]. Mit einem Wechsel der Koordinationszahl des Bor-Atoms von 3 zu 4 ist eine Verschiebung der ^{11}B -Resonanz zu niedrigeren Frequenzen (kleineren δ -Werten) verbunden. Mit Hilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnten selbst an schwachen Donor-Akzeptor-Paaren deren Temperaturabhängigkeit^[33] sowie sterische Einflüsse^[34] untersucht werden.

In Tab. 5 stehen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Borabicycloalkene **3**. Als monofunktionelle Bezugsverbindungen sind auch die Borabicycloalkane **4** vermessen worden. Der Wert für das Methoxy-Derivat **3a** liegt in dem für Bormonoalkoxy-Verbindungen normalen Bereich^[32]. Auch hier wird in den difunktionellen Verbindungen die Wechselwirkung am Unterschied der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte gegenüber den monofunktionellen Substanzen mit dem gleichen Bor-Substituenten deutlich, die nach Gl. (4) (Tab. 6) analog zu Gl. (1) ermittelt wird.

$$\Delta\delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}(\text{Borabicycloalkan}) - \delta^{11}\text{B}(\text{Borabicycloalken}) \quad (4)$$

Die kleinen negativen $\Delta\delta^{11}\text{B}$ -Werte von **3** sprechen für einen schwachen induktiven (through bond) Effekt und ge-

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ in den ^{11}B -NMR-Spektren von **3–5** (in CDCl_3)

3a	3b	3c	3d	3e
55.0	86.4	86.7	86.3	86.2
4a	4b	4c	4d	4e
54.6	83.4	83.8	84.2	84.6
5a	5b	5c	5d	5e
53.2	79.9	80.5	80.5	82.3

gen eine transannulare Wechselwirkung des Bor-Atoms mit der C=C-Doppelbindung.

Tab. 6. Wechselwirkungsparameter $\Delta\text{IP}(\pi_{\text{C}=\text{C}})$ [eV], $\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^{11}\text{B}$ von **3** und **5**

	R[a]	$\Delta\text{IP}(\pi_{\text{C}=\text{C}})$ [b]	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ [c]	$\Delta\Delta\delta^{13}\text{C}$ [d]	$\Delta\delta^{11}\text{B}$ [e]
3a	OCH ₃	0.00	10.9	-9.8	-0.4
3b	CH ₃	0.01	12.0	-10.9	-3.0
3c	C ₂ H ₅	-0.01	12.1	-11.0	-2.9
3d	i-C ₃ H ₇	(0.14) ^[f]	12.3	-11.2	-2.1
3e	t-C ₄ H ₉	(0.04) ^[f]	12.2	-11.1	-1.6
5a	OCH ₃	-0.15	32.6	10.2	1.4
5b	CH ₃	-0.39	33.1	9.8	3.5
5c	C ₂ H ₅	-0.36	33.9	9.0	3.3
5d	i-C ₃ H ₇	-0.32	34.0	8.9	3.7
5e	t-C ₄ H ₉	-0.30	33.7	9.2	2.3

[a] Substituent am Bor-Atom. – [b] Berechnet nach Gl. (1) bzw. (5). – [c] Berechnet als Gl. (2) bzw. (6). – [d] Berechnet nach Gl. (3) bzw. (7). – [e] Berechnet nach Gl. (4). – [f] Schulterwert.

Ergebnisse für die 7-Methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonane

Struktur

Durch die Einführung einer Methylen-Gruppe in 7-Stellung und somit die Überführung dieses Kohlenstoff-Atoms von einem sp^3 - in ein sp^2 -Zentrum erfolgt bei den 7-Methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonanen **5** eine Verminderung der transannularen Abstoßung und damit eine Verkleinerung dieses Abstandes relativ zu den 3-Borabicycloalkenen **4**. Während der Cyclohexen-Ring in den 3-Borabicycloalkenen **3** starr ist, kann in **5** der Cyclohexan-Ring mit der exocyclischen Doppelbindung alle Konformationen eines freien Cyclohexan-Ringes einnehmen. In Tab. 7 sind die nach Kraftfeld-Rechnungen erhaltenen Spannungsenergien der CC-, BC-, CB-, TT- (twist-twist) und BB-Konformation von 3-Methyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (**5b**) zu sehen. Die erhaltenen Werte weisen die CC-Form als die bei weitem bevorzugte Konformation aus.

Die nach MMX und AM1 erhaltenen Bildungsenthalpien und die transannularen Abstände B-C⁷ für die Verbindungen **2** und **5** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bezüglich der ΔH_f -Werte weisen die Ergebnisse der beiden Methoden wie bei den Verbindungen **1–4** erhebliche Diskrepanzen auf. Die Abstände des Bors zum ersten C-Atom der Doppelbindung (B-C⁷) sind in diesen Verbindungen um 5.8–11.7 pm kürzer als in den entsprechenden endocyclischen Verbindungen (B-C⁶). Innerhalb der 3-Alkyl-7-methylen-3-borabicycloalkane **5b–e** sind die B-C⁷- und die B-CH₂-Abstände nahezu konstant. Für die Winkelsumme am Bor-Atom wird nur eine kleine Abweichung (max. 4.4°) vom 360°-Wert bei den Verbindungen mit größeren Substituenten (**5d, e**) festgestellt. Die planar-trigonale Konfiguration weist also keine nennenswerte Störung auf.

