

# **SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1,3,5-TRIBORACYCLOHEXAN- DERIVATEN**

INAUGURAL-DISSERTATION  
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE  
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT  
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

VORGELEGT VON  
DIPLOM-CHEMIKER WOLFGANG LÖßLEIN  
AUS HEIDELBERG

2000



INAUGURAL-DISSERTATION  
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE  
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT  
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

VORGELEGT VON  
DIPLOM-CHEMIKER WOLFGANG LÖßLEIN  
AUS HEIDELBERG  
2000



# **SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1,3,5-TRIBORACYCLOHEXAN- DERIVATEN**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert  
Prof. Dr. Gerald Linti

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2000



Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Walter Siebert, bin ich hinsichtlich der gewährten Freiheit bei Auswahl und Bearbeitung des Dissertationsthemas dankbar. Die begleitenden dynamisch-kontroversen Diskussionen betrachte ich als fachlichen wie persönlichen Gewinn.





meinen Eltern



cetero censeo carthaginem esse delendam!  
(Cicero)



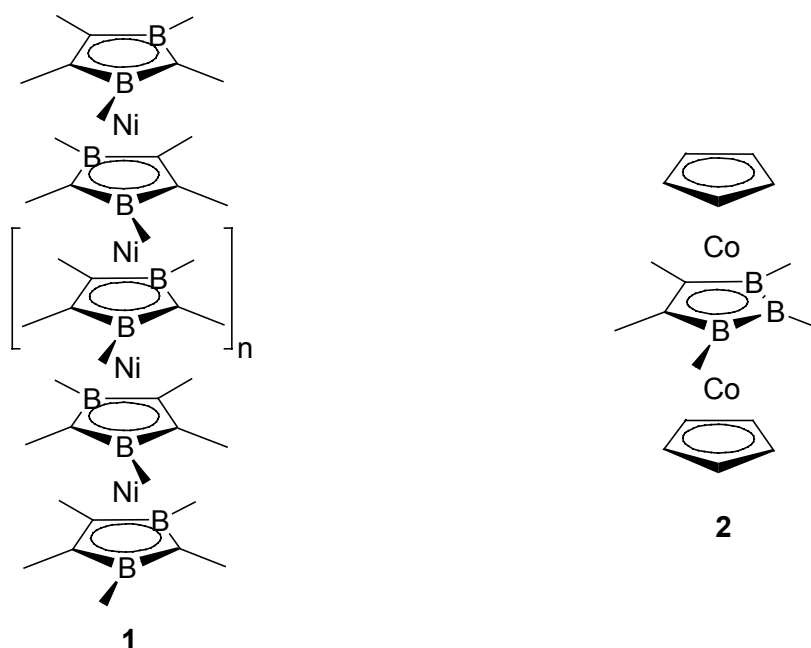
## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>5</b>
<b>C</b>	<b>Beschreibung der Ergebnisse .....</b>	<b>6</b>
C.1	Synthese neuer 1,3,5-Triboracyclohexanderivate .....	6
C.1.1	Hydroborierung von Acetylen.....	6
C.1.1.1	1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan ( <b>31b</b> ).....	7
C.1.1.2	1,3,5-Trinbutyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan ( <b>31g</b> ) .....	11
C.1.1.3	1,3,5-Tritbutyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan ( <b>31h</b> ) .....	13
C.1.1.4	Phenylierung, Durylierung und Fluorenylierung von 1,3,5-Trihalogen-1,3,5-triboracyclohexanen .....	15
C.1.1.5	Versuche zur Synthese von 1,3,5-Tris(diphenylphosphanyl)-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan.....	18
C.1.1.6	Versuch zur Synthese von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan .....	20
C.1.1.7	Versuch zur Synthese von 1,3,5-Trichlor-2,6-dimethyl-4-diphenylmethylen-1,3,5-triboracyclohexan und Röntgenstrukturanalyse von <b>36a</b> .....	24
C.1.2	Andere Verfahren .....	31
C.1.2.1	Eine modifizierte „Methylendilithium-Route“ .....	32
C.1.2.2	Umsetzung von Bis(dichlorboryl)methan mit <b>TEBBE</b> 's Reagenz.....	36
C.1.2.3	Thermolyse von Bis(dihalogenboryl)methanderivaten .....	40
C.2	Reaktionen von 1,3,5-Triboracyclohexan-Derivaten .....	48
C.2.1	Reduktion von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,6-triboracyclohexan mit Alkalimetallen .....	49
C.2.1.1	Umsetzung von <b>31e</b> mit Li, Na, K, Rb und Cs.....	50
C.2.1.2	Theoretische Betrachtung: IGLO- und NICS-Berechnungen .....	65
C.2.1.3	Reaktivität von reduziertem <b>31e</b> .....	71
C.2.2	Umsetzungen von <b>31e</b> mit anderen Reduktionsmitteln .....	78
C.2.3	Reduktion weiterer 1,3,5-Triboracyclohexanderivate mit Lithium .....	81

C.2.3.1	Reduktion von <b>31g</b> .....	81
C.2.3.2	Reduktion von <b>31h</b> und <b>29h</b> .....	83
C.2.3.3	Reduktion von <b>43e</b> .....	85
C.2.3.4	Versuch der Reduktion von <b>31a</b> .....	87
C.2.3.5	Umsetzung von <b>33</b> mit Lithium und Umsetzung von <b>31a</b> mit Lithiumboranat in Anwesenheit von Lithium .....	89
C.2.3.6	Reduktion von <b>4e</b> .....	90
C.3	Synthese weiterer 1,3,5-Triboraalkan-Verbindungen und Umsetzungen mit Lithium.....	94
C.3.1	1,2,3,4,5-Pentamethyl-benzo-1,3,5-triboracycloheptan.....	94
C.3.2	6,7-Diethyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3,5-triboracyclo-6-hepten.....	97
C.3.3	2,3,4,5,6-Pentamethyl-2,4,6-triboraheptan.....	99
C.3.4	2,4-Dimethyl-1,3,5-triborapentan .....	106
<b>D</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>110</b>
<b>E</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>117</b>
E.1	Allgemeines.....	117
E.2	Beschreibung der Versuche .....	120
E.2.1	Synthese von 1,3,5-Triboraalkanderivaten und Vorstufen.....	120
E.2.2	Reduktionsreaktionen .....	138
E.2.3	Reaktivität von reduzierten 1,3,5-Triboracyclohexanderivaten .....	152
<b>F</b>	<b>Verwendete Abkürzungen:</b> .....	<b>159</b>
<b>G</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>161</b>
<b>H</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>170</b>
H.1	Spektren .....	170
H.2	Röntgenographische Daten .....	201

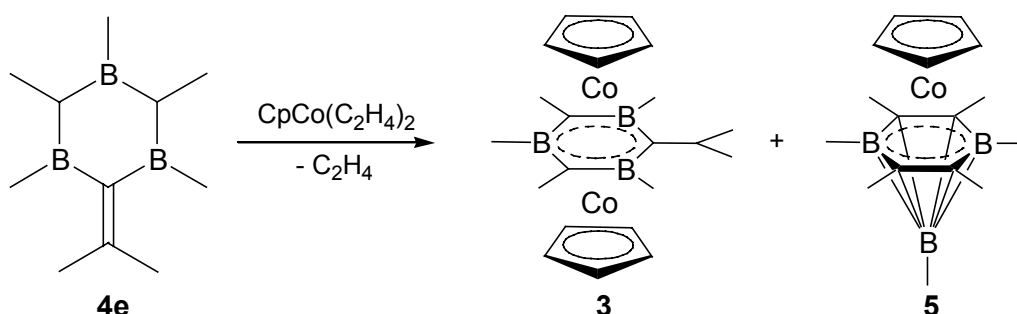
## A Einleitung

In der vorliegenden Arbeit fließen Konzepte der Anorganischen wie auch der Organischen Chemie ein. Schon lange lassen sich diese Disziplinen nicht mehr als unvereinbar darstellen. Erste Überschneidungen gab es bereits 1760 mit der Entdeckung der CADET'schen Flüssigkeit, die Kakodyloxid  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  enthält.<sup>[1]</sup> W. C. ZEISE machte mit  $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$  den ersten Olefinkomplex zugänglich<sup>[2]</sup>, bald danach gelang die Synthese  $\sigma$ -gebundener Metallorganyle durch E FRANKLAND.<sup>[3]</sup> Aromatische Verbindungen, durch den Strukturvorschlag von KEKULE's für Benzol im Jahre 1865 beschrieben und durch HÜCKEL in den zwanziger Jahren konzeptionell ausgearbeitet, wurden erst vor vergleichsweise kurzer Zeit komplexiert: Durch die zufällige Synthese von Ferrocen mit dem aromatischen Cp-Liganden durch P. L. PAUSON<sup>[4]</sup> und S. A. MILLER<sup>[5]</sup> wurde 1951 die metallorganische Komplexchemie eingeleitet, die in der Folgezeit eine stürmische Entwicklung nahm und durch Verwendung unterschiedlicher Metalle und verschiedener Ringsysteme eine Fülle neuer Verbindungen erschloß. Dabei ergaben sich durch den Einsatz von Heterocyclen neue Perspektiven, was insbesondere für borhaltige Ringe gilt, deren Befähigung zu bifacialer Koordination die Darstellung von Oligo- und Polydecker ermöglicht.

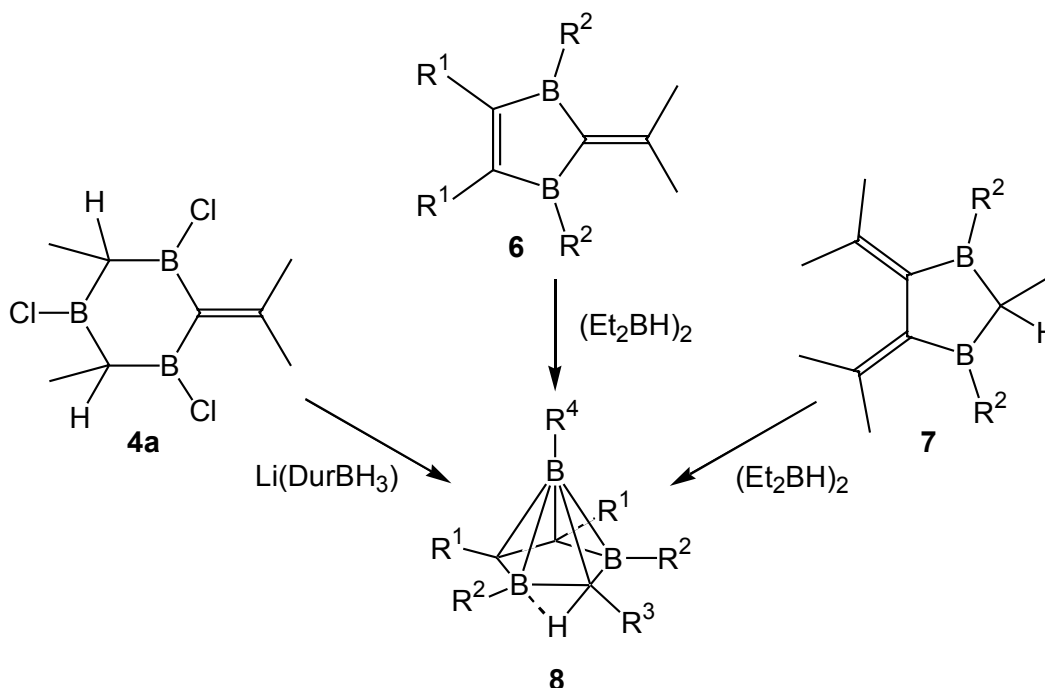


Dies wurde von W. SIEBERT et al. auf Basis von 2,3-Dihydro-1,3-diborolyli-Liganden mehrfach gezeigt, beispielsweise in **1**.<sup>[6]</sup> Der erste Vertreter eines Tripeldeckers (**2**) mit einem Heterocyclen als Brückenligand wurde 1973 von R. N. GRIMES et al. dargestellt.<sup>[7]</sup>

Der Tripeldecker **3** bildet sich bei der Reaktion des 1,3,5-Triboracyclohexanderivats **4e** mit dem Jonas-Reagenz.<sup>[8]</sup> Daneben entsteht eine weitere Verbindung, dessen spektroskopische Daten auf die Bildung des Metallacarborans **5** hinweisen.



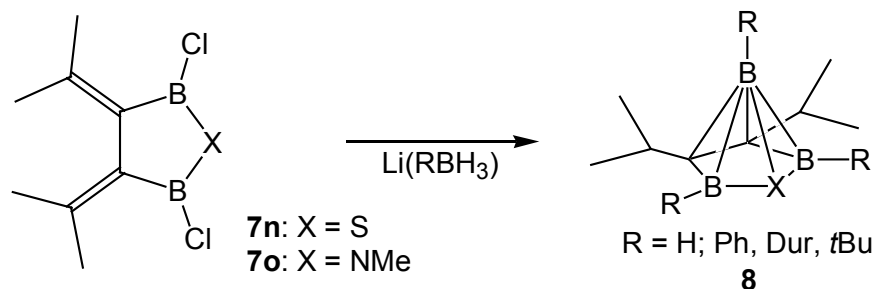
Dies zeigt, daß sich Borheterocyclen nicht nur als Liganden in der Komplexchemie eignen, sondern auch Möglichkeiten zum Aufbau von Metallacarboranen bieten. Zahlreiche Carborane und Heterocarborane wurden ebenfalls auf Basis borhaltiger Ringe gewonnen. In unserem Arbeitskreis wurde über eine Reihe von Syntheserouten berichtet: Umsetzung von 1,3-Dihydro-1,3-dibora-pentafulvenen **6** bzw. 4,5-Diisopropyliden-1,3-diborolanen **7** mit  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$  führen ebenso zu Tricarba-*nido*-hexaboranen **8** wie die Substitution der Chloratome des Triboracyclohexans **4a** durch Wasserstoff und nachfolgende Hydroborierung der exocyclischen Doppelbindung.<sup>[9]</sup>



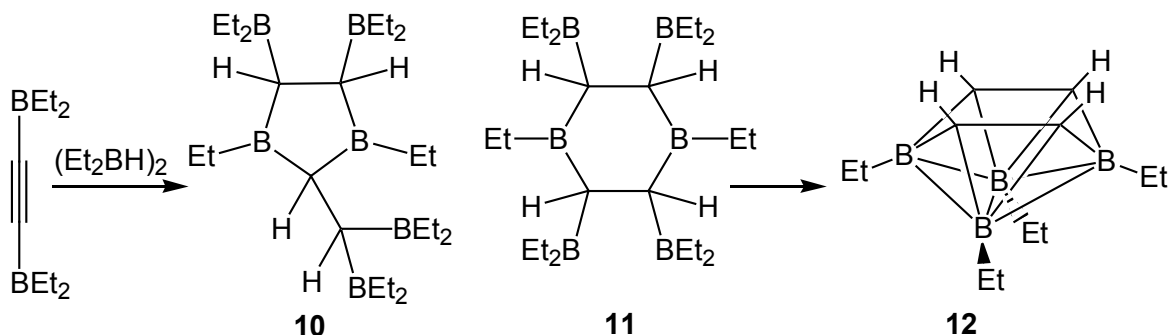
Dem selben Prinzip gehorcht der Aufbau von Heterodicarba-*nido*-hexaboranen **9** mit dem Thia- bzw. Azadiborolan **7n** bzw. **7o** als Edukt.<sup>[9,10]</sup> Kürzlich wurden neue Derivate der



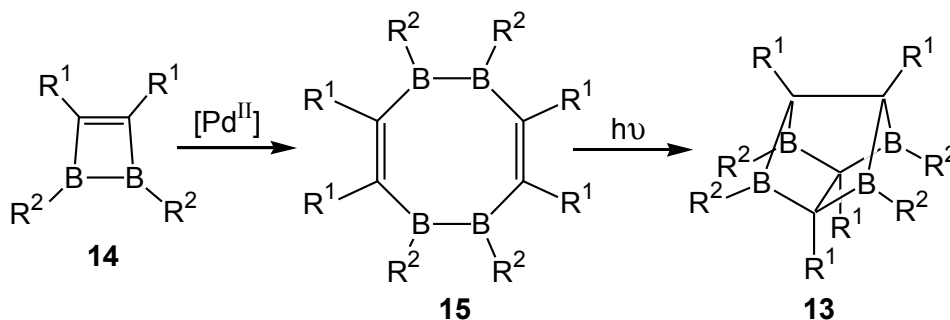
Azadica-*nido*-hexaborane mit Duryl- und *t*Butyl-Gruppen an den Borzentren dargestellt, von denen Röntgenstrukturanalysen erhalten wurden.<sup>[11]</sup>



Über cyclische Borane (**10,11**), wengleich nur als Zwischenstufe, läuft vermutlich auch die Synthese des Tetracarbaoctaboran **12** aus Bis(diethylboryl)acetylen in Diethylboran („Hydridbad“). Das Derivat **12** wurde von WRACKMEYER et al. erstmals erhalten und strukturell aufgeklärt.<sup>[12]</sup> Es lässt sich gemäß den WADE’schen Regeln<sup>[13]</sup>, mit denen die polyedrische Struktur vieler Cluster vorhergesagt werden kann, als *nido*-Verbindung beschreiben.

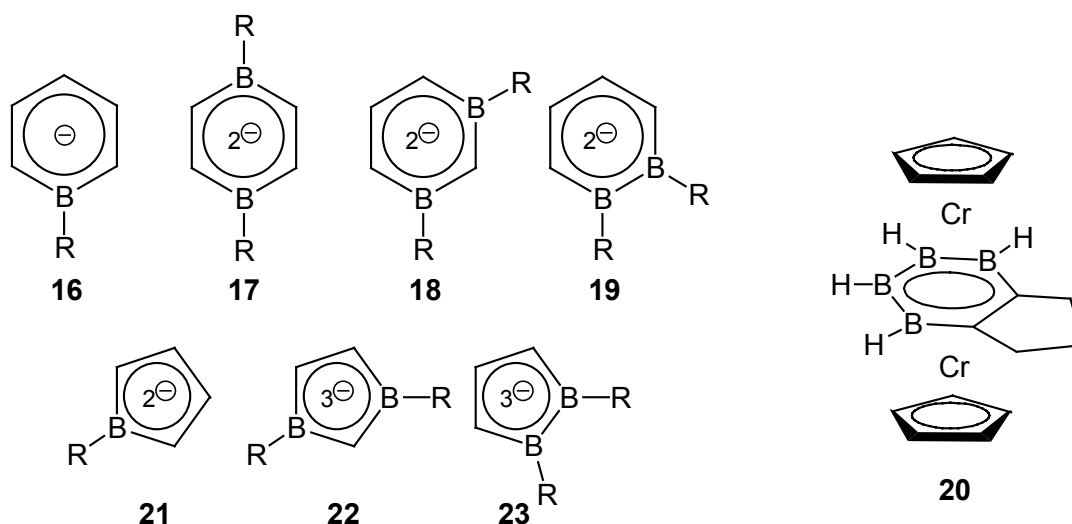


Die Käfigverbindung **13** ( $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{N}/\text{Pr}_2$ ) erhält man durch katalytische Dimerisierung des Diboracyclobutens **14** zum Achtring **15** und anschließende Bestrahlung oder thermische Behandlung. Aufgrund des Vorliegens ausschließlich klassischer 2z,2e-Bindungen handelt es sich bei **13** jedoch um ein tricyclisches Organoboran und nicht um einen Cluster.<sup>[14]</sup>



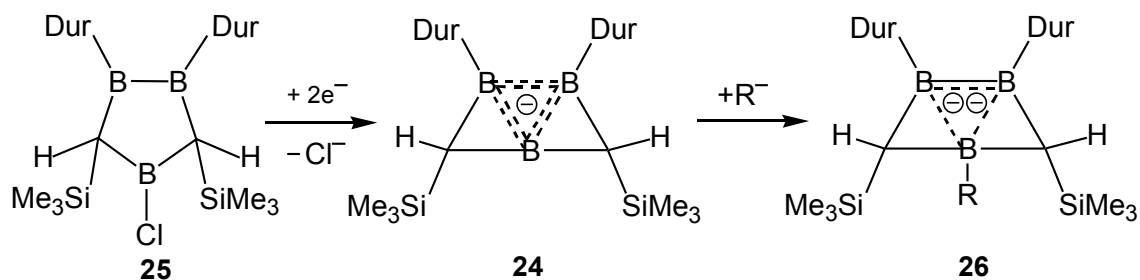
Ein dritter Aspekt, der bei der Chemie von Borheterocyclen Bedeutung erlangt hat, besteht in der Bildung aromatischer Systeme. Von Boratabenzolen (G. E. HERBERICH, ASHE)<sup>[15,16,17]</sup> **16** und 1,4-Diboratabenzolen **17** (G. E. HERBERICH, W. SIEBERT)<sup>[15,18]</sup> sind

Übergangsmetallkomplexe der Boralkylderivate bekannt. Beispiele für 1,3- bzw. 1,2-Diboratabenzole, **18** und **19**, wurden von A. BERNDT et al.<sup>[19]</sup> bzw. G. E. HERBERICH et al.<sup>[20]</sup> synthetisiert. Einziger Vertreter eines Triboratabenzols stellt bislang der bereits erwähnte Tripeldecker **3** dar.<sup>[8]</sup>



Einen sechsgliedrigen Cyclus mit der bisher größten Zahl an BR-Einheiten stellt das komplexierte Tetraboratabenzolderivat **20** dar, das von T. P. FEHLNER et al. bei der Umsetzung von  $[\text{CpCrCl}]_2$  mit  $\text{BH}_3$  in geringer Menge als Nebenprodukt gewonnen und röntgenstrukturanalytisch analysiert wurde.<sup>[21,22]</sup> Des Weiteren sind die anionischen Fünfringe **21**, **22** und **23** zum aromatischen  $\text{Cp}^-$  isolobal.<sup>[15]</sup>

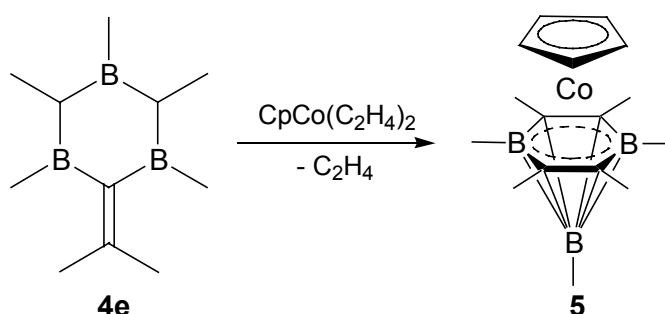
Intensive Studien zu Triborolanen lieferte A. BERNDT, der das aromatische Anion **24** in freier Form aus dem 1,2,4-Triboracyclopentan **25** durch dessen Reduktion mit Lithium erhielt.<sup>[23]</sup> Hier erstreckt sich das aromatische System nur über die drei Bor-Zentren und nicht über den gesamten Heterocyclus. Im Gegensatz zur „klassischen“ Aromatizität mit  $\pi$ -Symmetrie liegt hier zusätzlich senkrecht zu diesem ein Zweielektronen- $\sigma$ -Aromat vor. Durch Angriff eines nucleophilen Agens  $\text{R}^-$  auf **24** entsteht **26**, wodurch nur die  $\sigma$ -Delokalisierung verloren geht, während der  $\pi$ -Aromat erhalten bleibt. **26** ist ein Analogon zum Bishomocyclopropenylkation.<sup>[24]</sup>



## B Aufgabenstellung

Von 1,3,5-Triboracyclohexanen wurden bereits einige Derivate synthetisiert.<sup>[8,25,26,27,28,29]</sup> Mit dem 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan erfolgte Ende der sechziger Jahre durch H. HESS der erste kristallographische Nachweis dieser Verbindungsklasse.<sup>[30]</sup> In der Reihe der Verbindungen gibt es jedoch einige, die nicht vollständig charakterisiert sind.<sup>[27]</sup> Darüber hinaus mangelt es an Beispielen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten. Im ersten Teil dieser Arbeit soll versucht werden, diese Lücken zu schließen.

Die Reaktivität von 1,3,5-Triboracyclohexanen ist bisher nur wenig untersucht: lediglich an **4e** wurden erfolgreich Komplexierungsversuche vorgenommen<sup>[8]</sup>, da hier die ungesättigte Funktion als elektronenreiche „Landebahn“ den Angriff der Metallkomplex-Fragmente erleichtert. Bei Fehlen dieses Strukturelements ist Komplexbildung mit den Cyclen erschwert und es gibt nur rudimentäre spektroskopische Hinweise auf Metallacarboran- bzw. Sandwich-Verbindungen.<sup>[29]</sup> Aus diesem Grund sollen andere Reaktionswege besprochen werden.



Das Interesse gilt insbesondere den leeren  $p_z$ -Orbitalen an den Bor-Zentren, deren Lewis-Acidität zur Aufnahme von Elektronen ausgenutzt werden soll. Die spektroskopischen Untersuchungen der Reduktionsprodukte werden dabei von *ab initio* Rechnungen begleitet. Mit Folgereaktionen sollte sich die Synthese von Metallkomplexen sowie der Aufbau von Carboranen bewerkstelligen lassen.

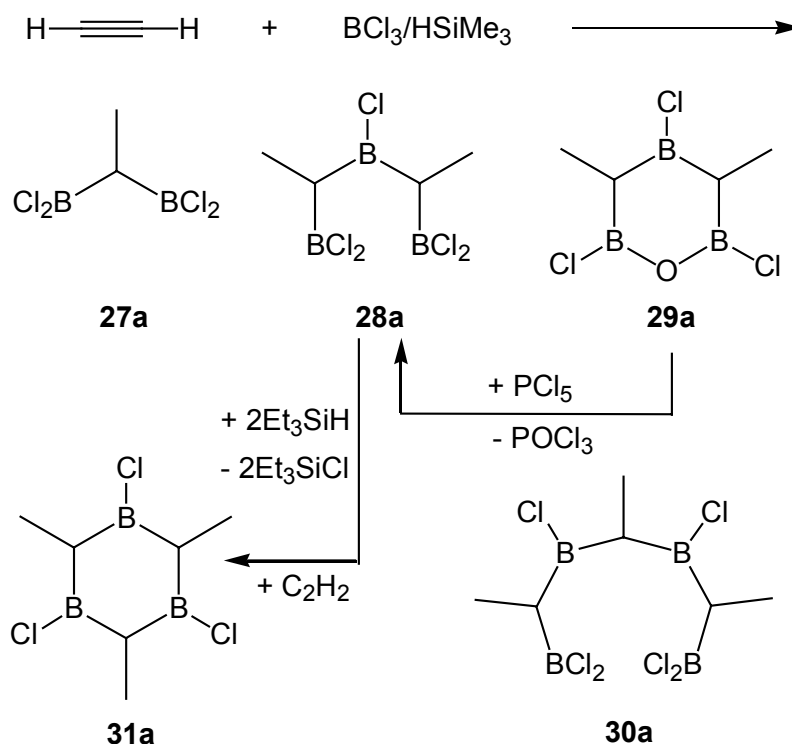
Von Interesse ist ferner, ob die Reduktionsmöglichkeit auf andere Ringsysteme mit Boratomen in 1,3,5-Stellung oder gar offenkettige Substrate übertragbar ist.

## C Beschreibung der Ergebnisse

### C.1 Synthese neuer 1,3,5-Triboracyclohexanderivate

#### C.1.1 Hydroborierung von Acetylen

In der Synthese von Organoborane n hat sich die Hydroborierung seit Jahrzehnten als Instrument von präparativer Bedeutung bewährt.<sup>[31,32]</sup> Bei Verwendung von  $\text{HBCl}_2$  als Hydroborierungsangenz, welches in freiem Zustand nicht beständig ist, gibt es verschiedene Varianten zur in situ-Darstellung. Stöchiometrische Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  in Ether mit Lithiumboranat liefert stabiles  $\text{HBCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$ , welches durch Zugabe des stark Lewis-aciden  $\text{BCl}_3$  freies  $\text{HBCl}_2$  bildet.<sup>[33]</sup> Eine günstigere Methode wurde von D. S. MATTESON entwickelt.<sup>[34]</sup> Dabei wird  $\text{HBCl}_2$  in Gegenwart des zu hydroborierenden Substrats bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Trimethylsilan<sup>[35]</sup> und  $\text{BCl}_3$  gewonnen. Umsetzung mit Acetylen führt zu einem Produktgemisch.<sup>[25]</sup> Hauptsächlich entstehen 1,1-Bis(dichlorboryl)ethan (**27a**) und Bis(1-dichlorborylethyl)chlorboran (**28a**).



**Schema C-1.** Hydroborierung von Acetylen mit  $\text{HBCl}_2$ .

Spuren von Aceton aus der Acetylenbombe ergeben unweigerlich geringe Mengen des Oxarings **29a**, aus dem jedoch durch separate Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  **28a** gebildet wird.<sup>[8]</sup>

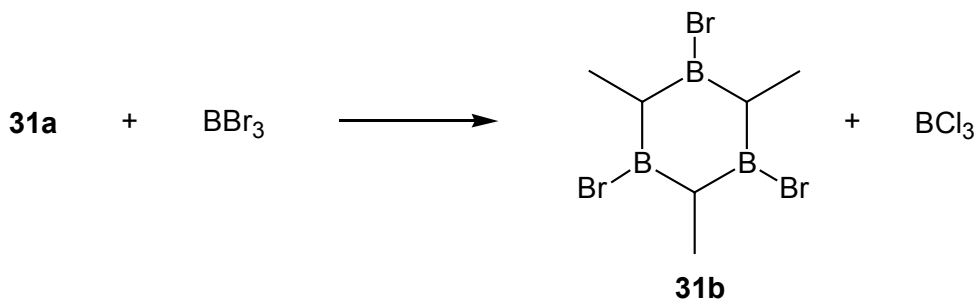
Als weitere Hydroborierungsprodukte werden in geringer Ausbeute das 1,3,5,7-Tetraboraheptan **30a** und das 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31a**) nachgewiesen.

Die Produktvielfalt wird erklärt nach einem Mechanismus, wie er von T. DEFORTH vorgeschlagen wurde.<sup>[8]</sup> Danach entstehen **27** direkt aus doppelter Hydroborierung von Acetylen und die weiteren Organochlorborane durch partiellen Cl/H-Austausch und Folgereaktionen mit Acetylen und dem Hydroborierungsreagenz.

Um den Cycclus **31a** in größerem Maßstab zu gewinnen, wird an den Dichlorborylgruppen von **28a** jeweils ein Chloratom mit Triethylsilan durch Wasserstoff substituiert und anschließend Acetylen doppelt hydroboriert.

#### C.1.1.1 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31b**)

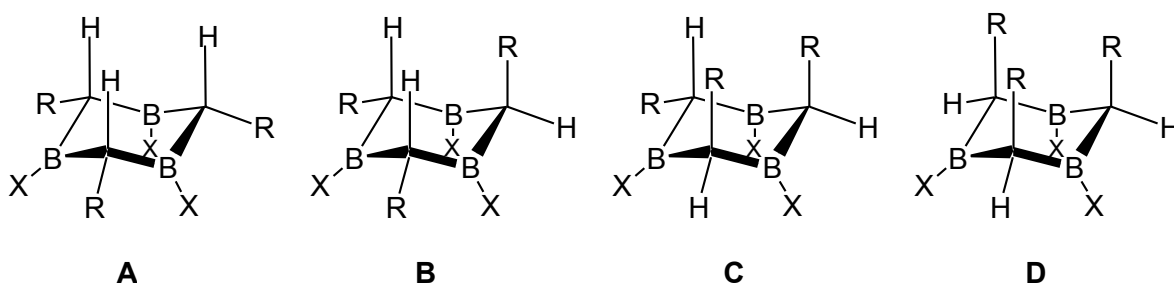
Zur Darstellung von **31b** geht man von **31a** aus, bei dem an den Borzentren Chlor gegen Brom ausgetauscht wird. Dazu wird **31a** bei R.T. in Pentan mit Bortribromid umgesetzt. Destillative Aufarbeitung führt im HV in guter Ausbeute zu farblosem **31b**, das spontan kristallisiert.



**Schema C-2.** Darstellung von **31b**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen im Vergleich zu **31a** nur marginale Unterschiede. Das Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist gegenüber dem chlorierten Edukt um 2 ppm tieffeldverschoben und liegt bei 76 ppm. Dieser Trend einer wachsenden Tieffeldverschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von den leichten zu den schwereren Substituenten aus der siebten Hauptgruppe gilt auch für andere Dialkylhalogenborane.<sup>[36]</sup> Die Messung der anderen Kerne stimmt mit diesem Gang überein: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man für die Methylprotonen Signale bei 1,27 und 1,38 ppm und für die Methinprotonen bei 0,76 und 0,29 ppm. Das Auftreten von jeweils zwei Signalen läßt sich

mit der Existenz von Diastereomeren begründen. Die Methinkohlenstoffzentren sind prochiral, die beiden angrenzenden Teile des Rings sind dabei als diastereotop Substituenten zu betrachten.<sup>[37]</sup> Bei Betrachtung des Gesamtmoleküls gibt es nun prinzipiell zwei Stereoisomere. Eines, bei dem sich alle Substituenten des gleichen Typs auf einer Seite, also in *syn*-Position befinden, und eines, bei dem ein Substituent *anti*-Stellung einnimmt. Dies gilt streng nur für einen planaren 1,3,5-substituierten Sechsring; in Abhängigkeit von möglichen Ringkonformationen ergeben sich weitere Isomere, da durch equatoriale, axiale oder auch isokline Stellungen zusätzliche Unterscheidungsmöglichkeiten vorhanden sind.<sup>[38,39]</sup> Über die genaue Konformation von 1,3,5-Triborahexanderivaten in Lösung ist nichts bekannt. Deshalb wird bei allen NMR-spektroskopischen Besprechungen näherungsweise von einer Sesselform ausgegangen, von der diejenigen Isomere am stabilsten sind, bei denen die sterisch anspruchsvolleren Substituenten equatoriale Position bevorzugen.<sup>[40]</sup> Dadurch wird die abstoßende *gauche*-Wechselwirkung minimiert.<sup>[41]</sup> Darum werden von den vier möglichen Stereoisomeren **A-D** nachfolgend nur zwei, nämlich die energieärmsten Formen **A** und **B** berücksichtigt.



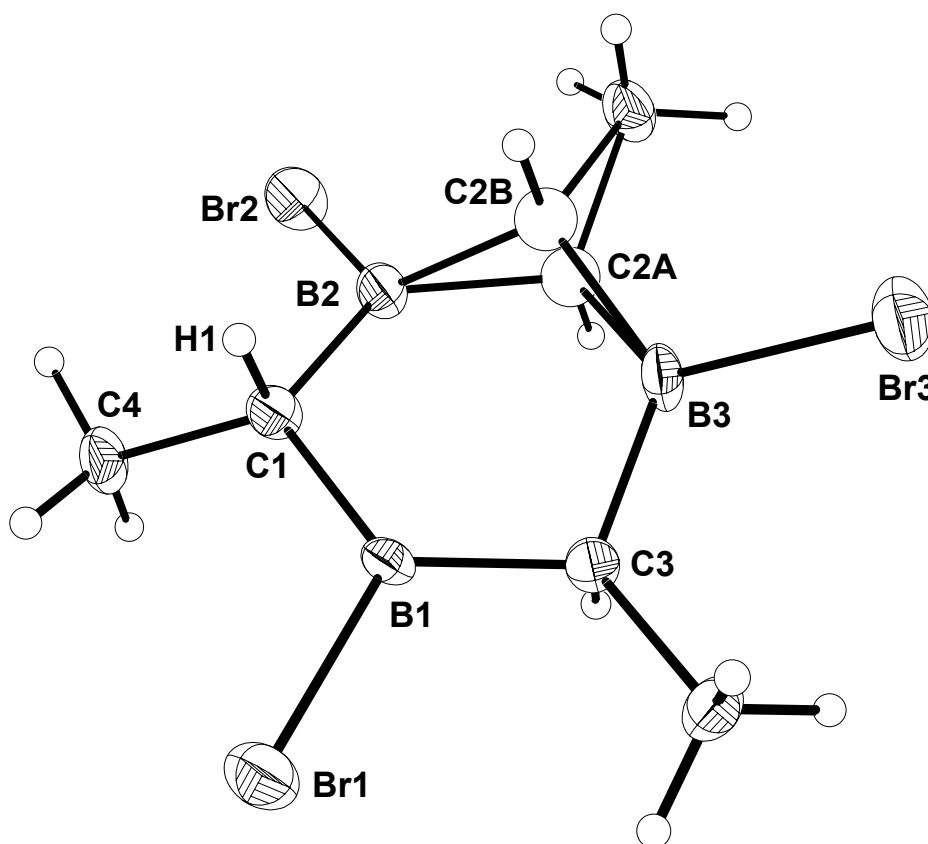
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum macht sich das Vorhandensein verschiedener Stereoisomere ebenfalls bemerkbar: Die Methylgruppen zeigen bei  $\delta = 14,1$  und  $15,6$  Resonanz.

**Tabelle C-1.** NMR-Daten [ppm] von **31a** und **31b** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

	<b>31a</b> <sup>[26]</sup>		<b>31b</b>	
	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
<u>CH</u> CH <sub>3</sub>	0,21	39,0	0,29 (m, 1H)	44,6
	0,78	42,0	0,76 (m, 3H)	
CH <u>CH</u> <sub>3</sub>	1,17 (d)	11,5	1,27 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 3 Hz)	14,1
	1,25	12,5	1,38 (d, 9H, $^3J_{\text{HH}}$ = 3 Hz)	15,6
$^{11}\text{B}$ -NMR	74		76,2	

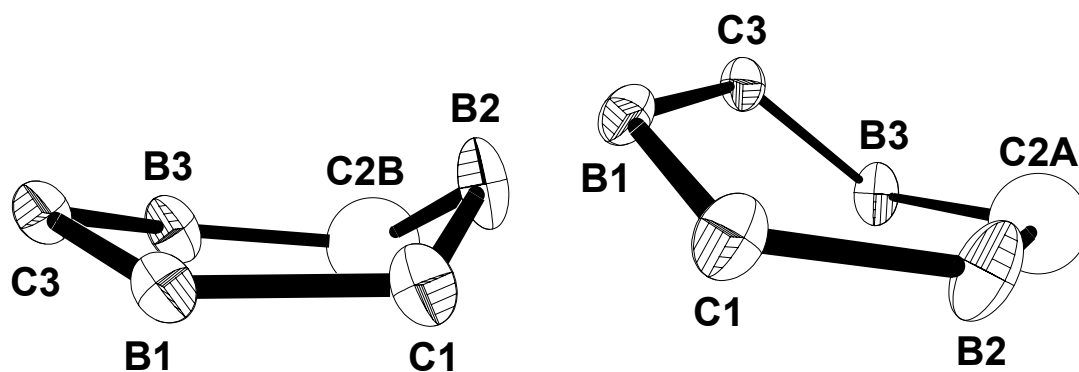
Für die Methinkohlenstoffatome findet man nur ein Signal, da diese an zwei Boratome gebunden sind, die durch ihr Quadrupolmoment für eine Signalverbreiterung sorgen, wodurch eine Separierung der erwarteten zwei Signale verhindert wird. Eine Gegenüberstellung der einzelnen NMR-Werte von **31a** und **31b** zeigt Tabelle C-1.

Aus einer Lösung von **31b** konnten durch Aufbewahrung bei 0 °C Einkristalle gewonnen werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. **31b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit den Zellparametern  $a = 7,62580(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,33690(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,39350(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60,4340(10)^\circ$ ,  $\beta = 78,3760(10)^\circ$ ,  $\gamma = 76,0680(10)^\circ$ ,  $V = 561,912(11) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . Tabelle C-2 bietet eine Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten in Gegenüberstellung mit **31a**.



**Abbildung C-1.** Molekülstruktur von **31b** im Kristall mit Fehlordnung an C2.

Die Röntgenstruktur zeigt, daß in **31b** das Kohlenstoffatom 2 fehlgeordnet ist. Daraus resultieren zwei Konformationen des Hexacyclus, die sich geringfügig voneinander unterscheiden. Es handelt sich um eine Bootform mit einem Faltungswinkel der Ebenen [C1-B1-C3-B3] und [C1-B2-C2A-B3] von  $148,8^\circ$  sowie um eine Wannenform. Bei letzterer sind die „Seitenwände“ jedoch in unterschiedlichem Maße vom „Wannenboden“, bestehend aus der Ebene [C1-B1-C2A-B3], abgewinkelt: Beträgt der Winkel mit der [B1-C3-B3]-Ebene  $162,7^\circ$ , so ist die Fläche [C1/B2/C2B] steiler ( $135,1^\circ$ ).



**Abbildung C-2.** Konformationen von **31b**: Wanne (links) und Boot (rechts).  
(Sämtliche Ringsubstituenten sind zur Verbesserung der Übersicht weggelassen)

Die CBC-Ringwinkel liegen mit  $125^\circ$  nahe an  $120^\circ$ , wie sie bei  $sp^2$ -Hybridisierung üblicherweise auftreten und sie unterscheiden sich kaum von denen des Chlorderivats **31a**. Wie bei diesem sind jedoch die Winkel unter Einbeziehung des fehlgeordneten Kohlenstoffatoms etwas kleiner ( $C1-B2-C2B$   $118^\circ$ ). Die BCB-Ringwinkel entsprechen mit durchschnittlich  $110^\circ$  im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Tetraederwinkel, den man für das  $sp^3$ -hybridisierte C-Atom erwartet.

**Tabelle C-2.** Ausgewählte Abstände und Winkel in **31a** und **31b**.

<b>31a</b> <sup>[26]</sup>		<b>31b</b>	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-C1	1,776(2)	B1-Br1	1,927(4)
B2-C12	1,784(2)	B2-Br2	1,924(4)
B3-C13	1,762(2)	B3-Br3	1,899(4)
C1-C4		C1-C4	1,536(5)
		C2A-C5	1,539(9)
		C3-C6	1,528(5)
B1-C1	1,551(3)	B1-C1	1,560(5)
C1-B2	1,570(3)	C1-B2	1,559(6)
B2-C2	1,563(3)	B2-C2A	1,601(9)
		B2-C2B	1,566(8)
C2-B3	1,564(4)	C2A-B3	1,573(9)
		C2B-B3	1,628(8)
B3-C3	1,566(4)	B3-C3	1,562(6)

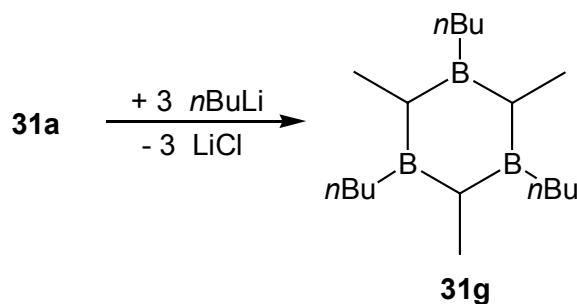


<b>31a</b>		<b>31b</b>	
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C3-B1-C1	126,2(2)	C3-B1-C1	124,7(3)
C3A-B1-C1	117,5(2)	B1-C1-B2	111,7(3)
B1-C1-B2	112,3(1)	C1-B2-C2A	126,7(4)
C1-B2-C2	123,8(1)	C1-B2-C2B	117,7(4)
C2-B3-C3	117,4(2)	B2-C2A-B3	108,7(5)
C2-B3-C3A	124,5(2)	B2-C2B-B3	107,7(5)
B3-C3-B1	108,1(3)	C2A-B3-C3	118,0(4)
B3-C3A-B1	108,2(2)	C2B-B3-C3	124,6(4)
		B3-C3-B1	110,3(3)

Während die B-C-Bindungen mit 1,57 Å der Länge einer typischen B-C-Einfachbindung entsprechen, sind die Bindungen zum fehlgeordneten C2 mit etwa 1,62 Å leicht elongiert. Im üblichen Bereich einer C-C-Einfachbindung liegen die Abstände der Methylgruppen vom Ring (1,54 Å). Die Bor-Halogen-Abstände sind mit 1,92 Å naturgemäß größer als in **31a** (1,56 Å).

