

# Reaktion von konjugierten Doppelbindungssystemen mit Dihalogen(diorganylamino)boranen und Na/K-Legierung

Walter Maringgele <sup>a</sup>, Sven Dielkus <sup>a</sup>, Regine Herbst-Irmer <sup>a</sup>, H. Michaelsen <sup>b</sup> und Anton Meller <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie der Universität, Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 3. September 1993)

## Abstract

The reaction of 2,3-dimethylbuta-1,3-diene or 2-methylbuta-1,3-diene with Na/K-alloy and dichloro(diisopropylamino)borane in n-hexane yielded the 1-bora-cyclopent-3-enes, **A** and **II**, and 1-bora-cyclonona-1,3-diene, **I**, respectively. Cycloocta-3,7-diene reacts with dihalogeno(diorganylamino)boranes and Na/K-alloy in n-hexane to yield the 9-bora-bicyclo[4,2,1]non-7-enes **III**, **V**, **VI** and the 1,6-bis(diorganylaminofluoroboryl)-cyclooct-7-enes **IV** and **VII**. When 1,2-dimethoxyethane was the solvent, only the dimeric cyclooctene, **C**, was obtained. The compounds were characterized by elemental analyses and spectroscopy [MS; NMR (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F)]. An X-ray analysis is presented for **I**, MNDO-calculations have been carried out for **III** and **III**\*.

## Zusammenfassung

Durch Reaktion von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bzw. 2-Methylbuta-1,3-dien mit Na/K-Legierung und Dichlor(diisopropylamino)boran in n-Hexan wurden die Boracyclopent-3-ene **A** und **II** sowie das 1-Bora-cyclonona-3,7-dien, **I**, erhalten. Cyclooctadien-1,3 reagiert mit Dihalogen(diorganylamino)boranen und Na/K-Legierung in n-Hexan zu den 9-Borabicyclo[4,2,1]non-7-enen **III**, **V**, **VI** und den 1,6-Bis(diorganylaminofluoroboryl)cyclo-oct-7-enen **IV** und **VII**. Bei Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan wurde nur das dimere Cycloocten **C** erhalten. Die Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch [MS; NMR (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F)] charakterisiert. Für **I** wurde eine Röntgenstrukturanalyse, für **III** und **III**\* MNDO-Berechnungen durchgeführt.

*Key words:* Boron; Borane; Boracycloalkene; Boron-nitrogen compounds

## 1. Einleitung

Über Reaktionen der bei der Dehalogenierung von Dihalogen(diorganylamino)boranen mit Na/K-Legierung entstehenden subvalenten Borylene "BNR<sub>2</sub>" mit aromatischen π-Systemen [1] wurde bereits berichtet. Von aliphatischen π-Systemen sind bislang Reaktionen von Alkinen [2,3] und Alkenen [4–6] untersucht worden. Über Reaktionen von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen ist jedoch nur wenig bekannt [2,3]. Ein Gemisch von Dichlor(diisopropylamino)boran und Buta-1,3-dien bzw. 2,3-Dimethyl-

buta-1,3-dien reagiert mit Na/K-Legierung in n-Hexan zu den entsprechenden 1-Diisopropylamino-2,5-dihydroborolderivaten [2]. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen führt die Reaktion vom 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien zu dem 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,2-dimethyl-4-(2-methyl-1-propenyl)-1,3-diboretan. In der vorliegenden Arbeit wird über die Umsetzung von 2-Methylbutadien-1,3, 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien und Cycloocta-1,3-dien mit den Enthalogenierungsprodukten von Dihalogen(diorganylamino)boranen berichtet.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Setzt man 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bzw. 2-Methylbuta-1,3-dien mit Na/K-Legierung und Dichlor(diiso-

Correspondence to: Prof. Dr. A. Meller.

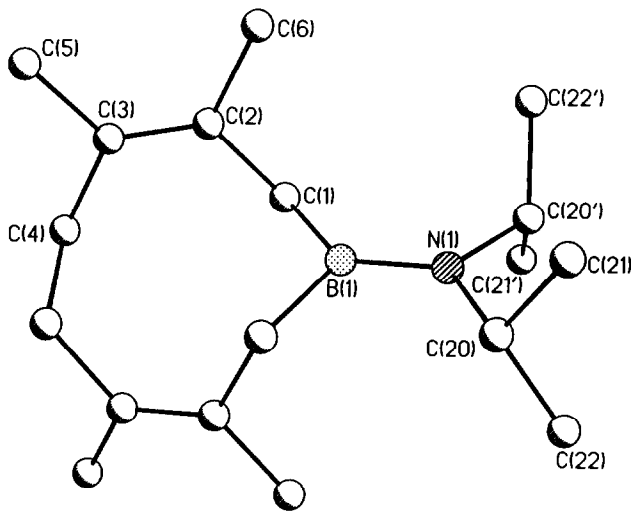
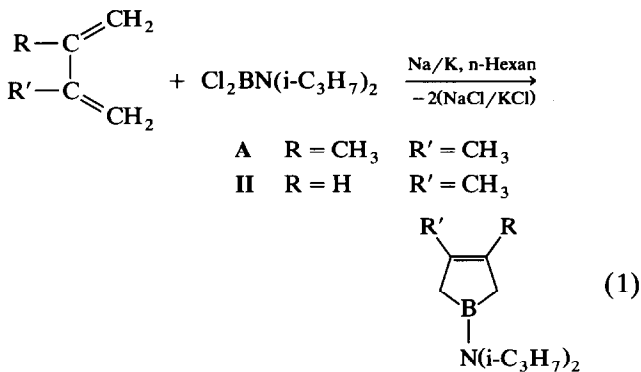