Tab. 7. Spannungsenergie [kJ mol^{-1}] verschiedener Konformere von 3-Methyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (**5b**) nach MMX

Konformation	Spannungsenergie
BB	89.2
TT	67.3
BC	55.4
CB	44.0
CC	22.1

Wie schon bei den Boraalkenen **3** (s.o.) fällt auch bei **5** die Vergrößerung des transanularen Abstandes B-C⁷ um 35.9–38.8 pm nach AM1 gegenüber der Kraftfeld-Rechnung auf. Für den B-CH₂-Abstand beträgt dieser Unterschied 60.2–63.9 pm. Ähnliche Ergebnisse wurden mit der MNDO-Methode erhalten^[23]. Bei den semiempirischen quantenchemischen Verfahren werden repulsive Kräfte offenbar überbewertet, und deshalb wird ein weniger gefalteter, abgeflachter Bicyclus erhalten. Auch bei der monofunktionellen Verbindung **2** ist dies weitaus weniger stark ausgeprägt: Hier werden nach beiden Methoden praktisch gleiche Transanular-Abstände C³-C⁷ gefunden, und beim C⁷-CH₂-Abstand ist der AM1-Wert nur 4.9 pm größer als der MMX-Wert.

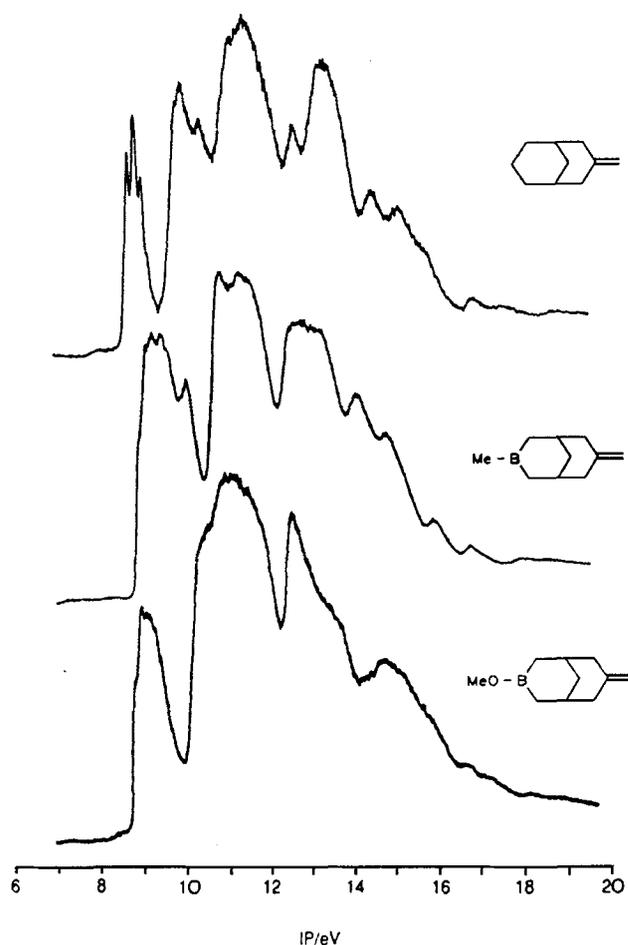
Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur der 7-Methylen-3-borabicycloalkane **5** ist zu derjenigen der entsprechenden Borabicycloalkene **3** analog: Bei dem monofunktionellen Alken **2** und den 7-Methylen-3-boraalkanen **5** stellt $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ das HOMO. Das HOMO-1 der Borabicycloalkene **5** ist ein σ_{BC} -Orbital, das bei dem Methoxy-Derivat **5a** einen antibindenden σ_{BO}^* -Anteil besitzt. HOMO-2 ist das zweite σ_{BC} . Die nach AM1 berechneten Orbitalenergien sind in Tab. 2 aufgelistet.

Die geringe Abweichung der Energie von $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ um maximal 0.08 eV in **5** gegenüber 3-Methylenbicyclo[3.3.1]nonan (**2**) deutet auf keine wesentlichen transanularen Wechselwirkungen hin.

Photoelektronen-Spektren

Von den PE-Spektren von **2** und **5** sind typische Beispiele in Abb. 2 wiedergegeben; die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Zuordnung der Ionisationsbanden zu Molekülorbitalen kann wie bei **1**, **3** und **4** ohne größere Mühe erfolgen. Die erste Bande entspricht stets der Ionisation aus dem $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Orbital. Der Wert der monofunktionellen Verbindung **2** (8.84 eV) bildet den Bezugspunkt für die difunktionellen Substanzen (Gl. 5). Im Spektrum des Methoxy-Derivats **5a** erkennt man im vorderen Bereich (<10 eV) zwei sich eng überlappende Banden. Bei den Spektren von **5b**, **c** liegen in diesem Bereich drei sich überlagernde Banden. Die dritte Bande ist bei **5d**, **e** durch die ersten beiden verdeckt und nicht mehr einwandfrei, auch nicht als Schulter, zu erkennen. Der zweiten und der dritten Ionisation werden die beiden σ_{BC} -Orbitale (HOMO-1 und HOMO-2) zugewiesen. Die Ionisationspotentiale weichen für $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ um maximal 0.54 eV von den berechneten Orbitalenergien (Tab. 3) ab.

