

Notiz / Note

3-Borolene mit diastereotopen Seiten: Synthese von 4-(Dialkylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-enen und Struktur des Dimethylamino-Derivats

Gerhard E. Herberich*, Thomas P. Spaniol und Uwe Steffan

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, D-52056 Aachen, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 3. März 1994

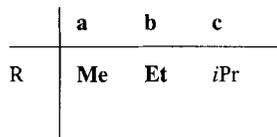
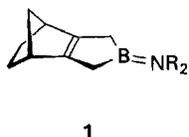
Key Words: 1*H*-Borole, 2,5-dihydro- / 4-Boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-ene / Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,3-dimethylene- / Bicyclo[2.2.1]heptane, 3-methyl-2-methylene- / Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 2,3-dimethyl-

3-Borolenes with Diastereotopic Faces: Synthesis of 4-(Dialkylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-enes and Structure of the Dimethylamino Derivative

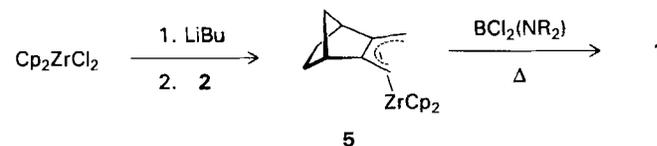
Two syntheses of 2,5-dihydro-1*H*-borole derivatives with diastereotopic faces are described. 2,3-Dimethylenenorbornane (**2**) is transformed into the zirconocene complex **5** ($\equiv \text{Cp}_2\text{Zr} \cdot \text{2}$) in a large-scale preparation; **5** reacts with dichloro-(dialkylamino)boranes $\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$ to give 4-(dialkylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-enes **1** ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$). Alterna-

tively, 2,3-dimethylnorbornene (santene) (**3**) or 3-methyl-2-methylenenorbornane (**4**) can be kalicated by means of Lochmann-Schlosser base to give a dimetallation product **6** ($\equiv \text{K}_2 \cdot \text{2}$); treatment of **6** with $\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$ also affords the boratricycloles **1** ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$). The structure of the dimethylamino derivative **1a** has been determined by X-ray diffraction.

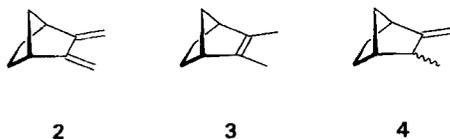
Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Borolenen des Typs **1**. In diesen Verbindungen sind die Teilstrukturen von Norbornen und 2,5-Dihydro-1*H*-borolen vereinigt; ihre C₂B-Ringe besitzen diastereotopie Seiten. Die entsprechenden Borol-Dianionen und Borol-Liganden sind von Interesse für stereochemische Untersuchungen^[1].



hydrohalogenierung^[4,5] erhalten und nach dem Verfahren von Negishi^[6] mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/2 \text{ BuLi}$ umgesetzt. So erhält man den bekannten Dien-Komplex **5**^[7] in größeren Mengen und in hoher Reinheit als orangefarbene, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Die einzelnen Syntheseschritte lehnen sich an die Literaturangaben an, sind aber modifiziert und für großen Maßstab ausgearbeitet.



Die Standardsynthese von 3-Borolenen beruht auf der Kondensation von Butadien-Magnesium $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg}$ (THF)₂ mit Organobordihalogeniden oder (Dialkylamino)bordihalogeniden^[2]. Da es uns nicht gelungen ist, 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan (**2**) mit Magnesium in Tetrahydrofuran zur Reaktion zu bringen, mußten alternative Synthesen gesucht werden. Wir beschreiben hier am Beispiel der Zielverbindungen **1a–c** zwei neue Borolen-Synthesen, und zwar ausgehend vom Dien **2** eine Zirconocen-Route und ausgehend von Santen (**3**) oder vom Isosanten-Gemisch **4** eine Kaliierungs-Route.