#### C.1.1.2 1,3,5-Trinbutyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31g**)

Setzt man **31a** mit *n*Butyllithium um, lässt sich an allen drei Borzentren der Austausch von Chlor gegen *n*Butyl-Gruppen bewerkstelligen. Die Reaktion wird in Pentan durchgeführt, wobei aufgrund der erwarteten Wärmeentwicklung auf –20 °C gekühlt wird. Unter LiCl-Abspaltung erhält man das alkylierte Produkt **31g**, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit, die im HV bei 130 °C siedet. Im Gegensatz zum methylierten Derivat **31e**, welches sich an der Luft spontan entzündet, ist **31g** weit weniger pyrophor. Jedoch verhält sich auch **31g** sehr reaktiv gegenüber protischen Substanzen.



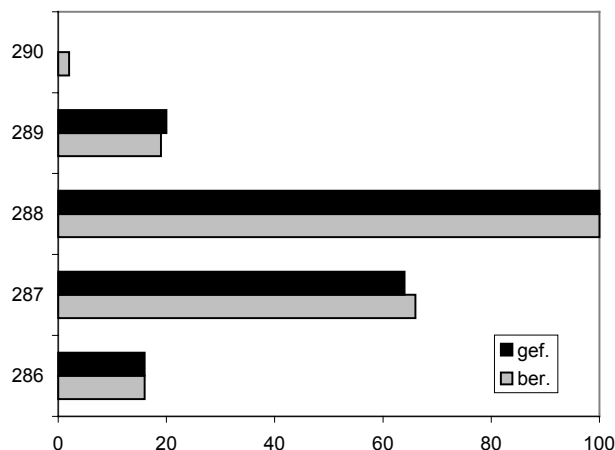
**Schema C-3.** Darstellung von **31g**.

Wie erwartet liegt **31g** als Diastereomerengemisch vor. Wegen der drei Butylgruppen ergeben sich unübersichtliche  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale der Methinprotonen im Vergleich zum chlorierten Edukt bei weitaus höherem Feld (2,24 bzw. 2,45 ppm für **31g** versus 0,21 bzw. 0,78 ppm für **31a**). Ursache dafür ist der im Vergleich zur Halogenverbindung abgeschwächte +M-Effekt der Alkylgruppe auf das Bor-Zentrum, dessen unbesetztes p-Orbital einen Teil seines Elektronenmangels durch hyperkonjugative Wechselwirkung mit der benachbarten Methin-C-H-Bindung ausgleichen muß. Im Gegenzug ist ein solcher Ausgleich bei **31a** nicht notwendig, weil die freien Elektronenpaare der Chlorsubstituenten donierend auf die Lewis-sauren Boratome wirken. Dieses Phänomen wurde auch an anderen Borheterocyclen und offenkettigen Systemen beschrieben.<sup>[8a,42]</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist der Effekt weniger ausgeprägt, wofür wahrscheinlich induktive Einflüsse über die  $\sigma$ -Bindungen des Ringgerüsts verantwortlich sind. Die C-gebundenen Alkylkohlenstoffkerne treten bei Werten zwischen 11 und 28 ppm in Resonanz. Durch Anwendung der DEPT-Technik gelingt die Zuordnung der Methylengruppen. Die chemische Verschiebung von 87 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist typisch für trialkylierte Boratome. Tabelle C-3 zeigt die gefundenen chemischen Verschiebungen im Überblick.

**Tabelle C-3.** NMR-Daten [ppm] von **31g** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
<u>CH</u> CH <sub>3</sub>	2,24 (m(br), 3H) 2,45 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ )	44,0	
CH <u>CH</u> <sub>3</sub>	0,93 (m)	24,6 26,1 27,6	
<u>C</u> CH <sub>2</sub>	0,93 (m) 1,93 (m)	10,7 11,8	
<u>B</u> CH <sub>2</sub>	0,93 (m)	23,9	
B			86,6

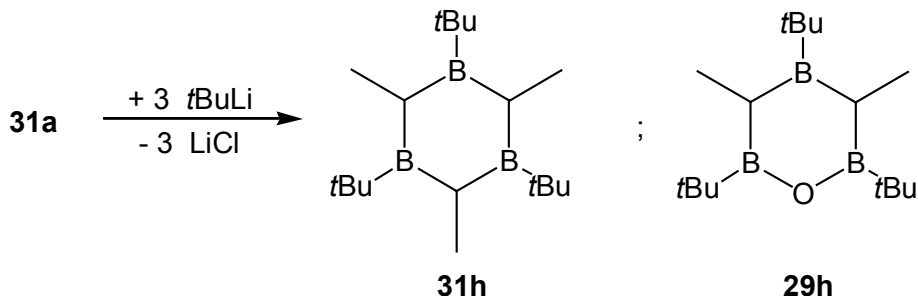
Im EI-Masenspektrum von **31g** wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 288$  gefunden, seine Intensität ist mit 3 % gering. Die Fragmente bei  $m/z = 231$  und 175 mit einer Intensität von 26 bzw. 15 % entsprechen der Abspaltung von einer bzw. zwei Butylgruppe(n). Der Basispeak bei  $m/z = 41$  rührt von einem  $C_2H_6B$ -Fragment her. Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein (siehe Abbildung C-3).



**Abbildung C-3.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **31g**.

#### C.1.1.3 1,3,5-Tri*t*butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31h**)

Hinsichtlich weiterer Reaktionen ist die Synthese eines Ringderivats mit *t*Butylgruppen von Interesse, da dieser sperrige Substituent an den Borzentren nachhaltigen Einfluß auf die Folgechemie haben dürfte. Als Edukt dient wiederum **31a**, als Alkylierungsagens wird *t*BuLi in Pentan-Lösung verwendet. Es zeigt sich, daß die Reaktion unter denselben Bedingungen gelingt wie die Einführung des *n*Butylrests. Auch die Ausbeute liegt mit 47 % in ähnlichem Rahmen.



**Schema C-4.** Darstellung von **31h** und Formel von **29h**.

Erhalten wird eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft unter starkem Rauchen allmählich zersetzt. Der Siedepunkt liegt mit 140 °C im HV etwas höher als derjenige des

Isomeren **31g**. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen zeigen jedoch, daß nicht allein das *t*butylierte Triboracyclohexan **31h** entstanden ist, sondern auch das Oxaringderivat **29h**. Ursächlich dafür werden Hydroxidanteile in der verwendeten, käuflichen *t*BuLi-Lösung angesehen, die zur partiellen Hydrolyse von Reagenz und Substrat führen. Leider lassen sich **31h** und **29h** destillativ nicht auftrennen. Da die beiden Verbindungen chemisch ähnlich sind, ist die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren erschwert. Dies gilt jedoch nicht für das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum: Hier findet man zwei Signale, bei  $\delta = 85$  und  $\delta = 50$ . Während das erstere für das Vorliegen trialkylierter Boratome spricht, läßt sich letzteres als Indiz für eine  $\text{R}_2\text{BO}$ -Gruppe werten. Aus dem Intensitätsverhältnis wird geschlossen, daß **31h** und **29h** im Mengenverhältnis 4:1 vorliegen.

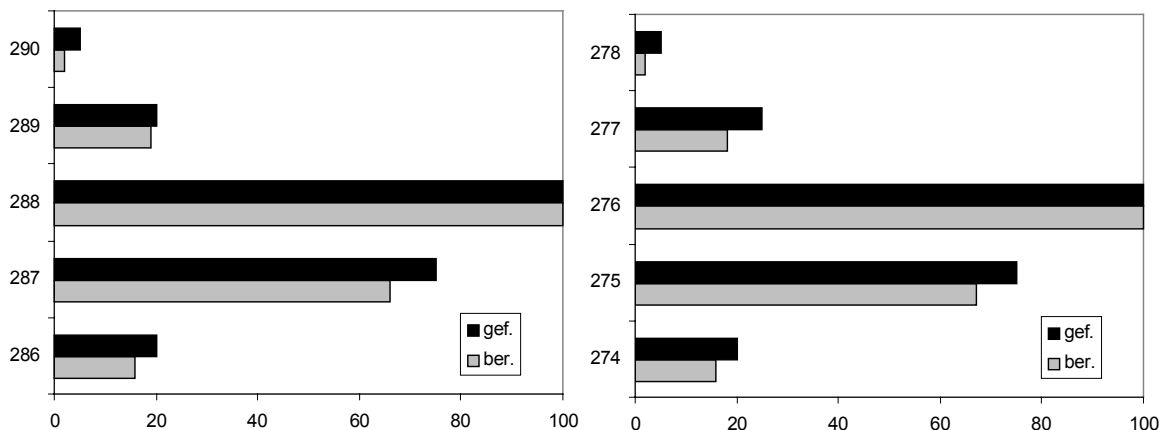
Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können insbesondere für die *t*Bu-Gruppen keine Unterscheidungen vorgenommen werden. Signifikant hingegen sind die chemischen Verschiebungen für die Methineinheiten des Ringgerüsts. Sie zeigen in beiden Spektren Tieffeldverschiebungen von **31h** gegenüber **29h**, bei dem über den +M-Effekt des Sauerstoffs das Borzentrum elektronisch abgesättigt wird, wodurch eine Wechselwirkung mit den Methingruppen im Vergleich zu **31h** nur in geringerem Maße nötig ist. Die Daten der chemischen Verschiebungen sind in Tabelle C-4 aufgelistet.

**Tabelle C-4.** NMR-Daten [ppm] von **31h** und **29h** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	<b>31h</b>		<b>29h</b>	
	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
<u>CH</u> CH <sub>3</sub>	2,48 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz)	46,6	2,16 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz)	39,8
CH <u>CH</u> <sub>3</sub>	0,82 (d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz)	12,3	1,31 (d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz)	11,1
CH <sub>3</sub> ( <i>t</i> Bu)	1,02 (s)	26,1-27,9	1,32 (s)	26,1-27,9
B <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		13,1		13,1
$^{11}\text{B}$ -NMR	84,5		49,9	

Für beide Produkte wird im EI-MS der entsprechende Molekülpeak detektiert ( $m/z = 288$  für **31h** bzw. 276 für **29h** mit einer Intensität von jeweils 2 %). Zahlreiche Fragmente können zugeordnet werden, bei denen es sich jeweils um Ionen handelt, die aus der Abspaltung von einer oder zwei *t*Bu-Gruppe(n) hervorgehen ( $m/z = 231$  und 175 für **31h** bzw. 219, 162 für **29h** mit Intensitäten von 37, 55, 9 und 9 %). Im Falle von **29h** wird die

Dissoziation aller drei *t*Bu-Substituenten bei  $m/z = 105$  und 13 % Intensität beobachtet. Einzelne *t*Butyliumionen erscheinen bei  $m/z = 57$  (13 %), Basispeak ist ein  $C_2H_6B$ -Fragment bei  $m/z = 41$ .



**Abbildung C-4.** Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **31h** und **29h**.

#### C.1.1.4 Phenylierung, Durylierung und Fluorenylierung von 1,3,5-Trihalogen-1,3,5-triboracyclohexanen

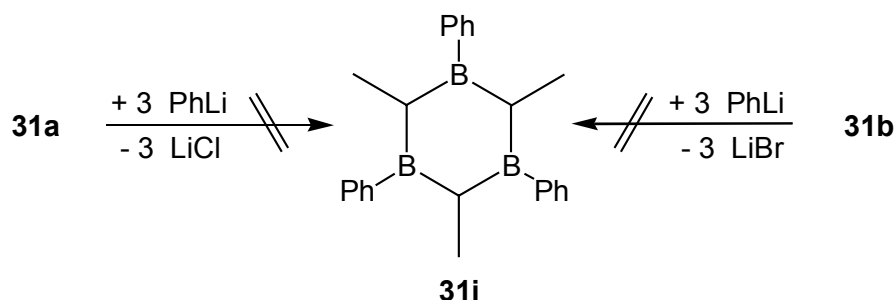
Arylierte 1,3,5-Triboracyclohexanderivate sind bislang nicht bekannt. Trotz hohen sterischen Anspruchs der aromatischen Ringe sollten sie durch Substitutionsreaktionen aus den 1,3,5-trihalogenierten Spezies zugänglich sein, insbesondere nachdem es im vorangegangenen Kapitel gelungen ist, die ebenfalls sperrigen *t*butyl-Gruppen einzuführen.

Es wird erwartet, daß solche Triarylverbindungen aufgrund ihres hohen Formelgewichts sowie aufgrund ausgeprägter van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander bereits bei Raumtemperatur als Feststoffe vorliegen. Dies würde Chancen einräumen, durch Röntgenstrukturanalyse ein genaues Bild hinsichtlich ihrer Konformation zu erhalten, was bei Untersuchungen zur Reaktivität gute Vergleichsmöglichkeiten böte.

Zunächst wird versucht, aus dem chlorhaltigen Cyclohexan **31a** das Triphenylderivat **31i** zu synthetisieren. Als Reagenz kommt Phenyllithium in einer Lösung von Cyclohexan/Ether zum Einsatz. Schon bei tiefen Temperaturen setzt Reaktion unter Entfärbung der PhLi-Lösung und Salzeliminierung ein, jedoch empfiehlt es sich, nicht unter etwa  $-30\text{ °C}$  zu arbeiten, da sonst das Reagenz beim Zutropfen aus der Substratlösung in *n*Hexan ausfällt und erst beim Auftauen, dann jedoch auf einmal und unkontrolliert, abreagiert. Ebenso sind Temperaturen über  $0\text{ °C}$  hinsichtlich sicherer Handhabung der Kühlung zu

vermeiden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle zeigt, daß kein Edukt **31a** mehr vorhanden ist. Nach Entfernen von ausgefallenem  $\text{LiCl}$  lassen sich aus dem eingeeengten Filtrat keine Kristalle gewinnen.

Im Zuge destillativer Aufarbeitung können lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden: Mit einer chemischen Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 33 ppm, Resonanzen von Arylprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR zwischen 7,2 und 7,6 ppm sowie einem Molekülionenpeak bei  $m/z = 312$  im EI-Massenspektrum läßt sich die Bildung von Triphenylboroxin belegen. Vermutlich stammt der Sauerstoff aus der verwendeten Reagenzlösung. Eine kristalline Fraktion enthielt ebenfalls kein **31i**, sondern lediglich Triphenylboran, wie aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit einem  $\delta$ -Wert von 79 zusammen mit dem Molekülionenpeak im EI-MS bei  $m/z = 242$  geschlossen wird.

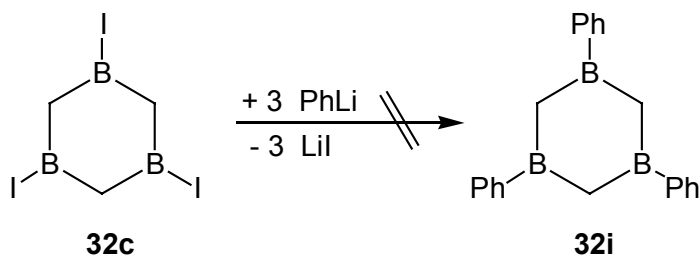


**Schema C-5.** Versuche zur Synthese von **31i**.

Ein weiterer Syntheseversuch von **31i** geht von der Bromverbindung **31b** aus. Bromidionen werden leichter abstrahiert als Chloridionen, weswegen der Ersatz durch Phenylid erleichtert sein sollte. Bei gleichen Reaktionsbedingungen wird jedoch kein **31i** erhalten. Zwar deutet ein Quartett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der eingeeengten Reaktionslösung bei 2,58 ppm auf Methinprotonen des Rings **31i** hin, was durch eine Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 78 ppm gestützt wird. Die Vakuumdestillation liefert jedoch nur Triphenylboran. Außerdem zeigen weitere Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (bei  $-4$  und  $-9$  ppm) das Vorliegen eines Produktgemischs mit quaternisierten Borzentren.

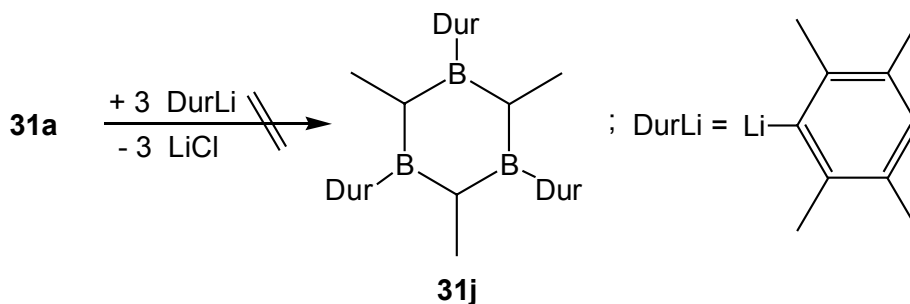
Da Iodid unter den Halogeniden als beste Abgangsgruppe einzustufen ist, wurde Cyclohexan **32c**, dessen Synthese in Kapitel C.1.2.3 beschrieben wird, mit Phenyllithium behandelt. Das Fehlen von C-Methylgruppen in **32c** sollte den sterischen Anspruch der großen Iodatome kompensieren und den nukleophilen Angriff des Phenylids auf die Borzentren im Vergleich zu **31a** bzw. **31b** nicht erschweren. Dazu verfährt man analog den

beschriebenen Fällen. Wiederum setzt zwar eine Reaktion ein, allerdings enthält das Produktgemisch keinen arylierten Cyclus **32i**. Die Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liegen sämtlich im negativen Bereich ( $\delta = -13$ ,  $-9$  und  $-6$  mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1) und weisen auf quaternäres Bor hin.



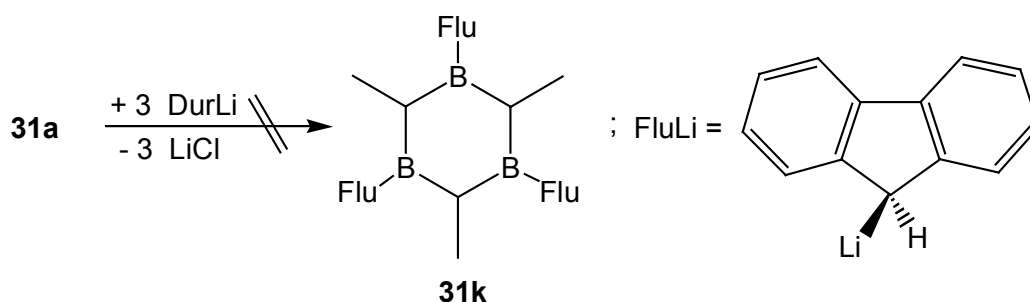
**Schema C-6.** Versuch zur Synthese von **32i**.

Aus den bisherigen Versuchen läßt sich ableiten, daß halogenierte Triboracyclohexane mit Phenyllithium reagieren. Das Arylierungsreagenz ist aber offensichtlich so reaktiv, daß Spaltung des Ringgerüsts an den Borzentren erfolgt. Deshalb wurde mit Duryllithium ein Reagenz gewählt, dessen Reaktivität durch Methylgruppen in Nachbarschaft zum anionischen Kohlenstoffatom herabgesetzt ist. Der Vorteil der sanfteren Nukleophilie wird jedoch durch schlechte Löslichkeit des Reagenz erkaufte, weshalb die Reaktionsführung verändert werden muß: Das Duryllithium wird in Pentan suspendiert und mit einer Pentan-Lösung von **31a** versetzt. Da es sich um eine Zweiphasenreaktion handelt, wird lediglich auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. An der Entfärbung der Suspension erkennt man die einsetzende Reaktion.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchung ergibt nur Hinweise auf quaternisiertes Bor ( $\delta = -0,3$ ), nicht aber auf den Tridurylcyclus **31j**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden nur Signale für Durylgruppen ( $\delta = 2,2$  und  $6,9$ ) gefunden.



**Schema C-7.** Versuch zur Synthese von **31j**.

Die Nachteile von geringer Löslichkeit des Durylanions und zu großer Reaktivität des Phenylidions sollten sich durch Verwendung eines weiteren Nucleophils, dem Fluorenylidion, überwinden lassen. Dazu wird aus Fluoren in *n*Hexan mit *n*BuLi in situ Fluorenyllithium hergestellt, welches in Lösung bleibt und bei 0 °C mit einer Lösung von **31a** in *n*Hexan versetzt wird. Nach mehreren Stunden hat sich die gelbe Lösung unter Abscheidung eines weißen Niederschlags von LiCl entfärbt. Einengen der flüssigen Phase im HV führt zu einer weißen, schaumigen Masse.



**Schema C-8.** Versuch zur Synthese von **31k**.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum läßt sich erkennen, daß kein **31a** mehr vorhanden ist. Die chemischen Verschiebungen von 0 und 32 ppm zeigen jedoch, daß sich die dreifach fluorenylierte Verbindung **31k** nicht gebildet hat. Zwar treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verbreiterte Multipletts auf, von denen auf Methinprotonen geschlossen werden könnte. Mit Verschiebungen von 1,0 bzw. 1,3 ppm liegen sie jedoch nicht im erwarteten Bereich, zugehörige Dubletts von C-Methyl-Gruppen sind nicht vorhanden. Lediglich die Signale des Fluorenylrests lassen sich eindeutig zuordnen.

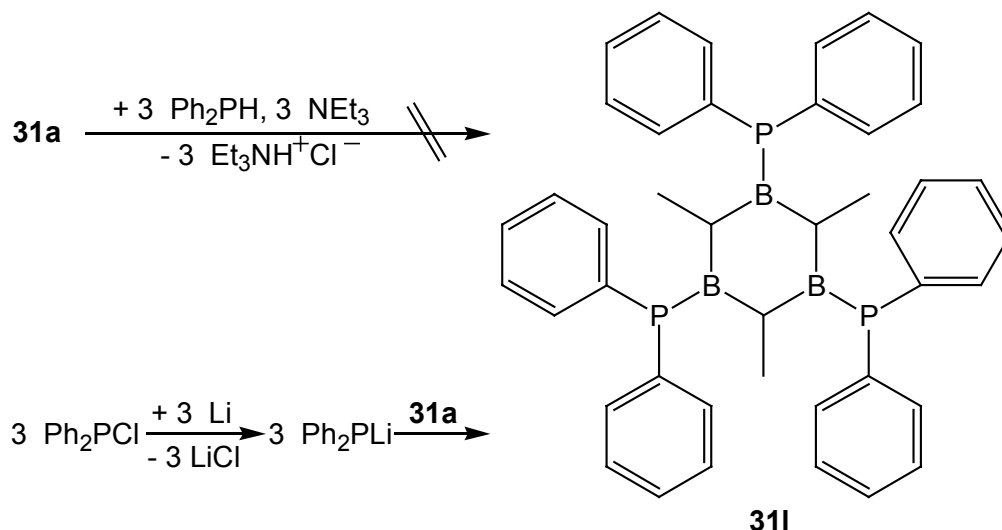
#### C.1.1.5 Versuche zur Synthese von 1,3,5-Tris(diphenylphosphanyl)-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan

Wenig bekannt ist über borhaltige Heterocyclen mit Phosphansubstituenten an den Borzentren. Lediglich von Diborolen sind Derivate bekannt.<sup>[43]</sup> Die Synthese von 1,3,5-Triboracyclohexanen mit Phosphanylgruppen in 1,3,5-Stellung erscheint indessen sinnvoll, ermöglichte sie doch einen Vergleich der Donoreigenschaften mit den hinlänglich bekannten Aminoverbindungen<sup>[26]</sup>, deren Lewis-Acidität durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der  $\text{NR}_2$ -Funktion erheblich herabgesetzt ist und im allgemeinen gut kristallisieren. Da Phosphor ein Element der dritten Periode ist, sollte die donierende



Fähigkeit gegenüber dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital der Boratome geringer sein, was hinsichtlich weiterer Reaktionen interessant sein könnte.

Zunächst wird die direkte Synthese des Tris(diphenylphosphinyl)-triboracyclohexans **31I** aus Diphenylphosphin und **31a** versucht. Dazu wird eine Lösung von **31a** in Pentan bei R.T. zuerst mit der Hilfsbase Triethylamin und danach mit der Phosphorverbindung versetzt. Aufgabe der Hilfsbase ist es, entstehendes HCl zu binden. Spontan flockt ein weißer Niederschlag aus, der binnen weniger Minuten verklumpt. Da sich der Niederschlag nicht mehr in Lösung bringen lässt und überdies die verbliebene flüssige Phase gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischer Kontrolle kein Bor enthält, können aus dem Experiment keine weiteren Schlüsse gezogen werden. Offensichtlich ist kein **31I** entstanden und es hat sich unter Aufbrechen der Ringstruktur von **31a** ein offenkettiges, unlösliches Polymerisat gebildet.



**Schema C-9.** Versuch zur Synthese von **31I**.

Um über einen alternativen Weg zu **31I** zu gelangen, wird der nucleophile Charakter der Diphenylphosphin-Einheit erhöht. Dazu bietet sich die Lithiierung von Diphenylphosphinylchlorid an. Durchgeführt wird diese Reaktion mit einer Suspension von Li-Pulver in THF, zu der man bei R.T. die Phosphorverbindung gibt. Nach Abtrennung von ausgefallenem LiCl wird die rote Lösung tropfenweise mit einer Lösung von **31a** in THF versetzt, wobei die Rotfärbung fast vollständig verschwindet. Kristallisationsversuche mit der eingeeengten Lösung scheitern, vollständige Solvenzentransfer im HV ergab eine orangefarbene, zähe Masse. Mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie kann nicht geklärt werden, inwieweit sich **31I** gebildet haben könnte, da sich ein einziges Signal von 0 bis etwa 60 ppm erstreckt. Entweder ist

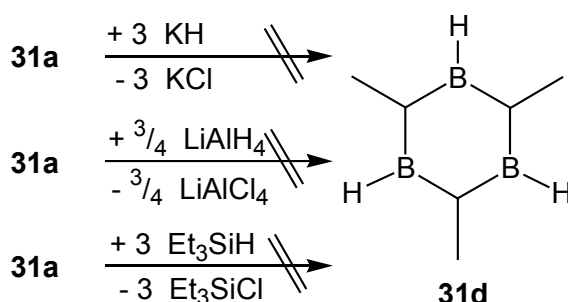
die Detektierbarkeit infolge des phosphorhaltigen Substituenten eingeschränkt oder kein borhaltiges Produkt vorhanden. Endgültig ausgeschlossen werden kann die Bildung von **31I** nach Interpretation des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums: Es werden weder Quartetts für die Methinprotonen noch Dubletts der C-Methyl-Gruppen gefunden. Statt dessen treten bei 1,1, 1,6 und 2,0 ppm breite Singulets sowie bei 3,8 ppm ein breites Multiplett auf. Hinter diesen Signalen unaufgelöste Kopplungen der „gewünschten“ Funktionalitäten zu postulieren, bleibt Spekulation. Klar erkennbar hingegen sind zwei Triplets (bei  $\delta = 1,4$  und 3,6), die durch die niedrige Kopplungskonstante von nur 2 Hz auffallen und deren Zuordnung nicht zu klären ist. Gleiches gilt für die schlanken Singulets im olefinischen Bereich bei 4,6 und 5,8 ppm. Chemische Verschiebungen bei 7,0 und 7,8 ppm zeigt die Präsenz der Phenylsubstituenten. Keine Klarheit ergibt eine Untersuchung des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums, in dem drei Signale für das Vorliegen eines Produktgemischs sprechen. Von diesen ist jenes bei  $-16$  ppm deutlich schwächer als die beiden anderen bei  $-17$  und  $-41$  ppm. Diese Werte sind lediglich weitere Indizien dafür, daß kein **31I** vorliegt, bei dem ein Signal im Hochfeldbereich von etwa  $-200$  ppm zu erwarten wäre.

#### C.1.1.6 Versuch zur Synthese von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan

Dienten die Versuche der vorangegangenen Kapitel dem Aufbau von 1,3,5-Triboracyclohexanderivaten mit sterisch anspruchsvollen Resten an den Borzentren, so zielen weitere Experimente darauf ab, die entsprechenden Bor-Wasserstoff-Verbindungen aufzubauen. Dabei interessiert das Verhalten eines solchen Cyclus **31d**: Würde er als klassisches Molekül, also unter Vorhandensein ausschließlich von 2z,2e-Bindungen, monomer vorliegen oder den Elektronenmangel am Bor durch Aggregation und Ausbildung von 3z,2e-Bindungen verringern?

Zur Einführung von Wasserstoff in das Ringsystem **31** wurden von der Substratseite das Chlordivat **31a** gewählt und von Reagenzseite aus verschiedene Verbindungen getestet, bei denen Wasserstoff eher kovalent bzw. eher ionisch gebunden ist. Damit im Falle einer Reaktion der Ersatz aller drei Chloratome an **31a** sichergestellt ist, werden die Reagenzien im Überschuß eingesetzt. Zur Vermeidung von Addukten wird mit Pentan ein donorfreies Lösemittel verwendet. Dessen niedriger Siedepunkt verhindert zwar die Möglichkeit, **31d** bei höheren Temperaturen darzustellen, da **31d** aber in monomerer Form einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen sollte als die bisher besprochenen Ringe, dürfte es bei der Solvenz-Produkt-Trennung im Zuge der Aufarbeitung weniger Probleme geben als mit höhersiedenden Lösemitteln.

Zunächst wird versucht, den Chlor/Wasserstoff-Austausch an **31a** mit Kaliumhydrid vorzunehmen. Die hohe Nucleophilie des Hydridions sollte den Nachteil der Unlöslichkeit in Pentan ausgleichen und deshalb trotz einer Zweiphasenreaktion zu **31d** führen. In der Praxis findet jedoch keine Reaktion statt. Dies gilt sowohl für einen Versuch bei 0 °C Anfangstemperatur als auch für Experimente mit mehrstündigem Rühren bei R.T. und Erhitzen am Rückfluß. In allen Fällen weisen Kontrollspektren aus  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen mit einem Signal bei 74 ppm auf unverbrauchtes Edukt **31a** hin.



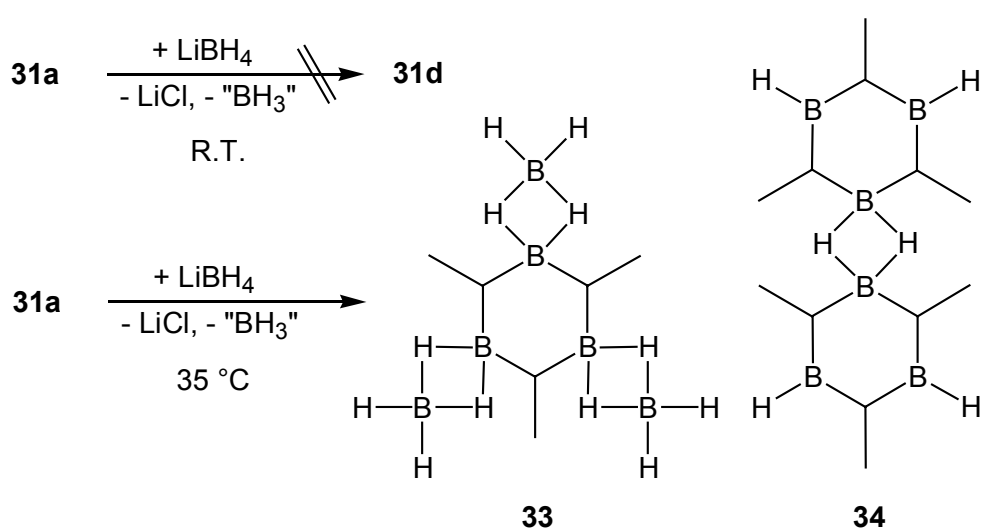
**Schema C-10.** Versuche zur Synthese von **31d** aus **31a** und KH, LiAlH<sub>4</sub> und Et<sub>3</sub>SiH.

Verwendung von Lithiumalanat bei R.T. sowie in der Siedehitze bringt **31a** ebenfalls nicht zu Reaktion. Die Löslichkeit von LiAlH<sub>4</sub> scheint in Pentan nur unwesentlich höher zu sein, was die Bildung von **31d** verhindert.

In Triethylsilan hat die Si-H-Bindung nur geringen ionischen Charakter, was einen nucleophilen Angriff auf die Borzentren erschwert. Die gute Mischbarkeit des flüssigen Et<sub>3</sub>SiH mit Pentan läßt jedoch Reaktionsführung im Einphasensystem zu. Daß dieser Vorteil indessen nicht relevant ist, zeigen die Resultate der Versuche bei unterschiedlicher Temperatur: In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren läßt sich nur **31a** nachweisen.

Ebenso erfolglos bleibt zunächst die Umsetzung von **31a** mit Lithiumboranat bei R.T. in Pentan. Erst beim Erhitzen am Rückfluß setzt Reaktion ein. In einem mit THF gefüllten Überdruckventil löst sich freigesetztes Gas, vermutlich Diboran(6), unter Rauchentwicklung. Vom überschüssigen Lithiumboranat und eliminierten Lithiumchlorid wird die farblose, klare Lösung abfiltriert. In schwachem Vakuum entfernt man das Solvenz bei R.T., zurück bleibt eine farblose, leicht trübe, viskose Flüssigkeit, die bei 52 °C (120 mbar) siedet. Sie raucht an der Luft und zersetzt sich spontan unter Explosion. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum läßt sich erkennen, daß offensichtlich nicht nur eine Chlor/Wasserstoff-Substitution an **31a** stattgefunden hat, denn das gebildete **31d** würde nur ein einziges Signal hervorrufen. Statt dessen liegen zwei Resonanzen bei erheblich verschiedenen Werten ( $\delta = 1$  und 43). Es handelt sich um Dubletts gleicher Intensität mit

einer Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{BH}}$  von 179 bzw 116 Hz. Dadurch ergeben sich Widersprüche bei der Interpretation: Das Vorliegen von zwei Signalen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum spricht für die Existenz des cyclischen Borans **33**, formal entstanden aus Adduktbildung von **31d** und drei  $\text{BH}_3$ -Gruppen. Andererseits ergäbe sich dadurch ein anderes Kopplungsmuster: Die Borkerne des Rings müßten aufgrund der Wechselwirkung mit zwei Protonen zu einem Triplett, die Borzentren des „Substituenten“ in Konnektivität mit vier Wasserstoffatomen hingegen zu einem Signal mit komplizierterem Aufspaltungsmuster führen – je nachdem, ob die Wasserstoffatome in Brückenposition bzw. in terminaler Stellung einem dynamischen Austauschprozeß unterliegen.



**Schema C-11.** Reaktion von **31a** mit  $\text{LiBH}_4$ .

Als weiterer Strukturvorschlag stimmt das Dimere **34** nur teilweise mit dem experimentellen Befund überein: Zwei Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lassen sich damit gut in Einklang bringen. Außerdem könnte zumindest ein Dublett erklärt werden, nämlich jenes für die Boratome des Rings mit klassischer 2z,2e-B-H-Bindung. Ein Widerspruch ergibt sich jedoch für die Ring-Ring-verknüpfenden Borzentren, deren Signal in ein Triplett aufspalten müßte und überdies nur halb so intensiv sein sollte.

Unwahrscheinlich erscheint die wohl einfachste Deutung, daß sich tatsächlich **31d** gebildet hat und als Diastereomergemisch vorliegt. Damit könnte zwar die Anzahl der Signale begründet werden, doch sind ihre chemischen Verschiebungen zu unterschiedlich. Schließlich liegen alle bisher beschriebenen Verbindungen des Typs **31** als Ensemble von Diastereomeren vor, ohne daß sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum verschiedene Signale detektieren ließen.

Die Interpretation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums bringt keine Klarheit: Ein Singulett bei 0,29 ppm ließe sich lediglich für eine isolierte  $\text{CH}_\gamma$ -Gruppe erwarten, womit keiner der bisherigen Strukturvorschläge übereinstimmt, hingegen werden Signale für eine  $\text{CHCH}_3$ -Einheit gefunden. Ein breites, flaches Signal in dem sehr großen Bereich zwischen 2,3 und 4,7 ppm wird Borylprotonen zugewiesen, die mit den Borkernen oder sogar untereinander koppeln und so rasch verbrückende und terminale Position tauschen, daß eine Auflösung des Signals nicht stattfinden kann.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden lediglich zwei Signale detektiert, die von C-gebundenen Alkylgruppen stammen. Eine Zusammenstellung aller gefundenen NMR-Daten zeigt Tabelle C-5.

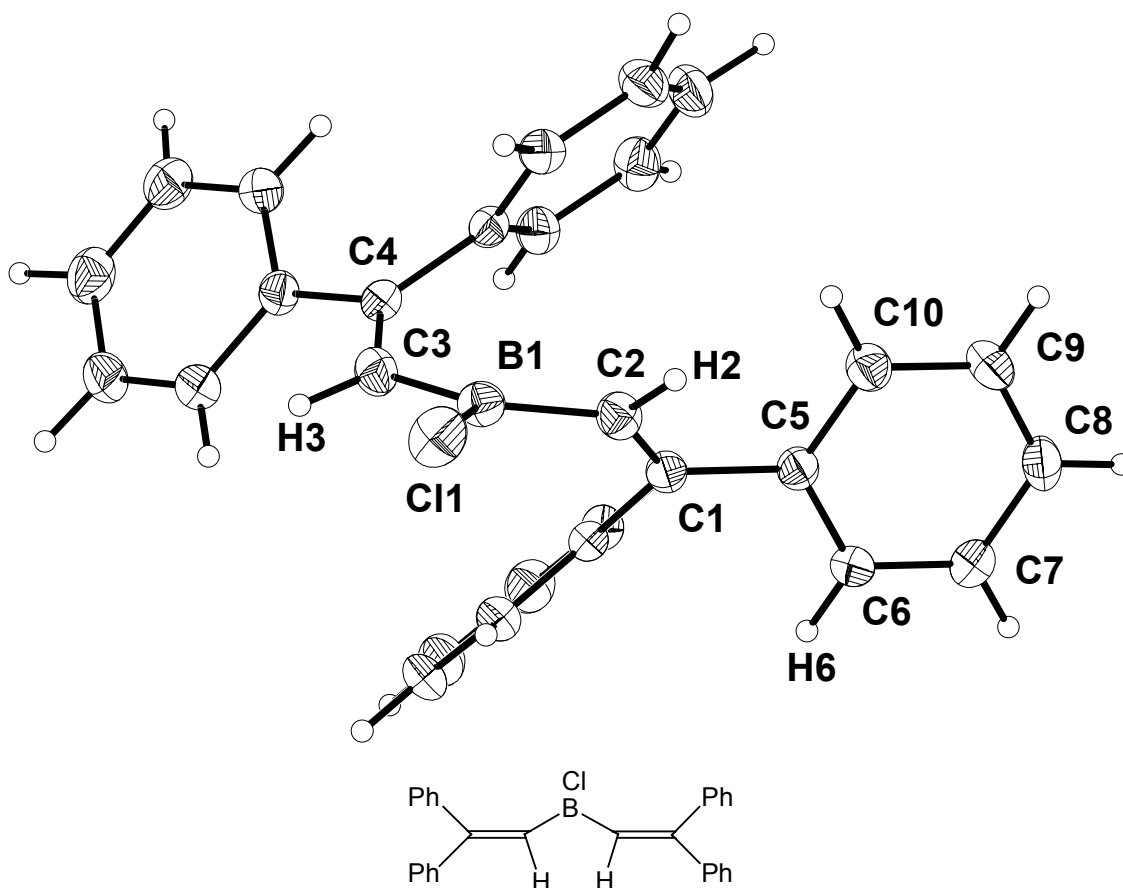
**Tabelle C-5.** NMR-Daten [ppm] der Umsetzung von **31a** mit  $\text{LiBH}_4$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
BH	n.b.		1,3 (d, $^1J_{\text{BH}} = 179 \text{ Hz}$ )
BHB	2,3-4,7 (br, 6H)		42,6 (d, $^1J_{\text{BH}} = 116 \text{ Hz}$ )
<u>CH</u> $\text{CH}_3$	0,92 (m(br), 6H, $^3J_{\text{HH}} = 4 \text{ Hz}$ )		
$\text{CH}$ <u>CH</u> $_3$	1,16 (d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 4 \text{ Hz}$ )	17,9 22,7	

Als hilfreich zur Festlegung der Strukturformel des Reaktionsprodukts erweist sich das EI-Massenspektrum. Der Peak bei  $m/z = 161$  entspricht dem Moleküllionenpeak des 1,3,5-Triboran-Addukts **33**. Bei einer Intensität von 21 % läßt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung feststellen. Ein massenhöherer Peak bei  $m/z = 223$  wird nicht näher interpretiert. Er ist nur von geringer Intensität, zudem kann an ihm kein Isotopenmuster festgestellt werden, das für die beteiligten Elemente charakteristisch wäre. Weitere Signale lassen sich als Fragmente von **33** interpretieren. Der Verlust einer Methylgruppe entspricht einem Peak bei  $m/z = 146$  mit der Intensität von 26 %. Wird gleichzeitig eine  $\text{BH}_3$ -Gruppe abgespalten, gelangt man zu  $m/z = 133$  (73 %). Dem Basispeak bei  $m/z = 51$  wird ein  $\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_5$  zugeordnet.



Als Solvenz findet Methylenechlorid Anwendung, das sich aufgrund seines niedrigen Siedepunkts bei der Aufarbeitung rasch entfernen läßt. Um zu verhindern, daß andere cyclische oder lineare Kondensationsprodukte entstehen, wird das Solvenz vorgelegt und simultan mit äquimolaren Lösungen der Ausgangsverbindungen in Methylenechlorid tropfenweise versetzt. Damit kein Stannylolefin ausfällt, wird darauf geachtet, daß die Temperatur  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht unterschreitet. Nachdem man einige Stunden bei R.T. nachrühren läßt, werden Lösemittel und eliminiertes Trimethylstannylchlorid im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein orange-brauner Sumpf, der zur Kristallisation mit Methylenechlorid versetzt wird. Erst nach 18 Monaten bilden sich wenige Kristalle. Ihre Röntgenstrukturanalyse bringt ein überraschendes Ergebnis: Nicht der gewünschte Sechsring **35a** hat sich gebildet, sondern das Divinylchlorboran **36a**. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2(1)$  mit den Zellparametern  $a = 17,4644(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 22,3989(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 11,1693(2)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ ,  $V = 4369,24(15)\text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ .



**Abbildung C-6.** Molekülstruktur von **36a** im Kristall.

Die Zelle enthält zwei unabhängige Moleküle von **36a**. Die Abstände und Bindungswinkel in beiden Molekülen weichen erwartungsgemäß kaum voneinander ab. Das Boratom ist trigonal-planar konfiguriert, jedoch sind die Winkel Cl-B-C in beiden Fällen mit  $117^{\circ}$  bzw.

**Tabelle C-6.** Ausgewählte Abstände und Winkel in **36a**.

<b>36a (Molekül 1)</b>		<b>36a (Molekül 2)</b>	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-Cl1	1,795(2)	B2-Cl2	1,788(1)
B1-C2	1,547(2)	B2-C30	1,548(2)
B1-C3	1,534(2)	B2-C31	1,544(2)
C1-C2	1,349(2)	C29-C30	1,346(2)
C3-C4	1,359(2)	C31-C32	1,351(2)
C2-H2	0,96(2)	C30-H30	0,89(2)
C3-H3	0,93(2)	C31-H31	0,97(2)
C4-C17	1,484(2)	C32-C45	1,491(2)
C1-C5	1,491(2)	C29-C33	1,487(2)
C5-C6	1,403(2)	C33-C34	1,399(2)
C6-C7	1,383(2)	C34-C35	1,384(2)
C7-C8	1,385(2)	C35-C36	1,388(3)
C8-C9	1,385(2)	C36-C37	1,381(3)
C9-C10	1,394(2)	C37-C38	1,384(2)
C10-C5	1,394(2)	C38-C33	1,398(2)
C6-H6	0,91(2)	C34-H34	0,99(2)
C7-H7	0,93(2)	C35-H35	0,86(2)
C8-H8	0,93(2)	C36-H36	0,98(2)
C9-H9	0,94(2)	C37-H37	0,95(2)
C10-H10	0,98(2)	C38-H38	0,95(2)
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C2-B1-C3	129,0(1)	C30-B2-C31	125,9(1)
C2-B1-Cl1	115,5(1)	C30-B2-Cl2	116,2(1)
C3-B1-Cl1	115,4(1)	C31-B2-Cl2	117,9(1)
B1-C2-C1	126,1(1)	B2-C30-C29	125,0(1)
B1-C2-H2	116,1(9)	B2-C30-H30	116(1)
B1-C3-C4	127,4(1)	B2-C31-C32	125,0(1)
B1-C3-H3	118(1)	B2-C31-H31	116(1)
C2-C1-C5	122,3(1)	C30-C29-C33	120,5(1)
C3-C4-C17	121,2(1)	C31-C32-C45	120,6(1)



115° gegenüber dem 120°-Winkel, wie er für ein  $sp^2$ -hybridisiertes Boratom zu erwarten wäre, verengt, wohingegen der C-B-C-Winkel mit 126° bzw. 129° aufgeweitet ist. Eine der beiden Doppelbindungen liegt in der C-B-Cl-Ebene. Sie trägt wohl nur unwesentlich zur elektronischen Absättigung des Borzentrums bei, denn der Abstand C3-B1 unterschreitet mit 1,53 Å nur geringfügig (um ca. 0,03 Å) den Wert einer C-B-Einfachbindung. Mit 1,55 Å ist die Bindung C2-B1 ein wenig länger. Die Olefineinheit C2=C1 steht senkrecht zur C-B-Cl-Ebene und leistet keinen Beitrag zu Stabilisierung des Lewis-sauren Borzentrums, dessen leeres  $p_z$ -Orbital in erster Linie vom Chlorsubstituenten Elektronendichte erhält, zu welchem es eine Distanz von 1,79 Å hat. Die Bindung C3-C4 ist mit 1,36 Å aufgrund der schwachen Donorwechselwirkung mit B1 gegenüber der orthogonalen C2-C1-Bindung (1,35 Å) geringfügig elongiert. Die Bindungen C1-C2 und C3-C4 haben Olefincharakter und weichen nicht von einer typischen C-C-Doppelbindung ab. Die Phenylringe liegen allesamt nicht in einer Ebene mit den ungesättigten Einheiten, sondern sind verdrillt. Die Abstände zwischen den olefinischen und aromatischen C-Atomen mit durchschnittlich 1,49 Å etwas kürzer als eine C-C-Einfachbindung, aber immer noch deutlich länger als eine C-C-Doppelbindung. Mit einem Winkel von jeweils ca. 121° zwischen den Substituenten sind die C-Zentren der Doppelbindungen fast ideal  $sp^2$  hybridisiert. Eine Übersicht über die wichtigsten Abstände und Winkel gibt Tabelle C-6.