Abb. 2. PE-Spektren von **2**, **5a** und **5b**

$$\Delta IP(\pi_{C=C}) = IP(2) - IP(\text{Borabicycloalken}) \quad (5)$$

Beim Vergleich der Ionisationspotentiale für das $\pi_{C=C}$ -Orbital der difunktionellen Verbindungen **5** mit der monofunktionellen Verbindung **2** ist eine deutliche Abweichung von der Additivität festzustellen. Die $\Delta IP(\pi_{C=C})$ -Werte (Tab. 6) zeigen eine Stabilisierung von $\pi_{C=C}$ an, die auf eine transannulare Wechselwirkung zwischen dem virtuellen p_z -Orbital des Bor-Atoms und dem π -MO der exocyclischen Doppelbindung hinweist. Eine Abweichung innerhalb der $\Delta IP(\pi_{C=C})$ -Werte bei den 3-Alkyl-7-methylen-3-boraalkanen **5b–e** von nur 0.09 eV läßt trotz der Variation der Alkyl-Substituenten auf einen nahezu konstanten Abstand zwischen dem Akzeptor/Donor-Paar in der Gasphase schließen. Dies stimmt qualitativ mit den Ergebnissen der Kraftfeld- und der quantenchemischen Berechnungen (Tab. 1) überein.

¹³C-NMR-Spektren

Die Eignung der ¹³C-NMR-Spektroskopie als Untersuchungsmethode auf transannulare Wechselwirkungen wurden am Beispiel des 3,7-Dimethylenbicyclo[3.3.1]nonans, das die CC-Konformation besitzt, demonstriert^[30]. Dabei fand man für die Kohlenstoff-Atome der exocyclischen C=C-Doppelbindungen der difunktionellen gegenüber der monofunktionellen Verbindung (**2**) eine Hochfeldverschiebung der Signale von C³ und C⁷ um 5 ppm sowie eine Tiefeldverschiebung der Signale der terminalen C-Atome um 3.1 ppm.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind für die Verbindungen **5** in Tab. 4 aufgeführt. Die chemische Verschiebung von C⁹ paßt mit $\delta = 34.9\text{--}35.7$ zur CC-Form des Bicyclononan-Gerüsts. Die Unterschiede in den δ -Werten ($\Delta\delta$) der C-Atome einer exocyclischen Doppelbindung sind ein Zeichen ihrer Polarität^[31b]. Die nach Gl. (6) ermittelte Differenz $\Delta\delta^{13}\text{C}$ kann eine Verstärkung, eine Abschwächung oder sogar eine Umkehrung der Polarisierung der C=C-Doppelbindung anzeigen. Als Indikator dienen die $\Delta\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die man nach Gl. (7) als Differenz des $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von **2** und der Boraalkene **5** erhält. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 6 aufgelistet. Daß die Polarität der C=C-Doppelbindung bei **5** kleiner ist als beim Alken **2**, ist auf die transannulare Akzeptor-Wirkung des Bors zurückzuführen.

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}(\text{C}^7) - \delta^{13}\text{C}(\text{=CH}_2) \quad (6)$$

$$\Delta\Delta\delta^{13}\text{C} = \Delta\delta^{13}\text{C}(\mathbf{2}) - \Delta\delta^{13}\text{C}(\text{Borabicycloalken}) \quad (7)$$

Bei den Verbindungen **5b–e** unterscheiden sich die $\Delta\Delta\delta$ -Werte maximal um nur 0.9. Das bedeutet, daß es auch bei größeren Substituenten zu keiner wesentlichen Änderung der Konformation des Bicyclus und des Abstandes der funktionellen Gruppen kommt.

¹¹B-NMR-Spektren

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der 7-Methylenborabicycloalkane **5** und der Borabicycloalkane **4** sind in Tab. 5 aufgeführt; die nach Gl. (4) ermittelten $\Delta\delta^{11}\text{B}$ -Werte stehen in Tab. 6. Eine

leichte Hochfeldverschiebung, erkennbar an den positiven $\Delta\delta$ -Werten von 1.4–3.7, in den di- gegenüber den monofunktionellen Verbindungen zeigt eine zwar schwache, aber deutlich meßbare transannulare Wechselwirkung bei den hier behandelten Verbindungen an.

Diskussion

Durch Kraftfeld- (MMX) und quantenchemische Rechnungen (AM1) wurde die Sessel-Sessel-Form (CC) bei den Borabicycloalkanen **4**, die Sessel-Halbsessel-Form (CHC) bei den 3-Borabicyclo[3.3.1]non-6-en-Derivaten **3** und die Sessel-Sessel-Form (CC) bei den 7-Methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten **5** als stabilste Konformation ermittelt.

Im Falle der Verbindungen mit endocyclischer Doppelbindung (**3**) konnte durch PE-Spektroskopie eine transannulare Through-Space-Wechselwirkung von $\pi_{C=C}$ mit dem unbesetzten $2p_z$ -Orbital des Bor-Atoms ausgeschlossen werden. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der C=C-Doppelbindungs-Kohlenstoff-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren von **3** gegenüber dem Alken **1** lassen sich durch eine Dominanz der Throgh-Bond-Wechselwirkung erklären. Die gleiche Ursache haben die Unterschiede in der chemischen Verschiebung des Bor-Atoms von **3** relativ zu den gesättigten Verbindungen **4**; auch die ¹¹B-NMR-Daten deuten auf das Fehlen transannularer Effekte.