Abb. 1. Kristallstruktur von I.

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für I.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

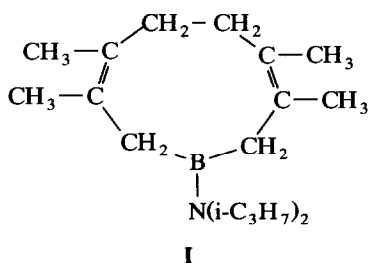
Atom	x	y	z	$U_{eq}$
C(1)	4000(1)	6940(2)	1432(2)	31(1)
C(2)	3802(1)	6144(1)	2210(1)	28(1)
C(3)	3991(1)	4889(2)	2462(2)	36(1)
C(4)	4412(2)	4099(2)	1970(3)	58(1)
C(5)	3875(1)	4120(2)	3340(2)	49(1)
C(6)	3419(1)	6940(2)	2746(2)	34(1)
B(1)	5000	7789(2)	2500	26(1)
N(1)	5199(2)	9131(2)	2716(5)	21(1)
C(20)	6196(3)	9756(3)	3864(4)	27(1)
C(21)	6146(3)	10624(4)	4764(4)	35(1)
C(22)	6628(7)	10454(8)	3326(10)	35(2)
C(20')	4390(3)	10080(3)	1685(3)	27(1)
C(21')	3997(3)	9895(4)	216(3)	34(1)
C(22')	3538(5)	10178(8)	1680(8)	31(2)

propylamino)boran um, so erhält man die entsprechenden 1-Boracyclopent-3-ene A [2] und II (Gl. (1)).

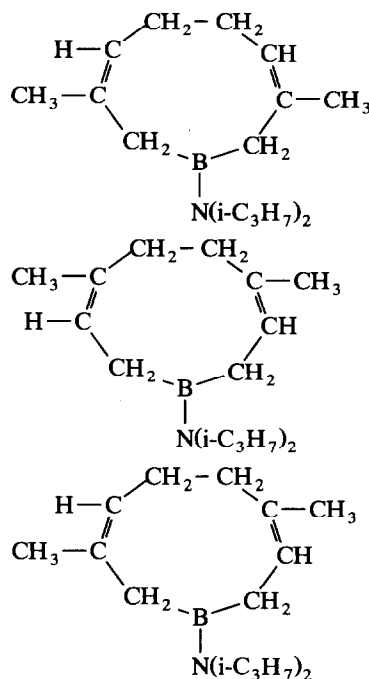


Bei der Reaktion zu A konnten wir nun aus einer höher siedenden Fraktion (73°C/0.002 mbar) das 1-Bora-cyclonona-3,7-dien, I, isolieren.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von I. Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1 bzw. 2 aufgelistet. Das Molekül liegt auf einer zweizähligen Achse, nur die N-Diisopropyl-gruppe erfüllt diese Symmetrie nicht und wurde daher als Unordnung verfeinert. Die B-C-Bindungslänge beträgt 1.592(2) Å und entspricht damit einer typischen B-Csp<sup>3</sup>-Einfachbindung [7].



Bei der Reaktion zu II wurde im Massenspektrum in einer höher siedenden Fraktion (ca. 80°C/0.002 mbar) ein analoges Molekül ( $m/z = 247$ ) sowie dessen Dihydroderivat ( $m/z = 249$ ) gefunden. Ausgehend von 2-Methylbutadien ergibt sich durch unterschiedliche Verknüpfung der Moleküle die Möglichkeit der Isomerenbildung:



Aufgrund dieser Isomerenbildung, die ferner von einer teilweisen Hydrierung begleitet war, konnte in diesem Fall keine Reinsubstanz isoliert werden.