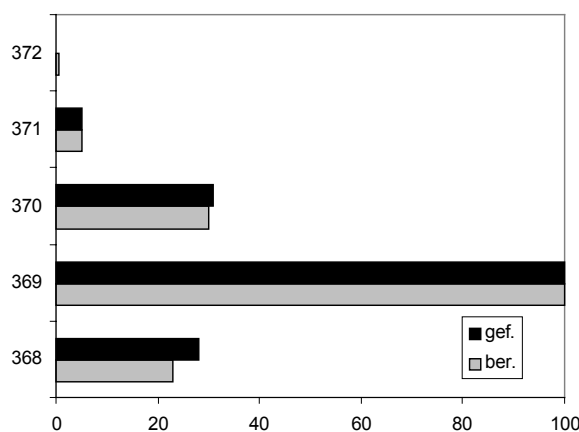
Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von **36a** zeigt für die beiden olefinischen Protonen aufgrund ihrer Äquivalenz eine Resonanz bei  $\delta = 5,4$  ppm. Chemischen Verschiebungen zwischen 7,1 und 7,5 ppm werden die Wasserstoffatome der Phenylringe zugeordnet. Ein recht intensives Singulett bei  $\delta = 0,3$  stammt von einer Trimethylstannylgruppe und ist ein Indiz für Trimethylstannylchlorid, das bei der Reaktion eliminiert wird und als Verunreinigung an **36a** haftet. Ein breites Signal im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum bei 68 ppm liegt im Bereich eines Diorganohalogenborans.

**Tabelle C-7.** NMR-Daten [ppm] von **36a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$=\underline{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		114,3	
$=\underline{\text{C}}\text{H}$	5,36		
$\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$	7,05, 7,09, 7,29, 7,52	127,9, 128,4, 130,2, 132,0	
B			68

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man die Signale der C-Kerne der aromatischen Substituenten in der Region von 130 ppm sowie den Wert für die quartären C-Atome der ungesättigten Funktion bei 114 ppm. Nicht detektiert werden konnten die beiden olefinischen Kohlenstoffzentren C2 und C3, die jeweils an Bor gebunden sind. Die Methylgruppen der Verunreinigung  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  erscheinen bei 1,4 ppm. Die im einzelnen gefundenen Daten finden sich in Tabelle C-7.

Die massenspektrometrische Untersuchung durch Elektronenstoß-Ionisation zeigt lediglich die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe der Verunreinigung als interpretierbares Fragment. **36a** wird erst mittels  $\text{Cl}^+$ -Technik detektiert. Der Molpeak bei  $m/z = 404$  tritt in 46 %iger Intensität auf, seine Isotopenverteilung stimmt allerdings nicht sehr gut mit der berechneten überein. Ein Fragment bei  $m/z = 369$  entspricht der Abspaltung von Chlor und stellt den Basispeak. Hier steht die gefundene Isotopenverteilung mit der für **36a** $^+$ -Cl berechneten in Einklang.

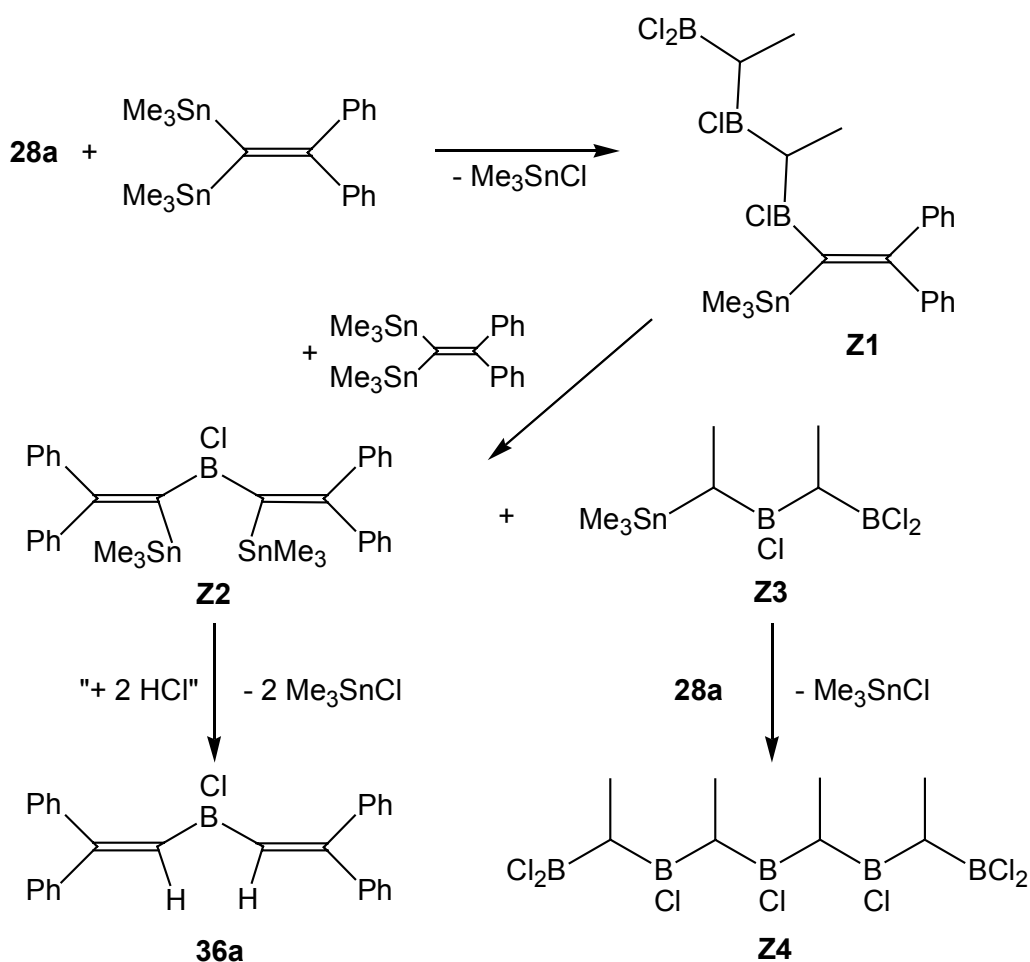


**Abbildung C-7.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster des Fragments **36a** $^+$ -Cl.

Nach der Charakterisierung von **36a** erhebt sich nun die Frage nach der Entstehung dieses Dialkenylhalogenborans, dem bislang einzigen Vertreter dieser Klasse, sofern man sich auf acyclische, ungesättigte Substituenten beschränkt.

Im ersten Schritt kann man davon ausgehen, daß vom doppelt stannylierten Olefin ein nucleophiler Angriff auf eine Dichlorborylgruppe des Substrats erfolgt und die Zwischenstufe **Z1** gebildet wird. Ein intramolekularer Angriff des zweiten nucleophilen Zentrums auf die verbleibende  $\text{BCl}_2$ -Einheit kann ausgeschlossen werden, sie würde zum ursprünglichen Synthesziel, **35a**, führen, was im Experiment nicht gefunden wurde. Es scheint also ein weiteres Stannylolefin anzugreifen. Dieser Angriff sollte zwar an der verbleibenden Dichlorborylgruppe erfolgen, man kann jedoch davon ausgehen, daß in **Z1** außer der CIB-Cl-Bindung auch die Bindung zwischen der olefingebundenen Chlorboryl- und der angrenzenden (CHMe)-Einheit leicht zu spalten ist, da ein entstehendes

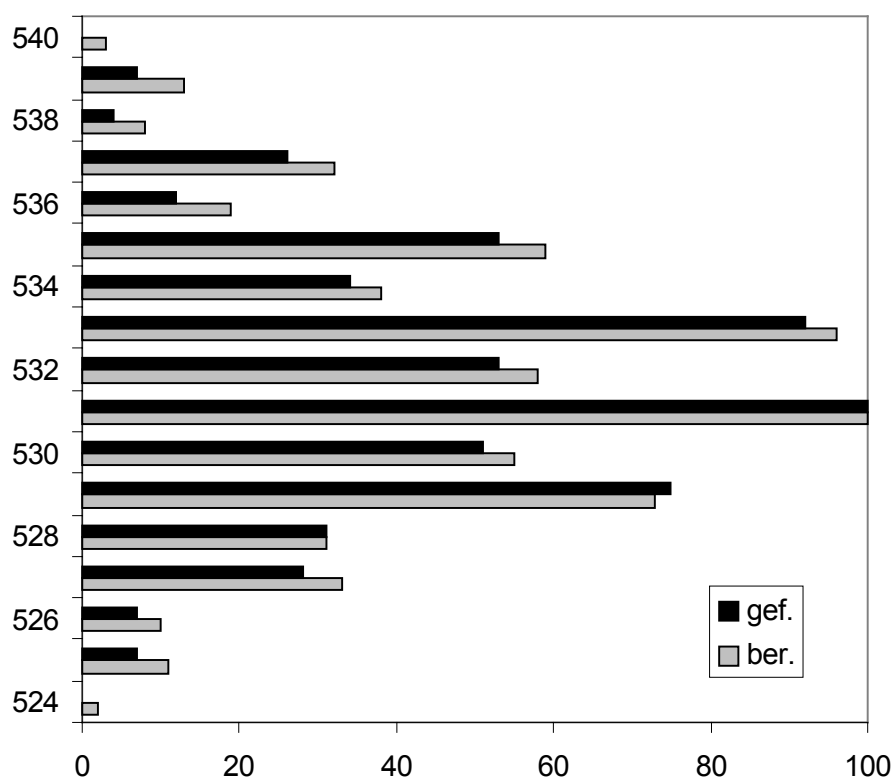
Fragment als vinyloges System mesomeriestabilisiert wäre. Dieser Weg führt zu Intermediat **Z2**, das bereits als Divinylchlorboran betrachtet werden kann, und zum stannylierten Chlorboran **Z3**, welches so instabil sein dürfte, daß es sofort mit **28a** zu **Z4** koppelt und dabei  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  abspaltet. Man kann vermuten, daß **Z4** mit dem Stannylolefin weiterreagiert. Da **36a** erst nach 18 Monaten bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert, dürfte es aus einer doppelten Protonierung von **Z2** hervorgehen. Die Protonen stammen vermutlich von freigesetztem HCl aus der Hydrolyse von **Z4** und unverbrauchtem **28a**. Die dafür notwendige Feuchtigkeit kann aufgrund der großen Lagerungsdauer über die Kolbenschliffe schleichend eingedrungen sein.



**Schema C-13.** Bildung von **36a**.

Um einen Weg zu finden, der doch noch zu **35a** führt, wurde die Reaktionsführung modifiziert. Das geminale Distannylolefin wird in Toluol vorgelegt und bei R.T. tropfenweise mit einer Toluol-Lösung von **28a** versetzt. Die Reaktionslösung wird  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ist festzustellen, daß aufgrund der geringen

Signalintensität bei 61 ppm kaum noch  $\text{BCl}_2$ -Gruppen vorhanden sind, das Signal bei  $\delta = 75$  weist auf  $\text{BCl}$ -Einheiten hin. Die massenspektrometrische Untersuchung einer Probe läßt den Schluß zu, daß kein **35a** entstanden ist: Der massenhöchste Peak bei  $m/z = 531$ , gleichzeitig Basispeak, spricht aufgrund seiner Isotopenverteilung für eine zinnhaltige, aber borfreie Verbindung. Es handelt sich um das zweifach stannylierte Olefin **37**, bei dem an den beiden Trimethylzinn-Gruppen des Edukts jeweils eine Methylgruppe durch Chlor substituiert ist. Der gefundene Peak im EI-MS entspricht jedoch nicht dem Molpeak, sondern einem Fragment, das aus Abspaltung eines Chloratoms hervorgeht. Die dafür berechnete Isotopenverteilung untermauert das gefundene Resultat.



**Abbildung C-7.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **37**-Cl.

Bei  $m/z = 313$  wird ein  $\text{Sn}_2\text{Me}_5$ -Fragment detektiert, seine Intensität beträgt 21 %. Weitere Zerfallsprodukte werden bei  $m/z = 185$  (78 %), 165 (56 %) und 135 (87 %) gefunden. Es handelt sich dabei um  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , eine  $\text{Me}_3\text{Sn}$  und eine  $\text{CH}_3\text{Sn}$ -Einheit.

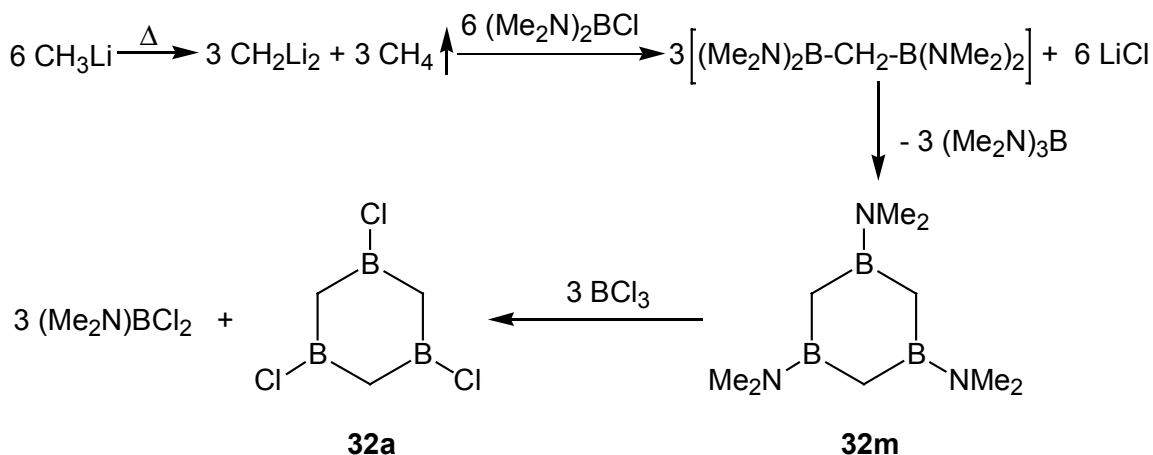
Die Entstehung von **37** ist einfach zu erklären: Das Distannyledukt sorgt für eine partielle Alkylierung der  $\text{BCl}_2$ -Funktionen an **28a**. Es wirkt dabei wie  $\text{Me}_4\text{Sn}$ , bei dessen Einsatz als Methylierungsmittel ebenfalls selektiv  $\text{BCl}_2$ -Reste in  $\text{MeBCl}$ -Gruppen überführt werden.<sup>[44]</sup> Das gebildete Chlorboran **28a'** ist für die oben erwähnte Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum verantwortlich, es läßt sich im EI-Massenspektrum aber nicht nachweisen.



Stelle von CHMe-Einheiten verbrückt werden. Hier gibt es unter der Voraussetzung konformativer Beweglichkeit der Cyclen keine Diastereomeren und die NMR-spektroskopische Untersuchung vereinfacht sich.

### C.1.2.1 Eine modifizierte „Methylendilithium-Route“

Erste Beispiele des geschilderten Typs sind seit Anfang der siebziger Jahre durch die Arbeiten von J. GOUBEAU et al. bekannt.<sup>[27]</sup> Ausgehend von Methylendilithium, das aus der Thermolyse von Methylolithium gewonnen wird, gelangt man dabei durch Umsetzung mit Bis(dimethylaminochlorboran) zum 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan (**32m**), von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt.<sup>[30]</sup> Dieses wiederum reagiert mit BCl<sub>3</sub> zu **32a**, dessen direkte Synthese aus CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> nicht gelingt.



**Schema C-15.** Synthese von **32m** und **32a**.

Die Synthesen von **32m** und **32a** sind von apparativen Schwierigkeiten gekennzeichnet: Die Reaktionsführung in abgeschmolzenen Bombenrohren aus Glas birgt die Gefahr von Explosionen – der Autor weist dabei selbst auf Unfälle hin<sup>[27]</sup> – und sie ermöglicht keine Aufarbeitung der Reaktionen unter Inertgasatmosphäre gemäß der einfachen „Schlenk-Technik“. Die schlechten Ausbeuten verwundern daher nicht. Zudem weist die analytische Betrachtung beider Verbindungen Lücken auf. Diese zu schließen, den Syntheseweg mit einer modifizierten Apparatur zu vereinfachen sowie die Ausbeuten zu optimieren, erscheint als lohnendes Ziel.

Konstruiert wird dazu eine Apparatur aus einem 250 mL Druckschlenkgefäß mit Teflonventil und seitlichem Schliffansatz, an dem ein T-Stück angeschlossen ist. Es trägt am oberen Ende ein paraffinölgefülltes Überdruckventil mit Feder und am unteren Ansatz

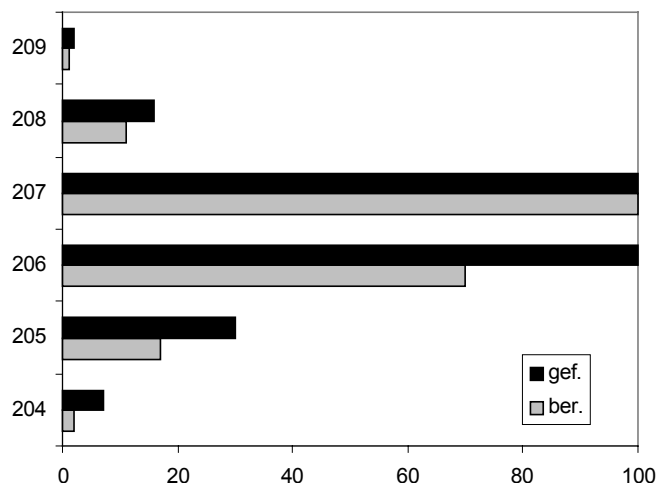
eine Schliffolive mit Hahn, die direkt mit der Vakuumlíne oder einer Kúhlfalle verbunden werden kann. Mit diesem Aufbau kann die Darstellung von Methylendilithium und von **32m** ohne Umbauten in einem Gefáß erfolgen – das sehr pyrophore und hydrolyseempfindliche  $\text{CH}_2\text{Li}_2$  muß nicht transferiert werden.

Unter Rúhren wird etherische Methylithiumlsung im schwachen Vakuum zur Trockne eingengt und das feste MeLi im HV bei 60 °C getrocknet. Erhitzen auf 240 °C ergibt unter Methanabspaltung Methylendilithium. Zu diesem wird bei –100 °C langsam und unter Rúhren Bis(dimethylamino)chlorboran gegeben. Bei Normaldruck lässt man die Temperatur langsam auf R.T. steigen. Die Mischung wird eingefroren, die Apparatur evakuiert und am Teflonventil verschlossen. Langsamem Auftauen folgt 18stúndiges Erhitzen auf 190 °C. Der braune Kolbeninhalt wird mit *n*Hexan und THF extrahiert. Durch Destillation erhält man **32m**, das in der Vorlage spontan kristallisiert. Zwar befriedigt die Ausbeute von 10 % keineswegs, dafür scheint **32m** spektroskopisch rein zu sein. Mit einer chemischen Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 47 ppm handelt es sich um einen Wert, der für Diorganoaminoboran typisch ist. Die Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen ebenfalls im erwarteten Bereich, die Integrale der Signale des Protonenresonanzspektrums stehen in gutem Verhältnis zur Strukturformel von **32m**. Die einzelnen Werte finden sich in Tabelle C-8.

**Tabelle C-8.** NMR-Daten [ppm] von **32m** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
BCH <sub>2</sub> B	0,88 (s, 6H)	50,0	46,6
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,71 (s, 18H)	39,8	
B			

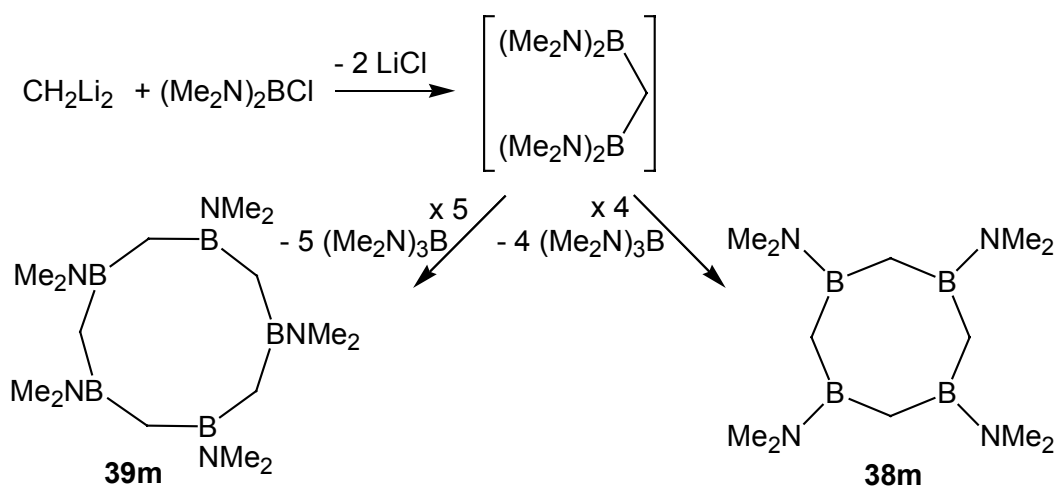
Das kristalline Vorliegen von **32m** und „saubere“ NMR-Spektren vermitteln den Eindruck, daß der aminierte Hexacyclus als Reinstoff gewonnen wurde. Doch dieser Eindruck täuscht: Zwar findet man im EI-Massenspektrum den Molpeak bei  $m/z = 207$ , seine Intensität ist dabei so hoch, daß er sogar den Basispeak stellt, andererseits finden sich noch massenhhere Signale.



**Abbildung C-8.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **32m**.

Daraus wird auf die Anwesenheit weiterer Produkte geschlossen: Der Peak bei  $m/z = 275$  wird dem Tetraboracyclooctan **38m** zugeordnet und hat eine Intensität von 13 %. Bei  $m/z = 347$  läßt sich, wenn auch nur mit 3 % Intensität, mit dem Pentaboracyclodecan **39m** ein weiteres Reaktionsprodukt nachweisen.

Für die Bildung von **38m** und **39m** kann der von GOUBEAU postulierte Mechanismus angewendet werden: zwei Äquivalente Bis(dimethylamino)chlorboran reagieren mit  $\text{CH}_2\text{Li}_2$  zum entsprechenden Diborylmethan, das unter den drastischen Reaktionsbedingungen zu  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$  und den Cyclen dismutiert. Daß in geringer Ausbeute noch weitere Produkte entstanden sind, wird massenspektrometrisch bewiesen.



**Schema C-16.** Bildung von **38m** und **39m**.



Durch die Produkt- und damit auch Fragmentvielfalt kann begründet werden, daß die gefundene Isotopenverteilung des Molpeaks von **32m** mit der berechneten nur mäßig übereinstimmt. Für die drei gefundenen Aminoorganoborane können im EI-MS typische Fragmente nachgewiesen werden. Für **32m** und **38m** zeigen  $m/z = 192$  (95 %) und 260 (12 %) jeweils den Verlust einer Methylgruppe an. Die Abspaltung jeweils einer Dimethylaminofunktion beobachtet man bei  $m/z = 163$  für **32m** und 289 für **39m** in Intensitäten von 70 % und 9 %. Im Falle von **39m** wird bei  $m/z = 209$  (21 %) ein Fragment gefunden, das aus der Abstraktion einer  $(\text{Me}_2\text{NBCH}_2)_2$ -Gruppe hervorgeht. Ein Eliminierungsprodukt, welches allen nachgewiesenen Molekülen zugeordnet werden kann, wird bei  $m/z = 70$  gefunden. In 99 %iger Intensität entspricht dies dem Methylaminoboryl-Rest.

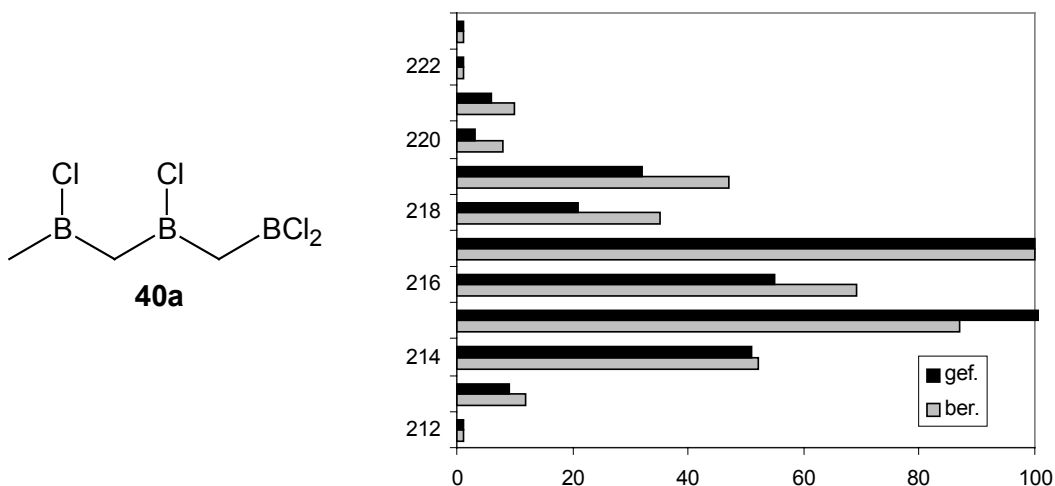
Zwischen den NMR-spektroskopischen Befunden, die auf den ersten Blick für das Vorliegen von nur einer Verbindung sprechen, und der Interpretation des EI-MS-Spektrums besteht nur scheinbar eine Diskrepanz: Sowohl **32m** als auch **38m** und **39m** weisen das gleiche Verhältnis der beteiligten Atomsorten auf, die sich zudem in ihre Funktionalitäten nicht unterscheiden. Daher gelten die gefundenen NMR-Daten zwangsläufig auch für die Nebenprodukte, deren chemische Verschiebung ähnlich sein muß.

Die Darstellung des 1,3,5-Trichlor-1,3,5-triboracyclohexans (**32a**) findet in oben beschriebener Apparatur statt. **32m** wird vorgelegt, Bortrichlorid bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach Einfrieren der Mischung wird das Schlenkgefäß evakuiert. Man läßt langsam auftauen und rührt bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach 3,5 h läßt man die Temperatur auf R.T. steigen und erhitzt nachfolgend auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Entfernen von überschüssigem  $\text{BCl}_3$  wird die orangebraune Flüssigkeit destilliert. Bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  und  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar erhält man eine farblose Flüssigkeit, bei gleichem Druck und  $70\text{ }^\circ\text{C}$  resublimieren farblose Kristalle in der Vorlage. Bei diesen handelt es sich nicht um **32a** sondern um dimeres Dimethylaminodichlorboran. Wie die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchung offenbart, befindet sich **32a** in der flüssigen Fraktion, ein Signal im Spektrum bei 74 ppm deutet darauf hin. Daneben lassen sich das  $(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}_2$  und mindestens ein weiteres Produkt nachweisen, bei dem es sich aufgrund der chemischen Verschiebung  $\delta = 60$  um ein Alkyldichlorboran handelt.

Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man das Vorliegen eines Produktgemischs. Die Hauptsignale bei 2,4 und 1,3 ppm werden den Methylenprotonen von **32a** und den Methylgruppen des Aminoborans zugeordnet. Ein Singulett bei  $\delta = 1,9$  stammt von einer gebundenen Methylgruppe.

Übersichtlicher präsentiert sich das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Breite Signale bei 37 und 44 ppm werden  $\text{BCH}_3$  bzw.  $\text{BCH}_2\text{B}$ -Gruppen zugeordnet, das schlanke Signal bei 39 ppm ist auf die Methylgruppen des Aminoborans zurückzuführen.

Das  $\text{Cl}^+$ -Massenspektrum zeigt keinen Peak bei  $m/z = 180$ , der dem Molpeak von **32a** entspräche. Stattdessen gibt ein Peak bei  $m/z = 215$ , der bei einem Scan nach 51 Sekunden den Basipeak stellt, Hinweise darauf, daß sich unter thermischer Einwirkung das acyclische Chlorborylfragment **40a** gebildet hat, zu welchem die berechnete Isotopenverteilung starke Ähnlichkeit zeigt. Ein Peak bei  $m/z = 261$  mit 78 % Intensität deutet auf ein höheres Homologes von **40a** hin. Darüber hinaus liegen Signale für das dimere Dimethylaminodichlorboran und zugehörigen Fragmenten vor. Eine Reihe weiterer Peaks kann nicht mit definierten Fragmenten oder Molekülen in Verbindung gebracht werden.



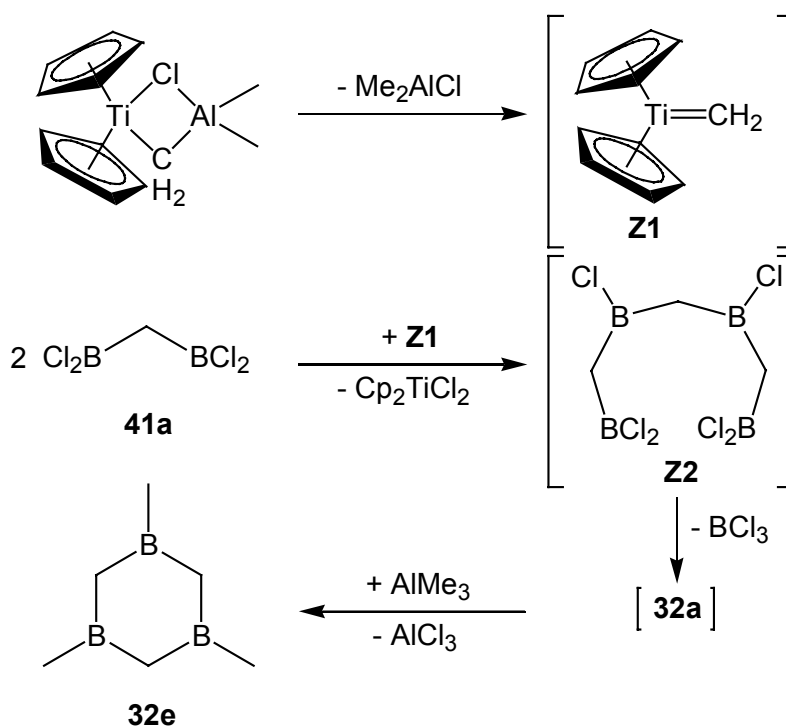
**Abbildung C-9.** Strukturformel sowie berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **40a**.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die „Methylendilithium-Route“ zwar apparativ vereinfacht werden kann, hinsichtlich der Ausbeuten an 1,3,5-Triboracyclohexanderivaten gelingt jedoch keine Optimierung. Aufgrund verbesserter Aufarbeitungsmöglichkeit bieten sich verbesserte Möglichkeiten zur Charakterisierung, außerdem können weitere Produkte isoliert werden.

#### C.1.2.2 Umsetzung von Bis(dichlorboryl)methan mit **TEBBE**'s Reagenz

Bei der Erforschung von Synthesemöglichkeiten für Heterocyclen des Typs **32** wird nach einer effektiven Variante gesucht, bei der sich Borzentren mit einer Methyleinheit

verbrücken lassen. Während sich der oben beschriebene Weg über Methylendilithium als problematisch, weil unselektiv, erwiesen hat, fällt die Wahl auf  $(\mu\text{-Chlor})(\mu\text{-methylen})\text{bis}(\text{cyclopentadienyl})(\text{dimethylaluminium})\text{titan}$ , TEBBE'S Reagenz.<sup>[45]</sup> Dieser Komplex hat sich als hervorragender Methylengruppenüberträger erwiesen und ist gut untersucht.<sup>[46,47]</sup> Als eigentliches Transferreagenz wirkt dabei  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2$  (**Z1**), das sich aus Abspaltung von Dimethylaluminiumchlorid bildet. Die Methyleneinheit dieses Carbenkomplexes reagiert, ähnlich den WITTIG-Reagenzien<sup>[48]</sup> aber im Gegensatz zu donorsubstituierten FISCHER-Carbenkomplexen, nucleophil. Deshalb bietet sich die Umsetzung mit Lewis-sauren Borverbindungen an. Da es wenig wahrscheinlich ist, daß eine „Sechstelchenreaktion“ aus drei Äquivalenten TEBBE'S-Reagenz und drei Äquivalenten eines Moleküls mit einem Borzentrum zu einem Hexacyclus führt, wird als weiteres Edukt das stark Lewis-acide Bis(dichlorboryl)methan (**41a**) ausgewählt.<sup>[49]</sup> Zunächst sollte aus der Verknüpfung zweier Moleküle **41a** mit dem Methyleneüberträger das intermediäre Tetraboraheptan **Z2** hervorgehen. Intramolekulare  $\text{BCl}_3$ -Eliminierung ergäbe dann einen Ringschluß zum Trichlortriboracyclohexan **32a**. Da frisch synthetisiertes TEBBE-Reagenz meist Reste von  $\text{AlMe}_3$  enthält, sollte auch **32a** nur eine Zwischenstufe sein, die sofort zum trimethylierten Triboracyclohexan **32e** weiterreagiert. Durch Überspringen von **32a** würde man daher eine separate Alkylierung ersparen.

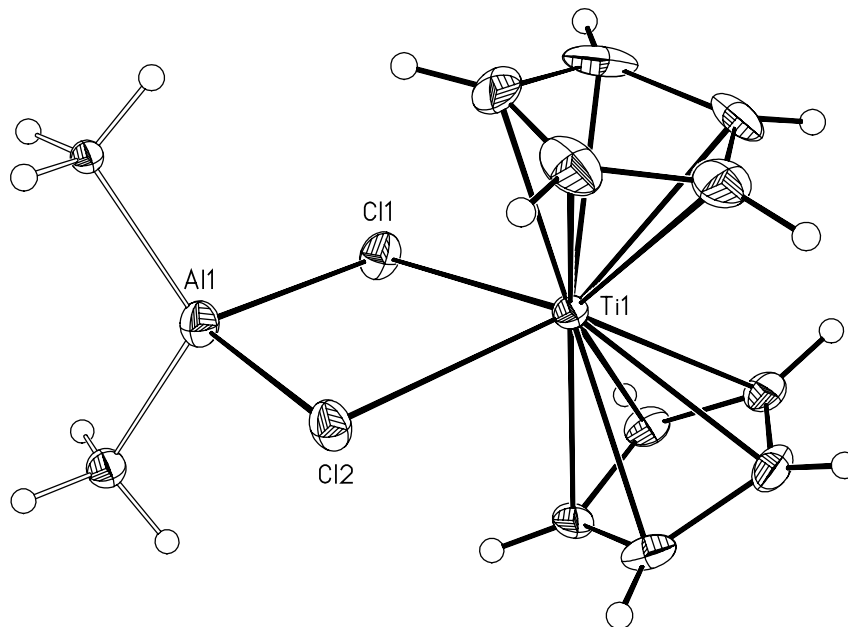


**Schema C-17.** Versuch zur Synthese von **32e** aus **41a** und TEBBE'S-Reagenz.

In der Praxis wird eine Lösung von **41a** in *n*Hexan zu TEBBE'S-Reagenz in Toluol getropft. Umgekehrtes Vorgehen – mit vorgelegtem **41a** – erweist sich als wenig praktikabel, da sich der Carbenkomplex nur schlecht löst, woraus sich Dosierungsprobleme ergeben. Aufgrund der exothermen Reaktion wird auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nachdem alle Edukte vereinigt sind, wird die Kühlung entfernt.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt einen einzigen Wert bei 85 ppm an. Es kann demnach ausgeschlossen werden, daß die Chlorborane **41a** und **32a** vorhanden sind. Beim Entfernen des Lösungsmittels im schwachen Vakuum bei R.T. wird alles Borhaltige mitgerissen, wie NMR-spektroskopisch belegt wird. Eine Stofftrennung durch behutsame Destillation des Kühlfalleninhalts gelingt jedoch nicht: Selbst von der niedrigsiedenden *n*Hexan-Fraktion wird die borhaltige Spezies mitgerissen. Da die Flüchtigkeit von **32e** nicht so niedrig sein sollte, um diesen Tatbestand zu erfüllen, wird die Bildung eines niedrigsiedenden, offenkettigen Alkylborans, möglicherweise Bis(dimethylboryl)methan oder 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraboranonan, vermutet. Die Methylierung durch  $\text{AlMe}_3$  scheint jedenfalls schneller zu sein als die Eliminierung von  $\text{BCl}_3$  aus **Z2**.

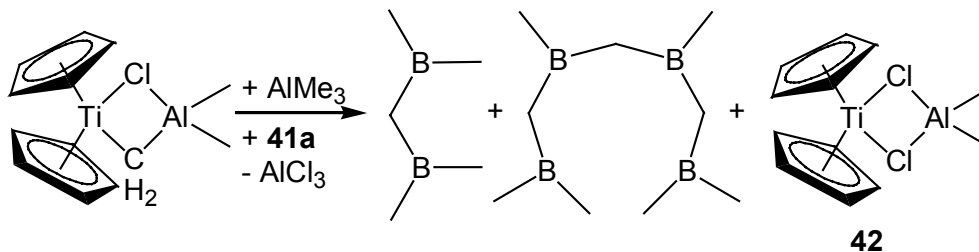
Der Reaktionsrückstand, der bei R.T. im Vakuum nicht flüchtig ist, hat eine blaugrüne Farbe und enthält kein Bor. Er läßt sich im HV destillieren und ergibt eine Flüssigkeit, die bei  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einem kristallinen Feststoff erstarrt.



**Abbildung C-10.** Struktur von **42** im Kristall.

Seine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich um den Titankomplex **42** handelt, der sich von der Strukturformel von TEBBE'S-Reagenz nur darin unterscheidet, daß die

Brückenmethylengruppe durch Chlor ersetzt ist. Dies ist ein Beleg dafür, daß eine Übertragung der Methylenfunktion stattgefunden hat.



**Schema C-18.** Resultat der Umsetzung von **41a** mit TEBBE'S-Reagenz.

**42** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P-1 mit den Zellparametern  $a = 7,9904(13)$  Å,  $b = 13,0102(20)$  Å,  $c = 13,5311(21)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 86,257(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1403,65(11)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Einzelne Strukturdaten sind in Tabelle C-9 zusammengefaßt.

Die Chloratome Cl1 und 2 haben einen Abstand von 2,62 Å zu Titan. Mit 2,23 Å ist ihre Bindung zum Aluminium etwas kürzer. Die beiden Metallzentren bilden mit den Halogenen einen planaren Vierring, zu dem die Cp-Ringe am Titan bzw. die beiden Methylgruppen des Aluminium senkrecht stehen. Nur geringe Abweichungen zeigen die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Cp-Ringe und Titan, die Werte liegen zwischen 2,33 und 2,38 Å.

**Tabelle C-9.** Ausgewählte Abstände und Winkel in **42**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Ti1-Cl1	2,614(1)	Ti1-C3	2,375(3)
Ti1-Cl2	2,628(1)	Ti1-C4	2,375(3)
Al1-Cl1	2,227(1)	Ti1-C5	2,369(2)
Al1-Cl2	2,238(1)	Ti1-C6	2,368(3)
Al1-C11	2,044(7)	Ti1-C7	2,363(2)
Al1-C12	2,042(7)	Ti1-C8	2,347(2)
Ti1-C1	2,333(3)	Ti1-C9	2,336(2)
Ti1-C2	2,348(3)	Ti1-C10	2,368(2)
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
Al1-Cl1-Ti1	93,62(3)	Cl1-Al1-Cl2	94,66(3)
Al1-Cl2-Ti1	92,97(3)	C11-Al1-C12	118,8(3)

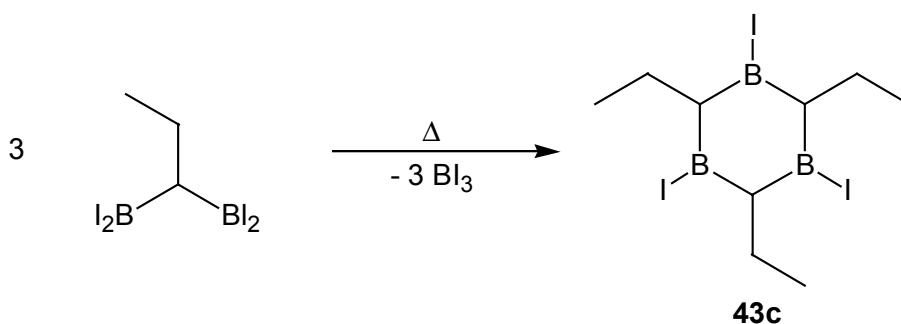
Obwohl **42** mit Titan der Oxidationsstufe III eine paramagnetische Verbindung ist, läßt sich sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum interpretieren: Bei  $-1,4$  ppm erscheint ein breites Singulett für die Methylprotonen am Aluminium, die Protonen der identischen Cp-Ringe zeigen Resonanz bei  $5,9$  ppm.

In der massenspektrometrischen Analyse wird kein Molpeak gefunden. Es finden sich statt dessen im EI-MS Signale für Titanocendichlorid und die Fragmente  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  und  $\text{CpTiCl}$  bei  $m/z = 248, 213$  und  $148$  mit Intensitäten von  $3, 72$  und  $100\%$ .

**42** zersetzt sich in protischen Medien und ist äußerst luftempfindlich, was sich an rascher Rotfärbung erkennen läßt.

### C.1.2.3 Thermolyse von Bis(dihalogenboryl)methanderivaten

Bisher ist erst ein Beispiel eines Triboracyclohexans bekannt, das durch thermische Einwirkung auf eine Verbindung mit geminalen Borylgruppen entsteht. Im Zuge der Hydroborierung von Propin stellte T. MÜLLER fest, daß bei der Destillation eines der Produkte, dem 1,1-Bis(diodboryl)propan, unter intermolekularer Abspaltung von  $\text{BI}_3$  1,3,5-Triiod-2,4,6-triethyl-1,3,5-triborahexan (**43c**) gebildet wird.<sup>[29]</sup>



**Schema C-19.** Synthese von **43c**.

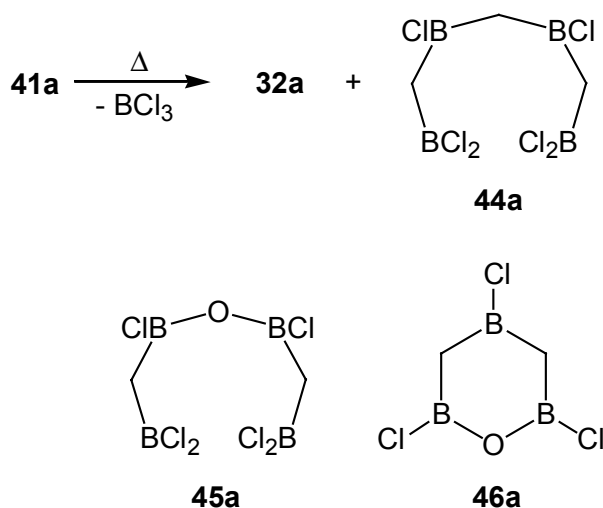
Dies führt zur Überlegung, ob ein Ringschluß nicht auch durch Thermolyse von Halogenderivaten von **41**, den einfachsten 1,1-diborylierten Alkanen, möglich ist. Dabei ist zudem von Interesse, ob ein solcher Ringschluß nur durch die Kondensation des Iodderivats **41c** gelingt und nicht auch mit den übrigen Halogenderivaten glückt, von denen insbesondere **41a** mit Chlor als Substituent leichter zugänglich und einfacher handzuhaben ist.