Die Zirconocen-Route

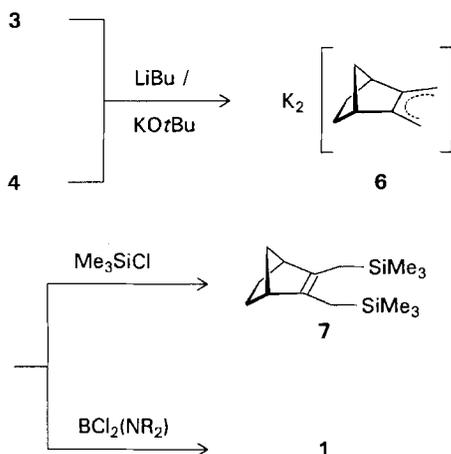
Das Dien **2** wurde aus Cyclopentadien durch Diels-Alder-Reaktion mit 1,4-Dichlor-2-buten^[3], Hydrierung und anschließende De-

Der Dien-Komplex **5** läßt sich mit Dichlor(dialkylamino)boranen $\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) unter vergleichsweise harten Bedingungen ($>70^\circ\text{C}$, $\geq 7 \text{ d}$) zu den kristallinen (Dialkylamino)bor-Verbindungen **1a, c** umsetzen. Hier ist nicht nur der elektrophile Charakter des Bor-Atoms durch die Amino-Gruppe stark reduziert; hinzu kommt sterische Hinderung, erkennbar an der wesentlich geringeren Reaktivität von $\text{BCl}_2(\text{N}i\text{Pr}_2)$ im Vergleich zu $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$. Wir bemerken noch am Rande, daß **5** mit aktiveren Bor-Elektrophilen wie PhBCl_2 bereits bei Temperaturen $<0^\circ\text{C}$ zum entsprechenden Borolen reagiert^[8].

Die Kaliierungs-Route

Die Kaliierung von Olefinen führt in manchen Fällen zu Dicarbanionen^[9]. Als Olefin-Komponente kommt Santen (**3**) oder das Isosanten-Gemisch **4** in Betracht. Santen (**3**) kann aus dem Dien **2** durch Reduktion mit Natrium in Propanol erhalten werden^[10]. Das Isosanten-Gemisch **4** ist bequemer und zudem leicht in großen Mengen zugänglich, und zwar durch Diels-Alder-Addition von Crotonaldehyd an Cyclopentadien, doppelte Hydrierung zum gesättigten Alkohol und Pyrolyse des entsprechenden Acetats^[11].

Wir haben die Kaliiierung der Olefine **3** und **4** mit Lochmann-Schlosser-Base^[12] untersucht. In beiden Fällen entsteht **6**. Zur Analyse von **6** wurde mit Me_3SiCl derivatisiert; GC-MS-Analyse ergab 91% Disilylierung zu 2,3-Bis(trimethylsilyl)methylbicyclo[2.2.1]-hept-2-en (**7**), 8% Monosilylierung und 1% unbekannte Nebenprodukte. Demnach liegt in **6** im wesentlichen die an beiden Methyl-Gruppen metallierte Verbindung vor. Günstig ist hier, daß für die Dimetallierung nur ein Produkt erwartet werden kann und daß die häufig beobachtete Dehydrierung durch kombinierte Metallierung und Abspaltung von $\text{KH}^{[9]}$ als störende Alternative aus konstitutionellen Gründen nicht möglich ist.



Das Kaliiierungsprodukt **6** reagiert mit Dichlor(dialkylamino)boranen $\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$) bei 0°C mit mäßiger Ausbeute zu den Zielverbindungen **1b, c**. Mit PhBCl_2 konnte keine Ringbildung gefunden werden. Synthesen ungesättigter Borheterocyclen mit Hilfe von Organylkalium-Verbindungen sind übrigens noch sehr selten^[13]. Zumindest im Fall der Synthese von **1c** ist die Kaliiierungs-Route deutlich effizienter als die Zirconocen-Route.