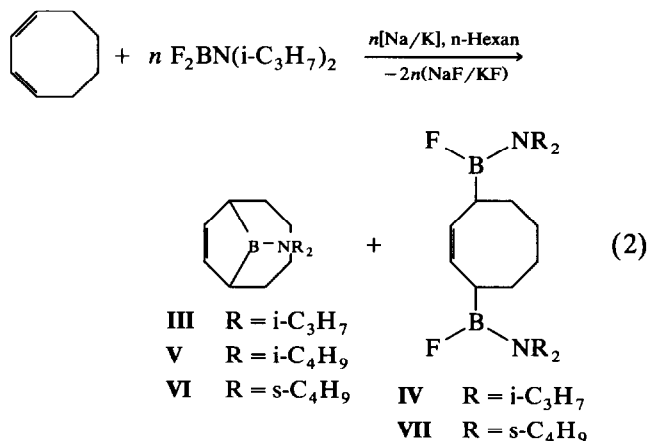
Bei der Umsetzung von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bildet sich auch eine sehr hoch siedende Fraktion (250°C/0.002 mbar), welche sich als Poly(2,3-dimethylbutadien) erwies.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und-winkel (°) für I

C(1)–C(2)	1.513(2)	C(1)–B(1)	1.592(2)
C(2)–C(3)	1.333(2)	C(3)–C(4)	1.511(2)
C(4)–C(4)#1	1.546(4)	B(1)–N(1)	1.421(3)
C(2)–C(1)–B(1)	111.1(1)	C(3)–C(2)–C(1)	124.3(1)
C(2)–C(3)–C(4)	123.2(1)	C(3)–C(4)–C(4)#1	113.2(2)
N(1)–B(1)–C(1)#1	113.1(1)	N(1)–B(1)–C(1)	134.4(1)
C(1)#1–B(1)–C(1)	112.5(2)		

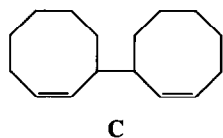
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 –x+1, y, –z+1/2

Setzt man Difluor(diorganylamino)boran mit Na/K-Legierung und Cycloocta-1,3-dien in n-Hexan um, so erhält man nebeneinander die 9-Borabicyclo[4,2,1]non-7-ene **III**, **V** und **VI** und die 1,6-Bis(diorganylaminofluoroboryl)-cyclooct-7-ene **IV** und **VII** (Gl. (2)).



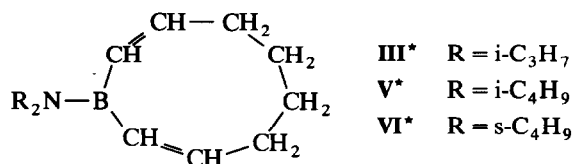
Für die Umsetzung von Difluor(diisobutylamino)boran war die Reindarstellung eines **IV** entsprechenden Bis(fluoroboryl)-Derivats nicht möglich.

Für die Darstellung von **III** wurde auch Dichlor(diisopropylamino)boran (in n-Hexan als Lösungsmittel) erfolgreich eingesetzt. Die Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan führte in diesem Falle nicht zu **III**, sondern zu dem dimeren Cycloocten **C** [8].



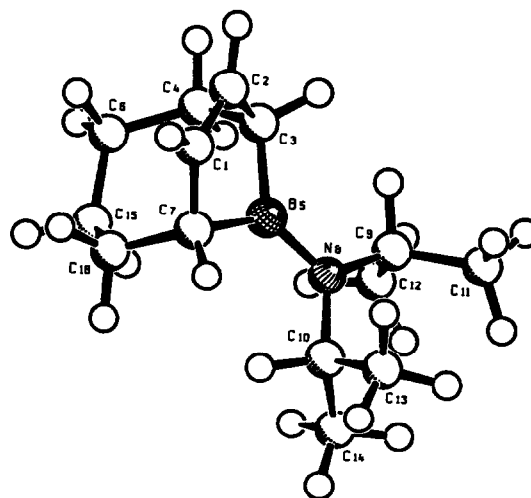
Für die Reaktion von Cyclooctatetraen hatten sich in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren Hinweise auf die ebenfalls ablaufende Bildung von isomerem Boracyclononatrien mit borständigen sp<sup>2</sup>-C-Atomen ergeben [9]. Für die Synthese von **III**, **V** und **VI** findet man nun (unabhängig davon, ob das Dichlor- oder Difluor(diorganyl-

amino)boran eingesetzt wurde), daß ebenfalls an Bor gebundene, sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome vorliegen.



Daß jeweils beide Formen nebeneinander vorliegen, kann man auch aus den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren entnehmen. Die Werte der Chemischen Verschiebung δ<sup>11</sup>B für **III**, **V** und **VI** liegen zwischen 48.5 und 49.5 ppm, jene für **III\***, **V\*** und **VI\*** (bedingt durch die beiden Doppelbindungen) im Bereich von 37.5–38.9 ppm. Eine destillative Trennung **III\*/III**, **V\*/V**, **VI\*/VI** war nicht möglich. Es zeigt sich jedoch (am Beispiel von **III\*/III**), daß durch UV-Bestrahlung (–30°C, n-Hexan) eine Umwandlung von **III\*** in **III** stattfindet (Gl. (3)) Nach 24-stündiger Bestrahlungsdauer war, wie die NMR-Spektren zeigten, kein **III\*** mehr nachweisbar.