Für die Versuchsreihe wird als Reaktionsgefäß ein Druckschlenkgefäß mit Teflonventil von  $100$  mL Volumen gewählt, der einen seitlichen Schliffansatz trägt, über den eine Verbindung zur Vakuumlinie aufgebaut werden kann. Der Füllpegel überschreitet aus

Sicherheitsgründen die Menge von 5 mL nicht. Die Edukte werden entgast und vor dem Aufheizen eingefroren, damit der Kolben evakuiert werden kann und somit der Druckaufbau während der Thermolyse nicht allzu hoch ist. Nach Verschließen des Teflonventils läßt man auftauen und erhitzt das Gefäß, das bis 3 cm unterhalb des Ventils in hochsiedendes Ölbadöl eintaucht, auf Temperaturen zwischen 120 und 130 °C für eine Dauer von vier Stunden bis hin zu 13 Tagen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation.

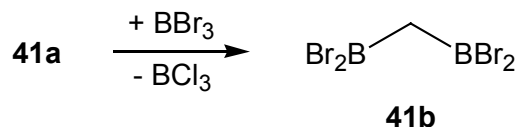
Beginnend mit der Pyrolyse von **41a** läßt sich anhand von  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle zeigen, daß nach 10 d bei 160 °C nur ein marginaler Teil des Edukts unter  $\text{BCl}_3$ -Abspaltung zu **32a** cyclisiert ist. Dessen Signal bei  $\delta = 74$  beträgt nur etwa 1/30 der Intensität des Eduktsignals bei 59 ppm. In gleicher Intensität wie **32a** findet sich ein Signal bei 71 ppm, das zusammen mit einem Teil des Signals bei 59 ppm dem Tetraboraheptan **44a** zugeordnet wird. Dieser Schluß ist gerechtfertigt, wie Untersuchungen bei der Pyrolyse von **41c** noch zeigen werden. Aufgrund des Eindringens geringer Feuchtigkeitsspuren in die Reaktionsmischung während des Erkaltens haben sich zudem partiell sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet, die gemäß einer chemischen Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 47 ppm entweder der offenkettigen Spezies **45a** oder dem Oxaring **46a** zugeordnet werden können.

Entsprechend der Produktvielfalt zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mehrere Signale. Die Hauptsignale finden sich bei  $\delta = 1,9$  und 1,7. Es handelt sich um Singulets der zweifach gebundenen Methylengruppen.



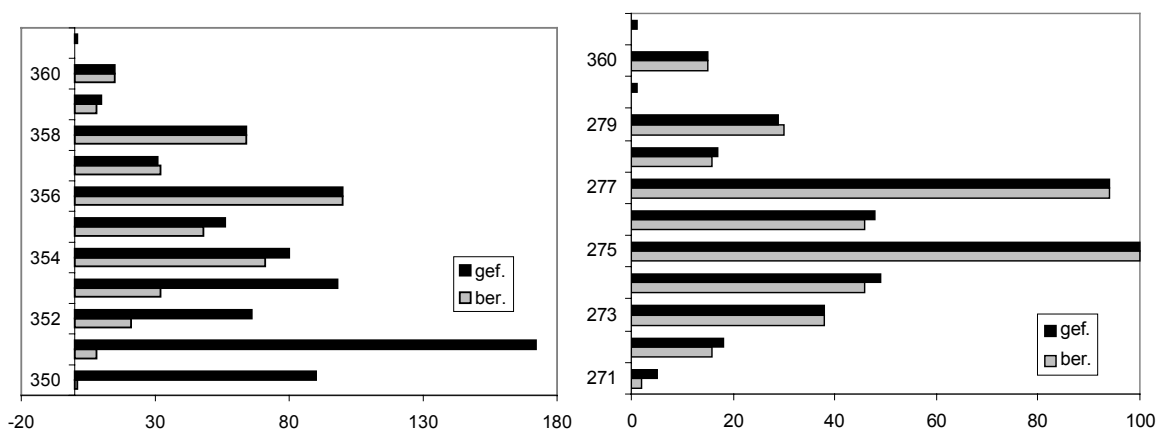
**Schema C-20.** Thermolyse von **41a**.

Die Darstellung des Bromderivats **41b** gelingt in einfacher Weise aus **41a** und Bortribromid durch Vereinigung beider Reaktanden bei R.T. ohne Solvenz und anschließende Erwärmung auf 80 °C. Die Destillation liefert **41b** bei 70 °C und  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar als farblose Flüssigkeit.



**Schema C-21.** Synthese von **41b**.

Die chemischen Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 58 ppm und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 2,3 ppm entsprechen wie das breite Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 50$  den Erwartungen für **41b**. Im EI-Masenspektrum ist zwar der Molekülionenpeak bei  $m/z = 356$  mit einer Intensität von 18 % vorhanden, seine gefundene Isotopenverteilung zeigt jedoch für die Werte  $<354$  erhebliche Abweichung von der berechneten. Hervorragende Übereinstimmung gibt es indessen für das Fragment bei  $m/z = 275$ , das mit 81 % in hoher Intensität detektiert wird. Nachvollzogen werden kann auch die Abstraktion eines zweiten Bromatoms, dessen Folge ein Signal bei  $m/z = 195$  (46 %) ist. Mit 86 % ist das Signal eines  $\text{BrBCH}_2$ -Fragments bei  $m/z = 104$  sehr intensiv.



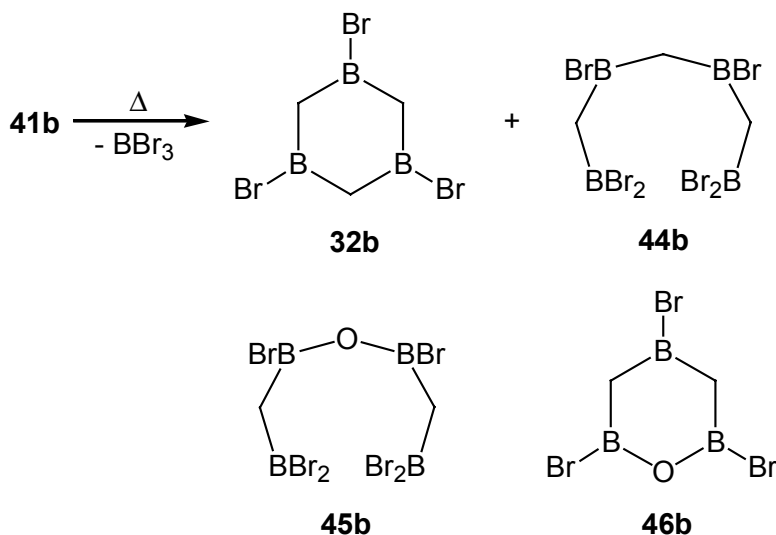
**Abbildung C-11.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **41b** und **41b-Br**.

Behandelt man **41b** wie oben beschrieben unter Wärmezuführung lässt sich ein geringfügig höherer Cyclisierungsanteil gegenüber der Thermolyse von **41a** erreichen. Der spektroskopisch ermittelte Anteil von **32b** beträgt 4,5 %. Leider lässt sich der



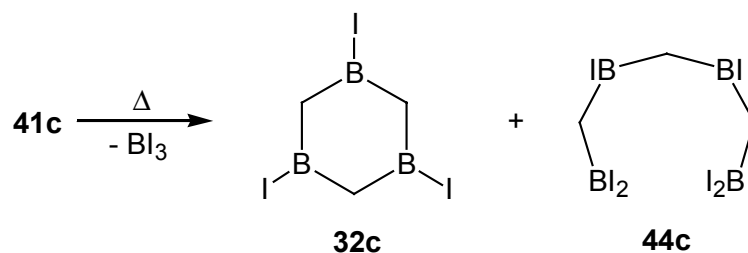
Hexacyclus durch Destillation nicht isolieren sondern nur auf einen Anteil von ca. 15 % anreichern. Seine Borkerne zeigen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 74 ppm. Daneben finden sich große Mengen an unumgesetzten **41b** sowie in geringem Maße das Triboraheptan **44b** mit  $\delta$ -Werten von 71 für die BBr- und 58 für die BBr<sub>2</sub>-Gruppen im Verhältnis von 1:2. Gleichfalls läßt das Signal bei 47 ppm auf die Hydrolyseprodukte **45b** und/oder **46b** schließen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das Singulett bei 2,3 ppm die Verschiebung der Methylenprotonen des Edukts. Relativ dazu erfährt die Methylengruppe von **32b** mit 1,9 ppm einen leichten Hochfeldshift.



**Schema C-22.** Thermolyse von **41b**.

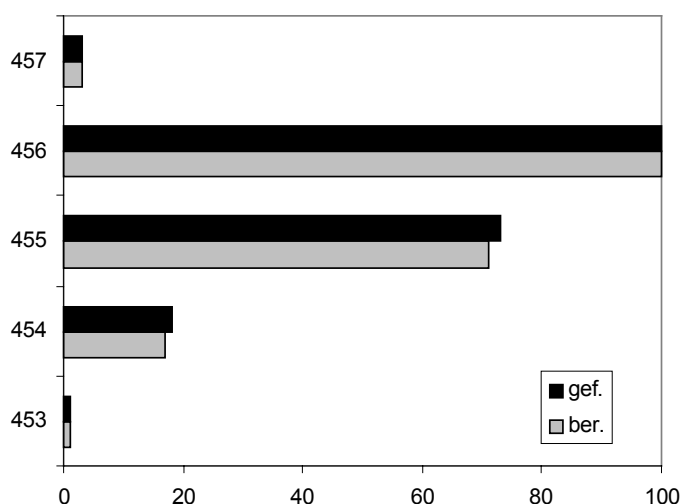
Wird das Bis(diiodoboryl)methan (**32c**) thermisch belastet, tritt schon bei 120 °C ein nachweisbarer Ringschluß zu **32c** ein, doch auch nach 13 d bleibt die Ausbeute gering. Sie ist jedoch groß genug, um nach Destillation der Reaktionsmischung und Kristallisation **32c** mit hinreichender Reinheit in 7,5 %igem Anteil zu gewinnen. Der farblose Feststoff ist sehr licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Seine chemische Verschiebung unterscheidet sich mit 72 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kaum von den Werten für **32a** und **b**. Die Werte für die Methylenprotonen von Edukt **41c** und Cyclus **32c** liegen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit  $\delta = 3,1$  und 1,8 weiter auseinander als bei den zuvor besprochenen Thermolyseprodukten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man ein einziges, breites Signal bei 56 ppm.



**Schema C-23.** Thermolyse von **41c**.

Massenspektrometrisch erfolgt der Nachweis von **32c** nach der  $EI^+$ -Methode. Der Molekülpeak bei  $m/z = 456$  wird mit einer Intensität von 23 % detektiert und entspricht in seinem Isotopenmuster der Berechnung. Mit der Abspaltung von Iod erklärt sich der Basispeak bei  $m/z = 329$ , bei 201 wird ein Fragment erkannt, das aus dem Verlust eines weiteren Iodatoms resultiert, es tritt jedoch nur mit 18 % in Erscheinung. Atomares Iod findet man bei  $m/z = 127$  (20 %).

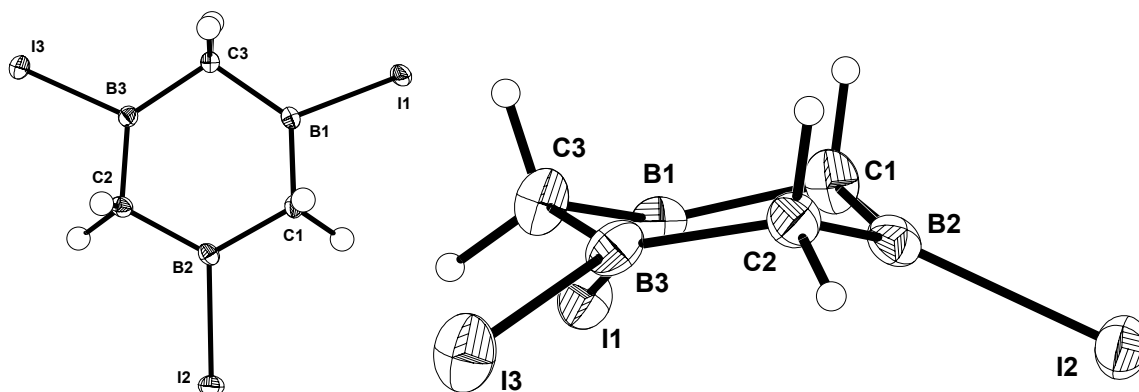
Als Nebenprodukt wird im  $EI^+$ -MS auch das Triboraheptan **44c** detektiert. Sein Molekülpeak lässt sich bei  $m/z = 692$  zwar nachweisen, eine Überprüfung des Isotopenmusters ist jedoch aufgrund seiner sehr geringen Intensität (<1 %) nicht möglich. Statt dessen wird die Charakterisierung von **44c** durch  $^{11}B$ -NMR-Daten ergänzt: Für die  $BI_2$ -Gruppen findet man eine Resonanz bei 41,8 ppm, die  $BI$ -Einheit wird mit halbem Integral bei  $\delta = 67$  gefunden. Nach der Destillation finden sich keine Hydrolyseprodukte.



**Abbildung C-12.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **32c**.

Nach Destillation kristallisiert **32c** bei R.T. aus der Mischung aus. Die Einkristalle eignen sich für eine Kristallstrukturanalyse, ihre Symmetrie entspricht der tetragonalen Raumgruppe  $P-42(1)c$  mit den Zellparametern  $a = 14,2575(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,2575(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,2517(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2083,9(3) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ .

Das Triiodtriboracyclohexan **32c** liegt in Sesselform vor. Die Faltung ist relativ schwach ausgeprägt – die „Lehne“ aus B1-C3-B3 bildet zur „Sitzfläche“, der Ebene aus C1-C2-B1-B3, einen Winkel von  $150,6^\circ$  und weicht damit nicht dramatisch von einer planaren Form ( $180^\circ$ ) ab. Ursache dafür ist, daß die Ringinnenwinkel am Bor, das trigonal planar konfiguriert ist und daher  $sp^2$ -Hybridisierung aufweist, im Mittel  $121^\circ$  betragen, was dem Wert eines regelmäßigen Hexagons ( $120^\circ$ ) sehr nahe kommt. Deshalb machen lediglich die korrespondierenden Winkel an den C-Zentren, mit durchschnittlich  $111^\circ$  gegenüber dem erwarteten Tetraederwinkel von  $109^\circ$  nur gering aufgeweitet, eine Faltung notwendig.



**Abbildung C-13.** Struktur von **32c** im Kristall.

Die Abstände der Iodatome von den Borzentren sind mit  $2,16 \text{ \AA}$  erwartungsgemäß groß. Die B-C-Bindungen des Sechsrings weichen kaum voneinander ab und liegen bei  $1,55 \text{ \AA}$ , wie es für eine B-C-Einfachbindung üblich ist. Einzelne Winkel und Abstände sind in Tabelle C-9 aufgelistet.

**Tabelle C-10.** Ausgewählte Abstände und Winkel in **32c**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-I1	2,167(5)		
B2-I2	2,148(5)		
B3-I3	2,166(5)		
B1-C1	1,558(7)	B1-C1-B2	109,9(4)
C1-B2	1,550(7)	C1-B2-C2	120,1(4)
B2-C2	1,556(7)	B2-C2-B3	112,0(4)
C2-B3	1,548(7)	C2-B3-C3	121,8(4)
B3-C3	1,557(6)	B3-C3-B1	111,3(4)
C3-B1	1,545(7)	C3-B1-C1	121,6(4)

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Cyclen **32a** – **c** in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigt keine signifikanten Unterschiede. Auch auf die Werte der Methylenprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum scheinen die unterschiedlichen Halogensubstituenten an den Boratomen keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Darin unterscheiden sich die Cyclen von ihren Edukten **41a** – **c**, bei denen jeweils ein Halogen mehr an die Borzentren gebunden ist. Hier ist eine Hochfeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale vom Chlor- bis zum Iod-haltigen Derivat festzustellen. Dies beruht auf der sinkenden Elektronegativität innerhalb der Halogengruppe, womit eine Verringerung der Entschirmung an den Borzentren einhergeht.

Dieser Effekt scheint bei den Cyclen von einem gegenläufigen Effekt kompensiert zu werden: Innerhalb der homologen Reihe nimmt die Donorfähigkeit der freien Elektronenpaare des Halogens auf das unbesetzte  $p_z$ -Orbital des Boratoms ab, was zu einer stärkeren Entschirmung führt.

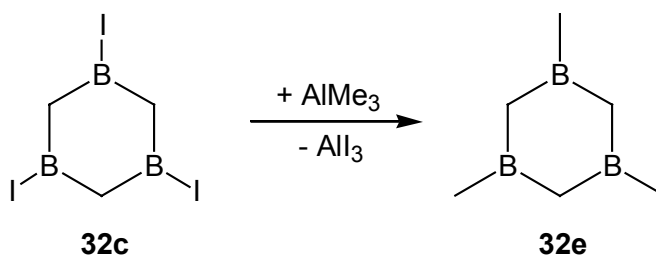
**Tabelle C-11.** Vergleich der  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ppm] von **32a**, **b** und **c** sowie der Edukte **41a**, **b** und **c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	<b>32a / 41a</b>	<b>32b / 41b</b>	<b>32c / 41c</b>
$^1\text{H}$ -NMR ( $\underline{\text{CH}}_2$ )	1,70 / 2,40	1,94 / 2,28	1,81 / 3,76
$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\underline{\text{BX}}$ )	73,6 / 59,3	74,2 / 49,5	71,5 / 45,5

Demgegenüber geht bei den Diborylmethan-Edukten eine elektronische Absättigung eher von der Wechselwirkung mit einer benachbarten C-H-Bindung aus. Dies zeigt sich darin, daß die  $\delta$ -Werte der Methylenprotonen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren tieffeldverschoben sind, was beim Bis(diiodboryl)methan besonders stark ausgeprägt ist.

Da sich durch die Thermolyse von Bis(diiodboryl)methan zwar keine befriedigenden, aber im Vergleich mit **41a** und **b** die besten Ausbeuten an Triboracyclohexan ergeben, wird das Derivat **32c** zur Synthese weiterer Ringe herangezogen. Die Substitution von Iod gegen andere Reste sollte sich aufgrund der Tatsache, daß bei einem nucleophilen Additions/Elimierungs-Mechanismus Iodid als gute Abgangsgruppe dient, leicht vollziehen lassen. Da aber die Iodatome fast 85 % der Molekülmasse ausmachen, ist bei Ansätzen im Bereich von 100 mg, selbst quantitative Umsetzung vorausgesetzt, ein Produkt nur in so geringem Maßstab zu gewinnen, daß allenfalls analytische Untersuchungen, nicht jedoch Folgereaktionen möglich sind. Die Einführung größerer Reste sollte diesen Mangel zum Teil ausgleichen; ein Experiment zur Phenylierung an 1,3,5-Position, wie es in Kapitel C.1.1.4 vorgestellt wurde, schlug jedoch fehl.

So wird ein Versuch unternommen, die Iodzentren von **32c** durch den kleinen Methylrest mit dem hochreaktiven  $\text{AlMe}_3$  zu ersetzen. Dazu löst man **32c** in Pentan und kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$ . Versetzen mit einem Überschuß des Methylierungsreagenz führt zu einer gelben Lösung. Destillative Aufarbeitung liefert bei 4 mbar und  $80^\circ\text{C}$  eine farblose, leichtbewegliche und sehr pyrophore Flüssigkeit.



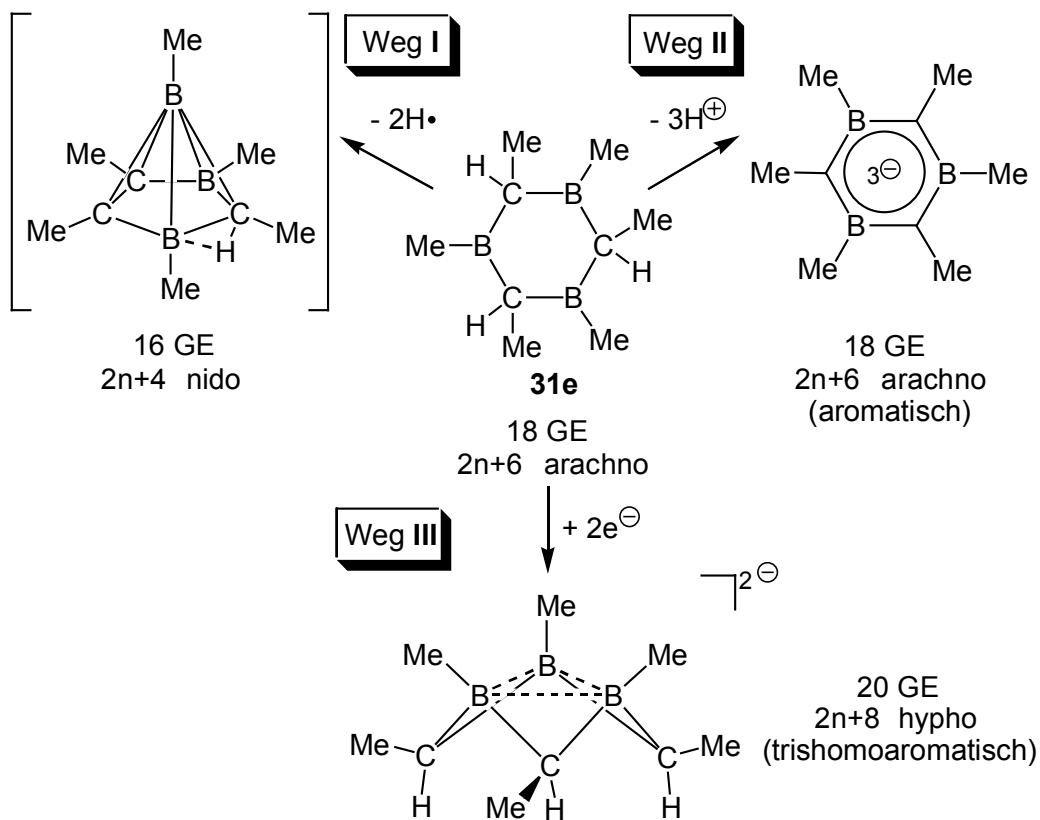
**Schema C-24.** Synthese von **32e** aus **32c**.

Wie NMR-spekrometrische Untersuchungen zeigen, handelt es sich um das 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**32e**): Ein Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 0,8 ppm deutet auf die eingeführten Methylgruppen hin. Der Wert von 1,2 ppm für die Methylenprotonen zeigt gegenüber dem des Edukts **32c** eine Hochfeldverschiebung. Während der  $\delta$ -Wert für die Methylengruppen von 51 im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum im erwarteten Bereich liegt, überrascht bei  $-3$  ppm die starke Hochfeldverschiebung der

Methylsubstituenten am Ring, die üblicherweise in der Region von etwa 15 ppm Resonanz zeigen. Ein einzelnes Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 86 ppm wird im Bereich lokalisiert, der für Trialkylborane typisch ist.

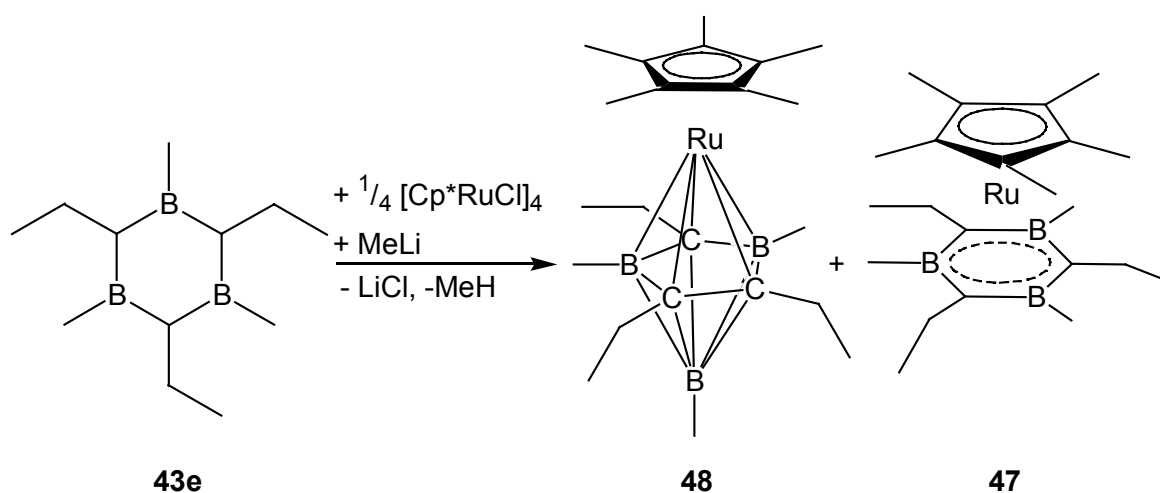
## C.2 Reaktionen von 1,3,5-Triboracyclohexan-Derivaten

Die alkylierten 1,3,5-Triboracyclohexanderivate des Typs **31** bzw. **43** sind funktionell abgesättigt, was die Möglichkeiten für weitere Reaktionen eingrenzt. Hierzu bieten sich verschiedene Pfade an, wovon zwei die C-H-Bindungen des Rings zum Ausgangspunkt haben: Formale Abstraktion von Wasserstoff und nachfolgende Umlagerung würden zu *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3$ -Carboranen führen (Weg I in Schema C-25), dreifache Deprotonierung ergäbe formal Triboratabenzole (Weg II), die sich in praxi nur als Übergangsmetallkomplexe isolieren lassen dürften. Bisher wurden die Produkte beider Wege über den Einsatz von **4a** und **e** als Ausgangsverbindungen mit ungesättigter, exocyclischer Funktion gewonnen.<sup>[8,9]</sup>



**Schema C-25.** Möglichkeiten zur Reaktion von 1,3,5-Triboracyclohexanderivaten.

Trotz Untersuchungen am Hexamethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31e**) durch Versuche zur direkten Komplexierung wurden für Weg II nur wenige, schlecht charakterisierte Beispiele gefunden.<sup>[29,50]</sup> Zuletzt postulierte T. MÜLLER die Bildung der Sandwichverbindung **47** aus **43e** und  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ .<sup>[29]</sup> Für die Komplexierung scheint die Anwesenheit von MeLi als Hilfsbase unabdingbar, außerdem läßt sich das mutmaßliche Metallacarboran **48** nicht abtrennen.



**Schema C-26.** Reaktion von **43e** mit  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ .

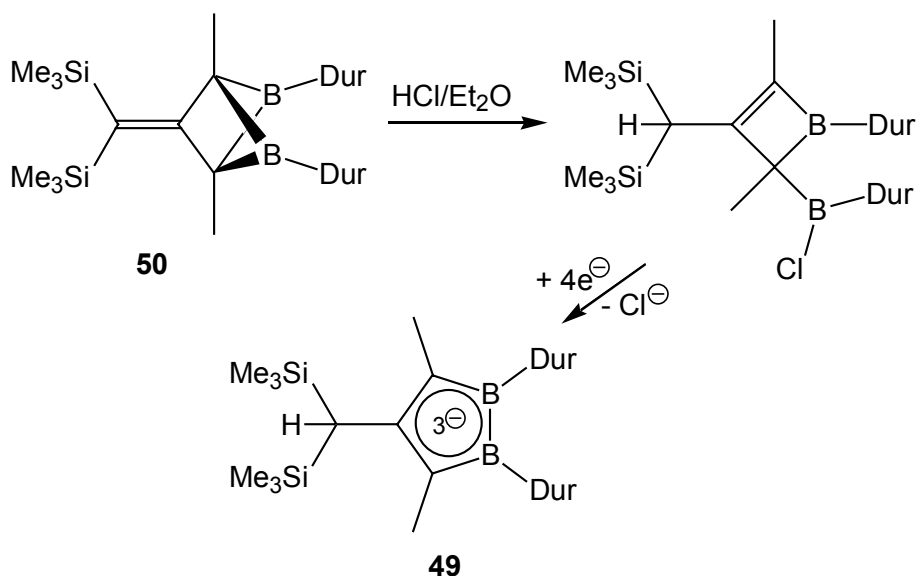
Um Weg II dennoch beschreiten zu können, bietet sich der Einsatz starker Basen an. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche mit Lithiumtetramethylpiperidid und *t*Butyllithium durchgeführt. Deprotonierte Spezies ließen sich dabei jedoch nicht erhalten, statt dessen wurden entweder Lewis-Säure-Base-Addukte oder Produkte nachgewiesen, die auf Ringspaltung zurückzuführen sind. Eine nähere Betrachtung dieser Experimente unterbleibt daher.

Vielversprechende Ansatzpunkte gibt es für Weg III, bei dem die Elektrophilie der leeren  $p_z$ -Orbitale der Borzentren durch Reduktion ausgenutzt werden soll, was zu dianionischen *hypho*- $\text{C}_3\text{B}_3$ -Carboranen führen sollte. Die Fähigkeit zur Reduktion soll nicht nur an den alkylierten Beispielen von **31**, sondern auch an den halogenierten Derivaten sowie am ungesättigten **4e** getestet werden.

### C.2.1 Reduktion von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,6-triboracyclohexan mit Alkalimetallen

Aufgrund ihres niedrigen Redoxpotentials bieten sich Alkalimetalle als Reduktionsmittel an. Von G. E. HERBERICH et al. sind derartige Umsetzungen an Borheterocyclen publiziert,

die zu aromatischen Verbindungen führen.<sup>[15]</sup> In jüngerer Zeit wurden von A. BERNDT et al. weitere Beiträge zu diesem Gebiet geliefert, wie bereits in Kapitel A erwähnt wurde.<sup>[23,24]</sup> Ihm gelang darüber hinaus sogar die Synthese des aromatischen, trianionischen Borheterocyclus **49** über zwei Stufen, ausgehend vom Diborabicyclo-penten **50**.<sup>[51]</sup>



**Schema C-27.** Synthese von **49**.

Die drei leeren  $p_z$ -Orbitale des dreifach Lewis-aciden 1,3,5-Triboracyclohexans **31e** sollten ebenfalls Elektronen aufnehmen können – im Falle zweifacher Reduktion sollte sich dabei das trishomoaromatische Dianion **51e** bilden, das mit  $2\pi$ -Elektronen isoelektronisch zu Trishomocyclopropenylium-Kationen wäre.<sup>[52]</sup>

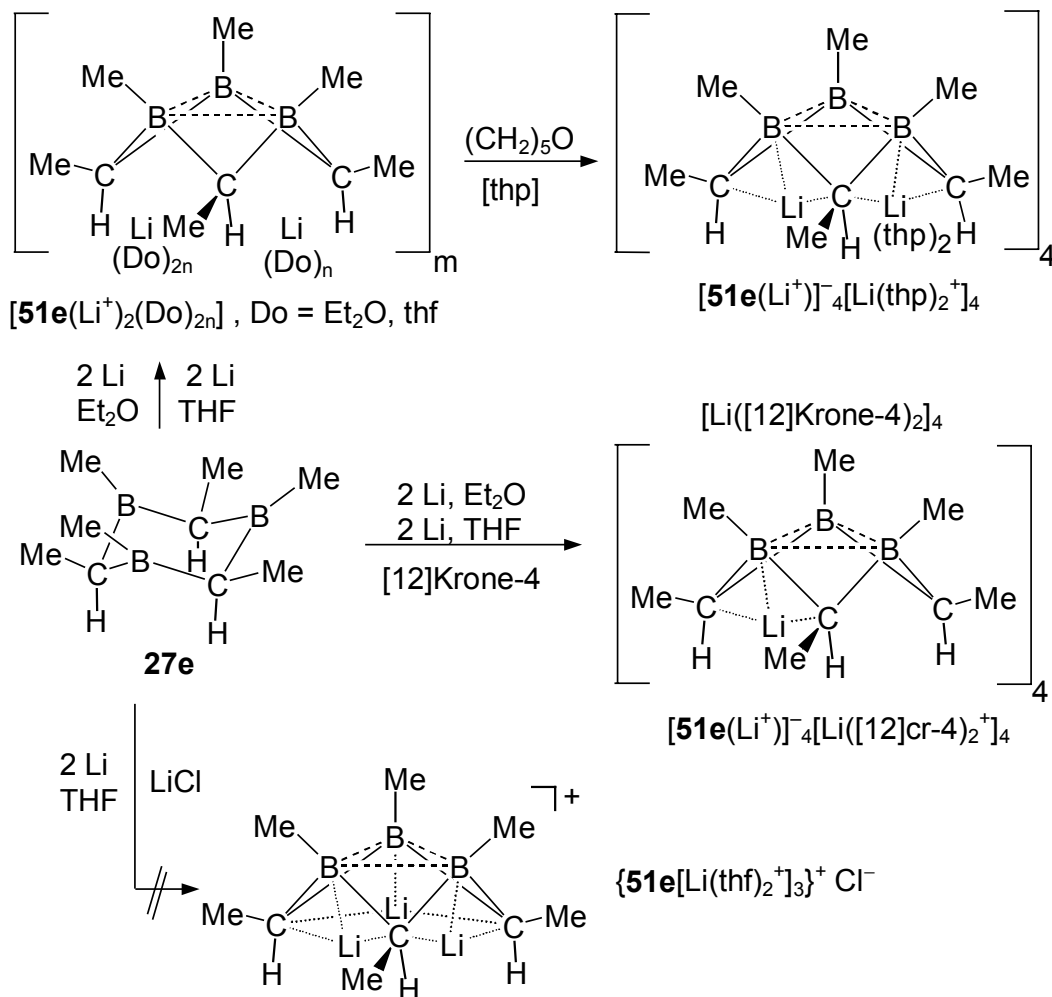
#### C.2.1.1 Umsetzung von **31e** mit Li, Na, K, Rb und Cs

##### **Lithium**

Bei der Reaktion von **31e** mit Lithiumpulver bei 0°C in Et<sub>2</sub>O oder THF färbt sich die Suspension nach kurzer Zeit kräftig orangerot. Binnen ca. 30 min verblaßt die Farbe wieder. Filtration ergibt gelb-orange Lösungen, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum amorphe Feststoffe liefern. In [D<sub>8</sub>]THF-Lösung der primär erhaltenen Reduktionsprodukte [**51e**(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub> bzw. [**51e**(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub> kann man aufgrund der Anzahl der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennen, daß wie bei **31e** Diastereomere vorliegen. Zwei breite Signale bei –3,2 und –3,4 ppm lassen sich axialen Methinprotonen zuordnen, eines bei –1,7 ppm weist auf das Isomer mit einer equatorialen C-H-Bindung



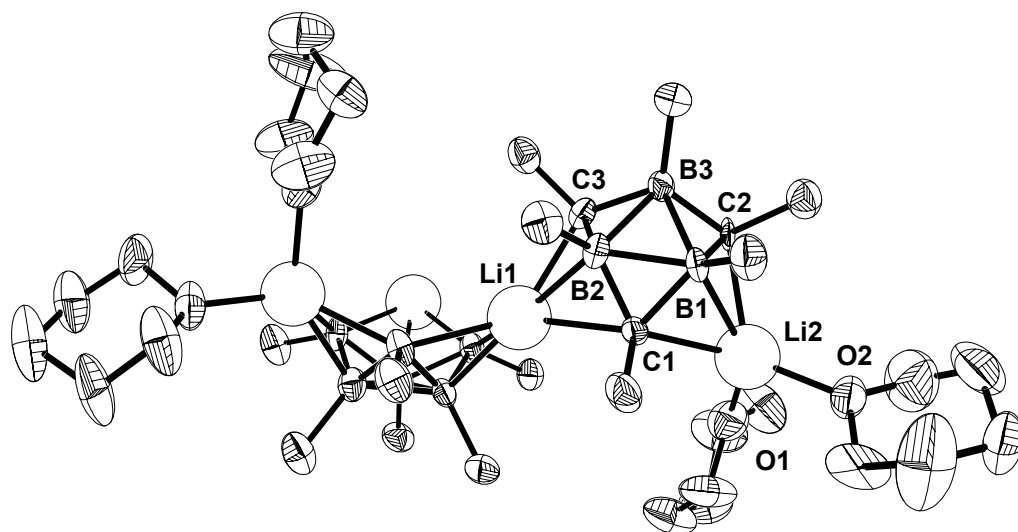
hin. Dieses Isomer hat jedoch nur einen Anteil von etwa 30 %. Für die Methinkohlenstoffzentren findet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einen Wert bei  $\delta = -4,0$ , der gegenüber **31e** stark hochfeldverschoben ist und sich erst in einem borentkoppelten Spektrum detektieren läßt.



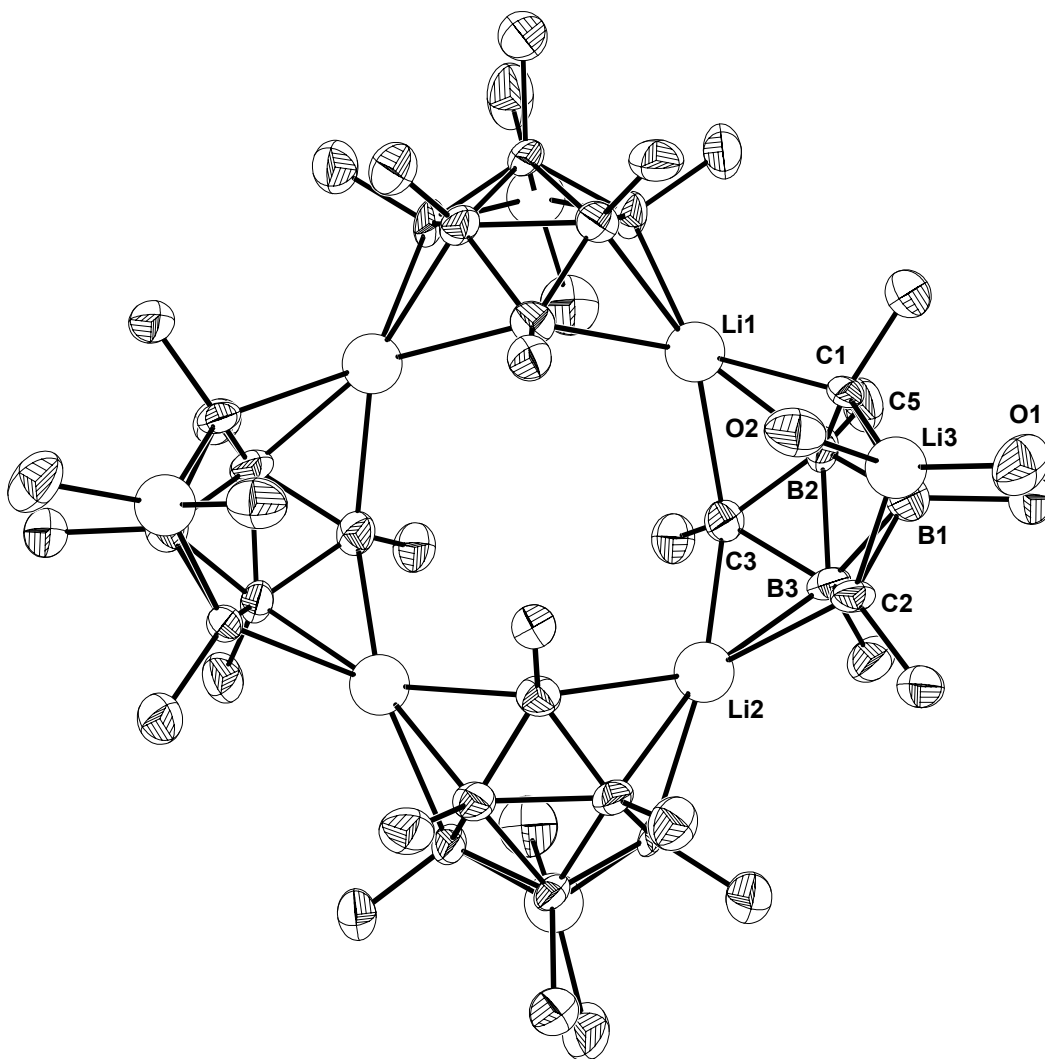
**Schema C-28.** Reduktion von **31e** mit Lithium.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -29,2$  liegt im Hochfeldbereich und deutet auf mehrfache Konnektivität an den Boratomen hin. Kapitel C-2.1.2 zeigt, daß die gefundenen Werte durch Rechnungen untermauert werden. Die einzelnen NMR-Daten zeigt Tabelle C-16 am Ende des Kapitels.

Durch Zugabe von Tetrahydropyran (THP) bzw. Kronenether [12]Krone-4 zu den THF-Lösungen nach der Reduktion konnten Kristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse überraschenderweise das Vorliegen tetramerer Aggregate  $[\text{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2^+]_4$  und  $[\text{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\text{12]cr-4})_2^+]_4$  beweist.



**Abbildung C-14.** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[51e(Li^+)]^-_4[Li(thp)_2^+]_4$  im Kristall.

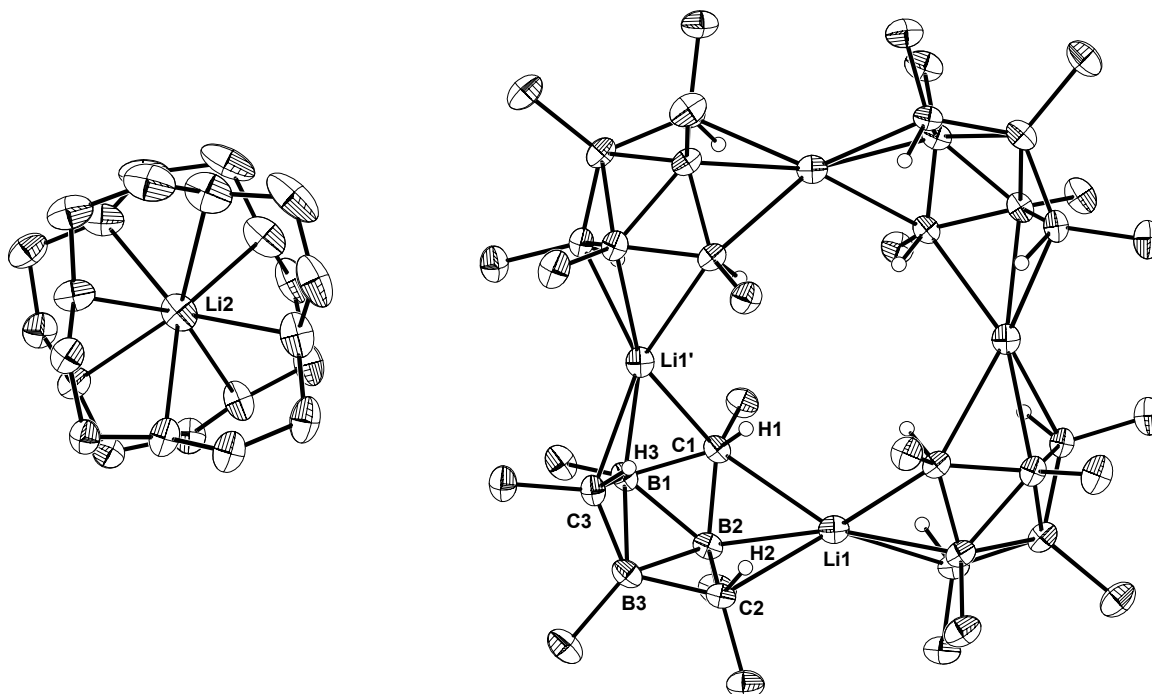


**Abbildung C-15.** Molekülstruktur von  $[51e(Li^+)]^-_4[Li(thp)_2^+]_4$  im Kristall (von den THP-Liganden sind der Übersichtlichkeit wegen nur die Sauerstoffzentren dargestellt).