Für das Verbindungssystem mit der exocyclischen Doppelbindung (**5**) zeigen die PE-spektroskopisch erhaltenen Daten eine deutliche transannulare Wechselwirkung zwischen dem Akzeptor/Donor-Paar Bor/C=C-Doppelbindung. Die ¹³C- und ¹¹B-NMR-Werte sprechen ebenfalls für eine solche Wechselwirkung. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Arten von Boraalkenen ist weniger auf den Abstand zwischen den beiden funktionellen Gruppen, der in beiden Fällen etwa 290–350 pm beträgt, zurückzuführen als vielmehr auf die Orientierung des $\pi_{C=C}$ -MOs zum unbesetzten p_z -Orbital des Bors, die im exocyclischen Fall eine bessere Überlappung ermöglicht.

Die als Indikatoren für die transannulare Wechselwirkung verwendeten Parameter, $\Delta IP(\pi_{C=C})$, $\Delta\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^{11}\text{B}$ (Tab. 6), kommen zwar für die hier untersuchten Verbindungen zu qualitativ gleichen Resultaten, jedoch zeigt ein näherer Vergleich, daß nur zwischen den Ergebnissen der PE- und der ¹¹B-NMR-Spektroskopie eine lineare Korrelation (Korrelationskoeffizient $r = 0.9$) besteht. Beide experimentellen Methoden sind also zum Studium derartiger nichtbindender Effekte, die in dem Abstandsbereich von ca. 300 pm noch relativ klein sind, gut geeignet. Bezüglich der Korrelation der Ergebnisse ist auch zu berücksichtigen, daß die PE-Messungen in der Gasphase und die NMR-Messungen in Lösung erfolgen. Da der Aggregatzustand und das Lösungsmittel sich sowohl auf das Konformationsverhalten als auch auf die elektronische Struktur auswirken können, dürften die transannularen Wechselwirkungen davon keineswegs unbeeinflusst bleiben. Bemerkenswerterweise besteht bei den Boraalkenen **5b–e** auch eine lineare Korrelation ($r = 0.9$) zwischen den $\Delta IP(\pi_{C=C})$ -Werten und den mit der MMX-Methode berechneten Abständen zwischen dem

Bor-Atom und der CC-Doppelbindung (Tab. 1). Dieser Befund spricht für einen rein homokonjugativen (through space) Effekt.

In den IR-Spektren (siehe exp. Teil) findet man für die difunktionellen Alkene eine leichte Abnahme um 3–8 cm⁻¹ der C=C-Valenzschwingung gegenüber den Bezugsverbindungen **1** und **2**, die eine geringe Schwächung dieser Bindung anzeigt, nähere Aussagen aber nicht ermöglicht.

Es kann nicht überraschen, daß die verwendeten theoretischen Verfahren (MMX und AM1) für beide Verbindungssysteme keine transannuläre Wechselwirkung anzeigen: Bei den Kraftfeldrechnungen ist eine Bindungspolarisierung nicht vorgesehen und kann deshalb auch nicht gefunden werden, und die semiempirische quantenchemische Methode liefert für die difunktionellen Verbindungen **3** und **5** Strukturen mit zu großen transannulären Abständen. Da die nach beiden Methoden berechneten Strukturdaten für die Alkene **1** und **2** sowie die Borane **4** nur geringe Differenzen aufweisen, dürften die bei **3** und **5** gefundenen systematischen Unterschiede auf unzureichende Parameterisierung für Verbindungen mit Bor-Atomen und Doppelbindungen zurückzuführen sein.

Wir danken Herrn K. Kowski für die Aufnahme der Photoelektronenspektren und Herrn H. Bandmann für die NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi 510. – Elementaranalysen: C,H,N-Analysator Carlo Erba 1106. – IR: PYE UNICAM SP3-100 oder FTIR-Spektrometer Perkin-Elmer 1600. – ¹H-NMR: Varian XL-200 (200 MHz), Bruker AMX 300 (300 MHz). – ¹³C-NMR (Tab. 4): Varian XL-200 (50.3 MHz), Bruker AMX 300 (75 MHz). Die Zuordnung der Signale wurde durch APT-Spektren gesichert. – ¹¹B-NMR (Tab. 5): Varian XL-200 (64.3 MHz), Bruker AMX 300 (96.3 MHz), äußerer Standard: Bortrifluorid–Ether ($\delta = 0$), Meßgenauigkeit ± 0.5 . – MS (70 eV): Finnigan MAT 312 (Direkteinlaß). – GC/MS: Varian 3700 oder Hewlett-Packard HP 5890 Ser. II/Hewlett-Packard HP 5971A (70 eV). – Photoelektronenspektren: Hochauflösendes Photoelektronenspektrometer UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus, Strahlungsquelle: He(I)-Lampe (21.21 eV, 58.46 nm), Kalibrierung der Spektren mit Xenon-Linien (12.130 und 13.436 eV) und Argon-Linien (15.759 und 15.937 eV). Auflösung ca. 0.02 eV, im Bereich breiter, sich überlappender Banden etwa ± 0.05 eV. Die Substanzen wurden durch ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, Dampfdruck im Einlaßsystem 1–10 Pa.