Struktur von **1a**

Das Molekül von **1a** (Abb. 1) zeigt in sehr guter Näherung laterale Symmetrie. Die Diederwinkel längs der Linie $\text{C1}\cdots\text{C7}$ betragen $127.6(1)^\circ$ für die Abwinkelung der Methylen-Brücke und $111.11(6)^\circ$ für die Abwinkelung der Ethylen-Brücke relativ zur Ebene $\text{C1}, \text{C2}, \text{C6}, \text{C7}$. Für die Verknüpfung des Norbornen-Teils und des 3-Borolen-Teils findet man eine Faltung um $10.0(3)^\circ$ längs der Linie $\text{C2}-\text{C6}$ in der Weise, daß die Methylen-Brücke sich vom 3-Borolen-Ring entfernt; der Winkel zwischen den Ebenen $\text{C1}, \text{C2}, \text{C6}, \text{C7}$ und $\text{C2}, \text{C3}, \text{B}, \text{C4}, \text{C5}$ beträgt $170.0(3)^\circ$. Diese naiverweise unerwartete Faltung findet sich übrigens auch bei Molekülen der Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-, Isodicyclopentadien- und Isodicyclopentadienyl-Reihe^[14].

Der Borolen-Ring ist praktisch eben (größte vertikale Auslenkung 0.7 pm an C5). Die Dimethylamino-Gruppe ist geringfügig verdrillt [$3(2)^\circ$]. Die Strukturparameter im Dihydroborol-Teil des Moleküls sind sehr ähnlich wie in 1-(Diisopropylamino)-3,4-dimethyl-2,5-dihydro-1*H*-borol^[15], der einzigen bisher bekannten Struktur eines 3-Borolens.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *Stefan Moss* für seine Mithilfe bei der Strukturanalyse. Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, die *Volkswagen-Stiftung* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 mit absolutierten, O_2 -freien Lösungsmitteln durchgeführt. Seesand zur Verwendung als Filtrier-

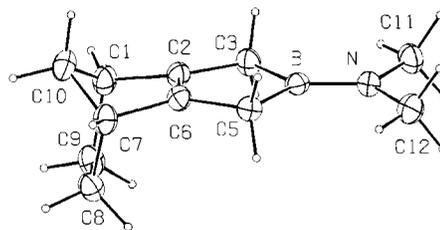


Abb. 1. Molekülstruktur des Anions von **1a**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{N}-\text{C11}$ 145.73(9), $\text{N}-\text{C12}$ 145.56(9), $\text{N}-\text{B}$ 138.42(8), $\text{C3}-\text{B}$ 159.99(9), $\text{C5}-\text{B}$ 160.69(9), $\text{C2}-\text{C3}$ 150.41(8), $\text{C5}-\text{C6}$ 1.4980(8), $\text{C2}-\text{C6}$ 133.42(9), $\text{C1}-\text{C2}$ 150.64(9), $\text{C6}-\text{C7}$ 151.45(8), $\text{C1}-\text{C9}$ 155.8(1), $\text{C7}-\text{C8}$ 155.32(9), $\text{C8}-\text{C9}$ 154.6(1), $\text{C1}-\text{C10}$ 153.4(1), $\text{C7}-\text{C10}$ 153.6(1); $\text{C11}-\text{N}-\text{C12}$ 113.07(6), $\text{C11}-\text{N}-\text{B}$ 123.57(6), $\text{C12}-\text{N}-\text{B}$ 123.35(6), $\text{N}-\text{B}-\text{C3}$ 125.87(6), $\text{N}-\text{B}-\text{C5}$ 124.98(6), $\text{C3}-\text{B}-\text{C5}$ 109.11(5), $\text{C2}-\text{C3}-\text{B}$ 100.23(5), $\text{C6}-\text{C5}-\text{B}$ 100.24(5), $\text{C3}-\text{C2}-\text{C6}$ 115.15(5), $\text{C2}-\text{C6}-\text{C5}$ 115.26(5)

hilfe (Riedel-de Haën) wurde 12 h bei $300^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar ausgeheizt. – NMR: WP-80 PFT (^1H , 80 MHz) und WH-270 PFT [^{13}C , 67.88 MHz, in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung], Bruker; NM-PS-100 (^{11}B , 32.08 MHz), Jeol; ferner Varian VXR 300 (^1H , 300 MHz; ^{13}C , 75.43 MHz) und Varian Unity-500 (^1H , 500 MHz; ^{13}C , 125.7 MHz). – GC-MS: Hewlett-Packard 5995 A.