Die Qualität der Röntgenstrukturanalyse von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2]^+_4$  wird durch Fehlordnung der THP-Liganden und die geringe Zahl beobachteter Reflexe erheblich herabgesetzt, weshalb keine detaillierten Aussagen zu Abständen und Winkeln getroffen werden können. Die Kristalle der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  haben die Zellparameter  $a = 31.846(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.305(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.787(14) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.91(4)^\circ$  und  $Z = 4$ . Die einzelnen  $\mathbf{51e}$ -Einheiten werden über  $C_2B$ -Flächen durch die eine Hälfte der Li-Kationen verbrückt, hier hat  $\text{Li}^+$  demnach Koordinationszahl 6. Nur fünffach koordiniert sind die verbleibenden vier Li-Zentren. Sie wechselwirken terminal mit einer  $C_2B$ -Fläche und tragen darüber hinaus noch jeweils zwei THP-Liganden.

Gut verfeinert werden konnte die Röntgenstrukturanalyse von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\mathbf{12}]\text{cr-4})_2]^+_4$ , das in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/n$  mit den Parametern  $a = 20,156(11)$ ,  $c = 14,937(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 6068(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  kristallisiert. Obwohl der Kronenether im Überschuß zugesetzt wurde, ließ sich von ihm nur die Hälfte der Li-Zentren komplexieren, während die übrigen wie bei  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2]^+_4$  für makrocyclische Aggregation der  $\mathbf{51e}$ -Einheiten sorgen.

Die transannularen Bor-Bor-Abstände im  $C_3B_3$ -Ring sind kurz und geringfügig verschieden: Sie betragen  $1.825(5) \text{ \AA}$  für die B-Atome, die beide an Li koordinieren, sowie  $1.851(5)$  bzw.  $1.848(5) \text{ \AA}$ , wenn nur ein B-Atom an Li koordiniert.



**Abbildung C-16.** Molekülstruktur von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\mathbf{12}]\text{cr-4})_2]^+_4$  im Kristall (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind drei  $[\text{Li}([\mathbf{12}]\text{cr-4})_2]^+$ -Einheiten weggelassen).

Die Li...B-Kontakte sind mit 2,24 Å lang; eine agostische Wechselwirkung von Lithium mit Methin-C-H-Bindungen kann angenommen werden, da die Li-H-Abstände mit 2,21 und 2,08 Å vergleichsweise kurz sind.<sup>[51,53,54]</sup> Die B-C Bindungslängen entsprechen einer normalen Einfachbindung und liegen zwischen 1,60 und 1,63 Å. Jede C<sub>3</sub>B<sub>3</sub>-Einheit weist drei axiale C-H und drei äquatoriale C-Me-Gruppen auf. Ausgewählte Strukturdaten sind in Tabelle C-12 aufgelistet.

Wegen der geringen Löslichkeit der Kristalle gelingt ihre spektroskopische Charakterisierung von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2]^+_4$  und  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_2]^+_4$  nicht.

Weitere Versuche zur Kristallisation durch Zugabe von TMEDA zur Reaktionslösung scheitern. Es fällt ein weißer Niederschlag von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{tmeda})_n]_m$  aus, der nicht kristallin ist, sich aber in THF wieder auflösen läßt. In den NMR-Spektren zeigt sich, daß die Koordination des stickstoffhaltigen Liganden an Li die chemischen Verschiebungen des Dianions gegenüber  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  kaum verändert: Während der Wert für die Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mit -29,2 identisch ist, sind die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durchschnittlich um 0,4 ppm tieffeldverschoben.

**Tabelle C-12.** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[\mathbf{51eLi}]_4[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_2]^+_4$ .

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-B2	1,825(5)	B1-C1	1,620(5)
B1-B3	1,851(5)	C1-B2	1,619(5)
B2-B3	1,848(5)	B2-C2	1,619(5)
Li1-C1	2,456(6)	C2-B3	1,603(5)
Li1'-C1	2,354(6)	B3-C3	1,603(5)
Li1'-C3	2,285(6)	C3-B1	1,632(5)
Li1-C2	2,247(6)	Li1-H1	2,21(3)
Li1'-B1	2,239(6)	Li1-H2	2,08(3)
Li1-B1	2,251(6)		
C1-C7 (Methyl)	1,540(5)	B1-C4 (Methyl)	1,621(5)
C2-C8 (Methyl)	1,518(5)	B2-C5 (Methyl)	1,613(5)
C3-C9 (Methyl)	1,524(5)	B3-C6 (Methyl)	1,628(5)
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B2-B1-B3	60,4(2)	B1-C1-B2	68,6(2)
B1-B2-B3	60,5(2)	B2-C2-B3	70,0(2)
B1-B3-B2	59,1(2)	B1-C3-B3	69,8(3)

Umsetzungen von **31e** mit Lithium in unpolaren Solvenzien bleiben erfolglos. Dies zeigen Experimente in *n*Hexan sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch in der Siedehitze, bei denen mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle nur der chemisch unveränderte Borheterocyclus nachgewiesen wird. Offensichtlich ist die Präsenz von donierenden Medien, die in der Zweiphasenreaktion lösungsvermittelnd wirken und gleichzeitig zur Stabilisierung des Reduktionsprodukts beitragen, unabdingbar.

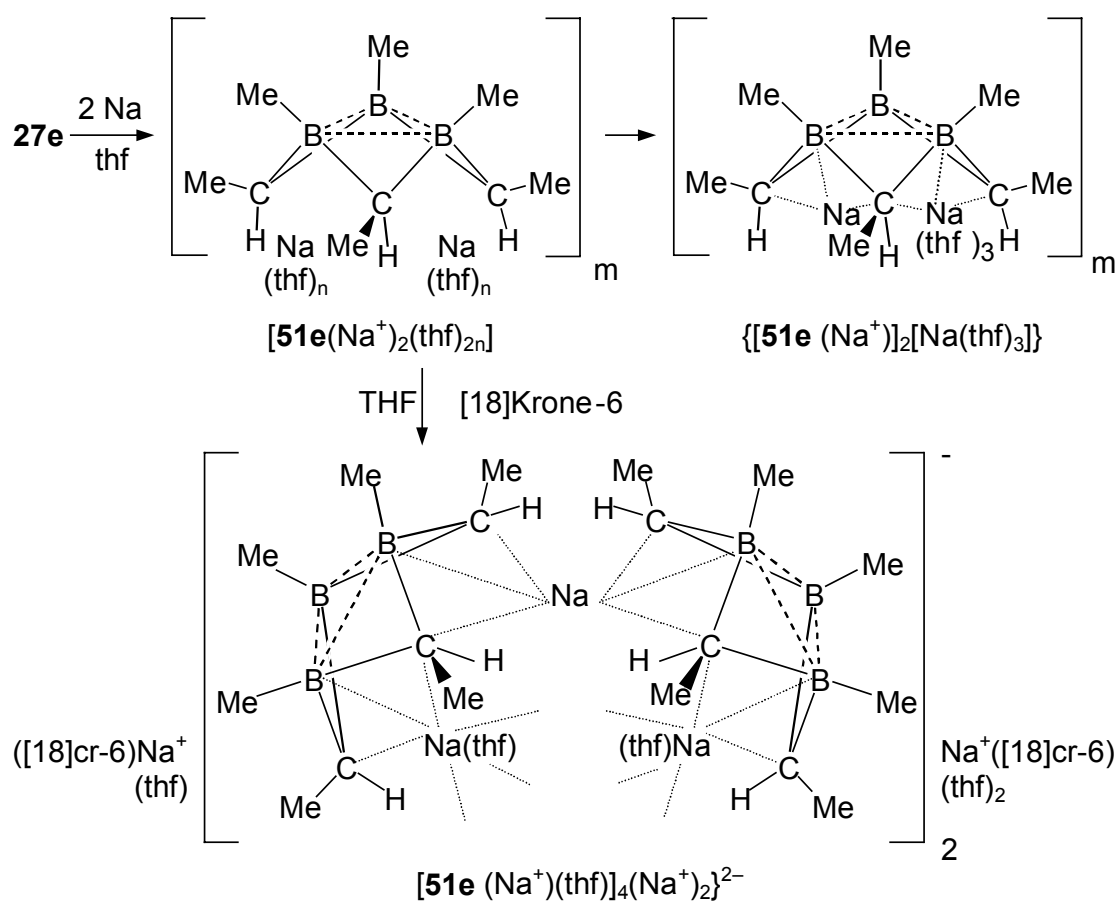
Versetzen der Lösung von reduziertem **31e** mit LiCl in der Hoffnung, daß sich  $[(\text{MeCH})_3(\text{MeB})_3\text{Li}_3(\text{thf})_6]^+$  bildet, liefert keine Einkristalle, die einen eindeutigen Nachweis mittels Röntgenstrukturanalyse erbringen könnten. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  überrascht es nicht, daß keine Veränderung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum festzustellen ist. Auch die Anwesenheit des Chlorids schon zu Beginn der Reduktion kann die Bildung von  $\{\mathbf{51e}[\text{Li}(\text{thf})_2^+]\}_3^+$  weder belegen noch ausschließen, das mit 26 Gerüstelektronen als Trilithiatricarbanonaboran mit *hypho*-Struktur zu bezeichnen wäre.

Bei den gefundenen oligomeren Verbindungen handelt es sich um außergewöhnliche Lithiacarborane, da hier pro Äquivalent  $\text{C}_3\text{B}_3$ -System gleich zwei Metalleinheiten gebunden sind und eine vergleichsweise „offene“ Struktur vorliegt. In der Literatur beschriebene Lithiacarborane sind überwiegend *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$ - oder *nido*- $\text{C}_2\text{B}_4$ -Carborane, in denen lediglich ein einziges Metallzentrum gebunden wird, um die fehlende Ecke des Polyeders zu füllen, wie eine Übersicht von N. S. HOSMANE zeigt.<sup>[55]</sup> Es handelt sich dabei gewissermaßen um Halbsandwichverbindungen bei denen die Carboran-Einheit als isolobales Analogon zu Cyclopentadienyl fungiert. Seit geraumer Zeit sind dabei auch Bis(carboranyl)- $\text{M}^I$ -Verbindungen zugänglich.<sup>[56]</sup>

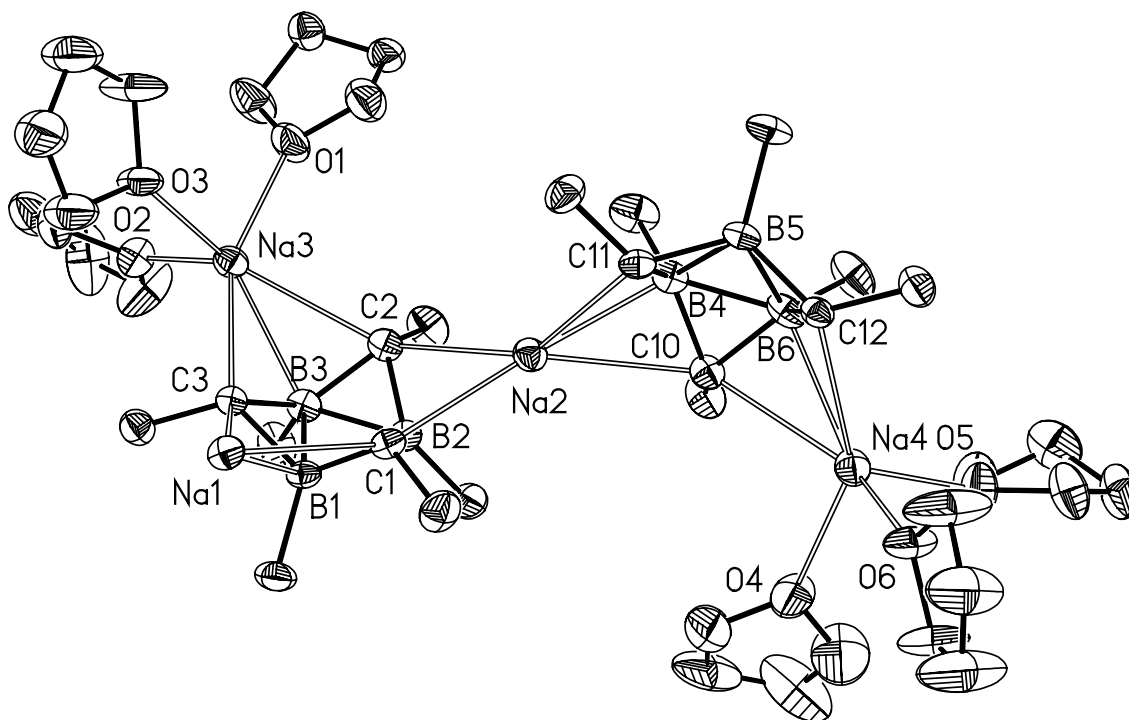
Um das Verhalten anderer Alkalimetalle zu testen, wird **31e** in gleicher Weise mit Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium in THF umgesetzt. Die anfänglich gebildeten, amorphen Produkte  $[\mathbf{51e}(\text{M}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  sind in  $[\text{D}]_8$ -THF löslich.

### **Natrium**

Nach partieller Entfernung des Solvenz werden luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich um  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)] [\text{Na}(\text{thf})_3^+]\}_m$  handelt, bei dem die reduzierten Cyclen polymer aggregiert sind und eine schlangenförmige Kette mit rechtwinkligen Windungen bildet. Zwischen den einzelnen Ketten besteht keine Wechselwirkung. Die Hälfte der Natrium-Zentren verbrückt Einheiten von **51e** über  $\text{C}_2\text{B}$ -Flächen und ist frei von Solvenz. Ebenfalls an  $\text{C}_2\text{B}$ -Flächen gebunden sind die übrigen Natriumkationen, sie nehmen eine terminale Position ein und sind von drei THF-Liganden koordiniert.

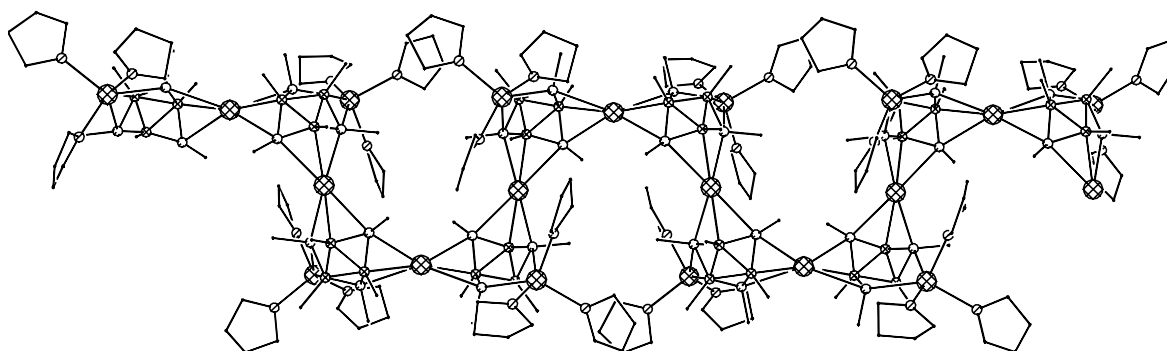


**Schema C-29.** Reduktion von **31e** mit Natrium



**Abbildung C-17.** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\{[51e(\text{Na}^+)]_2[\text{Na}(\text{thf})_3]\}_m$  im Kristall.

Die Brücken-Natriumatome Na1, Na2, Na4 und die sechsfach koordinierten Kohlenstoffatome C1 und C10 der benachbarten homoaromatischen Einheit **51e** bilden eine Zickzack-Kette.  $\{[51e(Na^+)][Na(thf)_3^+]\}_m$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2(1)2(1)2(1)$  mit den Zellparameter  $a = 11,0551(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,9133(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 29,9410(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5267,31(11) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Tabelle C-13 zeigt die wichtigsten Strukturdaten im Überblick.

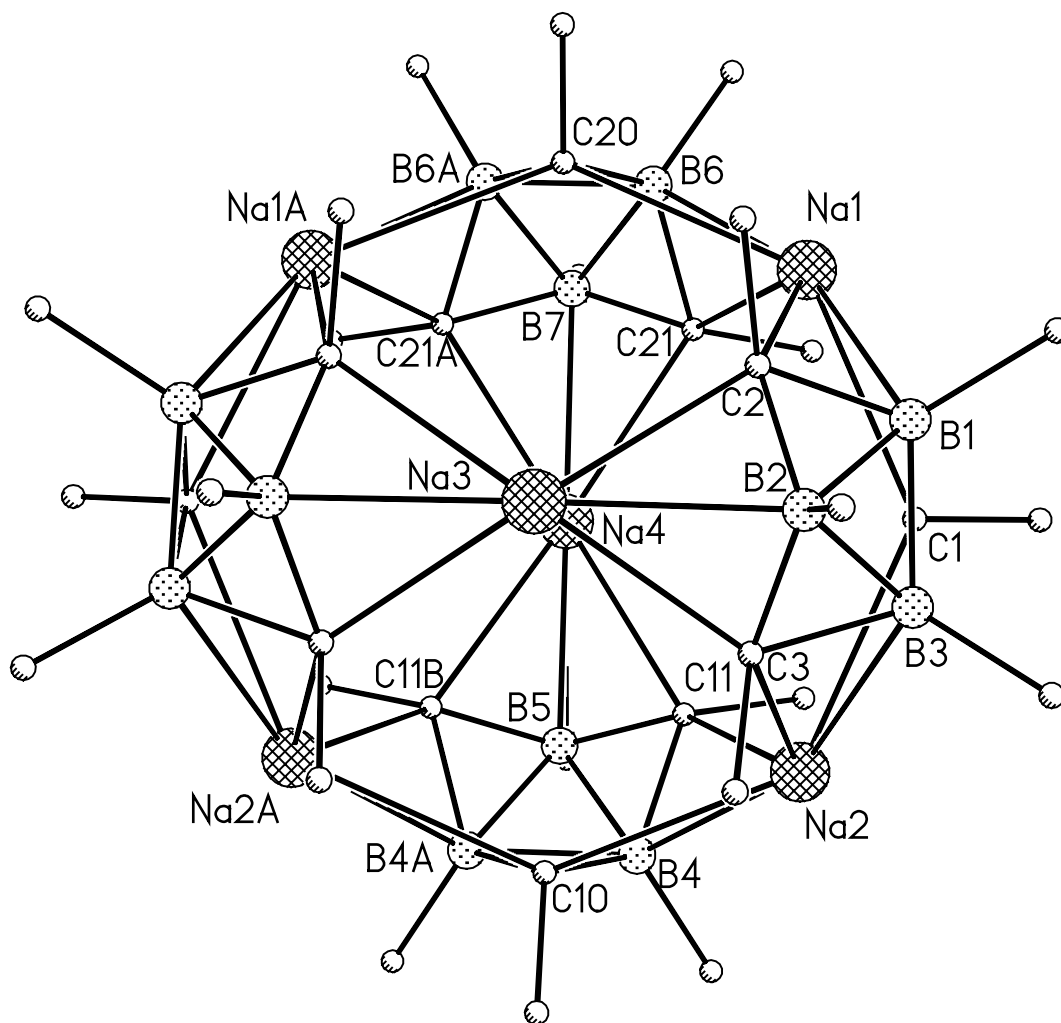


**Abbildung C-18.** Molekülstruktur von  $\{[51e(Na^+)][Na(thf)_3^+]\}_m$  im Kristall.

**Tabelle C-13.** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\{[51e(Na^+)][Na(thf)_3^+]\}_m$ .

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-B2	1,829(7)	B3-C9 (Methyl)	1,634(7)
B1-B3	1,838(6)	Na3-C2	2,821(5)
B2-B3	1,829(7)	Na3-C3	2,675(4)
Na2-C1	2,667(4)	Na3-B3	2,594(5)
Na2-C2	2,739(5)	Na3-O1	2,314(4)
Na2-B2	2,457(5)	Na3-O2	2,328(4)
Na2-C10	2,766(5)	Na3-O3	2,357(4)
Na2-C11	2,673(4)	B1-C1	1,627(6)
Na2-B4	2,461(5)	C1-B2	1,641(6)
C1-C4 (Methyl)	1,506(6)	B2-C2	1,618(6)
C2-C5 (Methyl)	1,552(6)	C2-B3	1,609(7)
C3-C6 (Methyl)	1,543(6)	B3-C3	1,616(6)
B1-C7 (Methyl)	1,617(6)	C3-B1	1,622(6)
B2-C8 (Methyl)	1,607(6)		
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B2-B1-B3	59,9(3)	B1-C1-B2	68,1(3)
B1-B2-B3	60,3(3)	B2-C2-B3	69,1(3)
B1-B3-B2	59,8(3)	B1-C3-B3	69,2(3)

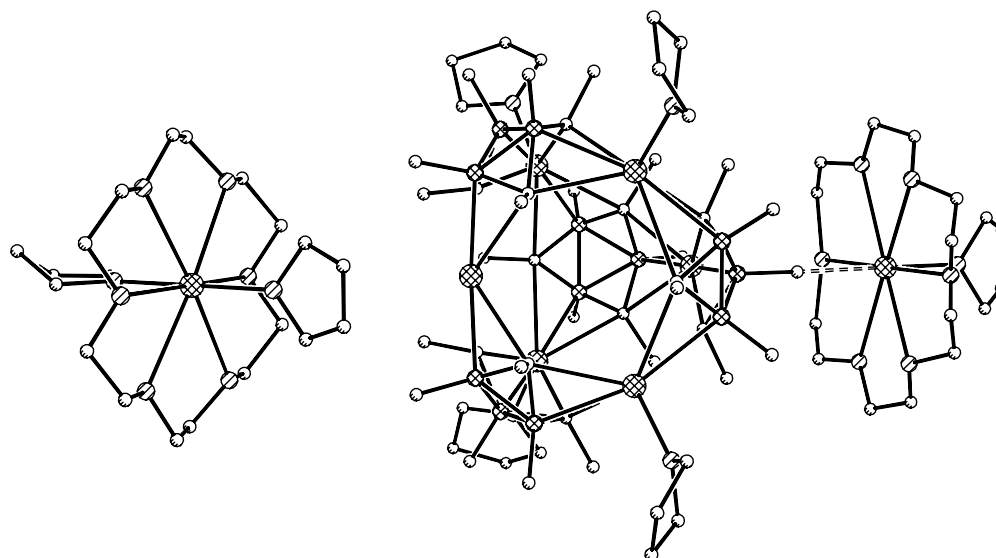
Nach Zugabe von überschüssigem Kronenether [18]Krone-6 zur Reaktionslösung konnten in einem Fall Kristalle erhalten werden, bei denen die Röntgenstrukturanalyse eine ungewöhnliche Anordnung offenbart. Sie liegen in der orthorhombischen Raumgruppe  $P_{nn}2$  vor mit den Zellparametern  $a = 22,1417(44) \text{ \AA}$ ,  $b = 28,4679(54) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,1539(31) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 12073,23(11) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ . Eine Zusammenfassung der Strukturdaten bietet Tabelle C-14.



**Abbildung C-19.** Struktur des Dianions  $\{[51e(Na^+)(thf)]_4(Na^+)_2\}^{2-}$  im Kristall.

Vier Einheiten von **51e** bilden eine Tetraeder um eine oktaedrische Anordnung von sechs Natriumionen, von denen jedes zwei  $C_2B$ -Flächen der cyclischen Dianionen aus der Nachbarschaft verbindet. Vier dieser sechs Natrium-Zentren werden zusätzlich von einem THF-Liganden koordiniert, die zwei anderen trans-ständigen  $Na^+$ -Ionen verknüpfen nur zwei benachbarte Einheiten von **51e**. Die Ladung des auf diese Weise gebildeten Dianions  $\{[51e(Na^+)(thf)]_4(Na^+)_2\}^{2-}$  wird ausgeglichen durch die beiden Kationen  $\{(thf)_2Na([18]cr-6)\}^+$  und  $\{(thf)Na([18]cr-6)\}^+$ .





**Abbildung C-20.** Molekülstruktur von  $\{(thf)_2Na([18]cr-6)\}^+ \{[51e(Na^+)(thf)_4(Na^+)_2]^{2-}\} \{(thf)Na([18]cr-6)\}^+$  im Kristall.

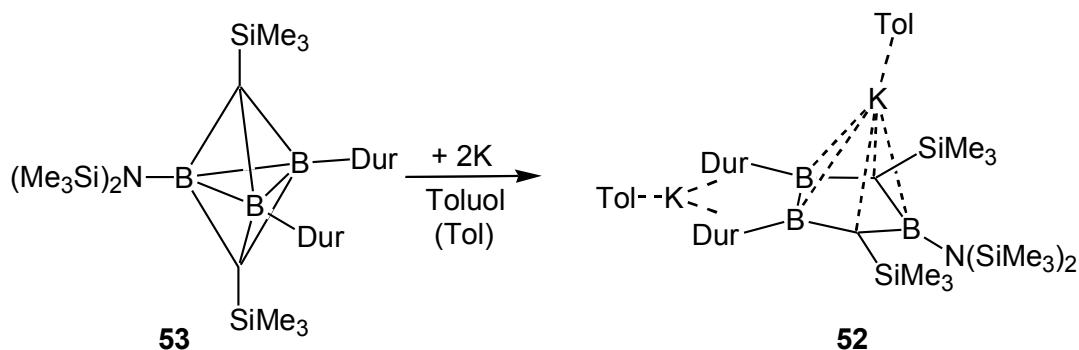
**Tabelle C-14.** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\{(thf)_2Na([18]cr-6)\}^+ \{[51e(Na^+)(thf)_4(Na^+)_2]^{2-}\} \{(thf)Na([18]cr-6)\}^+$ .

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-B2	1,82(3)	B2-C8 (Methyl)	1,64(3)
B1-B3	1,82(3)	B3-C9 (Methyl)	1,63(2)
B2-B3	1,82(3)	Na5-C21	2,63(2)
Na1-C1	2,82(2)	Na5-C21A	2,63(2)
Na1-C2	2,63(2)	Na5-B7	2,59(3)
Na1-B1	2,68(2)	Na5-C11	2,66(2)
Na1-C20	2,84(2)	Na5-C11B	2,66(2)
Na1-C21	2,66(2)	Na5-B5	2,49(2)
Na1-B6	2,68(2)	C1-B1	1,65(2)
Na1-O2	2,25(1)	B1-C2	1,62(2)
C1-C4 (Methyl)	1,55(2)	C2-B2	1,65(2)
C2-C5 (Methyl)	1,57(2)	B2-C3	1,62(2)
C3-C6 (Methyl)	1,54(2)	C3-B3	1,68(2)
B1-C7 (Methyl)	1,67(2)	B3-C1	1,64(2)
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B2-B1-B3	60(1)	B1-C1-B3	67(1)
B1-B2-B3	60(1)	B1-C2-B2	68(1)
B1-B3-B2	60(1)	B2-C3-B3	67(1)

Die Kationen  $[\text{Na}[18]\text{cr-6}]^+$  befinden sich an entgegengesetzten Seiten des  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-}\}$ -Dianions. Eines von ihnen trägt ein einzelnes THF-Molekül, an das andere sind zwei THF-Liganden gebunden. Die „freie“ Koordinationsstelle an  $\{(\text{thf})\text{Na}^+([\mathbf{18}\text{cr-6}])\}^+$  geht eine agostische Wechselwirkung mit einer Methylgruppe von  $\mathbf{51e}$  ein (gestrichelte Linie in Abbildung C-18). Das unterschiedliche Verhalten der terminalen Natrium-Zentren kann durch Packungseffekte im Kristall erklärt werden. Fehlordnungen setzen die Qualität der Röntgenstrukturanalyse herab.

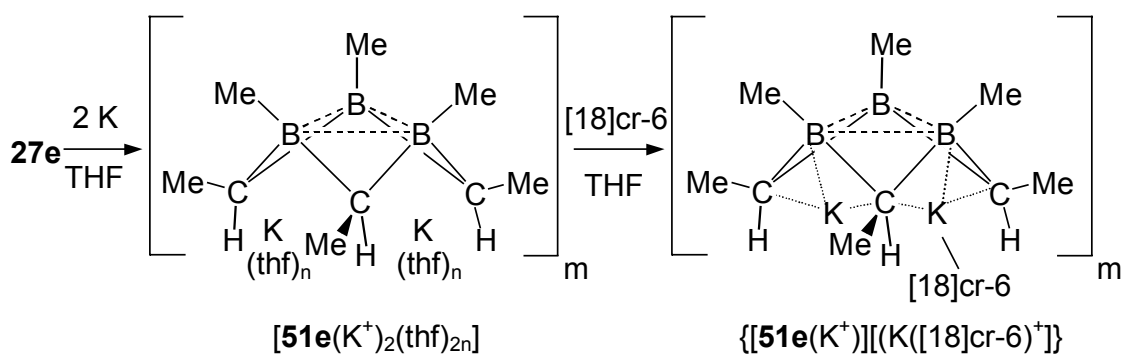
### Kalium

Daß Kalium je nach Deutung als Bestandteil eines Kaliacarborans oder einfach als Gegenion zu einem anionischen Ring fungieren kann, zeigt Verbindung  $\mathbf{52}$ , die von A. BERNDT et al. aus der Reduktion des *closo*-Dicarbapentaborans  $\mathbf{53}$  erhalten wurde.<sup>[57]</sup>



**Schema C-30.** Synthese von  $\mathbf{52}$ .

Während es sich bei dem Triborapentacyclus  $\mathbf{52}$  um ein antiaromatisches System handelt, führt die Reduktion von  $\mathbf{31e}$  mit Kalium zu  $[\mathbf{51e}(\text{K}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  mit dem trishomoaromatischen  $\mathbf{51e}$ .

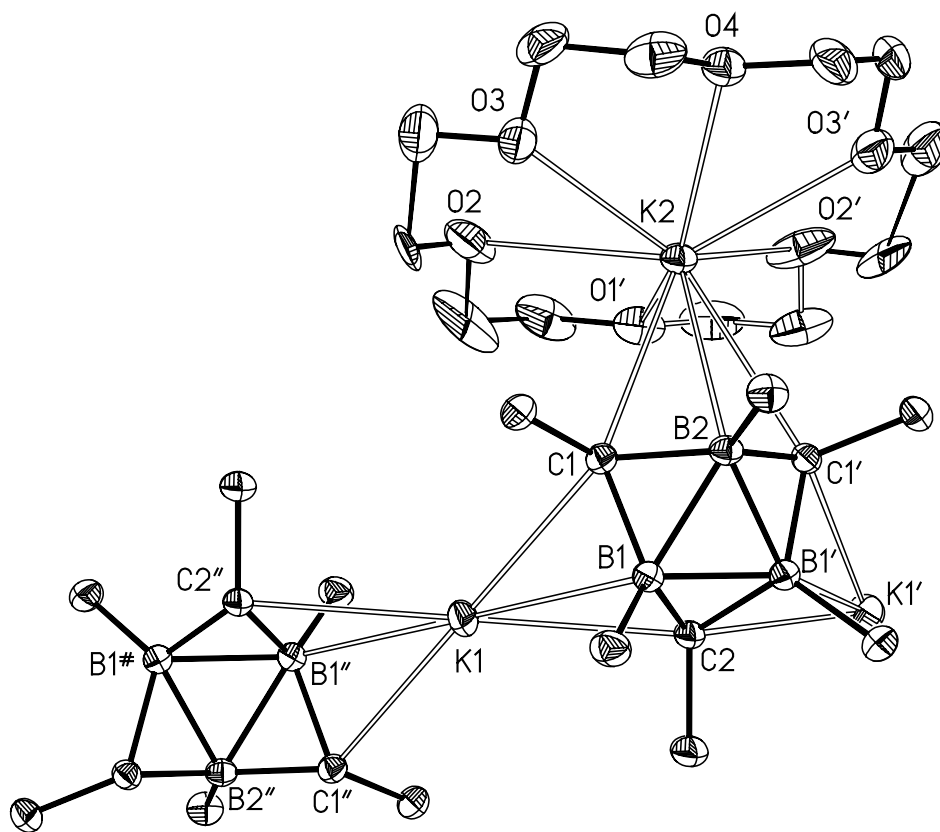


**Schema C-31.** Reduktion von  $\mathbf{31e}$  mit Kalium.

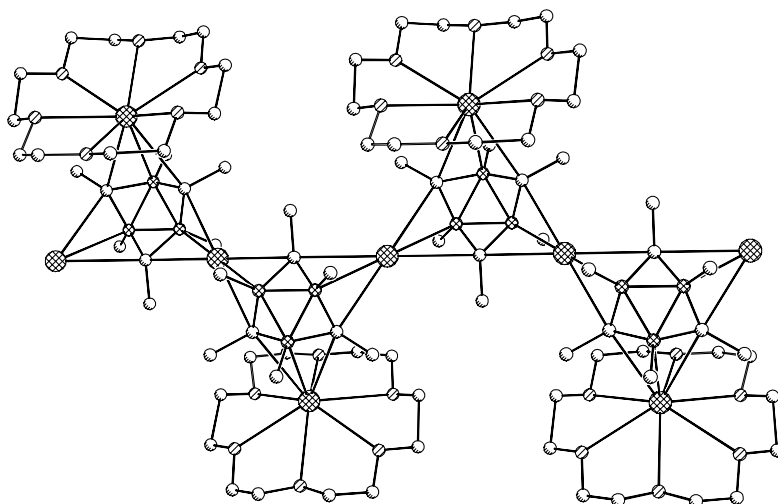
Wird die Lösung von reduziertem **31e** mit [18]Krone-6 versetzt, scheiden sich Kristalle ab, deren Röntgenstrukturanalyse das Polymere  $\{[51e(K^+)]K([18]cr-6)_3^+\}_m$  ergibt, bei dem **51e**-Einheiten über  $C_2B$ -Flächen von Kaliumionen verbrückt werden.

Es handelt sich um eine Kette, deren Glieder im Gegensatz zu  $\{[51e(Na^+)]Na(thf)_3^+\}_m$  eine Zickzack-förmige Struktur haben. Die Brückenatome (K1, K1' usw.) liegen näherungsweise auf einer Geraden und sind nur an Einheiten von **51e** gebunden, nicht jedoch an weitere Donoren. 50% der Kaliumzentren nehmen eine terminale Stellung ein und sind jeweils an nur eine  $C_2B$ -Fläche gebunden. Sie werden durch ein Äquivalent [18]Krone-6 stabilisiert.

Das Polymere  $\{[51e(K^+)]K([18]cr-6)_3^+\}_m$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/m$  mit den Zellparametern  $a = 11,7459(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,3723(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,9876(24) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 97,375(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1852,98(11) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ .



**Abbildung C-21.** Ausschnitt aus der Polymerstruktur von  $\{[51e(K^+)]K([18]cr-6)_3^+\}_m$  im Kristall.



**Abbildung C-23.** Teil der Kettenstruktur von  $\{51e(K^+)[K([18]cr-6)_3^+]\}_m$  im Kristall.

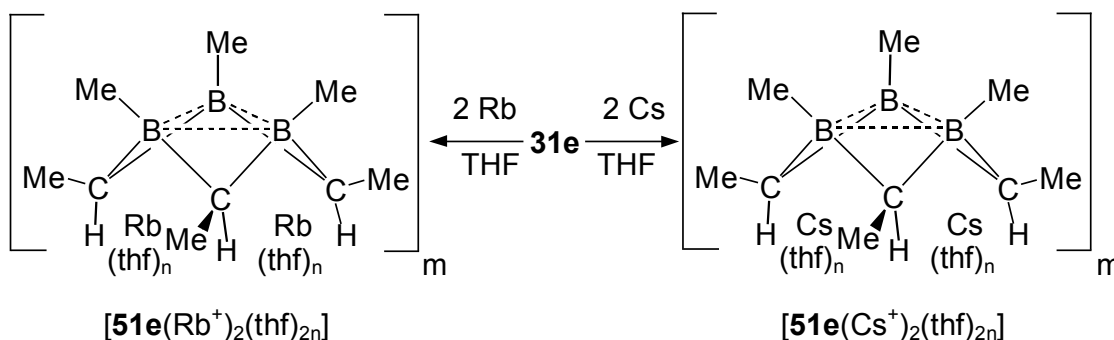
**Tabelle C-15.** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\{51e(K^+)[K([18]cr-6)_3^+]\}_m$ .

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-B2	1,867(4)	K2-O2'	3,003(3)
B1-B1'	1,831(5)	C1-C4 (Methyl)	1,526(3)
B2-B1'	1,867(4)	C2-C6 (Methyl)	1,521(5)
K1-C1	2,945(2)	C1'-C7 (Methyl)	1,526(3)
K1-C2	2,978(1)	B1-C3 (Methyl)	1,613(4)
K1-B1	2,798(3)	B2-C5 (Methyl)	1,622(5)
K2-C1	3,164(2)	B1'-C8 (Methyl)	1,613(4)
K2-C1'	3,164(2)	C1-B1	1,624(3)
K2-B2	3,148(4)	B1-C2	1,628(4)
K2-O1'	2,927(5)	C2-B1'	1,628(4)
K2-O2	3,003(3)	B1'-C1'	1,624(3)
K2-O3	2,909(3)	C1'-B2	1,615(3)
K2-O4	2,891(3)	B2-C1	1,615(3)
K2-O3'	2,909(3)		
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B2-B1-B1'	60,63(9)	B1-C1-B2	70,4(2)
B1-B2-B1'	58,7(2)	B2-C2-B1'	68,4(2)
B1-B1'-B2	60,63(9)	B1-C1'-B1'	70,4(2)

Einen Vergleich der Röntgenstrukturanalysen der Reduktionsprodukte von Lithium, Natrium und Kalium und **31e** mit anderen Organoalkalimetallverbindungen ermöglichen ein Übersichtsartikel sowie eine ergänzende Publikation von P. v. R. SCHLEYER et al.<sup>[53b,58]</sup>

### Rubidium und Cäsium

**31e** wird auch durch die schweren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium reduziert. Es lassen sich allerdings auch unter Zusatz verschiedener Kronenether zur Reaktionslösung keine Kristalle erhalten. NMR-spektroskopische Befunde der primär gebildeten amorphen Produkte  $[\mathbf{51e}(\text{Rb}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  und  $[\mathbf{51e}(\text{Cs}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  zeigen ausgeprägte Ähnlichkeiten zu den bereits erwähnten aromatischen Alkalicarboranen, wie die Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $-31,5$  bzw.  $-29,8$  ppm zeigen. Die übrigen Werte sind in Tabelle C-16 aufgelistet.



**Schema C-32.** Reduktion von **31e** mit Rubidium und Cäsium.

Aufgrund fehlender Röntgenstrukturanalysen kann nicht beurteilt werden, ob tatsächlich eine Aggregation von mehreren Einheiten aus **51e** eingetreten ist oder ein Monomer vorliegt. Hinweise aus Veröffentlichungen gibt es nicht. Bisher wurde nur ein einziges Cäsiacarboran von N. S. HOSMANE bekannt.<sup>[59]</sup>

Aufgrund der leichten Polarisierbarkeit von elementarem Cäsium als „weichem“ Metall im Sinne des Lewis-HSAB-Konzepts und der geringen Ladungsdichte des Cäsiumions erscheint eine Durchführbarkeit der Reduktion von **31e** in unpolaren Medien, beispielsweise in Benzol, möglich.<sup>[60]</sup> Damit eröffnet sich die Perspektive zur Synthese des Dianions **51e** mit donorfreen Kationen, was nachhaltigen Einfluß auf die Struktur des Reduktionsprodukts haben könnte. Diese Annahme läßt sich experimentell jedoch nicht bestätigen, da auch bei höheren Temperaturen das Edukt **31e** nicht mit Cäsium reagiert und gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle unverändert erhalten bleibt.

### Allgemeine NMR-Trends

Die NMR Signale spiegeln das Vorhandensein von Diastereomeren wieder. Bei einem von diesen sind alle Methin-Wasserstoffatome axial konfiguriert, bei einem anderen nimmt eines davon equatoriale Position ein. In allen Experimenten dominiert die „all-ax-Form“ deutlich, ihr Anteil am Produktgemisch beträgt das Drei- bis Zwölfwache des anderen Isomers („di-ax“-Form).

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sind fast keine Unterscheidungen möglich, lediglich für  $\{51\text{e}[(\text{Na}^+)_{2n}(\text{thf})_{2n}]\}_m$  kann mit dem Signal bei  $-37,1$  ppm das „di-ax“ Isomer separat identifiziert werden, während sich bei den anderen Verbindungen jeweils nur ein schlankes Signal findet, in dem sich beide Isomere überlagern. Sämtliche Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erscheinen im Hochfeldbereich, worin sich die hohe Koordinationszahl der Boratome sowie die erhöhte Elektronendichte durch das aromatische  $2\pi$ -Elektronensystem bemerkbar macht, das sich über die Borzentren hinweg ausgebildet hat. In Abhängigkeit der verwendeten Reduktionsmittel gibt es jedoch quantitative Unterschiede, die sich in zwei Trends von entgegengesetztem Vorzeichen manifestieren.

**Tabelle C-16.** NMR-Daten [ppm] für reduziertes **31e** in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

M	Li	Na	K	Rb	Cs
$^{11}\text{B}$ -NMR	-29,2	-35,3; -37,1	-32,4	-31,5	-29,8
$^1\text{H}$ -NMR					
$\text{CH}(3 \text{ ax})\text{CH}_3$	-3,42 (m)	-3,34 (q)	-3,64 (q)	-3,78 (q)	-3,89 (q)
$\text{CH}(2 \text{ ax})\text{CH}_3$	-3,23 (m)	-3,03 (q)	-3,34 (q)	-3,46 (q)	-3,64 (q)
$\text{CH}(1 \text{ eq})\text{CH}_3$	-1,66 (m)	-1,57 (q)	-1,80 (q)	-1,84 (q)	-1,89 (q)
$\text{BCH}_3$	-0,59 (s, br)	-0,59 (s, br)	-0,71 (s, br)	-0,73 (s, br)	-0,76 (s, br)
$\text{BCH}_3$	-0,52 (s, br)		-0,65 (s, br)	-0,64 (s, br)	-0,72 (s, br)
$\text{CHCH}_3$	0,81 (d)	0,82 (d)	0,82 (d)	0,84 (d)	0,82 (d)
$\text{CHCH}_3$	1,23 (d)	1,05 (d)	1,03 (d)	0,93 (d)	0,91 (d)
$\text{CHCH}_3$	1,35 (d)	1,16 (d)	1,09 (d)	1,05 (d)	1,01 (d)
$^{13}\text{C}$ -NMR					
$\text{CHCH}_3$	15,4	15,2	15,5	16,1	16,1
$\text{CHCH}_3$	-4,0	-3,9	-2,1	-1,3	-1,3
$\text{BCH}_3$	15,6	15,4	16,0	17,8	17,8

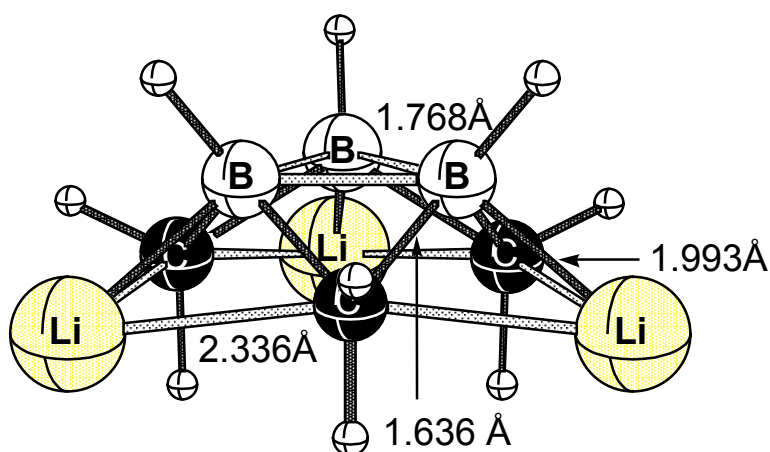
Die Absolutwerte der  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemischen Verschiebungen nehmen innerhalb der Alkalimetallgruppe monoton ab – aber nur von Na bis Cs ( $-35,3$  für  $\{51\text{e}[(\text{Na}^+)_{2n}(\text{thf})_{2n}]\}_m$

bis  $-29,8$  ppm für  $\{51e[(Cs^+)_{2}(thf)_{2n}]\}_m$ . Das Produkt aus der Reduktion mit Li,  $\{51e[(Na^+)_{2}(thf)_{2n}]\}_m$ , scheint nicht in diese Reihe zu passen. Dieselbe Ordnung, jedoch in geringerer Ausprägung, wird für die axialen C-Me-Gruppen und Methinkohlenstoffzentren in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren gefunden, wiederum mit  $\{51e[(Li^+)_{2}(thf)_{2n}]\}_m$  als Ausnahme. Im Gegensatz dazu zeigt der Trend für die Methinprotonen in den  $^1H$ -NMR-Spektren in die andere Richtung, sie erfahren von  $\{51e[(Na^+)_{2}(thf)_{2n}]\}_m$  zu  $\{51e[(Cs^+)_{2}(thf)_{2n}]\}_m$  eine Hochfeldverschiebung.