Die AM1-Rechnungen wurden mit den Programmpaketen MOPAC 5.12 und MOPAC 6.1^[35] durchgeführt. Die Kraftfeld-Berechnungen (MMX) wurden mit dem Programm PCMODEL-PI (V3.3) der Firma Serena Software, Bloomington, Indiana/USA, auf einem IBM/AT-kompatiblen Computer der Firma Kontron (KAT) durchgeführt. Als Inkrement der Bildungsenthalpie wurde für die B–C-Bindung ein Wert von 1.2 kJ mol⁻¹ verwendet^[36].

Herstellung der Verbindungen: Die Arbeiten mit den leicht entzündlichen und Feuchtigkeits-empfindlichen Organobor-Verbindungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren wasserfrei gemacht und anschließend unter Argon destilliert und aufbewahrt.

Bicyclo[3.3.1]non-2-en (1) wurde nach Lit.^[10] hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch mehrfache Sublimation bei 75°C. Schmp. 96–98°C (Lit. 96.5–97°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.86\text{--}5.66$ (m, 2H, =CH), 2.28 (m, 2H, >CH–), 1.99–1.34 (m, 10H, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 18.2\text{ C}^7, 27.2\text{ C}^5, 29.2\text{ C}^6, 29.6\text{ C}^1, 32.4\text{ C}^9, 34.2\text{ C}^4, 129.4\text{ C}^3, 130.5\text{ C}^2$. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$ (=CH), 1650 (C=C), 1450 (CH₂). – MS, *m/z* (%): 122 (41) [M⁺], 80 (100).

3-Methoxy-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en (3a) wurde nach Lit.^[11] hergestellt. Sdp. 76–77°C/9 Torr (Lit. 73–74.0°C/8 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.7\text{--}5.3$ (m, 2H, =CH–), 3.58 (s, 3H, OCH₃), 2.41–0.73 (m, 10H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$ (=CH), 3020 (=CH), 1470 (CH₃, CH₂), 700 (=CH). – MS, *m/z* (%): 150 (98) [M⁺], 109 (100).

3-Alkyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-ene

3-Methyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en (3b): In Anlehnung an Lit.^[12] wurden zu einer frisch hergestellten Grignard-Reagenz-Lösung von Methylmagnesiumiodid in Diethylether, die aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium und 17.90 g (0.13 mol) Methyljodid erhalten wurde, innerhalb von 1.5 h 15.00 g (0.10 mol) 3-Methoxy-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en (**3a**) getropft. Hierbei ist eine leichte Erwärmung der Reaktionsmischung festzustellen, und man beobachtet an der Eintropfstelle die Bildung eines weißen Niederschlages. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung 30 min unter Rückfluß gehalten. Der Ether wird i. Vak. entfernt und der feste Rückstand viermal mit jeweils 50 ml wasserfreiem *n*-Hexan extrahiert. Die dekantierten Lösungen werden vereinigt, und das *n*-Hexan wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird anschließend i. Vak. fraktioniert. Ausb. 6.86 (51%), Sdp. 54°C/12 Torr (Lit. 55–56°C/13 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.70\text{--}5.41$ (m, 2H, =CH), 2.40–1.33 (m, 10H), 0.67 ppm (s, 3H, CH₃). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3020 (=CH), 1645 (C=C), 1450 (CH₃, CH₂), 1380 (CH₃). – MS, *m/z* (%): 134 (74) [M⁺], 93 (100).

3-Ethyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en (3c): Auf dem für **3b** beschriebenen Wege wurden aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 18.72 g (0.12 mol) Ethyljodid und 15.00 g (0.10 mol) **3a** 8.84 g (60%) Produkt erhalten. Sdp. 75–76°C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.75\text{--}5.41$ (m, 2H, =CH–), 2.41–2.23 (m, 4H, >CH– und CH₂CH=), 1.9–1.5 (m, 6H), 1.1 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH₂CH₃), 0.9 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3020 (=CH), 1645 (C=C), 1450 (CH₃, CH₂), 700 (=CH). – MS, *m/z* (%): 148 (83) [M⁺], 79 (100).

3-Isopropyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en (3d): Auf dem für **3b** beschriebenen Wege wurden 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 10.21 g (0.13 mol) 2-Chlorpropan und 15.00 g (0.10 mol) **3a** miteinander umgesetzt. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. gab man zu dem festen Rückstand 100 ml *n*-Hexan. Die entstandene Suspension wurde abgefrittet. Den Rückstand extrahierte man zweimal mit jeweils 50 ml *n*-Hexan. Nach Entfernen des *n*-Hexans i. Vak. wurde die verbleibende klare Flüssigkeit i. Vak. fraktioniert. Ausb. 10.82 g (67%), Sdp. 78°C/10 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.75\text{--}5.41$ (m, 2H, =CH–), 2.42–2.29 (m, 4H, >CH– und CH₂CH=), 1.85–1.73 (m, 6H), 0.95 (m, 1H, BCH<), 0.9 (d, *J* = 2.3 Hz, 3H, CH₃CHCH₃), 0.87 (d, *J* = 2.2 Hz, 3H, CH₃CHCH₃). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3020 (=CH), 1645 (C=C), 1460 (CH₃, CH₂), 700 (=CH). – MS, *m/z* (%): 162 (61) [M⁺], 41 (100).