Durch MNDO-Berechnung [13,14] für **III** und **III\*** zeigt sich, daß die B–C-Abstände in **III** etwa 1.61 Å, in **III\*** etwa 1.54 Å betragen. Die Bildungswärme (berechnet) für **III** beträgt –16.40 Kcal, für **III\*** –6.85 Kcal. Der B–C-Abstand in **III** von 1.61 Å stimmt gut überein mit dem Wert von 1.63 Å, welcher bei der Röntgenstrukturanalyse von 9-Diisopropylamino-9-bora-bicyclo[4,2,1]nona-2,4,7-trien [9] gefunden wurde. Demgegenüber zeigten sich bei Verwendung anderer Programme (AM1) starke Abweichungen von vorhandenen Strukturdaten.

Abb. 2. SCHAKAL-Plot von **III**.

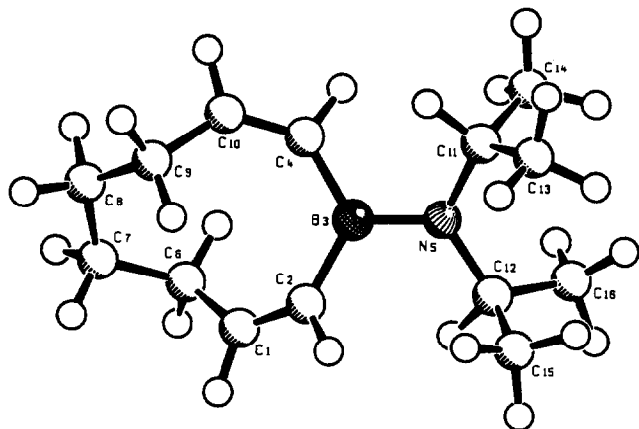


Abb. 3. SCHAKAL-Plot von III\*.

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von III\*

C1-C2	1.3488	N5-C11	1.4887
C1-C6	1.5021	N5-C12	1.4888
C2-B3	1.5477	C6-C7	1.5437
B3-C4	1.5479	C7-C8	1.5413
B3-N5	1.4393	C8-C9	1.5444
C4-C10	1.3489	C9-C10	1.5025
C1-C2-B3	132.617	B3-N5-C11	118.959
C2-C1-C6	131.446	B3-N5-C12	118.768
C1-C6-C7	113.266	C4-C10-C9	131.604
C2-B3-C4	120.005	C11-N5-C12	122.272
C2-B3-N5	119.954	C6-C7-C8	120.273
B3-C4-C10	132.980	C7-C8-C9	120.029
C4-B3-N5	120.041	C8-C9-C10	113.209

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter trockenem N<sub>2</sub> ausgeführt. Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen und Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Göttingen. NMR: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (TMS int.), <sup>11</sup>B (Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub> ext.), <sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ext.); Bruker AM 250. MS: (EI) (70 eV), (FI); Varian MAT CH5. MNDO-Rechnung: J.J.P. Stewart, Programm MOPAC 6.0 auf IBM RS 6000, Betriebssystem AJAX 3.2, QCPE No. 455. Ausgangsverbindungen: (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NBF<sub>2</sub> [10], (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub> [11], (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NBF<sub>2</sub> [12]. (s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NBF<sub>2</sub> (B) wurde analog zu (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NBF<sub>2</sub> in einer Ausbeute von etwa 75% (Sdp. 90°C/70 mbar) dargestellt [12]. Die Ausbeuteangaben für A und I-VII sind auf das eingesetzte Dihalogen(diorganylamino)boran, für C auf Cycloocta-1,3-dien, bezogen.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von III

C1-C2	1.3504	B5-C7	1.6140
C1-C7	1.5230	B5-N8	1.4165
C2-C3	1.5221	C6-C15	1.5401
C3-C4	1.5478	C7-C16	1.5496
C3-B5	1.6151	N8-C9	1.4905
C4-C6	1.5433	N8-C10	1.4918
		C15-C16	1.5433
C1-C2-C3	112.901	C3-B5-N8	128.319
C2-C1-C7	113.141	C4-C6-C15	118.025
C1-C7-B5	98.966	B5-C7-C16	113.418
C1-C7-C16	112.962	C7-B5-N8	127.711
C2-C3-C4	113.186	B5-N8-C9	119.300
C2-C3-B5	99.098	B5-N8-C10	118.676
C3-C4-C6	118.076	C6-C15-C16	118.821
C4-C3-B5	113.007	C7-C16-C15	118.861
C3-B5-C7	103.808	C9-N8-C10	122.006