Das spezielle Verhalten von  $\{51e[(Li^+)_{2}(thf)_{2n}]\}_m$  kann auf die geringe Elektronegativität von Li, der niedrigsten überhaupt, zurückgeführt werden.<sup>[61,62]</sup> Diese hat ihre Ursache in der geringen effektiven Kernladung von Li. Von Natrium zum Cäsium fällt die Elektronegativität monoton und die C-H bzw. C-Me-Protonenverschiebungen erscheinen bei höherem Feld.

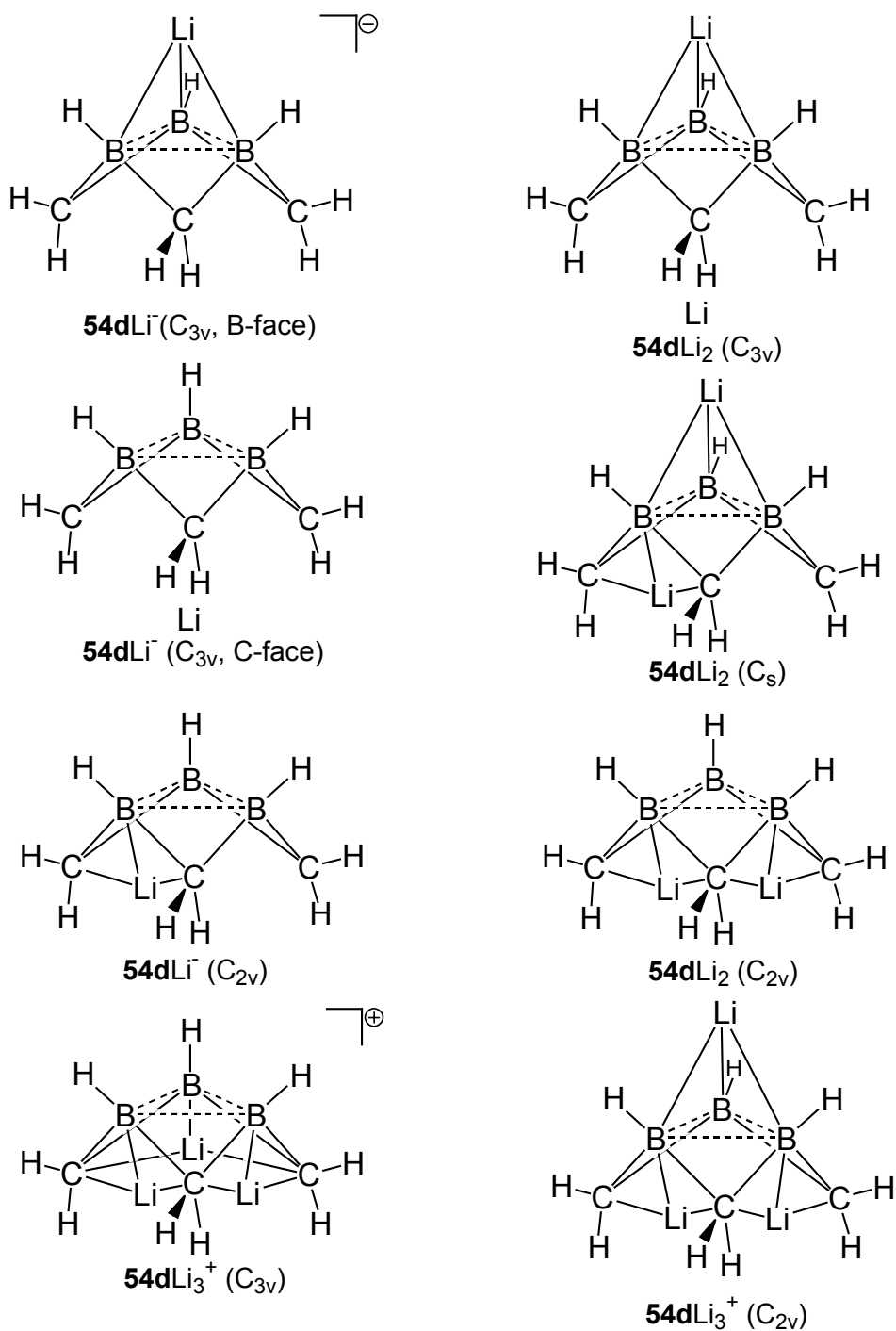
#### C.2.1.2 Theoretische Betrachtung: IGLO- und NICS-Berechnungen

IGLO Rechnungen<sup>[63,64]</sup> von P. v. R. SCHLEYER et al. für die  $^{11}B$ -NMR Verschiebung des  $C_{3v}$ -symmetrischen Modells  $[(CH_2)_3(BH)_3Li_3]^+$  (Abbildung C-23) ergaben  $-31,8$  ppm in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert sowie NICS-Werte<sup>[63]</sup> von  $-28,5$  ppm für das Zentrum aller C- und B-Atome und  $-42,3$  ppm im Schwerpunkt der drei Boratome. Diese Daten belegen den ausgeprägten homoaromatischen Charakter (siehe unten).



**Abbildung C-23.** Struktur von  $[(CH_2)_3(BH)_3Li_3]^+$  ( $C_{3v}$ ) optimiert auf B3LYP/6-311+G\*\*.

Umfassende Berechnungen für die verschiedenen möglichen Minima der Monomeren  $[(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3\text{Li}_3]^+$  (**54dLi<sub>3</sub><sup>+</sup>**),  $(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3\text{Li}_2$  (**54dLi<sub>2</sub>**) und  $[(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3\text{Li}]^-$  (**54dLi<sup>-</sup>**) (die verschiedenen Konstitutionen im Überblick, siehe Abbildung C-24) ergaben, daß die Koordination von Li an die B<sub>3</sub>-Fläche gegenüber einer Anlagerung an einer C<sub>2</sub>B-Fläche bevorzugt ist.



**Abbildung C-24.** Isomere von Li-reduziertem  $(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3$ .



Bei Betrachtung der **54dLi<sup>-</sup>**-Einheit ist das Isomer mit der Geometrie C<sub>3v</sub>, bei dem das Li-Zentrum über der B<sub>3</sub>-Fläche positioniert ist, energetisch am günstigsten. Die „edge“-Anordnung, wie sie experimentell in den tetrameren Ringen gefunden wurde, ist jedoch immer noch stabiler als das Isomer mit C-face-Koordination, bei der das Kation sehr weit vom elektronenreichen Zentrum des Aromaten entfernt ist. In gleicher Weise verhält sich die Reihe von **54dLi<sub>2</sub>**. Hier ist die im Versuch nachgewiesene „edge-edge“-Form ungünstiger als alle anderen Isomere. (Die berechneten Zahlenwerte sind in Tabelle C-17 aufgeführt.) Die Koordination an den C<sub>2</sub>B-Flächen, wie sie für **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>4</sub>Li(thp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>** und **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>4</sub>Li([12]cr-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>** experimentell gefunden wurden, läßt sich auf kombinierte Effekte der sterisch wirksamen Methylgruppen an der B<sub>3</sub>-Fläche und den elektrostatisch-energetischen Vorteilen im tetrameren Verband zurückführen.

Die Li-Bindung ist im wesentlichen elektrostatischer Natur, jedoch sind geringe kovalente Wechselwirkungen zwischen den Li<sup>+</sup>-Zentren und den benachbarten H-, B- und C-Atomen vorhanden.

**Tabelle C-17.** Relative Energien [kcal·mol<sup>-1</sup> auf B3LYP/6-31+G\*\*] der Konstitutionsisomere von **54dLi<sup>-</sup>** und **54dLi<sub>2</sub>**.

<b>54dLi<sup>-</sup></b>	rel. Energie	<b>54dLi<sub>2</sub></b>	rel. Energie
B-face	0,0	B-face, edge	0,0
edge	9,6	B-face, C-face	5,6
C-face	11,6	edge-edge	9,1

Die Stellung der Li-Kationen am Dianion **54d** hat Einfluß auf die B-B-Abstände des aromatischen Rings. C-face-Verknüpfung führt zur Dehnung, B-face-Anordnung zur Stauchung der Bindung. Die stärksten Verkürzungen bringt indessen die edge-Anordnung mit sich, insbesondere, wenn mehrere Li-Zentren diese Stellung einnehmen. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle C-18 ersichtlich.

Am meisten überrascht die bemerkenswerte homoaromatische Stabilisierungsenergie des [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BH)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> Dianions **54d**, die größer ist als bei allen drei isoelektronischen Systemen **55 - 57**.

Diese Stabilisierung ist für das bishomoaromatische Dianion **26** von A. BERNDT, basierend auf dem 1,2,4-Triborapentan **25**, mit 39,0 kcalmol<sup>-1</sup> ebenfalls bemerkenswert hoch.<sup>[24]</sup>

**Tabelle C-18.** B-B-Abstände [Å auf B3LYP/6-31+G\*\*] in den Konstitutionsisomere von **54dLi<sup>-</sup>** und **54dLi<sub>2</sub>**.

Verbindung	Isomer	Abstand [Å]
<b>54dLi<sup>-</sup></b>	B-face	1,896
<b>54dLi<sup>-</sup></b>	C-face	1,957
<b>54dLi<sup>-</sup></b>	Edge	1,863(x2), 1,934
<b>54dLi<sub>2</sub></b>	B-face, C-face	1,923
<b>54dLi<sub>2</sub></b>	B-face, edge	1,849(x2), 1,908
<b>54dLi<sub>2</sub></b>	edge-edge	1,849(x2), 1,746
<b>54dLi<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	edge-edge-edge	1,768

Ursache dafür ist die Verringerung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Ladungen, die sich durch deren Delokalisierung über den B<sub>3</sub>-Ring ergibt. Demgegenüber ist die Elektronenabstoßung in den klassischen Referenzspezies hoch, da sowohl in **54d** als auch in **26** zwei B<sup>-</sup>-Einheiten direkt benachbart sind.

Die nach zwei verschiedenen Methoden ermittelten Stabilisierungsenergien sind in Tabelle C-19 aufgeführt, zur Veranschaulichung tragen die isodesmischen Reaktionen in Schema C-33 bei.

**Tabelle C-19.** Stabilisierungsenergien [kcal·mol<sup>-1</sup> auf B3LYP/6-311+G\*\*] und NICS Werte [auf PW91/IGLO III]<sup>[52b]</sup> für die trishomoaromatischen Systeme **54d - 57**

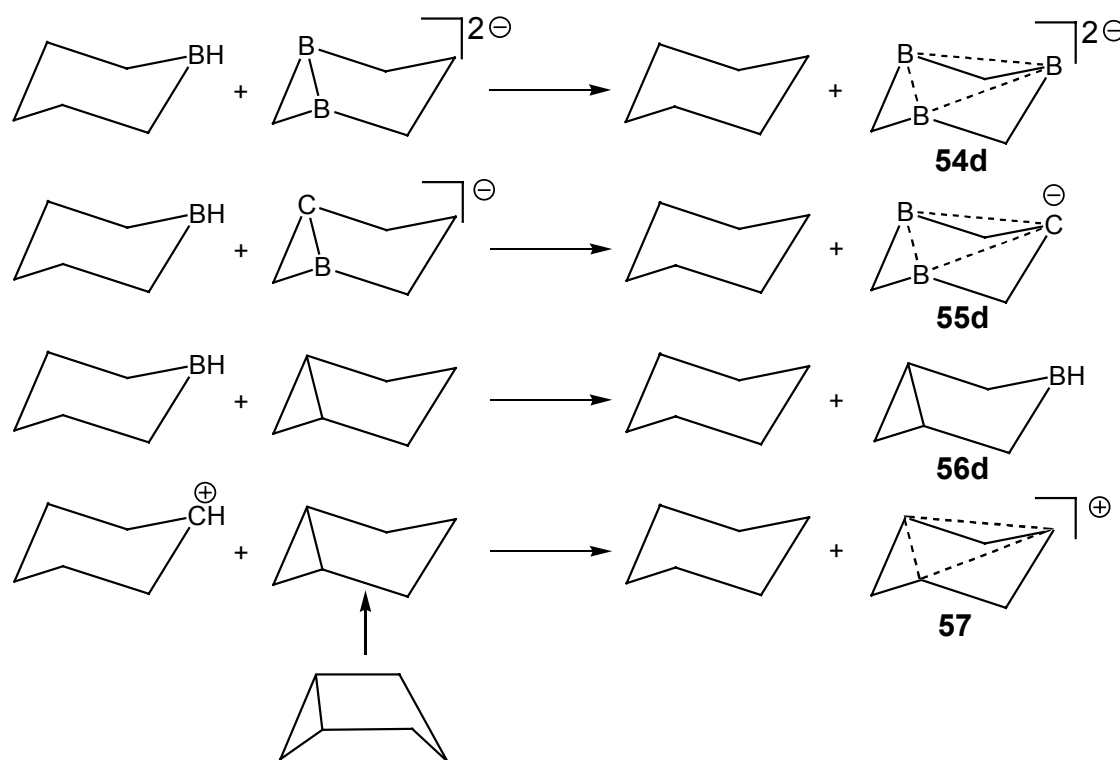
Trishomoaromatisches System	Isodesmische Rkt. <sup>[a]</sup>	gg. offene Form <sup>[b]</sup>	NICS(0) <sup>[c]</sup>	NICS(rc) <sup>[d]</sup>
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (BH) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> ( <b>54d</b> )	-41,05	-32,35	-35,4	-22,5
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH)(BH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>55d</b> )	-19,63	-16,11	-37,1	-21,4
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH) <sub>2</sub> (BH)] ( <b>56d</b> )	+5,55	+6,55	-34,8	-16,7
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>57</b> )	-8,73	-12,54	-46,4	-22,7

[a] Die isoelektronischen Gleichungen (Schema) umfassen Cyclohexan und **54d - 57** als Produktpaare. Die Reaktionen gelten für das Cyclohexyl-Kation (für **57**) und das Boracyclohexan (für **54d - 56d**) sowie für das Bicyclo-[3.1.0]hexan (für **56** und **57**) und seine 1-(B<sup>-</sup>)- (für **5**) und 1,5-(B<sup>-</sup>)<sub>2</sub>-Gegenstücke (für **4**).

[b] Energieunterschiede zwischen **55d - 57** und ihrer Sesselform, die keine 3z/2e-Bindung enthalten (siehe Ref. 63f zu früheren Anwendungen dieser Methode)

- [c] Berechnet für die Mittelpunkte der Sechsringe ohne Gewichtung der Masse.  
 [d] Berechnet für die Zentren der drei C/B-Dreiecke, die in die 3z,2e-Bindung involviert sind.

Die NICS(0)-Werte, basierend auf den totalen NMR-Verschiebungen, und die NICS(rc, 3z,2e)-Ringstrombeiträge (s. Tabelle C-19) wurden für die Zentren der 1,3,5-Atome mit Malkins Ausarbeitung<sup>[63b]</sup> des IGLO-Programms von Kutzelnigg<sup>[64]</sup> errechnet. IGLO gestattet, die Beiträge zur Abschirmung, die durch lokalisierte Bindungen hervorgerufen werden, abzutrennen und so die Abschirmung durch die cyclisch delokalisierten Elektronen zu ermitteln.



**Schema C-33.** Isodesmische Reaktionen: Trishomoaromatische und klassische Systeme.

Von größtem Interesse sind die diatropen Effekte, die von der cyclischen Delokalisierung der Elektronen herrühren (d. h. die magnetische Bewertung der „aromatischen“ 3z,2e, wie sie durch NICS(rc) gegeben wird). Diese Werte vergrößern sich durch die lokalen diatropen Abschirmungsbeiträge der benachbarten C-C-, C-H- und B-H-Bindungen. Daher fallen die NICS(0)-Werte in den weiter hochfeldverschobenen Bereich. (Im Gegensatz

dazu sind die lokal induzierten Zirkulationen der sigma C-C-Bindungen in Benzol paratrop und setzen den NICS(0)-Wert auf ca.  $-10$  herab.) Der NICS(rc, d.h.  $\pi$ )-Wert von Benzol, etwa  $-22$  im Mittelpunkt des Ringes, ist nahezu identisch mit den oben aufgeführten Werten.

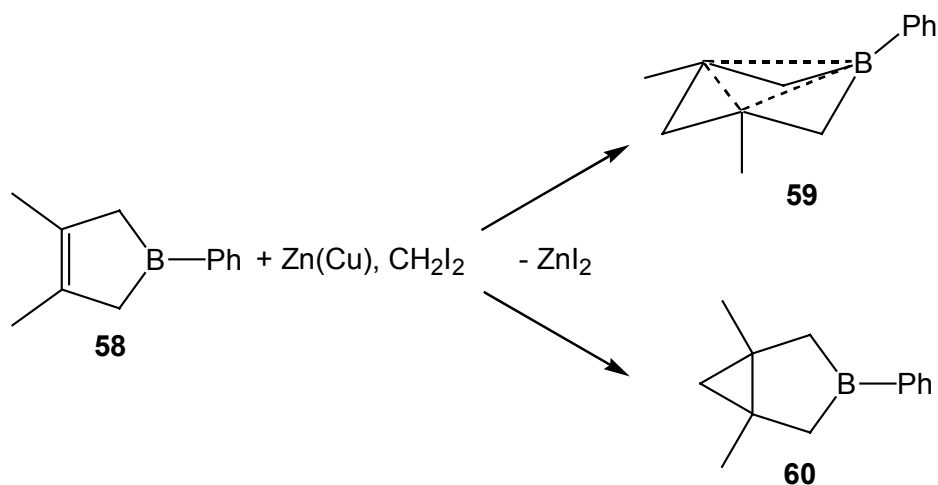
Bei den Vergleichen in Tabelle C-19 fällt der Cyclus **56d** auf, der nur ein Borzentrum enthält. Seine NICS-Werte sind zwar wie bei den anderen Isomeren negativ, die aromatische „Stabilisierungsenergie“ trägt jedoch ein positives Vorzeichen: Die klassische Form ist demnach mit knapp  $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegenüber der 3z,2e-Form destabilisiert, wenn auch nur in schwachem Ausmaß. Gründe dafür ergeben sich aus der großen Winkelspannung und Coulomb-Effekten: Während es sich bei **54d** (und **51e**) um zweifach negativ geladene Teilchen handelt, bei denen die Delokalisierung zu einer verbesserten Ladungstrennung und damit einer Stabilisierung führt, müssen in **56d** als insgesamt neutralem Molekül Ladungen getrennt werden, was einen hohen Energieaufwand nötig macht, der die Stabilisierung der 3z,2e-Form überkompensiert. Dies ist ein Phänomen, wie es beispielsweise beim Vergleich von Borepin mit dem Cycloheptatrienylium-Kation literaturbekannt ist.<sup>[65]</sup>

Gleichwohl gibt es mit 7-Boranorboren ein gut analysiertes Beispiel für ein aromatisches  $\text{C}_2\text{B}$ -System, das ähnlich stabil ist wie das isoelektronische 7-Norbornenylium-Ion.<sup>[66,67]</sup> In diesem Grenzgebiet von vergleichbarer Stabilität zwischen klassischen und nicht klassischen Systemen scheinen also die Wahl des Ringsystems bzw. die Art der Substituenten (in den Rechnungen wurde nur Wasserstoff als Substituent berücksichtigt) die entscheidende Rolle für die tatsächlichen elektronischen Verhältnisse zu spielen.

Aus diesem Grund wird ein Experiment vollzogen, mit dem ein zu **56d** verwandter Hexacyclus mit einem Borzentrum synthetisiert und untersucht werden soll. Ausgangspunkt stellt das Phenylborolen **58** dar, welches von G. E. HERBERICH et al. aus Phenylchlorboran und dem 2,3-Dimethylbuta-1,3-dienylmagnesium erstmals synthetisiert wurde.<sup>[68]</sup> Aus den genannten Gründen liegt **58** in klassischer Form vor. Unter der großen Zahl von Borolenen<sup>[69]</sup> wurde **58** ausgewählt, da es sich um einen gut kristallisierenden Feststoff handelt, so daß ein daraus zu synthetisierender Sechsring **59** bzw. Bicyclus **60** möglicherweise auch in kristalliner Form zu gewinnen wäre.

Um zu **59** bzw. **60** zu gelangen muß eine Methylengruppe an das Borolen addiert werden. Dazu findet die Reaktion nach SIMMONS-SMITH Anwendung, die sich, mehrfach weiterentwickelt, zur Cyclopropanierung von Olefinen bewährt hat.<sup>[70]</sup> Dabei wird aus Methyleniodid in Anwesenheit eines Zink/Kupfer-Kupplungspaares ein Reagenz der vermutlichen Struktur  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$  gewonnen, welches mit Olefinen in Donormedien reagiert.

Aus Gründen der präparativen Einfachheit wird nach einem Verfahren von RAWSON und HARRISON<sup>[71]</sup> gearbeitet, bei dem eine Mischung aus Kupfer oder Kupfer(I)chlorid mit Zink in Ether unter Siedehitze suspendiert wird.



**Schema C-34.** Versuch zur Synthese von **59** bzw. **60**.

Nach Zugabe des Borolans und des Methylenchlorids wird die Mischung weiter am Sieden gehalten. Erst nach Tagen hat ein merklicher Anteil von **58** abreagiert, wie anhand eines <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums der Reaktionslösung an einem neu entstandenen Peak bei 78 ppm und dem stark geschwächten Eduktsignal bei 85 ppm deutlich wird.

Da das Produktsignal nur gering von **58** abweicht und immer noch im Bereich von Triorganoboranen liegt, scheint sich der Bicyclus **59** gebildet zu haben. Wäre die nichtklassische Verbindung **60** entstanden, müsste eine chemische Verschiebung im Hochfeldbereich zu detektieren sein, was nicht gefunden wird. Um mutmaßliches **59** vollständig charakterisieren zu können, wird versucht, die filtrierte Reaktionslösung destillativ aufzuarbeiten. Doch schon beim Entfernen des Lösemittels im Vakuum bei Temperaturen < 0 °C tritt nach kurzer Zeit Polymerisation zu einer klebrigen Masse ein, die sich nicht wiederauflösen lässt.

### C.2.1.3 Reaktivität von reduziertem 31e

Reduziertes 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3,5-triboracyclohexan **31e** ist sowohl als Feststoff als auch in gelöster Form sehr reaktiv und zersetzt sich rasch an der Luft sowie bei Kontakt mit protischen Medien. Die eingehendere Untersuchung möglicher Folgereaktionen erscheint daher sinnvoll. Für die weiteren Betrachtungen werden Lösungen von **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(OEt)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** bzw. **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** verwendet.

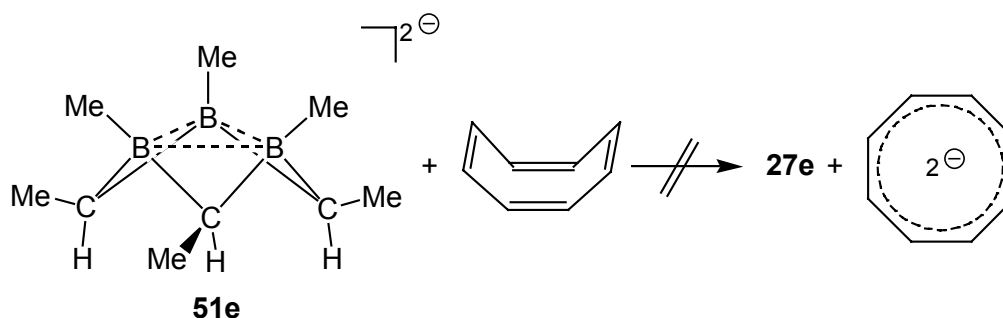
### Donorfreies Dianion

Die Darstellung von **51e** gelingt nur in polaren, donierenden Medien. Beim Einengen der Lösungen im Vakuum bei R.T. lassen sich koordinierende Solvenzmoleküle nicht vollständig entfernen. Deshalb werden drastischere Bedingungen gewählt: Bei R.T. wird solange evakuiert, bis das Vakuum nicht mehr sinkt. (etwa  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar). Nun wird im Ölbad langsam bis auf 100 °C erwärmt und diese Temperatur eine Stunde gehalten. Der Druck steigt eine Weile schwach an und sinkt darauf in den HV-Bereich. Der ursprünglich blaßorange Feststoff verändert sich währenddessen zu einem cremeweißen Pulver. Dieses ist in deuteriertem THF leicht, in unpolarem Solvenz überhaupt nicht löslich. Sein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist mit einem Wert von  $-31$  ppm zwar auf das Vorhandensein einer dianionischen Spezies **51e** hin, fünf weitere Signale zwischen 1 und 50 ppm, davon eines bei 27 ppm in 50 %iger Intensität des Peaks von **51e**, deuten jedoch darauf hin, daß das eingesetzte  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  die Thermolyse nicht unbeschadet überstanden hat. Es scheint wohl ein Teil des Ethers gespalten worden zu sein, so daß sich Verbindungen mit BOB- und OBO-Gruppen gebildet haben.

Das weiße Pulver hat nur ein geringes spezifisches Gewicht und ist äußerst pyrophor. Es kann daher vermutet werden, daß sich in der Wärme die Solvathülle und Koordinationssphäre von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  entfernt haben und donorfreies  $\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2$  entstanden ist.

### Umsetzung von $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ mit Cyclooctatetraen

Durch theoretische Untersuchungen wurde der aromatische Charakter des Dianions **51e** hinreichend belegt. In einer Umsetzung von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  mit Cycloocta-1,3,5,7-tetraen (COT), das in planarer Konformation antiaromatisch wäre und deshalb als Boot-Konformer mit den Eigenschaften eines „normalen“ Olefins vorliegt, soll untersucht werden, inwieweit die Aromatizität von **51e** durch Reduktion von COT aufgehoben werden kann.



**Schema C-35.** Versuch der Reduktion von COT mit **51e**.

Es ist literaturbekannt, daß sich COT mit Alkalimetallen<sup>[72]</sup>, auf elektrolytischem Weg<sup>[73]</sup> sowie durch verschiedene Organometallverbindungen<sup>[74]</sup> zum aromatischen, planaren COT<sup>2-</sup> reduzieren läßt, das man in Lösung an seiner grünen Farbe erkennen kann.

Die orangegelbe Lösung von **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** wird mit einer äquivalenten Menge an COT versetzt, wobei sofort eine starke Verdunklung der Lösung eintritt. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird kein Eduktsignal mehr gefunden, statt dessen deuten eine Reihe von Peaks auf ein Produktgemisch hin. Das Hauptsignal bei 84 ppm zeigt, daß ein Teil von **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** zu **31e** oxidiert wurde. Dieses läßt sich im HV abdestillieren, während sich der zähe, dunkelbraune Rückstand weder charakterisieren noch weiter aufarbeiten läßt.

**[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** wurde also oxidiert, es ist jedoch nicht gewiß, ob die Anwesenheit von COT dafür ausschlaggebend ist, da keine Hinweise auf die Entstehung von COT<sup>2-</sup> vorliegen.

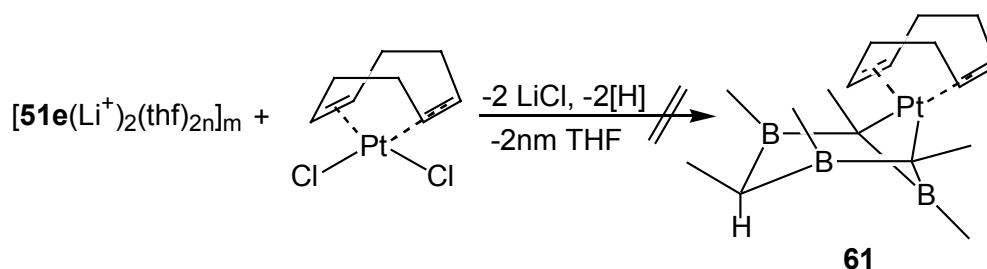
### **Komplexierungsversuche an 51e**

Während sich **31e** ohne Basen nicht komplexieren läßt, sollte die Reaktivität von **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** bzw. **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** einen nucleophilen Angriff des dianionischen Rings auf ein geeignetes Metallkomplex-Fragment ermöglichen. Dadurch sollten sich direkt oder infolge weiterer Schritte in Form von Umlagerungen oder Wasserstoffabspaltung aus den Methinwasserstoffzentren Komplexe oder Metallacarborane ergeben. Ausgewählt werden Edukte, die über mindestens zwei Halogenliganden verfügen, so daß die Eliminierung von Li-Salzen als Schlüsselschritt die Reaktion einleiten können.

Eine Umsetzung von **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** mit **[Fe(CO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]** führt zu keiner Koordinationsverbindung. Aus der braunroten Reaktionslösung läßt sich nur **31e** isolieren, ansonsten sind keine flüchtigen oder löslichen Verbindungen faßbar. **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** hat wohl eine doppelte Oxidation erfahren, es ist allerdings unbekannt, welche Reduktionsprodukte sich gebildet haben.

An **K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]** sollten gleich zwei Äquivalente von **51e** angreifen können. Die probeweise Umsetzung zeigt jedoch wiederum, daß sich **51e** zwar als Reduktionsmittel erweist, aber nicht zur Komplexbildung führt: Aus dem Tetrachloroplatinat hat sich elementares Platin gebildet, das sich schwarz aus der Lösung abscheidet, und **31e**, welches aus Oxidation von **51e** hervorgeht.

Mit **Pt(cod)Cl<sub>2</sub>** hat T. DEFORTH aus dem Borheterocyclus **4e** einen Komplex erhalten.<sup>[8]</sup> Die Umsetzung mit **[51e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** bei -110 °C zeigt nach langsamem Auftauen, daß eine Reaktion eingetreten ist: Alles Edukt ist verbraucht, es hat sich aber nicht in **31e** umgewandelt. Offensichtlich ist Koordination mit dem Pt(cod)-Fragment erfolgt.

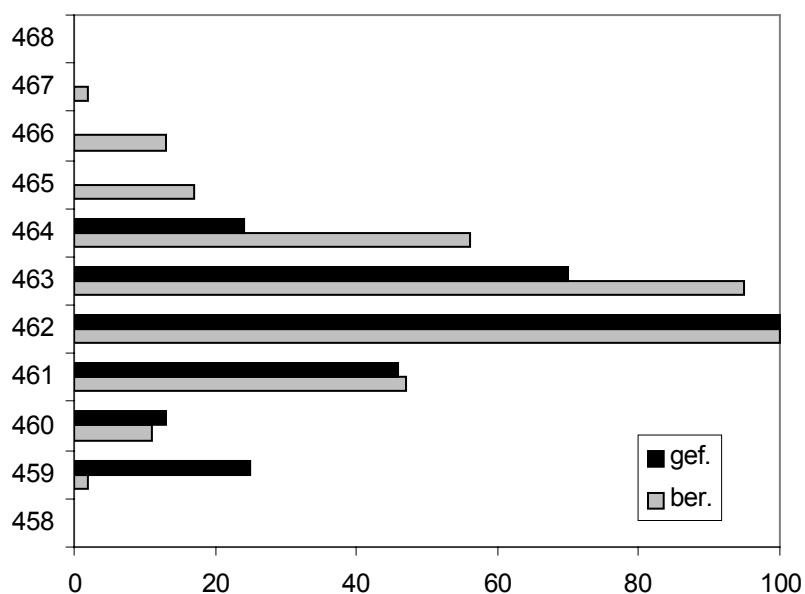


**Schema C-36.** Umsetzung von  $[51e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  mit  $Pt(cod)Cl_2$ .

Durch Säulenchromatographie an deaktiviertem  $Al_2O_3$  als stationärer Phase und  $n$ Hexan als Laufmittel wird eine braune, borhaltige Fraktion erhalten, die im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -8,8$  aufweist.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum werden die Signale für einen COD-Liganden gefunden. Die weiteren Signale lassen sich nicht eindeutig zuordnen und erschweren eine schlüssige Interpretation.

Das EI-Massenspektrum zeigt bei  $m/z = 462$  einen Peak, der formal dem Molekülionenpeak der Verbindung **61** entspricht, die aus „**51ePt(cod)**“ durch Abspaltung eines Äquivalents  $H_2$  aus den Methin-Einheiten hervorgegangen sein könnte. Diese Verbindung wäre jedoch nicht symmetrisch gebaut, was dem Auftreten von nur einem  $^{11}B$ -NMR-Wert widerspräche, es sei denn, der verbleibende Methin-Wasserstoff würde einen schnellen Positionswechsel als Brücken-H durchlaufen.



**Abbildung C-24.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **61**.

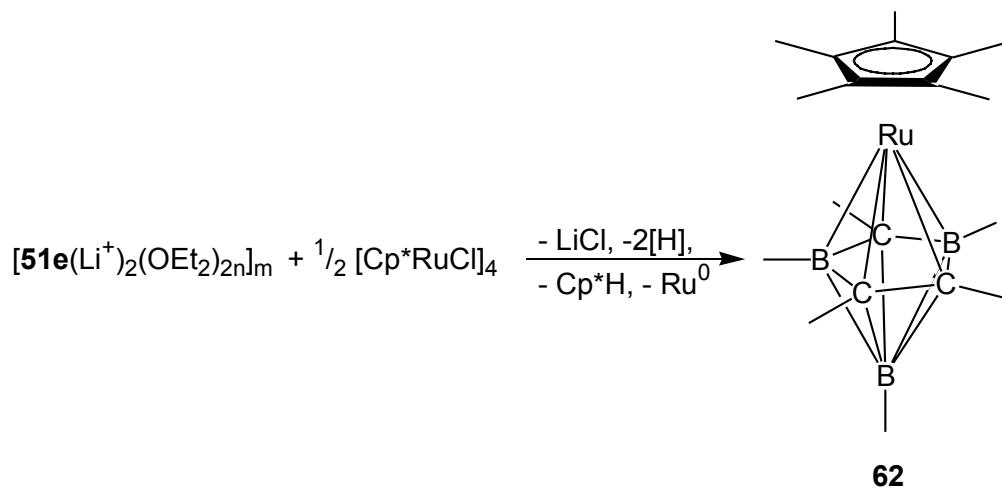


Die Isotopenverteilung stimmt nur mäßig mit der berechneten überein, die Intensität des Signals ist mit nicht einmal 1 % wohl zu gering, um eine präzise Berechnung zu gestatten. Dem Peak bei  $m/z = 356$  mit einer Intensität von 4 % entspricht einer Abspaltung des cod-Rings. Der Basispeak stammt, wie bei Organoboranen häufig gefunden, von einem  $C_2H_6B$ -Ion.

Kristallisationsansätze führten nicht zu Einkristallen, über die ungeklärte Fragen zur Konstitution des gebildeten Komplexes mittels Röntgenstrukturanalyse zu beantworten wären. Die mutmaßliche Koordinationsverbindung zersetzt sich nach einigen Monaten zu einem braun-schwarzen, unlöslichen Feststoff.

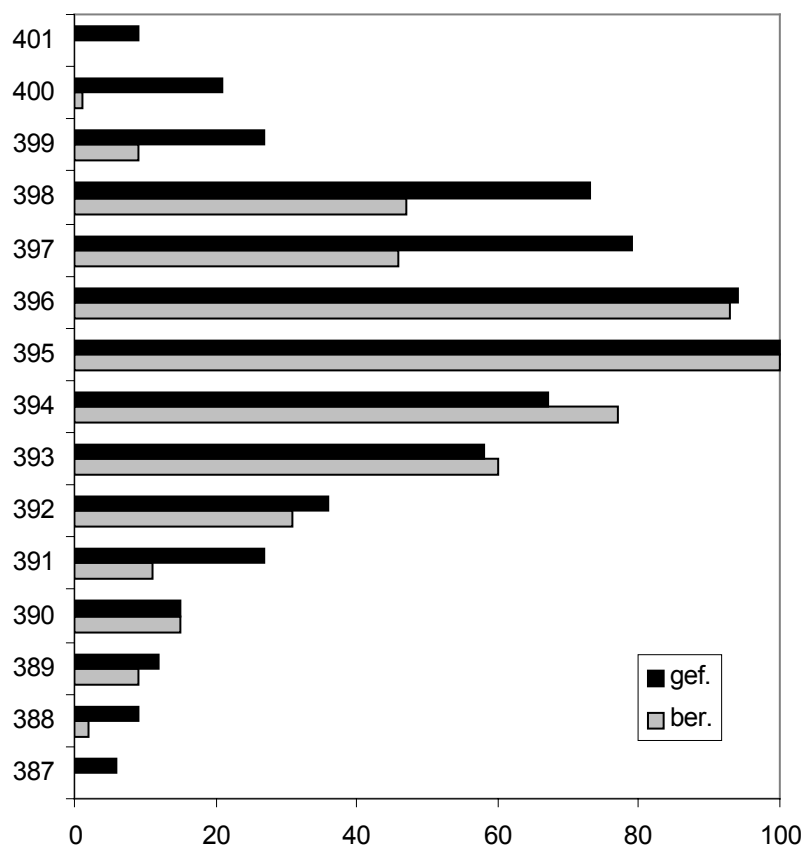
Die Reaktion von  $[51e(Li^+)_2(OEt_2)_{2n}]_m$  mit  $[Cp^*RuCl]_4$  führt zu einer hellvioletten Lösung, aus der sich LiCl abgeschieden hat. Nach Filtration und Einengen im Vakuum erhält man einen braunen, hydrolyse- und luftempfindlichen Feststoff. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum deutet ein Signal bei 14 ppm auf ein Metallacarboran hin, weitere Interpretationsmöglichkeiten ergeben sich nicht. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum mit  $C_6D_6$  als Solvenz zeigt nur das Singulett von  $Cp^*$ -Protonen als interpretierbares Signal.

Das EI-Massenspektrum offenbart mit 34 % bei  $m/z = 395$  recht intensiv einen Peak, der dem Molekülionenpeak der Verbindung **62** zugeordnet werden kann. Es handelt sich jedoch nicht um eine reine Verbindung, da massenhöhere Signale vorhanden sind und das Isotopenmuster von der Berechnung abweicht. Basispeak bildet bei  $m/z = 56$  ein Fragment der Formel  $C_3H_9B$ .



**Schema C-37.** Umsetzung von  $[51e(Li^+)_2(OEt_2)_{2n}]_m$  mit  $[Cp^*RuCl]_4$ .

Zur Bildung von **62** kann angenommen werden, daß nach einer Wechselwirkung eines  $Cp^*Ru$ -Fragments mit  $[51e(Li^+)_2(OEt_2)_{2n}]_m$  Lithiumchlorid abgespalten wird, eine Abstraktion zweier Methinwasserstoffatome sowie eines Protons folgt und eine B-Me-Einheit wandert, um in **62** die apikale Position einnehmen zu können.



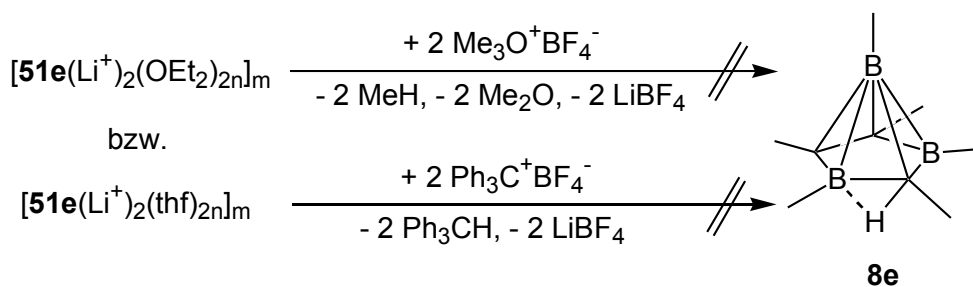
**Abbildung C-25.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **62**.

Der Komplex **62** kann als Metalladicaheptaboran interpretiert werden, das mit 16 Gerüstelektronen *closo*-Struktur hat. Eine Überprüfung der Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gelang nicht, es ließen sich keine Einkristalle gewinnen.

#### **Umsetzung von 51e mit Onium-Salzen**

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit von **51e** wird in der Hydridabstraktion mittels Onium-Salzen gesehen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-chemische Verschiebung der Methinprotonen von **51e** liegt im stark negativen Bereich, so daß ihnen teilweise hydridischer Charakter beizumessen ist. Zwei von ihnen sollten sich mit einem hydridophilen Reagenz entfernen lassen. Dadurch entstünde eine neutrale Verbindung, die sich in ein  $\text{C}_3\text{B}_3$ -Carboran umlagern sollte, welches mit 16 Gerüstelektronen *nido*-Struktur wie beispielsweise **8e** hätte und damit einen neuen Zugang zu einer wohlbekannten Verbindungsklasse schüfe.

$[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  bzw.  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  wurden mit dem MEERWEIN-Salz,  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ , sowie mit Triphenylmethylum-Salz  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  umgesetzt. Mit beiden Reagenzien bilden sich bei tiefen Temperaturen komplizierte Produktgemische, in denen kein Dianion **51e**, aber statt dessen sein ungeladenes Oxidationsprodukt **31e** und das Tetrafluoroboratanion nachzuweisen sind.

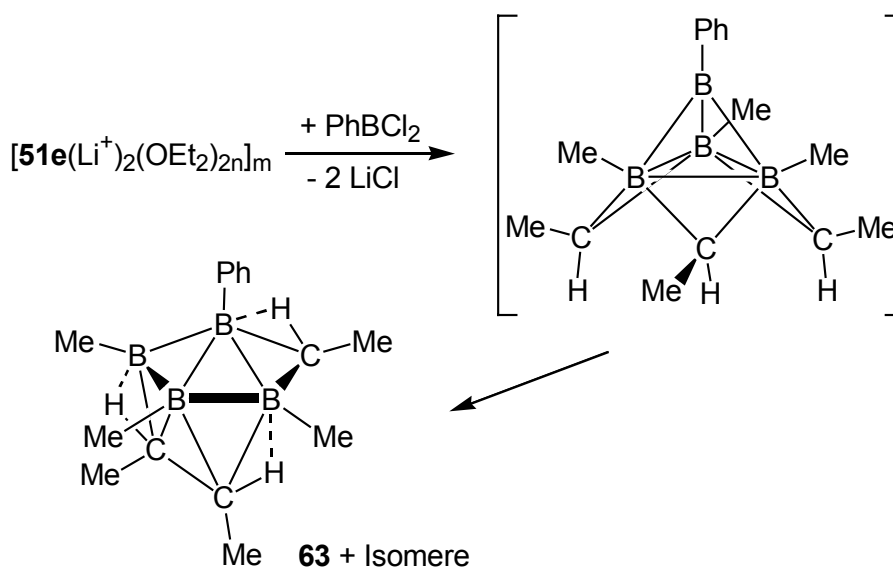


**Schema C-38.** Umsetzung von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  bzw.  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{thf})_{2n}]_m$  mit Onium-Salzen.

Darüber hinaus finden sich in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren weitere Signale – im Falle der Umsetzung mit MEERWEIN-Salz bei 31 und 53 ppm, mit der Tritylverbindung bei 21 und 53 ppm. Diese Werte geben Anlaß zur Vermutung, daß keine Hydridabstraktion erfolgt ist und Zersetzung zu sauerstoffhaltigen Produkten stattgefunden hat. Destillation der eingedampften Lösung im HV bei 150 °C führt bei der Umsetzung von **51e** mit dem  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ -Ion zu einem neongelben Sublimat, das sich beim Kontakt mit Lösungsmittel entfärbt. Es enthält kein Bor und es entsteht vermutlich aus dem Tritylrest.

#### Umsetzung von **51e** mit Phenyldichlorboran

Ähnlich den Versuchen zur Komplexierung soll bei der Umsetzung von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  mit dem Dihalogenboran  $\text{PhBCl}_2$  eine Salzeliminierung Triebkraft der Reaktion sein. Über eine nachfolgende Umlagerung wird die Bildung des Tricarbaheptaborans **63** im Gemisch mit Isomeren erwartet, die mit 20 Gerüsteelektronen als *arachno*-Carborane vorliegen könnten.