3-tert-Butyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en (3e): Auf dem für **3d** beschriebenen Weg wurden aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 12.03 g (0.13 mol) *tert*-Butylchlorid und 15.00 g (0.10 mol) **3a** 12.37 g (70%) Produkt erhalten. Sdp. 93°C/10 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.64\text{--}5.3$ (m, 2H, =CH–), 3.24–2.2 (m, 4H, >CH– und

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$, 1.76–1.2 (m, 6H), 0.74 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 3020 ($=\text{CH}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1465 (CH_3 , CH_2), 690 ($=\text{CH}$). – MS (hochaufgelöst), m/z : 176.1668 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{B}$ 176.0955).

3-Methoxy-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (4a): Die Hydrierung von **3a** erfolgte mit 10% Platin auf Aktivkohle als Katalysator auf dem in Lit.^[11] beschriebenen Weg. Ausb. 88% (Lit. 86% mit technischem Platin). Sdp. 71–73°C/9 Torr (Lit. 65–67°C/7 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.61$ (s, 3H, OCH_3), 2.13 (m, 2H, >CH-), 1.5–0.9 (m, 12H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 , CH_2 , CH), 1470 cm^{-1} (CH_3 , CH_2). – MS, m/z (%): 152 (93) [M^+], 56 (100).

3-Alkyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonane

3-Methyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (4b): Auf dem für **3b** beschriebenen Weg wurden aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 18.45 g (0.13 mol) Methyljodid und 15.20 g (0.10 mol) **4a** 4.00 g (30%) Produkt erhalten. Sdp. 54–55°C/11 Torr (Lit.^[12] 43–44°C/7 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.08$ (m, 2H, >CH-), 1.57–0.8 (m, 12H), 0.67 (s, 3H, CH_3). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 , CH_2 , CH), 1450 (CH_3 , CH_2). – MS, m/z (%) = 136 (57) [M^+], 95 (100).

3-Ethyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (4c): Auf dem für **3b** beschriebenen Weg wurden aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 19.50 g (0.13 mol) Ethyljodid und 15.20 g (0.10 mol) **4a** 8.40 g (56%) Produkt erhalten. Sdp. 76°C/10 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.1$ (m, 2H, >CH-), 1.58–0.6 (m, 12H), 0.94–0.83 (m, 5H, CH_2CH_3). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2940\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 , CH_2 , CH), 1450 (CH_3 , CH_2). – MS; m/z (%): 150 (51) [M^+], 121 (100).

3-Isopropyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (4d): Auf dem für **3b** beschriebenen Weg wurden aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 9.82 g (0.13 mol) 2-Chlorpropan und 15.20 g (0.10 mol) **4a** 8.10 g (50%) Produkt erhalten. Sdp. 74°C/10 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (m, 2H, >CH-), 1.60–0.60 (m, 13H), 0.89 [d, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 , CH_2 , CH), 1450 (CH_3 , CH_2). – MS (hochaufgelöst), m/z : 164.0095 (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{B}$ 163.9250).

3-tert-Butyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (4e): Auf dem für **3b** beschriebenen Weg wurden aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium, 12.03 g (0.13 mol) *tert*-Butylchlorid und 15.20 g (0.10 mol) **4a** 9.20 g (51%) Produkt erhalten. Sdp. 95°C/10 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.11$ (m, 2H, >CH-), 1.65–0.6 (m, 12H), 0.85 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 , CH_2 , CH), 1470 (CH_3 , CH_2). – MS (hochaufgelöst), m/z : 178.1835 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}$ 178.1115).

3-Methylenbicyclo[3.3.1]nonan (2): Die Darstellung erfolgte nach dem in Lit.^[15] beschriebenen Verfahren. Ausb. 29% (Lit. 77%), Sdp. 71°C/10 Torr (Lit.^[37] 182°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.61$ (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.50–1.23 (m, 14H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.9 \text{ C}^7$, 29.5 C^1 , C^5 , 32.5 C^6 , C^8 , 34.5 C^9 , 40.4 C^2 , C^4 , 107.1 $=\text{CH}_2$, 150.4 C^3 . – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}$), 1760 ($=\text{CH}_2$), 1648 ($\text{C}=\text{C}$), 1450 (CH_2), 880 ($=\text{CH}_2$). – MS; m/z (%): 136 (35) [M^+], 93 (100).

3-Alkyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonane

Über 1-Boraadamantan

1-Boraadamantan-Tetrahydrofuran-Komplex wurde nach Lit.^[38] mit 57% Ausb. (Lit. 90%) hergestellt. Schmp. 83–86°C (Lit. 84–88°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.88$ (m, 2H, $\text{OCH}=\text{CH-}$, THF), 2.22 (breites s, 3H, >CH-), 1.93 (m, 2H, $\text{OCH}=\text{CH-}$, THF), 1.52 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.69 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, BCH_2). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.7$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2995\text{--}2820 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 , CH), 1460 (CH_2).