5,6-Bis(chlormethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en^[3]: Dicyclopentadien (0.52 kg, 3.9 mol) wird mit 1,4-Dichlor-2-buten (2.0 kg, 16 mol) 24 h unter Rühren und Rückfluß (ca. 170°C) erhitzt. Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen liefert bei $53-56^\circ\text{C}/20$ mbar unumgesetztes 1,4-Dichlor-2-buten und bei $118-122^\circ\text{C}/20$ mbar 1.1 kg (73%) Produkt.

2,3-Bis(chlormethyl)bicyclo[2.2.1]heptan: Zu 5,6-Bis(chlormethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en (430 g, 2.25 mol) in absolutem Ethanol (600 ml) gibt man 3 g Hydrier-Katalysator (Pd auf Aktivkohle, 10%) und leitet unter starkem Rühren H_2 bis zum Ende der Gasaufnahme (3 h) ein. Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Solvens mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei 20 mbar ergeben das Produkt (428 g, 99%) als fast farblose, klare Flüssigkeit. Wenn das Produkt durch Wasser getrübt ist, wird in 1.5 l Hexan mit 0.1 kg Natriumsulfat getrocknet.

2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan^[3,4]: In einem 4-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler gibt man zu 2,3-Bis(chlormethyl)norbornan (400 g, 2.07 mol) in absolutem THF (1.5 l) unter starkem Rühren KOtBu (500 g, 4.46 mol). Die Mischung verfärbt sich gelblich und wird langsam heiß. Nach dem Abklingen der Wärmeentwicklung (2 h) erhitzt man 15 h auf 60°C . Nach dem Abkühlen gießt man auf 1 kg Eis und extrahiert mit Pentan (3×1 l). Die organische Phase wird zunächst mit Wasser (10×300 ml) und dann mit gesättigter NaCl -Lösung (400 ml) gewaschen. Man gibt Hydrochinon (0.5 g) zu und trocknet mit Natriumsulfat (0.2 kg). Filtrieren, Entfernen des Solvens i. Vak. und fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen liefern bei $80^\circ\text{C}/105$ mbar 171 g (69%) Produkt als farblose Flüssigkeit; nach Zusatz von 0.1 g Hydrochinon unter N_2 bei -30°C lagerbar.

(η^4 -2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen (**5**): Man suspendiert Cp_2ZrCl_2 (148 g, 0.51 mol) in Hexan (1 l), kühlt auf -70 bis -60°C und tropft mit Hilfe eines auf $<-45^\circ\text{C}$ gekühlten Tropftrichters unter Rühren schnell eine Lösung von Butyllithium (405 ml, 2.5 m in Hexan) zu. Danach hält man die Temperatur unter Rühren 1 h bei -50°C , dann 10 min bei -40°C und gibt anschließend gekühltes ($<-30^\circ\text{C}$) 2,3-Dimethylennorbornan (90 ml, 63 g, 0.54 mol) zu. Man rührt 12 h bei -30 bis höchstens -25°C , wobei

die Mischung allmählich orangerot wird, und erwärmt dann innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur. Man filtriert die jetzt dunkelrote Reaktionsmischung durch Sesand (18×5 cm) und wäscht mit Hexan (1 l) nach (Dauer ca. 4 h). Entfernen des Flüchtigen i. Vak. und Kristallisation des Rückstands aus Hexan (250 ml) bei -35°C liefern **5** (140 g, 80%) als orangerote Kristalle. – Anmerkungen: Butyllithium soll in geringem Unterschub eingesetzt werden. Sehr konzentrierte BuLi-Lösungen (z. B. 101 ml, 10 M) sind recht viskos und neigen zu Kristallisation. Bei gutem Verlauf der Präparation kann auf das Umkristallisieren von **5** verzichtet werden.