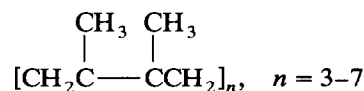
#### 3.1. 1-Diisopropylamino-3,4-dimethyl-1-bora-cyclopent-3-en (A), 1-Diisopropylamino-3,4,7,8-tetramethyl-1-bora-cyclonona-3,7-dien (I), 1-Diisopropylamino-4-methyl-1-bora-cyclopent-3-en (II)

0.3 Mol des Diens (24.6 g 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, 20.4 g 2-Methylbuta-1,3-dien) wurden zu 0.63 mol Na/K-Legierung (16 g K, 5 g Na) in 500 ml n-Hexan getropft, dann während 3 h 0.3 mol (54.6 g) Dichlor(diisopropylamino)boran zugetropft und etwa 60 h unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene Suspension wurde in der Drucknutsche unter N<sub>2</sub> abgefrittet, das Lösungsmittel vom Filtrat bei 10 mbar in eine Kühlfalle gezogen und der verbliebene Rückstand destilliert.

A: Sdp. 50°C/0.002 mbar, farbl. Flüssigkeit, Ausb. 17.5 g (30.2%).

I: Sdp. 73°C/0.002 mbar, erstarrt nach der Destillation kristallin; das Produkt wurde aus n-Hexan umkristallisiert, dabei fielen Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse an. Schmp. 83–86°C, Ausb. 7.3 g (18.3%).

In einer bei 250°C/0.002 mbar siedenden Fraktion aus der Umsetzung zu A und I wurde massenspektroskopisch eine Mischung von Polymeren (n = 3–5) des 2,3-Dimethylbuta-1,3-diens



nachgewiesen. (m/z 246, 328, 410, 492, 574).

II: Sdp. 36°C/0.002 mbar, farbl. Flüssigkeit, Ausb. 14.5 g (27%). Ein zu I analoges 1-Bora-cyclonona-3,7-dien-Derivat wurde in einer bei 70–80°C/0.002 mbar siedenden Fraktion durch MS nachgewiesen, eine Reindarstellung war wegen der möglichen Isomerenbildung nicht möglich.

3.2. 9-Diisopropylamino-9-bora-bicyclo[4,2,1]-non-7-en (III), 1,6-Bis(diisopropylamino-fluoroboryl)cyclo-non-7-en (IV), 9-Diisobutylamino-9-bora-bicyclo[4,2,1]-non-7-en (V), 9-Di-s-butylamino-9-bora-bicyclo[4,2,1]-oct-7-en (VI), 1,6-Bis(di-s-butylamino-fluoroboryl)-cyclooct-7-en (VII), Bis-2-octen-1-yl (C)

Zu 0.63 Mol Na/K-Legierung (16 g K, 5 g Na) in 600 ml n-Hexan (für C in 1,2-Dimethoxyethan) wurden 0.30 mol (33 g) Cycloocta-1,3-dien und anschließend im Laufe von 3 h 0.30 mol des jeweiligen Dihalogen(diorganylamino)borans (54.6 g Dichlor(diisopropylamino)boran für I), 44.7 g Difluor(diisopropylamino)boran für III, IV, 53.1 g Difluor(diisopropylamino)boran für V, 53.1 g Difluor(di-s-butylamino)boran für VI, VII, verdünnt jeweils mit etwa 50 ml n-Hexan) zuge- tropft. Nach 10 h Rühren bei 20°C wurde 10 h unter Rückfluß gekocht. Bei V wurde eine hellgraue, in allen übrigen Fällen eine dunkle Suspension erhalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie für A, I und II.

III: Sdp. 75–85°C/0.002 mbar, farblose Flüssigkeit. Ausbeute 35.2 g (54% bei Verwendung von Dichlor(diisopropylamino)boran), 16 g (25% bei Verwendung von Difluor(diisopropylamino)boran).

IV: Sdp. 122°C/0.002 mbar, gelbl. Flüssigkeit, Ausb. 17 g (31%).

V: Sdp. 78–80°C/0.002 mbar, farbl. Flüssigkeit, Ausb. 27 g (36%).

VI: Sdp. 88–90°C/0.002 mbar, farbl. Flüssigkeit, Ausb. 24.5 g (33%).

VII: Sdp. 135°C/0.002 mbar, gelbl. Flüssigkeit, Ausb. 23.5 g (37%).

C: Sdp. 104–105°C/0.002 mbar, farbl. Flüssigkeit, Ausb. 19.5 g (38%).

In III, V und VI sind, wie die NMR-Spektren zeigten, auch III\*, V\* und VI\* enthalten.