**Schema C-39.** Umsetzung von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  mit  $\text{PhBCl}_2$ .

Bei der Umsetzung ist zu beachten, daß die etherische Lösung von  $[51e(Li^+)_2(OEt_2)_{2n}]_m$  bei R.T. weitgehend von Solvenz befreit und mit dem Pentan suspendiert wird, um Etherspaltung durch das stark Lewis-acide  $PhBCl_2$  zu verhindern. Da sich aber die koordinierenden Ethermoleküle auch im HV nicht vollständig entfernen lassen, kann diese Nebenreaktion nicht vermieden werden. So deuten Signale des  $^{11}B$ -NMR-Spektrums auf sauerstoffhaltige Produkte hin, darunter vor allem Triphenylboroxin, das im EI-Massenspektrum als einzige flüchtige Verbindung nachgewiesen wird.

Daneben zeigt der Wert  $\delta = 84$  die teilweise Oxidation von **51e** zu **31e** an. Die weiteren Signale zwischen 12 und 78 ppm können nicht eindeutig zugeordnet werden. Hinweise auf Carborane des Typs **63** ergeben sich nicht.

### **Umsetzung von 51e mit 31e**

Während der Reduktion von **31e** wird eine monoanionische Zwischenstufe durchlaufen, was an einem charakteristischen Farbverlauf beobachtet werden kann: Bevor der Cyclus in zweifach reduzierter Form als orangegelbe Lösung vorliegt, sieht man ca. zwei Minuten nach Vereinigung der Reaktanden für etwa fünf Minuten eine intensive Rotfärbung, die alsbald verblaßt. Dies deutet auf eine Zwischenstufe hin, die sich allerdings bei Versuchen im Meßröhrchen weder isolieren noch spektroskopisch analysieren läßt.

Aus diesem Grund wird versucht, diese Zwischenstufe gezielt darzustellen, indem eine Lösung von **51e** in THF tropfenweise mit **31e** in gleicher Stöchiometrie versetzt wird, das ebenfalls mit THF verdünnt ist. Sofort tritt ein Farbumschlag von gelborange nach himbeerrot ein. Bei Unterbrechung der Zugabe führt nach kurzer Zeit zu einer Umkehr der Farbreaktion, Fortsetzung des Zutropfens führt wieder zur Verfärbung. In keinen Fällen konnte jedoch eine monoanionische Spezies analytisch nachgewiesen oder durch Aufarbeitung isoliert werden: **51e** läßt sich nicht mehr nachweisen; in Proben der Reaktionslösung wird durch  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie nur **31e** gefunden. Kurzzeitig vorhandenes Monoanion wurde möglicherweise durch Reaktion mit dem Solvenz zerstört.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß **51e** äußerst reaktiv ist, sich aber kaum als Edukt für präparativ interessante Folgereaktionen eignet, da in den meisten Fällen Oxidation zum Edukt **31e** stattfindet bzw. mit drastischen Bedingungen Zersetzung erfolgt.

### **C.2.2 Umsetzungen von 31e mit anderen Reduktionsmitteln**

Voranstehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reduktion von **31e** mit Alkalimetallen gut gelingt und zur Ausbildung homoaromatischer Systeme führt. Inwieweit

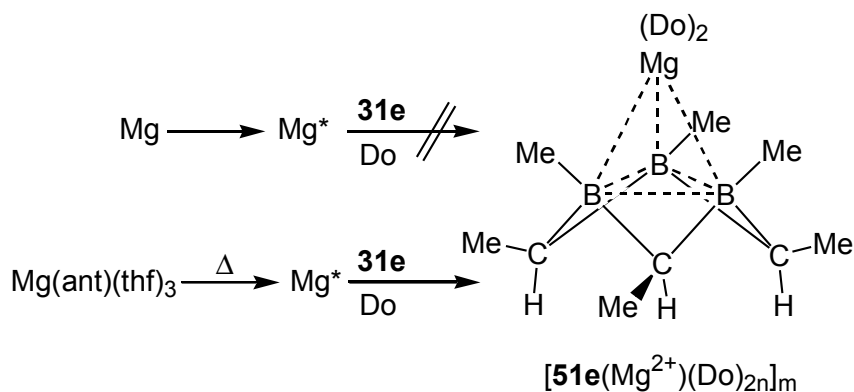
neben der Elektronendelokalisation die Wahl des Reduktionsmittels für die Bildung von **51e** relevant ist, soll in diesem Kapitel geklärt werden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **31e** bzw. **51e** können helfen, die Zahl reversibler Redoxstufen und die genaue Lage der entsprechenden Redoxpotentiale zu ermitteln. Leider versagt diese elektrochemische Methode, da es sich einerseits bei beiden Organoboranen um sehr empfindliche Systeme handelt und andererseits ein Redoxpotential im Bereich der Alkalimetalle, wie es aus den Experimenten in C.2.1.1 zu erwarten wäre, nur schwer untersucht werden kann.

### Magnesium

Zunächst wird Magnesium an Stelle eines Alkalimetalls getestet. Da pro Magnesiumatom zwei Elektronen abgegeben werden können, stünde jedem reduzierten Cyclus nur ein Mg-Zentrum zur Verfügung. Im Falle einer Reaktion wäre eine Röntgenstrukturanalyse des Produkts interessant, um zu klären, ob  $\text{Mg}^{2+}$  als Teilchen mit hoher Ladungsdichte eine andere Position an **51e** einnehmen als die getesteten Alkalimetalle.

Festgestellt wird, daß Grignard-Magnesium überhaupt keine Reaktion mit **31e** eingeht. Daran ändern auch gängige Aktivierungsverfahren nichts, wie beispielsweise mehrtägiges Digerieren unter Inertgasatmosphäre, Ultraschalleinwirkung auf eine Mg-Suspension in Ether und/oder die Zugabe von etwas Iod.



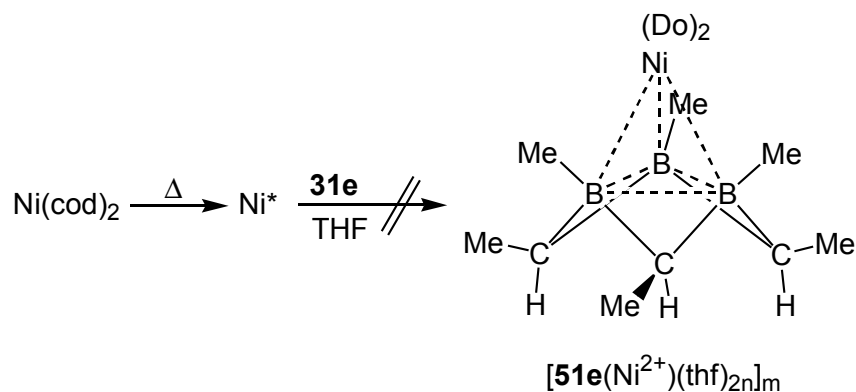
**Schema C-40.** Versuche zur Reduktion von **31e** mit Magnesium.

Anders gestaltet sich die Situation durch Verwendung von BOGDANOVIC-Magnesium. Nach thermischer Zersetzung des Mg-Anthracenids  $[\text{Mg}(\text{ant})(\text{thf})_3]$  erhält man feinen Magnesiumstaub, der in Suspension mit einer Lösung von **31e** bei 0 °C zu reagieren vermag, was an der allmählichen Orangefärbung der flüssigen Phase erkennbar ist. Trotz großen Überschusses des Erdalkalimetalls und auch bei langer Reaktionszeit bleiben

mehr als 30 % des eingesetzten **31e** übrig. Daneben zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum drei weitere Signale, aus denen auf das Vorliegen eines Produktgemischs geschlossen wird. Ein Signal bei  $\delta = 53$  scheint wohl einer Verbindung mit einer BOB-Bindung zu entsprechen, welche sich vermutlich aus hydroxidischer Verunreinigung des Magnesiums gebildet hat. Dieses Signal zeigt die höchste Intensität im Spektrum. Der Wert von 9 ppm könnte von einem Boratom stammen, das Bestandteil eines Clusters ist. Im stärkeren Hochfeldbereich findet man bei  $-20$  ppm eine Resonanz, die am ehesten einer dianionschen Spezies  $[\mathbf{51e}(\text{Mg}^+)_2(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  entspricht. Versuche, das Produktgemisch zu trennen, scheitern. Ansätze zur Umkristallisation des amorphen, grauen Rückstands, den man nach Einengen der filtrierten Lösung erhält, führen nicht zu Einkristallen, die durch Röntgenstrukturanalyse nähere Angaben zur Konstitution des mutmaßlichen  $[\mathbf{51e}(\text{Mg}^+)_2(\text{OEt}_2)_{2n}]_m$  brächten.

### Nickel

Um herauszufinden, ob auch ein Metall mit höherem Redoxpotential **31e** reduzieren kann, wird das Übergangsmetall Nickel herangezogen. Um Nickel in reaktiver Form mit großer Oberfläche verwenden zu können, geht man von dem Komplex  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  aus. Dieser läßt sich bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  im HV quantitativ zersetzen und es bildet sich ein Spiegel aus elementarem Metall.

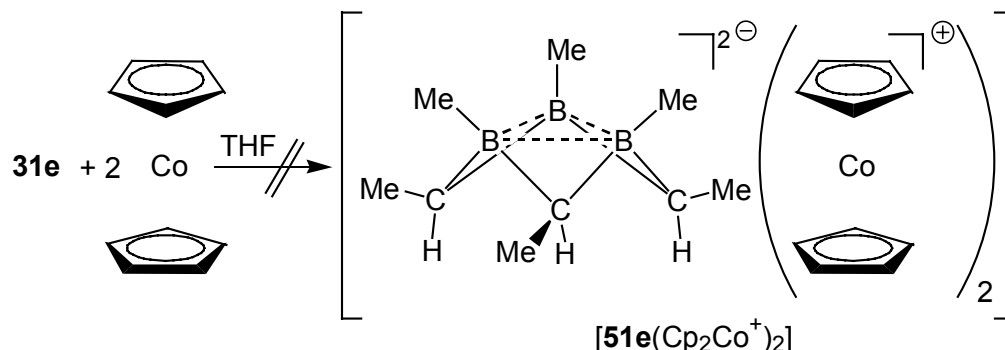


**Schema C-41.** Versuch zur Reduktion von **31e** mit Nickel.

Versetzen mit THF und **31e** mit anschließendem, mehrtägigem Rühren bei R.T. führt nicht zur Reduktion. Bei Erhitzen am Rückfluß zersetzt sich binnen 5 h die Hälfte von **31e**, wie sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum anhand der Signale bei 53 und 84 ppm erkennen läßt, deren Integral gleich groß ist. Hinweise auf  $[\mathbf{51e}(\text{Ni}^{2+})(\text{thf})_{2n}]_m$  sind keine vorhanden.

### Cobaltocen

Mit Cobaltocen kommt ein Reduktionsmittel zum Einsatz, dessen Triebkraft zur Elektronenabgabe in der Bildung eines Komplexes mit 18 Valenzelektronen (VE) beruht.



**Schema C-42.** Versuch zur Reduktion von **31e** mit Cobaltocen.

So läßt sich  $Cp_2Co$  mit 19 VE elektrochemisch, mit Halogenalkanen oder Radikalen zum stabilen Cobaticiniumion oxidieren.<sup>[75]</sup> Deshalb sollte die Sandwich-Verbindung auch mit **31e** reagieren. Neben der Stabilität von  $Cp_2Co^+$  sollte die Größe des Kations dazu geeignet sein, das ebenfalls große Dianion **51e** zu stabilisieren.

Zur Reaktion wird Cobaltocen in THF gelöst und mit **31e** versetzt. Schon bald verfärbt sich die rotbraune Lösung. Filtration und Einengen im Vakuum führt zu einer braunen, zähen Masse, deren Untersuchung im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum nur auf **31e** hinweist, nicht jedoch auf eine reduzierte Borverbindung.

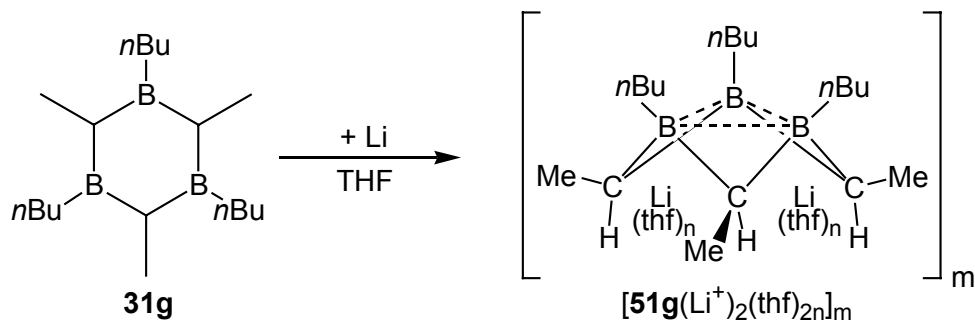
Die verschiedenen Reduktionsexperimente legen den Schluß nahe, daß nur Alkalimetalle zu einer glatten Zweielektronenaufnahme von **31e** führen.

### C.2.3 Reduktion weiterer 1,3,5-Triboracyclohexanderivate mit Lithium

Untersuchungen an **31e** haben gezeigt, daß die Reduktion mit Alkalimetallen der einzige Weg ist, ein gesättigtes Triboracyclohexanderivat gezielt zur Reaktion zu bringen. Deshalb soll die Reduktion mit Lithium auch an anderen Ringderivaten erprobt werden.

#### C.2.3.1 Reduktion von **31g**

Die Reduktion von **31e** mit Lithium gelingt glatt und führt zum dianionischen **51e**, bei dem sich die Borzentren einander genähert haben und einen Dreiring ausbilden, über den die aufgenommenen Elektronen delokalisieren und ein homoaromatisches System bilden.



**Schema C-43.** Reduktion von **31g** mit Lithium.

Durch sperrigere Substituenten am Bor könnte eine solche Annäherung erschwert sein, weshalb eine Reduktion möglicherweise anders verläuft.

Um dies zu verifizieren, wird **31g** mit borgebundenen *n*Butylgruppen in einer Suspension von THF mit Lithiumpulver umgesetzt. Die gelborange Lösung wird durch Filtration von überschüssigem Lithium befreit und im Vakuum eingengt. Der gebildete blaßgelbe, amorphe Feststoff löst sich in deuteriertem THF. Die chemische Verschiebung seiner Borkerne im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liegt im Hochfeldbereich und zeigt, daß sich trishomoaromatisches  $[\mathbf{51g}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  gebildet hat. Durch ein zweites Signal in derselben Region kann auf die Existenz eines zweiten Diastereomeren geschlossen werden.

**Tabelle C-20.** NMR-Daten [ppm] von  $[\mathbf{51g}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\underline{\text{CH}}_{\text{ax}}$	-3,27 [m(br), 3H] -3,12 [m(br), 2H]		
$\underline{\text{CH}}_{\text{eq}}$	-1,35 [q, 1H $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	-4,8	
$\text{B}\underline{\text{CH}}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$	0,09 [m(br), 6H]		
$\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)$ und $\text{B}\underline{\text{CH}}_2(\underline{\text{C}}_3\text{H}_7)$	0,82 und 1,22 [m, ~20H]	14,4	
B			-32,4 (1B), -30,1 (2B)

Dies wird durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum untermauert, in dem sich ein Signal für ein äquatoriales Methinproton und zwei Signale für axiale Protonen finden. Die exakte





Bei dessen Umsetzung erscheint es darüber hinaus interessant, ob bzw. welche Auswirkungen die Gegenwart des nicht abtrennbaren **29h** auf die Reaktion hat.

Es wird präparativ wie in den bereits geschilderten Beispielen verfahren. NMR-spektroskopische Untersuchungen des gewonnenen amorphen Feststoffs zeigen erfolgreiche Reduktion. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum enthält die erwarteten Hochfeldsignale für zweifach reduziertes **31h** als Diastereomeregemisch:  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  ist entstanden. Aufgrund des relativ starken +I-Effekts der *t*Bu-Substituenten sind die Signale gegenüber  $[\mathbf{51g}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  um etwa 3 ppm hochfeldverschoben.

Daß auch der Oxaring **29h** reduziert worden ist, offenbart ein zweiter Signalsatz bei  $-27$  bzw.  $-25$  ppm, der korrespondierend zum Eduktmengenverhältnis nur ein Fünftel der Intensität hat. Da sich diese Werte im starken Hochfeldbereich befinden, kann auch hier die Bildung eines Trishomoaromaten,  $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ , angenommen werden, der als Mischung zweier Diastereomere entstanden ist. Die Verschiebung liegt gegenüber  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  nicht ganz so weit im negativen Bereich, da der induktive, elektronenziehende Effekt des Sauerstoffs die Abschirmung herabsetzt.

**Tabelle C-21.** NMR-Daten [ppm] von  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  und  $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ .

	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$	
	$[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	$[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	$[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	$[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$
<u>CH</u>	-3,44 [m(br), 3H]	-1,40 [q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	-2,0	
	-3,08 [q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	-1,03 [q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]		
CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> )	0,94 [d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	1,14 [d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	13,2; 15,9; 16,6	
C( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,79 [s, ~40H]		27,5; 30,5; 31,7; 34,2	
<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			21,9	
$^{11}\text{B-NMR}$	$[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$		$[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	
B	-35,4; -34,2		-26,9; -25,1	

Die Resonanzen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich aufgrund des Produktgemischs nicht leicht zuordnen. Hinzu kommt eine gewisse Unübersichtlichkeit durch die verschiedenen Diastereomere sowie die große Zahl an Methylgruppen. So lassen einige Daten keine Separierung von  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  und  $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  zu. Trotz Überschneidungen

lassen sich jedoch die Signale der Methinprotonen im Hochfeldbereich gut erkennen, ebenso gelingt die Identifizierung der zugehörigen Dubletts von ringgebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann nur ein Signal für den Methinkohlenstoff beobachtet werden, darüber hinaus werden typische Alkylsignale gefunden. Die genauen Werte sind in Tabelle C-21 zusammengestellt.

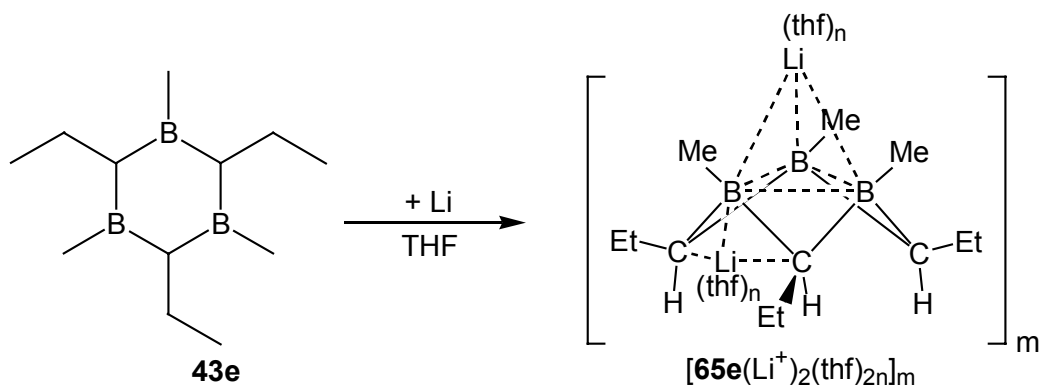
Verschiedene Kristallisationsansätze scheiterten, so daß keine Aussage über die tatsächliche Anordnung der Atome von  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  und  $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  im Feststoff sowie die Anzahl der donierenden Solvenzmoleküle getroffen werden kann.

### C.2.3.3 Reduktion von **43e**

Die kristallinen Aggregate von **51e** mit Alkalimetallen haben gezeigt, daß die einzelnen Borheterocyclen von den Metallzentren über  $\text{C}_2\text{B}$ -Flächen verbrückt werden, obwohl zumindest eine Koordination über der  $\text{B}_3$ -Fläche erfolgen sollte, wie die Rechnungen für Lithium als Reduktionsmittel und den Grundkörper **54d** gezeigt haben (siehe Kapitel C.2.1.2). Durch größere Reste an den Kohlenstoffatomen des Triboracyclohexangerüsts sollten durch Reduktion Produkte entstehen, die im Kristall eine abweichende Anordnung haben. Angewandt werden soll **43e**, welches von T. MÜLLER aus der Methylierung des Iodderivats **43c** mit  $\text{AlMe}_3$  in guten Ausbeuten erhalten wurde.<sup>[29]</sup>

Die Ethylgruppen an den C-Zentren von **43e** sollten im doppelt reduzierten Ring eine Koordination von Kationen an die  $\text{C}_2\text{B}$ -Flächen erschweren.

Leider bringt die Reaktion keine Erkenntnisse über die genaue Lage der einzelnen Atome, da die beweglichen Ethylgruppen offensichtlich die Kristallisation und damit eine Röntgenstrukturanalyse verhindern. Die Auswertung der NMR-Spektren des gewonnenen Feststoffs deutet aber darauf hin, daß eine Reduktion eingetreten ist und sich  $[\mathbf{65e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  gebildet hat.



**Schema C-45.** Reduktion von **43e** mit Lithium.

Auch hier können wieder zwei Diastereomere nachgewiesen werden, jedoch liegt jenes, bei dem alle Methinprotonen eine axiale Stellung einnehmen, in weitaus größerer Menge vor, weshalb nur im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Unterscheidungen getroffen werden können. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird nur ein Signal detektiert. Obwohl die Boratome wie in  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  mit Methylgruppen substituiert sind, zeigen sie mit  $\delta = -33,9$  eine um fast 4 ppm hochfeldverschobene Resonanz. Eine mögliche Erklärung über den größeren +I-Effekt der Ethyl- gegenüber Methylgruppen scheidet aus, da induktive Effekte hauptsächlich auf das Atom wirken, an welches der Substituent gebunden ist, er müßte demnach bei den  $\alpha$ -ständigen Boratomen zur Unmerklichkeit abgeschwächt sein. Deshalb wird vermutet, daß die Stellung der Li-Kationen für die veränderte chemische Verschiebung verantwortlich ist. Eines von ihnen koordiniert in  $[\mathbf{65e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  möglicherweise an die  $\text{B}_3$ -Fläche des Dianions.

**Tabelle C-22.** NMR-Daten [ppm] von  $[\mathbf{65h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$	
$\text{CH}_{\text{ax}}$	-3,46 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ] -3,35 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	-4,6		
$\text{CH}_{\text{eq}}$	-1,75 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]			
$\text{BCH}_3$	-0,67 [s(br), 9H] -0,59 [s(br), 9H]	14,1		
$\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{\text{ax}}$	0,92 [m, ~9H] 1,43 [m, ~9H]	20,1 27,8		
B				-33,9

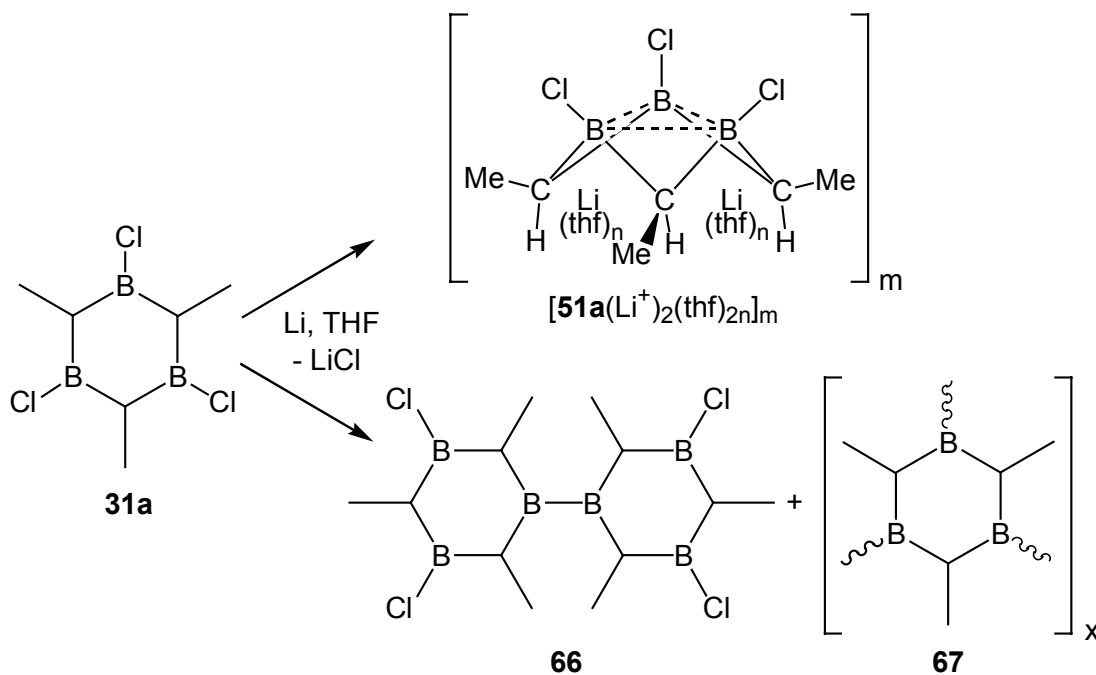
Die Werte der chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H-}$  bzw.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum stimmen dagegen gut mit den Werten überein, wie es für Li-reduziertes  $\mathbf{31e}$  gefunden wird. Wie bei diesem fallen die Hochfeldverschiebungen der Methingruppen ins Auge, die C-gebundenen Ethylgruppen erscheinen in einem Bereich, der für Kohlenwasserstoffe üblich ist. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Multiplizität jedoch nicht aufgelöst werden. Tabelle C-22 enthält die gefundenen Zahlenwerte der chemischen Verschiebungen.

C.2.3.4 Versuch der Reduktion von **31a**

Von Interesse ist die Aufklärung der Fragestellung, ob sich durch Zweielektronenreduktion auch dann ein trishomoaromatisches System in Triboracyclohexanen ausbilden kann, wenn funktionelle Einheiten vorhanden sind, die anderweitige Reaktionen zulassen. Unser Augenmerk soll dabei dem Cyclus **31a** gelten, bei dem Chloratome an die Borzentren gebunden sind.

Halogenborane sind nicht nur sehr Lewis-acide sondern auch in der Lage, nach Angriff eines Nucleophils Halogenidionen abzuspalten. Präparativ vielfach genutzt wurde außerdem die Eigenschaft zur reduktiven Kupplung. Beispielsweise erhielt C. J. MAIER, aus der Umsetzung verschiedener Alkylaminochlorborane mit Natrium/Kalium-Legierung unter Eliminierung von Metallchlorid neue Borane.<sup>[76]</sup> Die Ausbildung des Aromaten mit  $\sigma$ -Symmetrie in **24** nach A. BERNDT beinhaltet ebenfalls einen Reaktionsschritt, bei dem ein Alkalimetall als Reduktionsmittel eingesetzt und ein Chlorid abgespalten wird.<sup>[24]</sup>

Vor dem Hintergrund vielfältiger Ergebnisse bei Umsetzungen von Halogenboranen mit Alkalimetallen kann schwer vorausgesagt werden, welche Produkte bei der Umsetzung von **31a** mit Lithium entstehen werden. Denkbar ist einerseits die Bildung eines Trishomoaromaten,  $[\mathbf{51a}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ , aus doppelter Elektronenaufnahme oder die Entstehung oligomerer bzw. polymerer Organoborane, beispielsweise **66** oder **67** aus reduktiver Salzeliminierung.



**Schema C-46.** Versuch zur Reduktion von **31a** mit Lithium.

Die Umsetzung erfolgt analog zu den bisher beschriebenen Reduktionen: Bei 0 °C wird der Borheterocyclus in einer Suspension von Li-Pulver in THF gerührt. Bereits nach einer Stunde hat die flüssige Phase eine orange Farbe angenommen, Spuren eines weißen Feststoffs haben sich niedergeschlagen. Nach mehreren Stunden hat sich die Niederschlagsmenge erhöht, nach Filtration wird festgestellt, daß es sich dabei um Lithiumchlorid handelt.

Ein Teil des Solvenz wird im schwachen Vakuum entfernt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der sich nach Filtration in deuteriertem THF größtenteils wiederauflösen läßt. Das Filtrat wird im HV zur Trockne eingengt, zurück bleibt ein klebriger, orangeroter Rückstand. Dieser Rückstand zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Fülle von Signalen in verschiedenen Regionen, aus der auf ein Produktgemisch geschlossen wird. Das Hauptsignal bei 52 ppm liegt im Bereich von Verbindungen, die BOB-Einheiten enthalten. Möglicherweise wurde das Solvenz bei der Reaktion teilweise gespalten und dadurch Sauerstoff in die Borverbindungen eingebaut. Etwa ein Drittel des Gesamtintegrals machen Peaks bei -25, 2 und 30 ppm aus. Obwohl das erste dieser drei Signale so weit hochfeldverschoben ist, daß man zunächst auf  $[\mathbf{51a}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  schließen könnte, muß dieser Strukturvorschlag verworfen werden, da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Methinprotonen im Hochfeldbereich gefunden werden. Ein Quartett, welches mit einer Methyl-CH-Gruppe in Verbindung gebracht wird, deutet eher auf ein Organoboran mit klassischen Bindungen hin. Da im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben einer Fülle von Alkylsignalen ein Peak bei  $\delta = 45$  auf den Methinkohlenstoff eines Organoborans hinweist, erscheint es plausibel, daß in der Produktmischung unter anderem das Polymere **67** vorliegt.

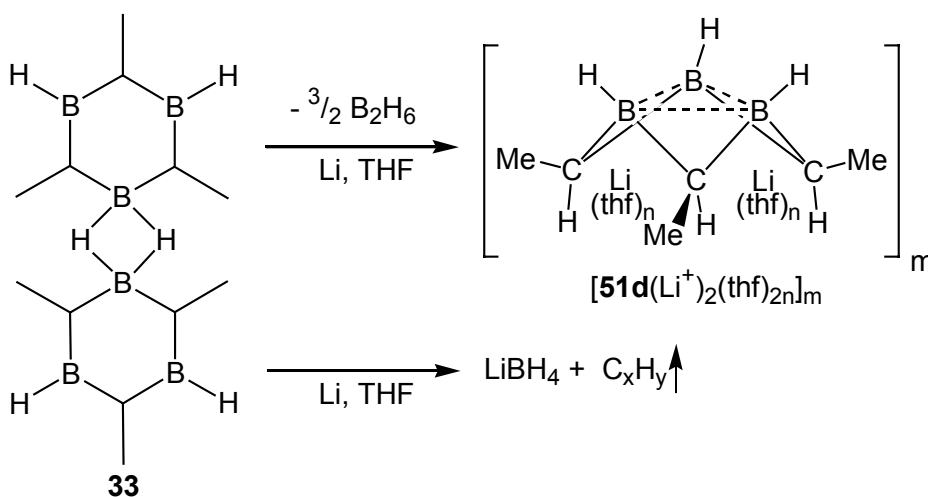
Bei dem von der Mutterlauge abgetrennten weißen Feststoff handelt es sich ebenfalls nicht um einen Reinstoff. In seinem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachtet man fünf Signale, von denen jenes bei 73 ppm am stärksten ist. Dies deutet auf BCl-Einheiten hin, die aber nicht von Edukt **31a** stammen können, da die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren damit nicht übereinstimmen. Es ist deshalb möglich, daß sie einem Kondensationsprodukt, beispielsweise **66**, zuzuordnen sind. Das Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit der zweithöchsten Intensität erscheint bei  $\delta = -22$ . Es ist ein Indiz auf Borkerne, die durch hohe Elektronendichte stark abgeschirmt sind. Ein verbreitertes Quartett bei -1,21 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie weitere Signale im Bereich negativer Verschiebung widerspricht der These nicht, daß im Gemisch  $[\mathbf{51a}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  vorliegt. Überraschend übersichtlich präsentiert sich das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: Ein Signal bei -1,2 ppm wäre mit einem Methinkohlenstoff von  $[\mathbf{51a}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in Einklang zu bringen, für  $\delta = 11,7$  finden sich Kerne der Methylgruppen.

Versuche zur Umkristallisation führte weder zu reineren Spektren noch zu Einkristallen, die für weitergehende Strukturuntersuchungen dienlich wären.

### C.2.3.5 Umsetzung von **33** mit Lithium und Umsetzung von **31a** mit Lithiumboranat in Anwesenheit von Lithium

In Kapitel C-1.1.6 wurde festgestellt, daß der Borheterocyclus **31d** mit klassischen 2z,2e-B-H-Bindungen präparativ nicht zugänglich ist. Statt dessen wurde durch Umsetzung von **31a** mit  $\text{LiBH}_4$  eine Verbindung erhalten, der die Adduktstruktur **33** zugeordnet wurde. Unter reduzierenden Bedingungen, mit Lithium in THF-Suspension, sollte **33** unter Abspaltung von Diboran und Aufnahme von zwei Elektronen zum Hypocarbaboran **51d** führen. **33** würde sich damit nicht anders verhalten, als man es von fiktivem **31d** erwarten würde.

Bei der Reaktionsführung fällt auf, daß die flüssige Phase nur eine sehr schwache Gelbfärbung annimmt, die auch bei mehrstündigem Rühren nicht intensiver wird.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle weist auf eine fast quantitative Bildung von Lithiumboranat hin, was darauf deutet, daß der Cyclus infolge der Reduktion gespalten wurde. Dabei müßten darüber hinaus borfreie Fragmente entstanden sein, bei denen es sich um flüchtige Kohlenwasserstoffe, Ethan oder Ethen, handelt, die während der Reaktion aus dem Kolben entweichen. In der Lösung finden sich keine flüchtigen Bestandteile, die Bor enthalten.



**Schema C-47.** Versuch zur Reduktion von **33** mit Lithium.

Der eingeeengte Rückstand zeigt laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrollspektrum hauptsächlich  $\text{LiBH}_4$ . Mit lediglich 5 % der Intensität des Boranatsignals tritt bei  $\delta = -32$  ein Signal auf, das die

Existenz der reduzierten, cyclischen Spezies  $[\mathbf{51d}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  belegt. Durch Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrums kann man erkennen, daß es sich um ein Multiplett handelt mit einer Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{HH}}$  in Höhe von 70 Hz. Offensichtlich sind in  $[\mathbf{51d}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  am entstandenen  $\text{B}_3$ -Ring Wasserstoffbrücken ausgebildet, die für die Multiplizität verantwortlich sind. Leider ist die gebildete Menge von **51d** zu gering, um weitere Aufschlüsse durch Kristallisationsversuche gewinnen zu können. Auch für eine Interpretationshilfe durch  $^{13}\text{C}$ -NMR ist die Ausbeute zu niedrig.

Auf der Suche nach einem Weg, direkt und in größerer Ausbeute zum mutmaßlichen **51d** zu gelangen, wird eine Variante gewählt, bei der im Eintopfverfahren das Organochlorboran **31a**, Lithiumboranat und elementares Lithium in THF zur Reaktion gebracht werden. So sollte sich ohne **33** als Zwischenstufe das Dianion **51d** direkt bilden. Diese Route führt nicht zu den gewünschten Verbesserungen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des nach Aufarbeitung gewonnenen Reaktionsrückstandes werden drei Signale gefunden. Das mit einer relativen Intensität von 40 stärkste Signal bei  $-42$  ppm zeigt, daß erneut die Bildung von  $\text{LiBH}_4$  dominiert. Die Resonanzen bei  $-30$  und  $-28$  ppm, erscheinen im Verhältnis 2:1. Sie lassen sich mit **51d** vereinbaren und einem Gemisch von Diastereomeren zuschreiben. Es handelt sich jeweils um Multipletts, wobei nur für das Signal bei  $-30$  ppm die  $^1J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante bestimmt werden kann. Sie beträgt 74 Hz.

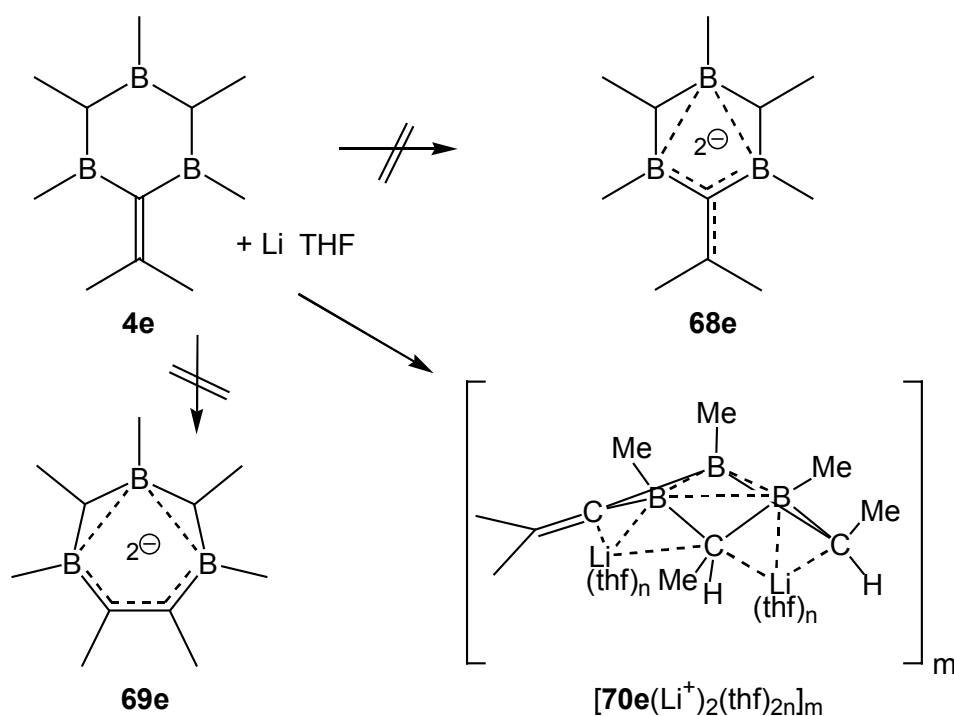
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Experimente spiegeln im wesentlichen nur die Anwesenheit von  $\text{LiBH}_4$  wider. Ein breites Signal bei jeweils 0,8 ppm läßt sich nicht gezielt bestimmten Gruppen zuordnen.

#### C.2.3.6 Reduktion von **4e**

Der Heterocyclus **4e** ähnelt **31e** und erscheint deshalb für eine Reduktion mit Li geeignet. Das Vorhandensein einer exocyclischen Doppelbindung in **4e** könnte jedoch Einfluß auf die Reduzierbarkeit und die Art der Reaktionsprodukte haben. Da sich die ungesättigte Funktion in Nachbarstellung zu zwei Boratomen befindet, ist es denkbar, daß sie nach Aufnahme von Elektronen in die leeren p-Orbitale der Borzentren an der Ladungsdelokalisation partizipiert. Dabei könnte das Ringgerüst beibehalten werden (**68e**) oder eine Umlagerung unter Methylgruppenwanderung stattfinden, was zum Heptacyclus **69e** führt. Alternativ könnte sich die Isopropylidengruppe wie in Edukt **4e** als „normaler“ Ringsubstituent erweisen, der bei einer Reduktion nicht verändert wird, so daß mit **70e** ein zu **51e** analoges, trishomoaromatisches System ausgebildet würde.



Die Umsetzung von **4e** mit Lithium in THF oder Ether zeigt einen Reaktionsverlauf, wie er schon bei der Reduktion der Hexaalkyltriboracyclohexane beobachtet wurde. Die Orangefärbung der Lösung am Ende der Reaktion ist jedoch intensiver. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt gegenüber **4e**, welches chemische Verschiebungen von 82 und 80 ppm aufweist, drastische Veränderungen. Eine Lösung des amorphen Produkts in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$  zeigt zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale im Hochfeldbereich bei  $\delta = -30,2$  und  $-31,6$ , die nur geringe Intensität aufweisen, und ein sehr starkes Signal bei  $-33,3$  ppm. Die Verschiebungswerte lassen vermuten, daß ein trishomoaromatisches System entstanden ist, dem die Struktur  $[\mathbf{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  zugewiesen werden kann. Daß mehr als zwei Signale gefunden werden, liegt am Vorhandensein eines Diastereomerengemischs, bei dem die beiden Methinprotonen zueinander *syn*- oder *anti*-Stellung einnehmen. Da man statt vier nur drei Signale vorfindet, wird angenommen, daß im Hauptsignal, welches aufgrund seiner Intensität den beiden Boratomen in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung zugeordnet wird, die Resonanzen beider Isomere vereinigt sind, die sich nicht auflösen lassen.



**Schema C-48.** Reduktion von **4e** mit Lithium.

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum untermauern das Vorliegen von trishomoaromatischem  $[\mathbf{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ : Die Methinprotonen erscheinen bei  $-3,30$  und  $-3,46$  ppm. Diese Werte entsprechen einer axialen Position der Wasserstoffatome, die Signalintensität ist jedoch gering. Wesentlich stärker ist ein anderer Signalsatz, der ebenfalls Methinprotonen

zugeordnet wird. Breite Quartetts bei  $-2,75$  und  $-2,87$  ppm sind weder für axiale noch für äquatoriale Protonen typisch. Anscheinend hat die ungesättigte Funktion Einfluß auf die Ringgeometrie, so daß die  $C_2B$ -Flächen vom  $B_3$ -Dreieck stärker abgewinkelt sind und die C-H-Bindungen nicht ideal axial, sondern eher isoklin orientiert sind. Äquatorial orientierte Methinprotonen lassen sich nicht nachweisen.

Das  $^{13}C$ -NMR zeigt eine CH-Gruppe im erwarteten Hochfeldbereich. Die Resonanz bei  $125,9$  ppm ist typisch für eine Olefinbindung und wird aufgrund des schlanken Signals dem exocyclischen C-Atom der Doppelbindung zugeordnet; das im Ring an zwei Boratome gebundene Olefin-C wird nicht detektiert. Die einzelnen NMR-Daten sind in Tabelle C-23 zusammengestellt.

**Tabelle C-23.** NMR-Daten [ppm] von  $[70e (Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  in  $[D_8]THF$ .

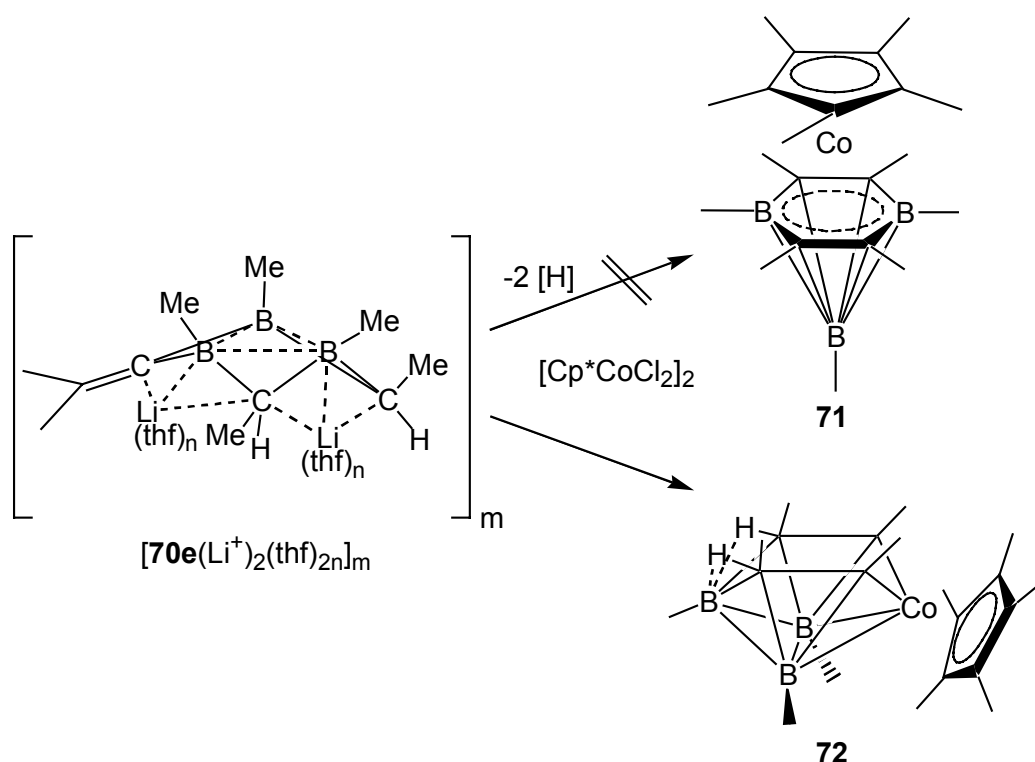
	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
$\underline{CH}_{ax}$	$-3,46$ [q, 1H, $^3J_{HH} = 3$ Hz]		
	$-3,30$ [q, 1H, $^3J_{HH} = 3$ Hz]		
$\underline{CH}_{ik}$	$-2,87$ [q, 1H, $^3J_{HH} = 3$ Hz]	$-3,6$	
	$-2,75$ [q, 1H, $^3J_{HH} = 3$ Hz]		
$CH\underline{CH}_3$	$0,72$ [d, 6H, $^3J_{HH} = 3$ Hz]	$15,0$	
	$1,11$ [d, 12H, $^3J_{HH} = 3$ Hz]	$14,8$	
$B\underline{CH}_3$	$-0,62$ [s(br), 3H]	$15,2$	
	$-0,60$ [s(br), 12H]		
	$-0,56$ [s(br), 3H]		
$=\underline{CCH}_3$	$1,80$ [s, 12H]	$14,6$	
$=\underline{C}CH_3$		$125,9$	
B			$-30,2$ (2B)
			$-31,6$ (2B)
			$-33,3$ (3B)

Die Spektren zeigen also, daß sich die exocyclische Doppelbindung als normaler Substituent verhält, der keinen Einfluß auf die Elektronendelokalisation hat. Dies rechtfertigt  $[70e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  als Strukturvorschlag, so daß **68e** sowie der Heptacyclus **69e** als Alternativen ausscheiden. Hingegen scheint die ungesättigte Funktion die Position des Kations und die Ringgeometrie zu beeinflussen, wie die  $^1H$ -NMR-Daten untermauern.