4-(Dimethylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (1a): Zu **5** (54.3 g, 0.16 mol), gelöst in Toluol (300 ml), gibt man Dichlor-(dimethylamino)boran (20 g, 0.16 mol)^[16] und erhitzt unter Rühren 7 d auf 80°C . Wenn die Intensität des Signals bei $\delta(^{11}\text{B}) = 52$ relativ zu der der anderen ^{11}B -NMR-Signale nicht mehr zunimmt, ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel vorsichtig bei $25^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar; **1a** ist unter diesen Bedingungen schon etwas flüchtig. Danach kondensiert man alles Flüchtige bei $100^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Eine zweite langsame Kondensation bei $25^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar liefert **1a** (8.7 g, 30%) als farblose, büschelige Kristalle, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. **1a** zerfließt in Gegenwart geringer Mengen von Lösungsmittel (z. B. Toluol); beim Kühlen auf -35°C bilden sich dann große Kristalle. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 40°C): $\delta = 2.74$ (s, NMe_2), 2.71 (m, 1-/7-H), 1.62–1.57 (m, 8-/9- H_{exo}), 1.54 und 1.30 [AB, $J = 20.6$ Hz, $(\text{CH}_2)_2\text{B}$], 1.40 (dq, $^2J_{10,10'} = 8$, $^3J_{1,10} = 2$ Hz, 10-H) und 1.17 (dt, $^2J_{10,10'} = 8$, $^3J_{1,10} = 2$ Hz, 10-H), 0.92–0.88 (m, 8-/9- H_{endo}). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 40°C): $\delta = 149.8$ (C-2/6), 48.7 (C-10), 43.5 (C-1/7), 40.6 (NMe_2), 25.9 (C-8/9), 18.4 (br., C-3/5). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 52$.

4-(Diisopropylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]de-2(6)-cen (1c): Zu **5** (14 g, 41 mmol), gelöst in Toluol (200 ml), gibt man Dichlor-(diisopropylamino)boran (7.5 ml, 7.5 g, 41 mmol)^[17] und erhitzt unter Rühren 10 d auf 100°C . Man läßt abkühlen, filtriert, engt die Lösung im Vakuum ein und kondensiert bei $100^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar in eine Vorlage. Das Kondensat wird unter Erhitzen zum Rückfluß in Hexan (15 ml) gelöst; langsames Abkühlen auf -50°C liefert **1c** (3.1 g, 33%) in farblosen Kristallen, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 40°C): $\delta = 2.858$ (m, 1-/7-H), 1.800 und 1.531 [AB, $J = 20.6$ Hz, $(\text{CH}_2)_2\text{B}$], 1.705–1.635 (m, 8-/9- H_{exo} + 10-H) und 1.276 (dt, $^2J_{10,10'} = 7.6$, $^3J_{1,10} = 1.6$ Hz, 10-H), 1.080–1.040 (m, 8-/9- H_{endo}); NiPr_2 : $\delta = 3.360$ (sept, 2 NCH), 1.026 und 1.015 (d, 2 Me), $^3J = 6.7$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 40°C): $\delta = 149.53$ (C-2/6), 49.33 (C-10), 43.89 (C-1/7), 26.40 (C-8/9), 20.63 (br., C-3/5); NiPr_2 : $\delta = 48.56$ (br., 2 NCH), 22.96 und 22.91 (je 2 Me). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 52$. – $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BN}$ (231.2): ber. C 77.93, H 11.34, B 4.68, N 6.06; gef. C 78.09, H 11.27, B 4.61, N 6.07.