Zur Reingewinnung von III wurden 5 g der Substanz in 1 l n-Hexan gelöst und bei –30°C 24 h mit der Tauchlampe TNN 15/32 im Photoreaktor (Fa. Normag) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde dann wieder im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert. Die anschließende NMR-Messung zeigte, daß III nun frei von III\* war.

### 3.3. Spektroskopische und Analytische Daten

B: Difluor(di-sek-butylamino)boran, (s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NBF<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.8 Hz, 3H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.01 (m, 2H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.40, 11.52 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20.26, 20.35 (CHCH<sub>3</sub>); 29.11, 29.25 (CH<sub>2</sub>); 51.17, 51.68 (N-CH). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.2. <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.4, h<sub>1/2</sub> = 110 Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>BF<sub>2</sub>N (117.04). MS (EI): m/z (%) = 5 (177) [M<sup>+</sup>], 92 (100); (FI): m/z (%) = 177 (100). Anal. Ber.

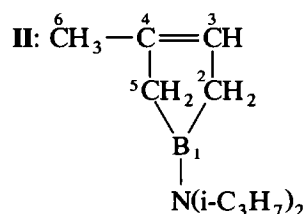
(Gef.) (%): C 54.27 (55.12), H 10.25 (10.42), N 7.91 (7.82).

A: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.9 Hz, 12 H, N-CHCH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 4H, B-CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>), 3.49 (sept., 2H, NCHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.85 (C-CH<sub>3</sub>), 23.03 (N-CHCH<sub>3</sub>), 31.25 (br, B-CH<sub>2</sub>), 48.42 (NCHCH<sub>3</sub>), 132.71 (Cq). <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 49.2, h<sub>1/2</sub> = 260 Hz.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>BN (193.11). MS (EI): m/z (%) = 193 (30) [M<sup>+</sup>], 178 (100); (FI): m/z (%) = 193 (100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 74.63 (74.46), H 12.38 (12.70), B 6.04 (5.69), N 7.25 (7.22).

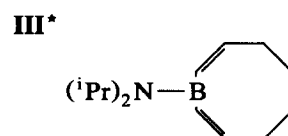
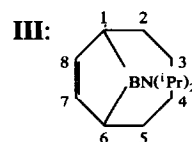
I: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.5 Hz, 12H, NCHCH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 4H, B-CH<sub>2</sub>), 2.13 (2, 4H, C-CH<sub>2</sub>), 3.82 (br, 2H, NCHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.41, 20.87, 23.63 (CH<sub>3</sub>); 27.85 (br, B-CH<sub>2</sub>); 24.03 (C-CH<sub>2</sub>); 47.36 (N-CHCH<sub>3</sub>); 126.53, 129.49 (Cq). <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 46.1, h<sub>1/2</sub> = 290 Hz.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>BN (275.29). MS (EI): m/z (%) = 275 (15) [M<sup>+</sup>], 260 (100); (FI): m/z (%) = 275(100). Ber. (Gef.) (%): C 78.54 (78.32), H 12.45 (12.55), B 3.93 (3.89), N 5.09 (4.92).



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.9 Hz, 6H, NCHCH<sub>3</sub>), 1.15 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.9 Hz, 6H, NCHCH<sub>3</sub>), 1.61 (d v.q, <sup>3</sup>J(HH<sub>3</sub>) = 2.0 Hz, <sup>5</sup>J(HH<sub>6</sub>) = 1.1 Hz, 2H, B-CH<sub>2</sub>CH), 1.65 (d v.q, <sup>4</sup>J(HH<sub>3</sub>) = 2.4 Hz, <sup>4</sup>J(HH<sub>6</sub>) = 2.4 Hz, 2H, B-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>), 1.76 (d v.t v.t, <sup>4</sup>J(HH<sub>3</sub>) = 1.5 Hz, <sup>4</sup>J(HH<sub>5</sub>) = 2.4 Hz, <sup>5</sup>J(HH<sub>2</sub>) = 1.1 Hz, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.49 (sept., 1H, NCHCH<sub>3</sub>), 3.50 (sept., 1H, N-CHCH<sub>3</sub>), 5.48 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.2 (C-CH<sub>3</sub>); 22.8, 22.9 (NCHCH<sub>3</sub>); 24.7 (br, B-CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>); 29.1 (br, B-CH<sub>2</sub>CH); 126.4 (3-C); 142.0 (4-C). <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.2, h<sub>1/2</sub> = 180 Hz.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>BN (179.11). MS (EI): m/z (%) = 179 (25) [M<sup>+</sup>], 164 (100); (FI): m/z (%) = 179 (100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 74.63 (73.75), H 12.53 (12.47), B 5.69 (5.91), N 7.22 (7.71).