3-Methyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (5b) wurde nach Lit.^[15] aus 1-Boraadamantan-Tetrahydrofuran-Komplex mit 65% Ausb. (Lit. 75%) hergestellt. Sdp. 38°C/0.1 Torr (Lit. 77–80°C/21 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.63$ (d, $J = 1.3$ Hz, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.34 (breites Signal, 2H, >CH-), 2.28–0.82 (m, 10H), 0.63 (s, 3H, CH_3). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3079 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1465, 1450 (CH_3 , CH_2), 895 ($=\text{CH}_2$). – MS, m/z (%): 148 (60) [M^+], 41 (100).

3-Ethyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (5c): Zu einer Suspension aus 10.3 g (59.9 mmol) 1-Boraadamantan-THF-Komplex in 100 ml wasserfreiem *n*-Pentan unter Argon wurden bei -60°C 90 ml 0.5 M Lithioethan-Lösung^[39] in *n*-Pentan getropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1.5 h bei Raumtemp. gerührt und dann weitere 1.5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einem Eisbad auf 0–5°C gebracht. Bei dieser Temp. wurden 3.93 g (50.0 mmol) über Calciumhydrid frisch destilliertes Acetylchlorid zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde unter Argon über eine Umkehrfritte abfiltriert und mit 30 ml wasserfreiem *n*-Pentan gewaschen. Das *n*-Pentan wurde abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zur weiteren Reinigung wurden dem Destillat 30 ml wasserfreies *n*-Pentan und 10 ml wasserfreies Pyridin zugefügt, und die Mischung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene 1-Boraadamantan-Pyridin-Komplex wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde i.Vak. fraktioniert. Ausb. 2.00 g (25%), Sdp. 97°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.62$ (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.39 (breites Signal, 2H, >CH-), 2.28–0.75 (m, 12H), 0.92 (t, $J = 6.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1465, 1450 (CH_3 , CH_2), 890 ($=\text{CH}_2$). – MS, m/z (%): 162 (16) [M^+], 133 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$].

3-Isopropyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (5d): Auf dem für **5b** beschriebenen Weg^[15] wurden aus 4.37 g (21.2 mmol) 1-Boraadamantan-THF-Komplex, 100 ml 0.2 M 2-Lithiopropan-Lösung^[39] in *n*-Pentan und 1.66 g (21.2 mmol) Acetylchlorid 1.50 g (40%) Produkt erhalten. Sdp. 64–65°C/0.05 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.62$ (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.39 (breites Signal, 3H, >CH-), 2.33–0.80 (m, 10H), 0.92 [d, $J = 5.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1465–1440 (CH_3 , CH_2), 1380, 1360 (CH_3), 890 ($=\text{CH}_2$). – MS (hochaufgelöst), m/z : 176.1658 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{B}$ 176.1180).

3-tert-Butyl-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (5e): Auf dem für **5b** beschriebenen Weg^[15] wurden aus 20.00 g (0.10 mol) 1-Boraadamantan-THF-Komplex, 54.6 ml 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan (Aldrich) und 7.85 g (0.10 mol) Acetylchlorid 9.04 g (49%) Produkt erhalten. Sdp. 80°C/0.05 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.61$ (t, $J = 1.3$ Hz, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.38 (breites Signal, 2H, >CH-), 2.29–0.77 (m, 12H), 0.88 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}$), 1642 ($\text{C}=\text{C}$), 1475–1440 (CH_3 , CH_2), 1385, 1355 (CH_3), 890 ($=\text{CH}_2$). – MS (hochaufgelöst), m/z : 190.1835 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{B}$ 190.1440).

Über 3-Methoxy-7-methylen-3-borabicyclo[3.3.1]nonan (5a)

5a wurde auf dem in Lit.^[13] beschriebenen Weg mit 38% Ausb. (Lit. 95%) erhalten. Sdp. 88–89°C/10 Torr (Lit. 34–36°C/1 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.68$ (t, $J = 1.3$ Hz, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 3.56 (s, 3H, OCH_3), 2.28 (breites Signal, 2H, >CH-), 2.22–0.80 (m, 10H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1470 (CH_3 , CH_2), 1400–1300 (B–O), 895 ($=\text{CH}_2$). – MS, m/z (%): 164 (44) [M^+], 57 (100).

5b: Zu einer unter Argon frisch hergestellten Grignard-Reagenz-Lösung von Methylmagnesiumiodid in wasserfreiem Diethylether,

erhalten durch Umsetzung von 0.46 g (18.9 mmol) Magnesium mit 2.41 g (17.0 mmol) Methyljodid, wurde unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.13 g (13.0 mmol) **5a** in 10 ml wasserfreiem Ether getropft. Die Reaktionsmischung erwärmte sich leicht, und an der Eintropfstelle bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 30 min unter Rückfluß gehalten. Der Ether wurde bei Raumtemp. unter reduziertem Druck entfernt, und 50 ml *n*-Pentan wurden zugegeben. Der angefallene Feststoff wurde unter Argon über eine Umkehrfritte abfiltriert und mit weiteren 50 ml *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wurde das *n*-Pentan i. Vak. entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit i. Vak. fraktioniert. Ausb. 0.97 g (50%).

5c: Aus 0.46 g (18.9 mmol) Magnesium, 2.65 g (17.0 mmol) Ethyljodid und 1.97 g (12.0 mmol) **5a** wurden nach der für **5b** beschriebenen Methode 0.59 g (30%) Produkt erhalten.