Kalierung von Santen (3) oder Isosanten-Gemisch 4 und Überführung in 2,3-Bis[(trimethylsilyl)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (7): Zu KOtBu (54 g, 0.48 mol) in Hexan (700 ml) gibt man eine Lösung von Butyllithium (195 ml, 2.5 M in Hexan), rührt 10 min, gibt dann Santen oder Isosanten-Gemisch (33 ml, 0.24 mol) zu und rührt 48 h. Man filtriert, wäscht den rotbraunen Rückstand gründlich mit Hexan (6×300 ml), trocknet im Vakuum und erhält so 43 g rotbraunes, pyrophores Pulver **6**. – Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Trimethylchlorsilan (8 ml) in Hexan (50 ml) tropft man unter Rühren eine Suspension von 2.9 g Kalierungsprodukt **6**. Beim nachfolgenden Erwärmen entfärbt sich die Suspension. Man filtriert von KCl ab, entfernt das Solvens i. Vak., kondensiert den Rückstand bei $100^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar in eine auf -78°C gekühlte Vorlage und erhält so 3.0 g (70%) 2,3-Bis[(trimethylsilyl)me-

thyl]norbornen. – GC-MS: 91% disilyliertes Santen **7**, 8% monosilyliertes Produkt und 1% nicht identifizierte Verunreinigungen. – 7: MS: m/z (%) = 266 (10) [M^+], 238 (37) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 73 (100) [SiMe_3^+]. – ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.51$ (m, 1-/4-H), 1.9–0.7 (m, 10H), 0.02 (s, 2 SiMe_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.0$ (C-2/3), 47.5 (C-1/4), 46.8 (C-7), 26.2 (C-5/6), 17.4 (2 CH_2Si), -0.7 (2 SiMe_3).

Darstellung von 1c aus $\text{K}_2 \cdot 2$: Zu Dichlor(diisopropylamino)boran (12.2 g, 67.1 mmol)^[17] in Hexan (80 ml) tropft man bei 0°C innerhalb von 2 h unter Rühren eine Suspension von **6** (16 g, <80 mmol) in Hexan (400 ml) und rührt noch 1 h bei 20°C . Dann tropft man langsam so viel von einer Lösung von Dichlor(diisopropylamino)boran (2 g) in Hexan (40 ml) zu, bis die Farbe der Mischung aufhellt^[18]. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur, filtriert und wäscht den Rückstand mit Hexan (2×100 ml). Einengen des Filtrats auf ca. 100 ml und Kühlen auf -70°C liefern innerhalb von 2 d **1c** (4.5 g). Weiteres Produkt erhält man durch Entfernen des Solvens i. Vak., Umkondensieren des Rückstands und Kristallisation aus heißem Hexan wie oben beschrieben. Insgesamt erhält man so 5.5 g (30%) **1c**.

4-(Diethylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (1b): Wie für **1c** beschrieben, wird **6** (16 g, <80 mmol) mit Dichlor(diethylamino)boran^[19] umgesetzt. Man filtriert, entfernt das Flüchtige i. Vak. und kondensiert bei $110^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Durch eine erneute Kondensation wird eine erste Fraktion bei $40^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar abgetrennt; nach 1 h scheidet sich nur noch sehr wenig Material ab. Man wechselt die Vorlage und erhält bei $50^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar in 6 h **1b** (1.8 g, 11%, nicht optimiert) als farbloses Öl, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\delta = 2.71$ (m, 1-/7-H), 1.63–1.56 (m, 8-/9- H_{exo}), 1.55 und 1.31 [AB, $J = 20.5$ Hz, $(\text{CH}_2)_2\text{B}$], 1.41 (dq, $^2J_{10,10'} = 8$, $^3J_{1,10} = 2$ Hz, 10-H) und 1.18 (dt, $^2J_{10,10'} = 8$, $^3J_{1,10} = 2$ Hz, 10-H), 0.94–0.88 (m, 8-/9- H_{endo}); NEt_2 : $\delta = 3.05$ (q, 2 CH_2), 1.06 (t, 2 Me), $^3J = 7$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\delta = 149.75$ (C-2/6), 48.79 (C-10), 43.55 (C-1/7), 25.95 (C-8/9), 18.3 (br., C-3/5); NEt_2 : $\delta = 43.76$ (br., 2 NCH_2), 15.38 (2 Me). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 53$.