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.7 Hz, 12H, NCHCH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 4H,

$\text{CH}_2$ ), 1.95 (m, 2H, CH), 3.60 (sept., 2H, N- $\text{CHCH}_3$ ), 5.80 (m, 7-H, 8-H, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.98, 23.60, 23.95$  (N- $\text{CHCH}_3$ ); 26.05, 27.56, 28.82, 30.58 ( $\text{CH}_2$ ); 32.4 (br, B- $\text{CH}$ ); 47.65, 47.80 (N- $\text{CHCH}_3$ ); 136.53, 139.82 (7-C und 8-C).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 48.5, h_{1/2} = 180$  Hz.

III führt zu folgenden Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:  $\delta = 6.08\text{--}6.15$  (m, 7-H, 8-H); im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum:  $\delta = 132.9$  (br), 133.07, 136.36; im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum:  $\delta = 38.6$ . III und III<sup>®</sup> liegen zunächst etwa im Verhältnis 2:1 vor.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{BN}$  (219.18). MS (EI):  $m/z$  (%) = 219 (25) [ $\text{M}^+$ ], 204 (100); (FI):  $m/z$  (%) = 219 (100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 76.72 (76.59), H 11.96 (12.09), B 4.93 (4.82), N 6.39 (6.25).

IV:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 6H, N- $\text{CHCH}_3$ ), 1.11 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 6H, NCH $\text{CH}_3$ ), 1.18 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 12H, NCH $\text{CH}_3$ ), 1.60 (m), 1.75 (m), 2.30 (m) ( $\text{CH}_2$ , CH, 10H), 3.15 (sept., 2H, NCH $\text{CH}_3$ ), 3.65 (sept., 2H, NCH $\text{CH}_3$ ), 5.50 (m, 2H, 7-H, 8-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.94, 23.53, 23.87$  (NCH $\text{CH}_3$ ); 26.02, 27.53, 28.78, 30.54 ( $\text{CH}_2$ ); 32.5 (br, B- $\text{CH}$ ); 43.50, 46.52, 46.70 (N- $\text{CHCH}_3$ ); 129.52, 129.55 (7-C, 8-C).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.0$ .  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.3, h_{1/2} = 480$  Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2$  (368.17). MS (EI):  $m/z$  (%) = 368 (30) [ $\text{M}^+$ ], 353 (100); (FI):  $m/z$  (%) = 368 (100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 65.25 (65.17), H 10.95 (11.28), B 5.87 (5.45), N 7.61 (7.48).

V:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 6H, CH- $\text{CH}_3$ ), 0.84 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.6$  Hz, 3H, CH- $\text{CH}_3$ ), 0.87 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.6$  Hz, 3H, CH- $\text{CH}_3$ ), 1.20–1.70 (m), 2.20–2.40 (m) (insgesamt 10H des Ringsystems), 1.87 (m, 2H, CH $\text{CH}_3$ ), 2.88 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.6$  Hz, 4H, N- $\text{CH}_2$ ), 5.75–5.85 (m, 7-H, 8-H), 6.20–6.35 (m, 7-H, 8-H, zu V<sup>®</sup>).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.98, 20.23, 20.64$  (CH $\text{CH}_3$ ); 25.29, 25.89 (CH $\text{CH}_3$ ); 27.41, 27.45, 29.15, 29.84 ( $\text{CH}_2$  im Ring); 31.47 (br, B-C); 55.61, 56.23 (NCH $\text{CH}_3$ ); 136.81, 144.12 (7-C, 8-C); 131.28 (br, B-C, zu V<sup>®</sup>).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 49.5, h_{1/2} = 480$  Hz (I), 37.5,  $h_{1/2} = 440$  Hz (II zu V<sup>®</sup>).  $^{11}\text{B-NMR}$ : V:V<sup>®</sup>  $\approx 1:1$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{BN}$  (247.23) MS (EI):  $m/z$  (%) = 247 (10) [ $\text{M}^+$ ], 86 (100); (FI):  $m/z$  (%) = 247/100. Ber. (Gef.) (%): C 77.73 (77.40), H 12.23 (12.54), B 4.37 (4.26), N 5.67 (5.65).

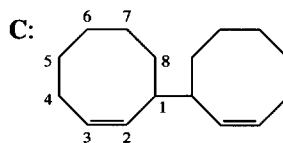
VI:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.82$  (t,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 3H, CH $\text{CH}_3$ ), 1.18 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 3H, CH $\text{CH}_3$ ), 1.20–1.85 (br., 14H,  $\text{CH}_2$ , CH), 3.05–3.20 (br, 2H, N- $\text{CH}$ ), 5.90 (m, 7-H, 8-H, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.7$  (br, B- $\text{CH}$ ); 12.26, 12.36, 20.79, 21.69 ( $\text{CH}_3$ ); 26.13, 27.68, 27.71, 28.97, 30.54, 30.65 ( $\text{CH}_2$ ); 51.23, 52.43 (N- $\text{CH}$ ); 136.50, 139.84 (7-C, 8-C).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 48.8, h_{1/2} =$

420 Hz (I), 38.9,  $h_{1/2} = 380$  Hz (II, zu VI<sup>+</sup> gehörend). Int. I:II  $\sim 4:1$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{BN}$  (247.23). MS (EI):  $m/z$  (%) = 247 (15) [ $\text{M}^+$ ], 218 (100); (FI):  $m/z$  (%) = 247 (100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 77.73 (77.41), H 12.23 (12.34), B 4.37 (4.29), N 5.67 (5.80).