5d: Aus 0.60 g (24.7 mmol) Magnesium, 2.71 g (22.0 mmol) 2-Brompropan und 2.78 g (17.0 mmol) **5a** wurden auf dem für **5b** beschriebenen Weg 1.94 g (64.5%) Produkt erhalten.

5e: Aus 0.60 g (24.7 mmol) Magnesium, 3.01 g (22.0 mmol) *tert*-Butylbromid und 1.49 g (9.10 mmol) **5a** wurden nach dem für **5b** beschriebenen Verfahren 0.73 g (42%) Produkt erhalten.

- [1] Teil 3: G. Spanka, H. Duddeck, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 2119.
- [2] G. Haufe, G. Mann, *Chemistry of Alicyclic Compounds – Structure and Chemical Transformations*, Elsevier, Amsterdam/VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1989**; G. Haufe, M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **1979**, *19*, 70.
- [3] W. O. Kermack, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1922**, *121*, 427.
- [4] N. J. Leonard, J. A. Adamcik, C. Djerassi, O. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4858; N. J. Leonard, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 423.
- [5] G. Spanka, P. Rademacher, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 592; G. Spanka, R. Boese, P. Rademacher, *ibid.* **1987**, *52*, 3362.
- [6] [6a] H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 460. – [6b] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153. – [6c] J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, **1978**.
- [7] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1; R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 696; M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 245; H. D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 283.
- [8] [8a] Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington D.C., **1982**. – [8b] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127. – [8c] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312.
- [9] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Helay, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *7*, 513.
- [10] J. P. Schäfer, C. A. Flegal, L. M. Honig, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1372.
- [11] B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, S. I. Frolov, *Isv. Akad. Nauk.*

- SSSR Ser. Khim.* **1967**, 2290; engl. 2193; *Chem. Abstr.* **1968**, *68*, 49673q.
- [12] Y. N. Bubnov, S. I. Frolov, B. M. Mikhailov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1968**, 824, engl. 790; *Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 77309q; Y. N. Bubnov, A. I. Grandberg, M. S. Grigorian, V. G. Kiselev, M. I. Struchkova, B. M. Mikhailov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 93.
- [13] B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, E. P. Prokofév, *Akad. Nauk. Doklady SSSR* **1972**, *206*, 125; engl. 712; *Chem. Abstr.* **1973**, *78*, 29866h; B. M. Mikhailov, V. N. Smirnov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR* **1974**, 1137, engl. 1079; *Chem. Abstr.* **1974**, *81*, 49716z.
- [14] B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *39*, 505.
- [15] B. M. Mikhailov, M. E. Gursky, T. V. Potapova, A. S. Shashkov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 81; M. E. Gursky, S. V. Baranin, A. S. Shashkov, A. I. Lutsenko, B. M. Mikhailov, *ibid.* **1983**, *246*, 129.
- [16] P. Kovacic, J. H. Liu, G. A. Gauger, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 543.
- [17] J. A. Peters, J. M. A. Baas, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3313.
- [18] H. J. Schneider, W. Ansorge, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 265.
- [19] R. S. Glass (Hrsg.), *Conformational Analysis of Medium-Sized Heterocycles*, VCH Verlagsges., Weinheim, **1988**.
- [20] [20a] N. L. Allinger, J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5734. – [20b] N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 171.
- [21] J. A. Peters, J. M. van der Toorn, H. van Bekkum, *Tetrahedron* **1974**, *36*, 633.
- [22] V. S. Mastyukov, M. V. Popik, O. V. Dorofewa, A. V. Golubinskie, L. V. Vilkov, N. A. Belikova, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1333.
- [23] R. F. Wiesmann, Dissertation, Universität GH Essen, **1992**.
- [24] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1987**.
- [25] W. Fuß, H. Bock, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1613; siehe auch H. O. Berger, J. Kroner, N. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2266.
- [26] J. Kroner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1973**, *28*, 416.
- [27] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [28] M. E. Gursky, A. S. Shashkov, B. M. Mikhailov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 171.
- [29] J. A. Peters, J. M. van der Toorn, H. van Bekkum, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 349.
- [30] Y. Senda, J. Ishiyama, Imaizumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 90.
- [31] [31a] L. Libit, R. W. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1370. – [31b] R. W. Hoffmann, H. Kurz, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 119.
- [32] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1984**, Bd. 13/3c, S. 398.
- [33] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *177*, 313.
- [34] R. Contreras, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 1229.
- [35] J. J. P. Stewart, *Quantum Chem. Progr. Exchange Bull.* **1985**, *5*, 126, 133; *Quantum Chem. Progr. Exchange*, Nr. 455 (MOPAC 6.1, IBM-Version von MOPAC 6.00), Nr. 581 (MOPAC 5.12, IBM-Version von MOPAC 5.00), Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA.
- [36] S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 279.
- [37] R. A. Appleton, S. C. Egan, J. H. Evans, S. H. Graham, J. R. Dixon, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 1110.
- [38] B. M. Mikhailov, T. K. Baryshnikova, V. G. Kiselev, A. S. Shashkov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR* **1979**, 2544; engl. 2361; *Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 8231s.
- [39] H. Gilman, F. W. Moore, O. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2479.

[233/93]