Strukturbestimmung von 1a: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BN}$, Molmasse 175.1 g mol^{-1} , monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14)^[20], $a = 642.6(2)$, $b = 1087.5(3)$, $c = 1520.0(9)$ pm, $\beta = 96.03(3)^\circ$; $V = 1.056(1)$ nm³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.101$ g cm^{-3} , $\mu = 4.32$ cm⁻¹. CAD4-Diffraktometer (ENRAF-Nonius), Cu- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 154.06$ pm), Kristallgröße $0.15 \times 0.25 \times 0.80$ mm, Meßtemperatur 230 K. Im ω -Modus wurden 3298 Reflexe mit $5^\circ < \Theta < 70^\circ$ vermessen, von denen 1717 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ bei der Verfeinerung (191 Parameter) verwendet wurden. Die Strukturlösung^[21] (Tab. 1) erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN)^[22] und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop, alle Wasserstoff-Atome isotrop verfeinert; $R = 0.045$, $R_w = 0.056$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, $GOF = 5.027$, empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)^[23], Korrektur auf Sekundärestinktion^[24]; die größte Restelektronendichte betrug $0.17 \cdot 10^{-6}$ e pm^{-3} [25].

[1] Vgl. die entsprechende Verwendung von Isodicyclopentadienyl-Liganden: G. E. Herberich, U. J. Jansen, *Organometallics* **1994**, *13*, eingesandt; und dort zitierte Literatur.

[2] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köfner, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433.

[3] R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3590–3593.

[4] M. A. P. Bowe, R. G. J. Miller, R. B. Rose, D. G. M. Wood, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1541–1547.

[5] Für verwandte Synthesen: R. Gabioud, P. Vogel, *Tetrahedron*

- 1980, 36, 149–154; H. Atzkern, F. H. Köhler, R. Müller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, 45, 329–343.
- [6] E. Negishi, S. R. Miller, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 6014–6016; D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, 10, 825–826 und dort zitierte Literatur.
- [7] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3300–3310; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1984**, 3, 128–133; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39.
- [8] G. E. Herberich, U. Steffan, unveröffentlichte Versuche.
- [9] J. Klein, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2733–2759.
- [10] K. Alder, W. Roth, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 407–419.
- [11] G. Joachimsman-Dufresne, M. Blanchard, *Bul. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 385–390; vgl. auch: S. Beckmann, A. Dürkop, R. Bamberger, R. Mezger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 594, 199–204.
- [12] L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257–262; M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 544–545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 508–509.
- [13] Vgl. G. E. Herberich, U. Eigendorf, U. Englert, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1397–1402; G. E. Herberich, U. Eigendorf, U. Englert, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1037–1039.
- [14] L. A. Paquette, P. C. Hayes, P. Charumilind, M. C. Böhm, R. Gleiter, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3148–3161, speziell Angaben zu Formel **42**, S. 3153 und dazu zitierte Literatur.
- [15] A. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 1–7.
- [16] A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995–1000, H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelsberger, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1089–1096.
- [17] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168–5172; K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2653–2656.
- [18] Die einfachere Methode, **6** in Hexan vorzulegen und das Dichlor(dialkylamino)boran bis zur Entfärbung zuzutropfen, scheint nach vorläufigen Experimenten mit Vorteil anwendbar zu sein.
- [19] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3561–3564.
- [20] *International Tables for Crystallography* (Hrsg.: T. Hahn), Bd. A, Reidel, Dordrecht, **1983**.
- [21] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*, in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, Delft, **1978**; SDP-PLUS, Version 1.1 (**1984**) und VAXSDP, Version 2.2 (**1985**).
- [22] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, York (England) and Louvain (Belgium), **1980**.
- [23] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, 39, 158–166.
- [24] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 1139–1144.
- [25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400682, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[81/94]