VII:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.82$  (t,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.86 (t,  $^3J(\text{HH}) = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.10–2.25 (br, 18H,  $\text{CH}_2$ , CH), 2.85 (br, 2H, N- $\text{CH}$ ), 3.15 (br, 2H, N- $\text{CH}$ ), 5.22 (m, 7-H und 8-H, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.19, 12.21, 12.38, 12.40, 20.41, 20.48, 21.16, 21.40$  ( $\text{CH}_3$ ); 26.92, 27.18, 27.49, 28.85, 29.06, 30.48, 30.53, 30.69 ( $\text{CH}_2$ ); 31.5 (br, B- $\text{CH}$ ); 50.19, 50.24, 50.52, 53.24 (N- $\text{CH}$ ); 129.24, 129.41 (7-C, 8-C).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.4, h_{1/2} = 1400$  Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2$  (424.28). MS (EI):  $m/z$  (%) = 424 (15) [ $\text{M}^+$ ], 57 (100); (FI):  $m/z$  (%) = 424 (100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 67.94 (68.12), H 11.40 (11.60), B 5.10 (4.80), N 6.60 (6.51).



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  (m, 8-H, 2H), 1.60 (m, 8-H, 2H), 1.5 (m, 7-H, 4H), 1.30 (m, 6-H, 2H), 1.7 (m, 6-H, 2H), 1.3 (m, 5-H, 2H), 1.7 (m, 4-H, 2H), 1.30 (m, 5-H, 2H), 2.0 (m, 4-H, 2H), 2.2 (m, 4-H, 2H), 2.4 (m, 1-H, 2H), 5.7 (m, 3-H, 2H), 5.3 (m, 2-H, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (7-C), 26.8 (4-C), 27.2 (6-C), 29.6 (5-C), 34.4 (7-C), 40.7 (1-C), 129.7 (3-C), 133.2 (2-C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$  (338.49). MS (EI):  $m/z$  (%) = 218 (10) [ $\text{M}^+$ ], 67(100); (FI):  $m/z$  (%) = 218(100). Anal. Ber. (Gef.) (%): C 88.00 (88.19), H 12.00 (12.15).

### 3.4. Kristallstrukturanalyse von I [15\*]

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BN}$  (275.3), monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 17.831(4)$ ,  $b = 10.407(3)$ ,  $c = 12.862(3)$  Å,  $\beta = 132.57(1)$ ,  $V = 1758$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , berechnete Dichte: 1.040 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.058$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 616$ , Kristalldimensionen: 0.5 × 0.5 × 0.4 mm, 5647 gemessene Intensitäten, Meßtemperatur: -183°C,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ; Strukturlösung mit direkten Methoden [16], 1557 symmetrieunabhängige Reflexe zur Verfeinerung nach  $F^2$  [17], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert, N-Diisopropylgruppe über 2-zählige Achse ungeordnet, mit 1–2 und 1–3 Abstandsrestraints verfeinert, Extinktionskorrektur, 130 verfeinerte Parameter,  $wR2$

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

= 0.1212 für alle Daten ( $wR2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ),  $R1 = 0.046$  für  $F > 4\sigma(F_o)$  ( $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ),  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0523P)^2 + 1.28P$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , GOOF = 1.030, maximale/minimale Restelextronendichte: 0.20/-0.18 eÅ<sup>-3</sup>.

#### Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1 A. Meller, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 395.
- 2 D. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 1.
- 3 W. Maringgele, H. Knop, D. Bromm, A. Meller, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1807.
- 4 W. Maringgele, U. Seebold, A. Meller, S. Dielkus, E. Pohl, R. Herbst-Irmer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1559.
- 5 A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 293.
- 6 W. Maringgele, A. Heine, S. Dielkus, M. Noltemeyer und A. Meller, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 7 P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1987.
- 8 K. Suga, S. Watanabe und K. Kamma, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 933.
- 9 W. Maringgele, D. Stalke, A. Heine, A. Meller und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 489.
- 10 A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele und M. Noltemeyer, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 967.
- 11 K. Niedenzu, H. Beyer, J.W. Dawson und H. Jenne, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2653.
- 12 A. Meller, C. Böker, U. Seebold, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1907.
- 13 M.J.S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.
- 14 M.J.S. Dewar und M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5231.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57723, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELXS-90, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467
- 17 G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.