Die postulierte Struktur  $[70e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  läßt sich röntgenstrukturanalytisch nicht belegen, da keine Einkristalle erhalten wurden, sie wird jedoch gestützt durch *ab initio* Rechnungen von P. v. R. SCHLEYER an der wasserstoffsubstituierten Stammverbindung  $[70d(Li^+)_2]$ .<sup>[77]</sup>

Bei  $[70e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  handelt es sich um eine sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung. Ihre exocyclische Doppelbindung und das empfindliche trishomoaromatische System sollten gute Ansatzpunkte für Folgereaktionen darstellen.

Von der **4e** sind einige Komplexverbindungen bekannt.<sup>[8]</sup> Bei ihrer Umsetzung mit Jonas-Reagenz entsteht neben dem gut charakterisierten Tripeldecker **3** eine Verbindung, die von T. DEFORTH als Metallocarboran **5** interpretiert wurde. Eindeutige Strukturbeweise blieben trotz fortgesetzter Versuche erfolglos.<sup>[78]</sup> Die Umsetzung von  $[70e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  mit einem geeigneten Metallüberträger sollte zu diesem Verbindungstyp einen neuen Zugang eröffnen und die Verifizierung seiner Struktur gestatten.



**Schema C-49.** Umsetzung von  $[70e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  mit  $[Cp^*CoCl_2]_2$ .

Strategie ist es, durch Einsatz von  $[Cp^*CoCl_2]_2$  ein Cp-Metallhalogenid einzusetzen, welches mit  $[70e(Li^+)_2(thf)_{2n}]_m$  unter Eliminierung von  $LiCl$  und Umlagerung zu einem

Metallatetracarbaoctaboran führt, das entweder analog zu **5** die Struktur **71** besitzt oder als **72** wie das *nido*-C<sub>4</sub>B<sub>4</sub>-System **12**<sup>[12]</sup> aufgebaut ist.

Der Komplexbildner wird in THF suspendiert und mit [70e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub> versetzt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich etwas Metall als feiner, schwarzer Niederschlag ab. Die filtrierte Lösung wird eingeeengt und einer Säulenchromatographie unterzogen. Es läßt sich nur eine braune Fraktion eluieren, aus der keine Einkristalle erhalten werden. Ein Signal im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei -17 ppm deutet darauf hin, daß eine Reaktion stattgefunden hat. Es scheint sich jedoch nicht um **71** zu handeln, da in diesem Falle zwei Signale detektiert werden müßten und diese wie **5** Werte von δ = 28 bzw. 11 aufweisen sollte. Eher vereinbar mit dem spektroskopischen Befund ist Strukturvorschlag **72**, dessen Borzentren chemisch ähnlicher sind, so daß ihre Verschiebungen zusammenfallen.

### C.3 Synthese weiterer 1,3,5-Triboraalkan-Verbindungen und Umsetzungen mit Lithium

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, daß 1,3,5-Triboracyclohexanderivate zur Reduktion mit Alkalimetallen befähigt sind. Die Reaktionsprodukte beinhalten eine cyclische Anordnung von drei Boratomen, die durch zwei Elektronen aneinander gebunden werden und ein trishomoaromatisches System ausbilden.

Die Resultate geben Anlaß zur Überlegung, ob zu einer solchen Reduktion unbedingt ein Hexacyclus als Edukt verwendet werden muß. Vielleicht sind auch andere Ringe oder sogar acyclische Moleküle mit jeweils drei trigonal planar-substituierten Boratomen in 1,3,5-Stellung dazu in der Lage.

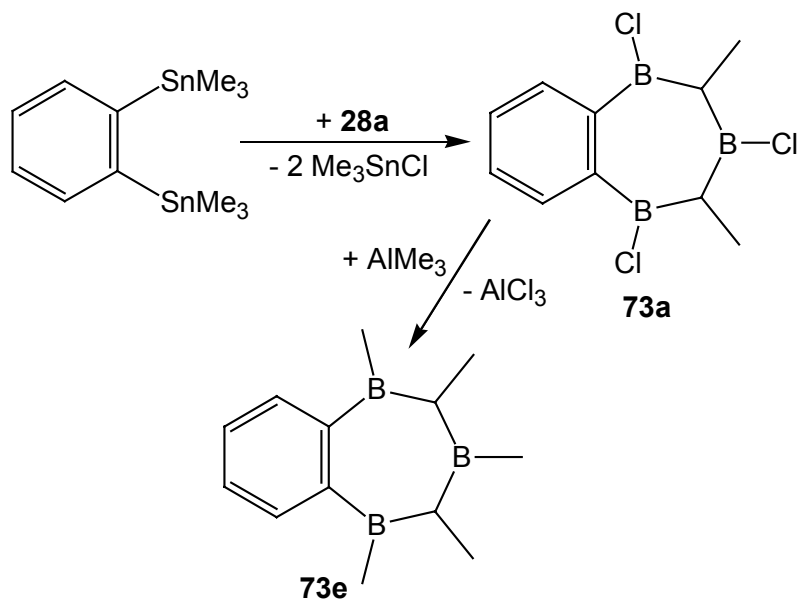
#### C.3.1 1,2,3,4,5-Pentamethyl-benzo-1,3,5-triboracycloheptan

Von T. DEFORTH wurden die benzannellierten Triboraheterocyclen **73a,e** synthetisiert.<sup>[79]</sup> Dabei wird in einer Zinn/Bor-Austauschreaktion von 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol mit dem Triborapentan **28a** zunächst das flüssige Chlorderivat **73a** erhalten, das durch Methylierung mit AlMe<sub>3</sub> zu **73e** führt.<sup>[79]</sup>

Bei **73e** handelt es sich um eine schwachgelbe Flüssigkeit, die bei 70 °C im HV siedet und sich an der Luft sowie durch protische Verbindungen unter Rauchen zersetzt.

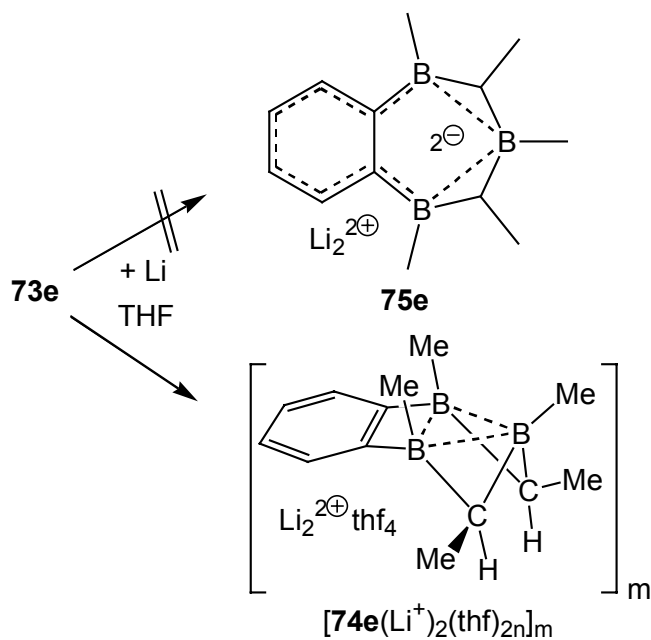
Das Vorhandensein zweier Diastereomerer sorgt für ein unübersichtliches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Für die Borzentren findet man im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei Resonanzen, deren

$\delta$ -Werte mit 85 für B3 und 78 für die beiden benzolgebundenen Borkerne im erwarteten Bereich liegen.



**Schema C-50.** Darstellung von **73a** und **73e**.

Als alkyliertes 1,3,5-Triborasystem sollte sich **73e** mit Lithium reduzieren und in analoger Verfahrensweise zu den Versuchen an Derivaten von **31** zum Trishomoaromaten  $[\mathbf{74e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  umsetzen lassen.



**Schema C-51.** Reduktion von **73e** mit Lithium.

Denkbar wäre jedoch als Alternative eine Struktur **75e**, bei der das  $\pi$ -System des anellierten Benzolrings zur Ladungsverteilung durch Delokalisation mit dem B<sub>3</sub>-Ring wechselwirken könnte. Diese Delokalisation über beide Ringe müsste jedoch energetisch sehr begünstigt sein, um existieren zu können, da hierzu zwei aromatische Systeme aufgehoben werden müssten. Bei der Umsetzung von **73e** mit Lithium in THF ist ein interessanter Farbverlauf zu beobachten. Schon nach zwei Minuten hat die anfangs farblose Lösung eine kräftige Pinktönung erfahren, nach 15 min ist die Lösung gelborange, nach weiteren 30 min orangebraun. Nur 5 min später ist sie dunkelbraun, weitere 24 h bringen keine Farbveränderung mit sich.

Nach Filtration und Entfernen des Solvenz erhält man einen dunkelbraunen, zähen Rückstand, der im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen aufweist. Es scheint sich wohl ein Gemisch verschiedener Produkte gebildet zu haben. Auf die Bildung von  $[\mathbf{74e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  deuten die Werte von  $-33$  und  $-27$  ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1:2 hin. Sie sind jedoch die schwächsten Signale des Spektrums. Die übrigen sechs Signale zwischen  $\delta = -24$  und  $-13$  liegen alle in einem Bereich, der auf Borzentren mit hoher Elektronendichte schließen lässt, wie es in Carboranen und quaternisierten Borverbindungen der Fall ist. Weil kein Reinstoff gebildet wurde, ist die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums erschwert. Ein breites Singulett bei  $-0,53$  ppm lässt sich BMe-Gruppen zuordnen, was sich ebenso mit  $[\mathbf{74e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  vereinbaren lässt wie ein breites Multiplett bei  $-1,20$  ppm, welches für äquatoriale Methinprotonen spricht. Axial gebundene CH-Protonen werden im erwarteten Bereich von ca.  $-3,5$  ppm nicht entdeckt. Die Herkunft des Singuletts bei  $\delta = -1,32$  lässt sich ebensowenig erklären wie einige andere Signale im positiven Bereich der Skala.

Nur begrenzt Aufschluß über den Reaktionsverlauf bringt der Versuch, Proben der Reaktionslösung beim Durchlaufen der verschiedenen Farbstufen NMR-spektrometrisch zu untersuchen. Einengen der pinkfarbenen Stufe führt zu einem schmutzig weißen, amorphen Feststoff. Er ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sein in [D<sub>8</sub>]THF aufgenommenes <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum enthält zwei chemische Verschiebungen, bei  $\delta = 62$  für B1 bzw. B5 und 70 für B3. Die Daten zeigen zwar eine leichte Hochfeldverschiebung gegenüber dem Edukt **73e**, sie sind jedoch Indiz dafür, daß die Borzentren immer noch recht elektronenarm sind – ähnlich zu Diorganohalogenboranen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet sich neben Signalen im Aromatenbereich ein Singulett bei  $0,77$  ppm, das den BMe-Gruppen zugeordnet wird. Ein breites Multiplett bei  $0,90$  ppm wird mit den Methinprotonen in Verbindung gebracht, die mit den benachbarten Methylgruppen koppeln, für die ein Dublett bei  $1,40$  ppm gefunden wird. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt Verschiebungen für Methylgruppen und den Arylrest.

Die Untersuchung der gelborangen Stufe führt zu einem beigebräunten, amorphen Feststoff mit vier Signalen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, es sind also zu diesem Zeitpunkt mindestens zwei Verbindungen vorhanden. Die Werte bilden zwei Paare im Intensitätsverhältnis 2:1, die aus zwei Signalen bei 6 und 16 ppm sowie 55 und 59 ppm bestehen, welche jeweils zwei Boratomen bzw. einem Boratom entsprechen. Auffällig im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind ein breites Multiplett im negativen Bereich bei  $-0,97$  ppm und die Aromatensignale, die gegenüber der pinkfarbenen Fraktion um etwa  $0,4$  ppm hochfeldverschoben sind – eine Tendenz, die qualitativ auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet wird.

Eine noch weitergehende Hochfeldverschiebung, allerdings nur für die Borkerne, erkennt man bei NMR-spektroskopischer Untersuchung der orangebräunten Stufe. Da im  $^{11}\text{B}$ -NMR sechs Resonanzen detektiert werden, scheint ein Produktgemisch vorzuliegen. Mit Werten von  $\delta = 5$  bis hinunter zu  $-25$  sind nur Borkerne vorhanden, die eine starke elektronische Abschirmung erfahren. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zeigen keinen wesentlichen Unterschied zur gelborangen Stufe.

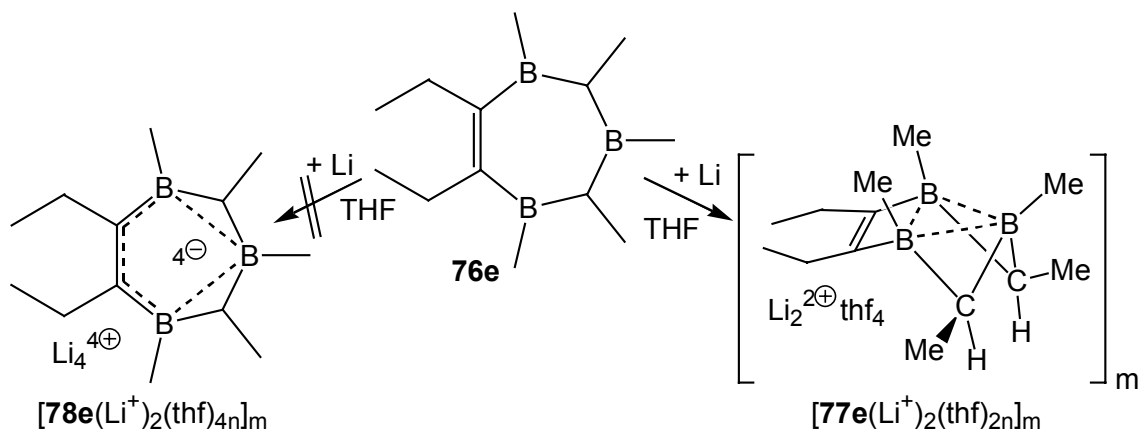
Kristallisationsversuche, die über röntgenstrukturanalytische Untersuchung von Einkristallen die Konstitution zumindest eines Teils der Produkte ermöglicht hätten, gelangen nicht. Es kann jedoch die Aussage getroffen werden, daß eine dianionische Spezies **74e** nur in untergeordnetem Maße entstanden ist. Eventuell erweist sich die  $\text{C}_2$ -Brücke des Benzolrings zwischen B1 und B5 als konformativ zu starr, als daß sie eine Annäherung der Boratome zu einem Dreiring nach Aufnahme zweier Elektronen ermöglichen. Die Anwesenheit des annellierten Aromaten und der interessante Farbverlauf der Reaktion lassen den Schluß zu, daß eine weitergehende Ladungsdelokalisation stattfindet – im Falle der Aufnahme zweier Elektronen ergäbe dies das antiaromatische System **75e**, welches wohl so reaktiv ist, daß es Folgereaktionen eingeht, womit sich die Produktvielfalt erklären ließe.

### C.3.2 6,7-Diethyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3,5-triboracyclo-6-hepten

Als ein Kompromiß zwischen dem Bicyclus **73e** und der Familie der Sechsringe **31** für Reduktionen dürfte der Siebenring **76e** zu bewerten sein, der als Monocyclus wie **73e** einen  $\text{C}_2$ -Spacer enthält, welcher in **76e** jedoch beweglicher sein dürfte. Erstmals wurde das Triborahepten von M. KASCHKE synthetisiert.<sup>[50]</sup>

Bei der Einwirkung von Lithium auf **76e** wird die Bildung von  $[\mathbf{77e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  mit einem trishomoaromatischen  $\text{B}_3$ -Cyclus und  $2\pi$ -Elektronen angenommen, unter Umständen wäre sogar die Aufnahme von vier Elektronen zu  $[\mathbf{78e}(\text{Li}^+)_4(\text{thf})_{4n}]_m$  denkbar, welches

ebenfalls aromatisch wäre, genauer: bishomoaromatisch, und ein  $6\pi$ -Elektronensystem besäße. **78e** könnte dabei als Heteroanalogon des Cyclopentadienylrings betrachtet werden.



**Schema C-52.** Reduktion von **76e** mit Lithium.

Die Reduktion von **76e** mit Li in THF führt über verschiedene Farbstufen von Bläßorange und intensivem Rotorange zu einer orangebraunen Lösung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des beigebraunen Feststoffs, den man nach Einengen der filtrierten Reaktionslösung erhält, beweisen zehn Resonanzen, daß ein Produktgemisch entstanden ist. Ein Signal bei  $-31$  ppm spricht dafür, daß unter anderem trishomoaromatisches **77e**(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub> gebildet wurde. Unterstützt wird diese These durch Verschiebungen im negativen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums bei  $-3,41$  und  $-3,19$  ppm, die axialen Methinprotonen zugerechnet werden. Das Vorliegen zweier breiter Quartetts belegt das Vorhandensein zweier Diastereomerer, jedoch lassen sich äquatoriale Methinprotonen nicht detektieren.

**Tabelle C-24.** NMR-Daten [ppm] von **77e** (Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub> in [D<sub>8</sub>]THF.

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
<u>CH</u> <sub>ax</sub> CH <sub>3</sub>	$-3,41$ (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz)	$-5,9$	
	$-3,19$ (q, 1H)		
CH <u>CH</u> <sub>3</sub>	$1,23$ (d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz)	$12,9$	
<u>CH</u> <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub>		$14,6$	
B <u>CH</u> <sub>3</sub>	$-0,57 - -0,40$ (br)	$14,0$	
B <u>C</u> =		$-16,1$	
B			$-31,4$



Für sämtliche Methylgruppen liegen die Resonanzen in einem Bereich, wie sie für reduziertes **31e** gefunden werden. Signale der Protonen der Ethylgruppen lassen sich nicht separieren, es wird bei 0,9 ppm ein sehr intensives Multipllett detektiert, das wohl auch die Ethylgruppen der erheblichen Anzahl an Nebenprodukten abdeckt. Charakteristisch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist eine Verschiebung bei  $-5,9$  ppm, die nur bei  $^{11}\text{B}$ -entkoppelter Aufnahme detektierbar ist und von den Kohlenstoffzentren der Methineinheiten stammt. Bei  $\delta = -16,1$  erscheint die Resonanz eines borgebundenen Kohlenstoffs, bei dem es sich vermutlich um ein olefinisches C handelt. Der Wert liegt so weit im Hochfeldbereich, daß eine Wechselwirkung mit dem dianionischen  $\text{B}_3$ -Aromaten angenommen wird. Die weiteren Signale liegen im üblichen Bereich für Alkylgruppen, die einzelnen Werte finden sich zusammen mit den anderen NMR-Daten in Tabelle C-24.

Die bei der Umsetzung gebildeten Nebenprodukte rufen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale im Hochfeldbereich von  $-25$  bis  $-11$  ppm hervor, zeigen aber auch Resonanzen im positiven Bereich bei  $\delta = 5, 20$  und  $26$ , wobei letztere Werte auf Zersetzungsprodukte mit OBO-Bindungen deuten. Zwar gibt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keinen Aufschluß über die genaue Konstitution dieser Verbindungen, einzelne funktionelle Gruppen werden jedoch erkannt: zwei Dubletts bei  $0,03$  bzw.  $0,35$  ppm sowie ein breites Multipllett bei  $2,23$  ppm kennzeichnen CHMe-Einheiten zwischen zwei Boratomen.

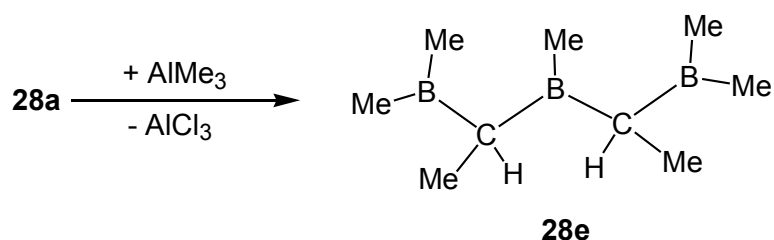
Die analytischen Daten belegen die Bildung von  $[\mathbf{77e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ , das leider nicht in kristalliner Form isoliert werden konnte. Die große Zahl anderer Reaktionsprodukte stellt demgegenüber unter Beweis, daß der olefinische Spacer zwischen den Boratomen die Ausbildung des aromatischen  $\text{B}_3$ -Rings erschwert. Es werden scheinbar andere Reaktionswege eröffnet, die sich nicht exakt rekonstruieren lassen und vermutlich zu einer Spaltung des Rings und intermolekularen Folgereaktionen führen. Für die Bildung des Tetraanions **78e** gibt es keine Hinweise, da hierfür im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufgrund der sehr hohen negativen Ladung eine Verschiebung in höherem Feld zu erwarten wäre.

### C.3.3 2,3,4,5,6-Pentamethyl-2,4,6-triboraheptan

Um herauszufinden, ob sich auch ein acyclisches System mit drei Borzentren durch Lithium reduzieren läßt und durch Selbstorganisation die Ausbildung eines  $2\pi$ -Bishomoaromaten erfolgt, soll am 2,3,4,5,6-Pentamethyl-2,4,6-triboraheptan **28e** getestet werden.

Zur Darstellung von **28e** geht man vom pentachlorierten Triborapentanderivat **28a** aus, welches bei tiefer Temperatur mit  $\text{AlMe}_3$  in Pentan umgesetzt wird. Durch Destillation

gegen den Druck eines paraffinölgefüllten Überdruckblubbers wird zuerst das Solvenz entfernt und danach bei 85 °C das Produkt **28e** gewonnen.



**Schema C-53.** Synthese von **28e**.

Bei **28e** handelt es sich um eine farblose, niederviskose Flüssigkeit, die sich aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit schon bei Anwesenheit nur geringer Luftmengen sofort entzündet und bei Kontakt mit protischen Substanzen zersetzt.

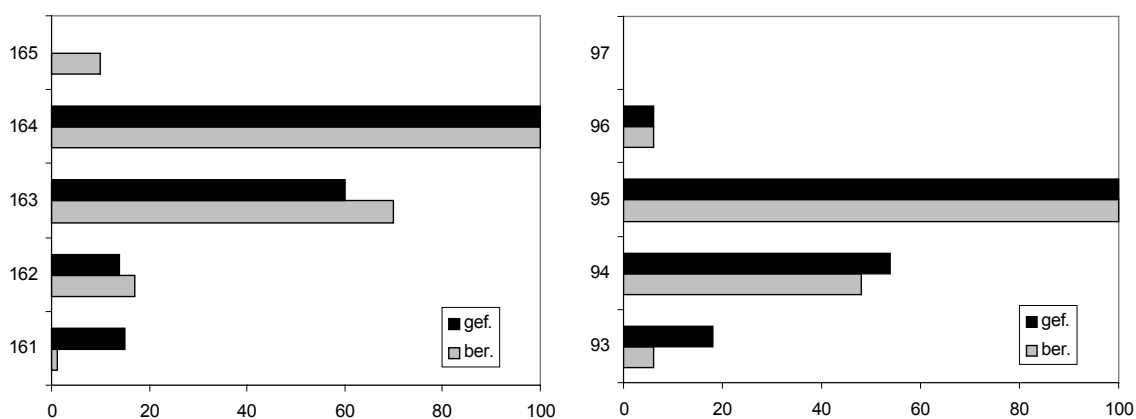
Wie bei den besprochenen cyclischen Systemen gibt es auch bei **28e** Möglichkeiten für Stereoisomere: Die Methinprotonen bzw. die C-gebundenen Methylgruppen können in *syn*- oder *anti*-Stellung zueinander positioniert sein. Deshalb findet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signalsätze. Mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 sind die Diastereomere in unterschiedlichem Maße gebildet worden, es läßt sich jedoch nicht sagen, ob das *syn*- oder *anti*-Isomer überwiegt.

**Tabelle C-25.** NMR-Daten [ppm] von **28e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
<u>CH</u> CH <sub>3</sub>	2,40 [q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	47,0	
	2,59 [q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	51,2	
CH <u>CH</u> <sub>3</sub>	1,10 [d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	12,5	
	1,16 [d, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ ]	13,0	
<u>B</u> CH <sub>3</sub>	0,66 (s, 3H), 0,72 (s, 6H)	10,9	85,0
<u>B</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,77 (s, 24H)	14,4	

Aufgrund der Wechselwirkung mit den Lewis-sauren Borzentren erscheinen die Methinprotonen bei vergleichsweise tiefem Feld. Die borgebundenen Methylgruppen werden bei höherem Feld detektiert als die CMe-Gruppen, was ebenso den Erwartungen entspricht wie die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. In diesem lassen sich die Methinkohlenstoffzentren beider Isomere als breites Signal in der Region um 50 ppm registrieren. Nur eine einzige, breite Resonanz wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gefunden. Mit  $\delta = 85$  ist sie typisch für eine trialkylierte Borverbindung. Die vollständigen NMR-Daten enthält Tabelle C-25.

Die Untersuchung von **28e** im EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei  $m/z = 164$  in nur geringer Intensität (2 %), weshalb es nicht verwundert, daß die gefundene Isotopenverteilung von der berechneten etwas abweicht. Sehr gut als Beleg für die Existenz von **28e** dient jedoch der Fragmentpeak von  $\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{BCHMe}$  bei  $m/z = 95$ , der mit 28 % stärker ist und gute Übereinstimmung mit Berechnungen zeigt. Als Basispeak wird ein  $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}$ -Fragment bei  $m/z = 41$  detektiert.

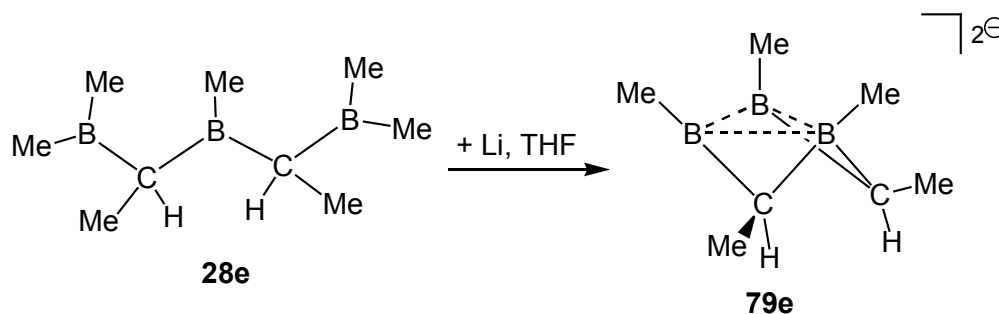


**Abbildung C-26.** Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **28e** und **28e**- $\text{Me}_2\text{BCHMe}$ .

Für eine Reduktion von **28e** mit Lithium sind verschiedene Produkte denkbar. Als kettenartiges Molekül ohne ungesättigte Funktion und ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten, die eine bestimmte Geometrie festlegen könnten, bietet **28e** eine hohe konformative Flexibilität. Bei intramolekularer Ausbildung eines Bishomoaromaten **79e** als  $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  gäbe es verschiedene Möglichkeiten, die in unterschiedlichen Anordnungen der Kationen bestehen.

Aus der spektroskopischen Untersuchung der amorphen Produkte der Reaktion, die in beschriebener Weise durchgeführt wird, zeigt das Vorliegen eines Hauptprodukts mit

einer chemischen Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $-31,6$  ppm, was für eine bishomoaromatische Spezies spricht.



**Schema C-54.** Reduktion von **28e** mit Lithium.

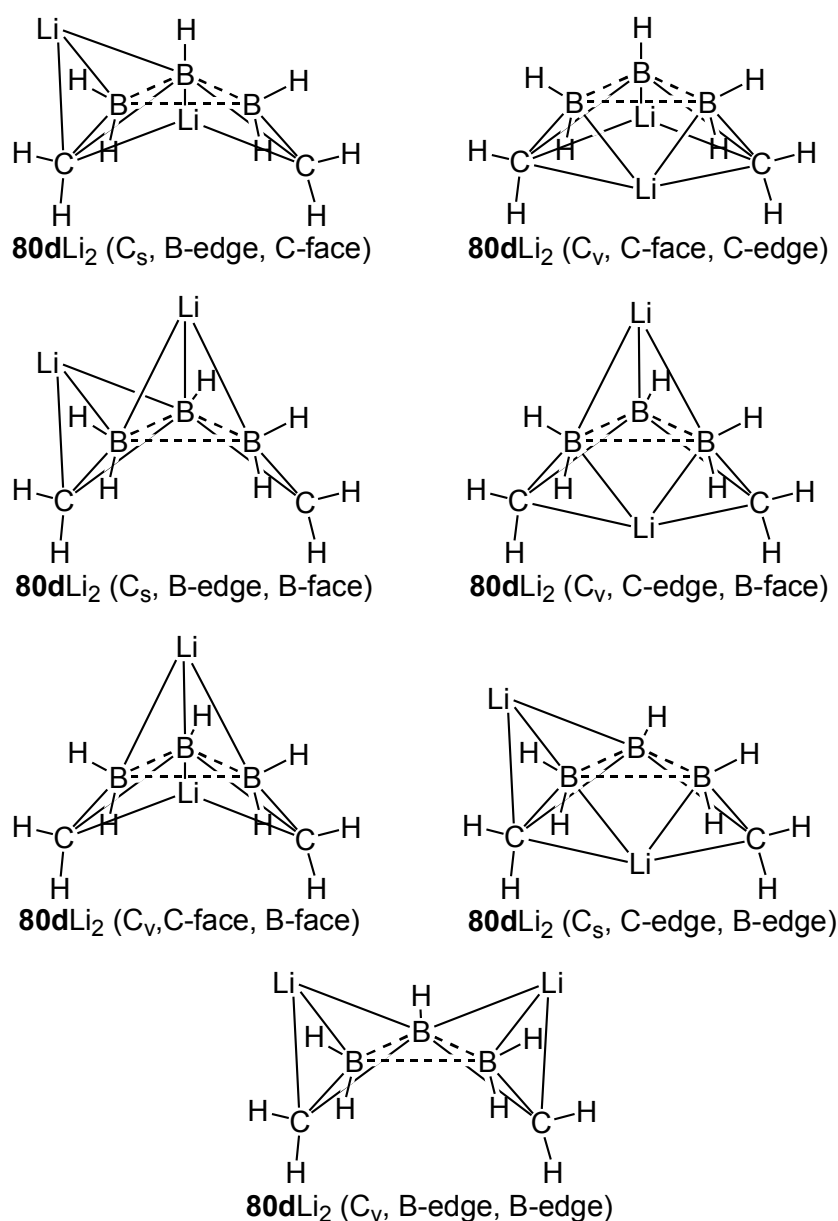
Ein wesentlich schwächeres Signal bei  $-33,4$  ppm deutet entweder auf ein zweites Stereoisomeres oder eine anderes Reduktionsprodukt mit bishomoaromatischem Charakter hin. Möglicherweise ist eine höhere Aggregation zu einem Oligo- oder Polymeren eingetreten. Vier weitere Resonanzen von sehr geringer Intensität mit schlanken Signalen zwischen  $-22$  und  $-14$  ppm deuten ebenfalls auf Borzentren mit hoher Elektronendichte hin.

**Tabelle C-26.** NMR-Daten [ppm] von  $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\underline{\text{CH}}_{\text{ax}}\text{CH}_3$	$-3,49$ [q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz] $-3,30$ [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz]	$-2,4$	
$\underline{\text{CH}}_{\text{eq}}\text{CH}_3$	$1,70$ [q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz]		
$\text{CH}\underline{\text{CH}}_{3\text{eq}}$	$1,24$ [m, 6H]	$17,3$	
$\text{CH}\underline{\text{CH}}_{3\text{ax}}$	$0,82$ [d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz]		
$\underline{\text{BCH}}_3$	$-0,67$ [s(br), $\sim 20\text{H}$ ] $-0,60$ [s(br), $\sim 10\text{H}$ ]	$17,9$	$-33,4$ $-31,6$

Die einfache Zuordnung der Hauptsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt die Vermutung zu, daß im wesentlichen  $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  mit einem intramolekular reduzierten Borheterocyclus **79e** entstanden ist. Für die Methinprotonen finden sich zwei Signalsätze,

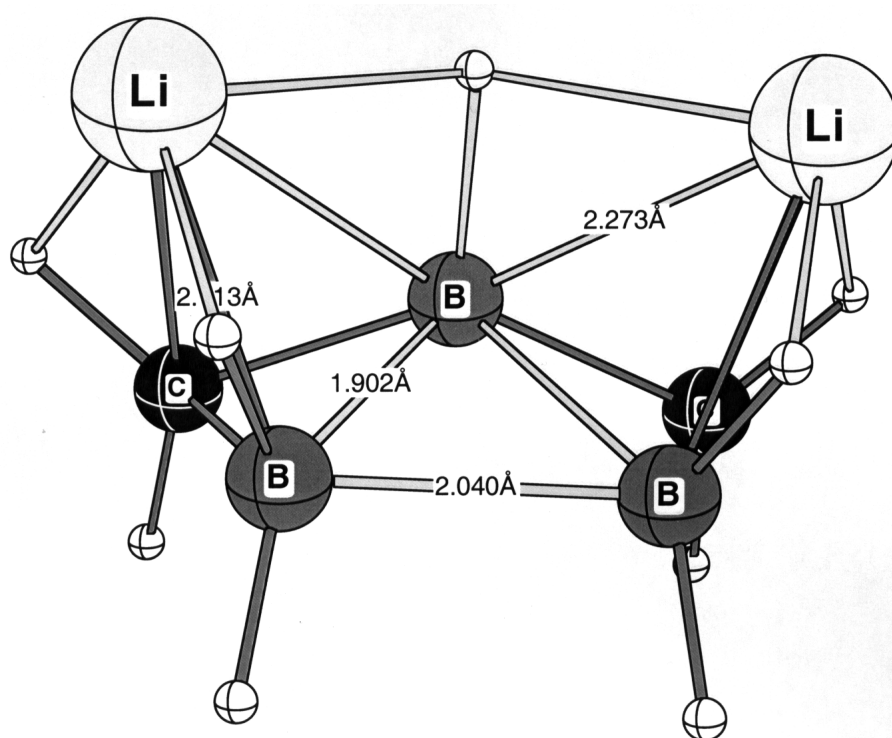
die von zwei möglichen Diastereomeren herrühren. Wie bei den reduzierten Sechsringen kann auch hier zwischen axialen und äquatorialen Positionen unterschieden werden. Einer der Werte für eine axiale C-H-Gruppe ist jedoch unverhältnismäßig intensiv und stammt wahrscheinlich von einem chemisch ähnlichen Nebenprodukt. Für die BMe-Protonen werden breite Singulets im erwarteten Bereich gefunden, Verschiebungen für C-gebundene Methylgruppen treten ebenfalls auf, doch läßt sich nur für eine CH<sub>3</sub>-Gruppe die Multiplizität bestimmen. Als Charakteristikum für reduziertes **28e** erkennt man im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum im schwach negativen Bereich ein Signal für Methinkohlenstoff-Atome. Die C- und B-gebundenen Methylgruppen zeigen Resonanz bei fast gleichen Werten, die mit den übrigen NMR-Daten in Tabelle C-26 zusammengefaßt sind.



**Abbildung C-27.** Isomere von Li-reduziertem (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

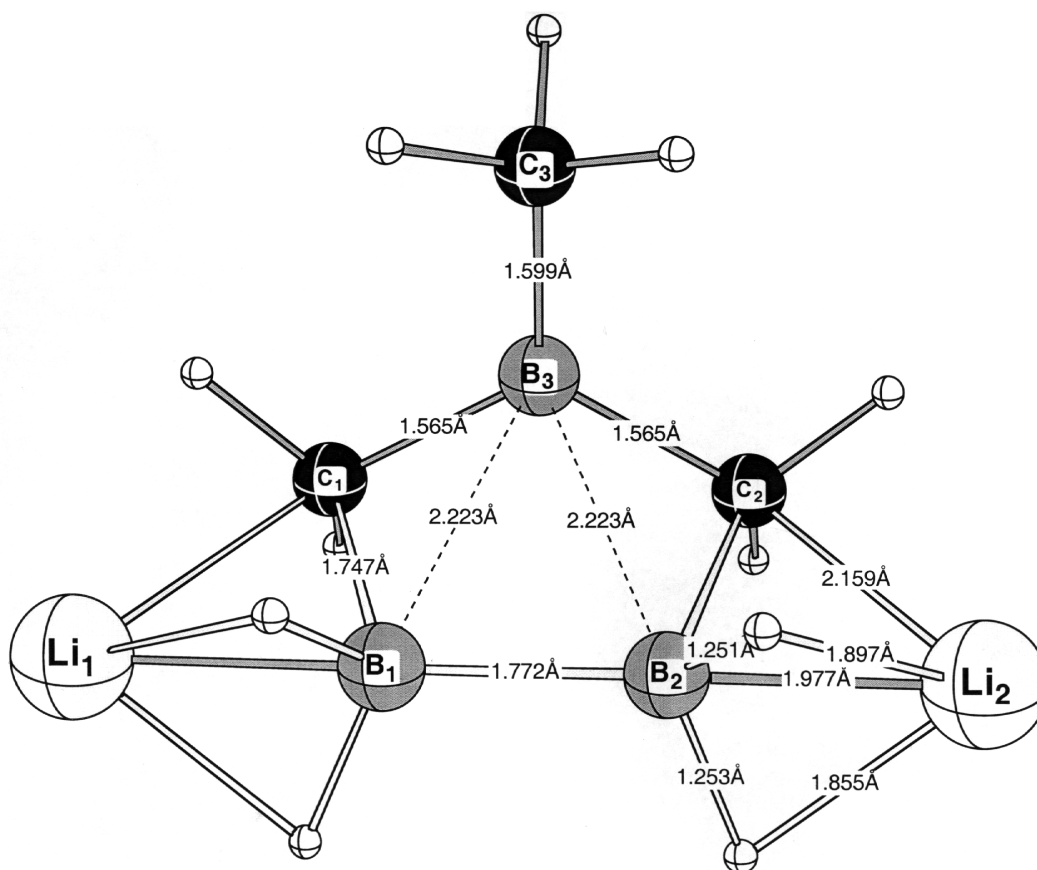
Wichtige Hinweise auf die Konstitution und Konformation von reduziertem **28e** liefern *ab initio*-Rechnungen von P. v. R. SCHLEYER.<sup>[77]</sup> Ausgangspunkt ist der Grundkörper **80d**, dem doppelt reduzierten, ausschließlich Wasserstoff als Substituenten tragenden 1,3,5-Triborapentan. Dessen denkbare Isomere **80dLi<sub>2</sub>** mit wechselnden Positionen der Li-Kationen sind in Abbildung C-27 aufgeführt.

Gemäß Rechnungen auf RHF/6-31G(d)-Niveau ist bei **80dLi<sub>2</sub>** das Isomer am stabilsten, bei dem beide Li-Kationen über eine B<sub>2</sub>C-Fläche koordinieren. Während bei reduziertem Triboracyclohexan gemäß Rechnungen die Verknüpfung mit der B<sub>3</sub>-Fläche favorisiert wird und das zweite Lithiumzentrum an eine C<sub>2</sub>B-Fläche gebunden ist, liegt hierin demnach ein wichtiger Unterschied. Da der Borheterocyclus selbst keine C<sub>3v</sub>-Symmetrie besitzt, weil nur zwei Methylengruppen die Borzentren verbrücken, sind die berechneten B-B-Abstände unterschiedlich groß, wobei die Bindung zur „offenen“ Seite leicht elongiert ist. Der dianionische Borheterocyclus läßt sich nicht nur als Bishomoaromat interpretieren, sondern auch als Carboran. Mit 16 Gerüsteelektronen bei fünf Polyederecken wird ihm als Dicarbapentaboran eine *arachno*-Struktur beigemessen, die sich von einer pentagonalen Bipyramide ableitet, bei der eine Spitze und ein basaler Gerüstbaustein fehlen.



**Abbildung C-28.** Berechnete Molekülstruktur von **80dLi<sub>2</sub>**.

Wie sehr Molekülstrukturen durch Substituenteneinflüsse verändert werden, zeigen Rechnungen des gleichen Typs für **80d'**Li<sub>2</sub>, bei dem am mittleren Boratom des Triborapentandiids anstelle eines Wasserstoffatoms eine Methylgruppe gebunden ist. Durch vermutlich sterischen Einfluß weichen die beiden Lithiumzentren aus und sind nun nicht mehr flächenverknüpft, sondern nur über B-C-Kanten an den Bishomoaromaten gebunden. Zur koordinativen Absättigung kommt es zu einer Wechselwirkung der Lithiumkationen mit beiden B-H-Bindungen der beiden terminalen BH<sub>2</sub>-Gruppen. Durch die veränderte Anordnung werden die B-B-Bindungen beeinflusst: Der Abstand an der „offenen“ Seite ist nun kürzer als die B-B-Distanzen zwischen den methylenverbrückten Boratomen. Außerdem ist der borheterocyclische Ring nun fast planar. Damit ist ebenfalls eine Deutung als *arachno*-Carboran möglich, im Unterschied zu **80d** fehlen hier jedoch beide Spitzen einer pentagonalen Bipyramide.



**Abbildung C-29.** Berechnete Molekülstruktur von **80d'**Li<sub>2</sub>.

Die Rechnungen zeigen eine interessante Abhängigkeit der Struktur von Substituenten. Für den Fall des synthetisierten **[79e(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub>** mit insgesamt sieben Methylresten kann deshalb keine Aussage hinsichtlich der Molekülstruktur samt Anordnung der Li-Zentren

gemacht werden. Leider konnten im Experiment keine Einkristalle erhalten werden, deren röntgenographische Betrachtung Vergleiche mit der Theorie zuließe. Kristallisationsversuche werden insbesondere dadurch erschwert, daß sich Lösungen von **79e** noch leichter zersetzen als reduzierte Derivate von **31**. Ursache für den Zerfall sind wohl Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren im Schliffett.

### C.3.4 2,4-Dimethyl-1,3,5-triborapentan

Um möglichst präzise Vergleiche zwischen den Ergebnissen der Rechnungen aus dem vorigen Kapitel und einem reduzierten Triborapentan anstellen zu können, wird die Synthese des 2,4-Dimethyltriborapentans **28d** angestrebt, das nach Reduktion mit Lithium einen großen Schritt auf dem Weg zum Grundkörper **80d** bedeuten würde.

Zur Synthese des Edukts wird das Chlorboran **28a** eingesetzt. Eine Substitution von Chlor durch Wasserstoff mit einem ionischen Hydrid, getestet wird NaH, würde zwar ohne Nebenreaktion direkt zu **28d** führen und als Zweiphasenreaktion eine Aufarbeitung erleichtern, doch leider findet in Medien, die das solvolyseempfindliche Chlorboran auch in der Hitze nicht angreifen, keine Reaktion statt. So soll ein Cl/H-Austausch mit Lithiumboranat versucht werden. Es ist aber ungewiß, ob dadurch eine direkte Synthese von **28d** gelingt, da bei einem analogen Versuch in Kapitel C.1.1.6 die Adduktbildung des Organoborans mit  $BH_3$ -Einheiten beobachtet wurde.

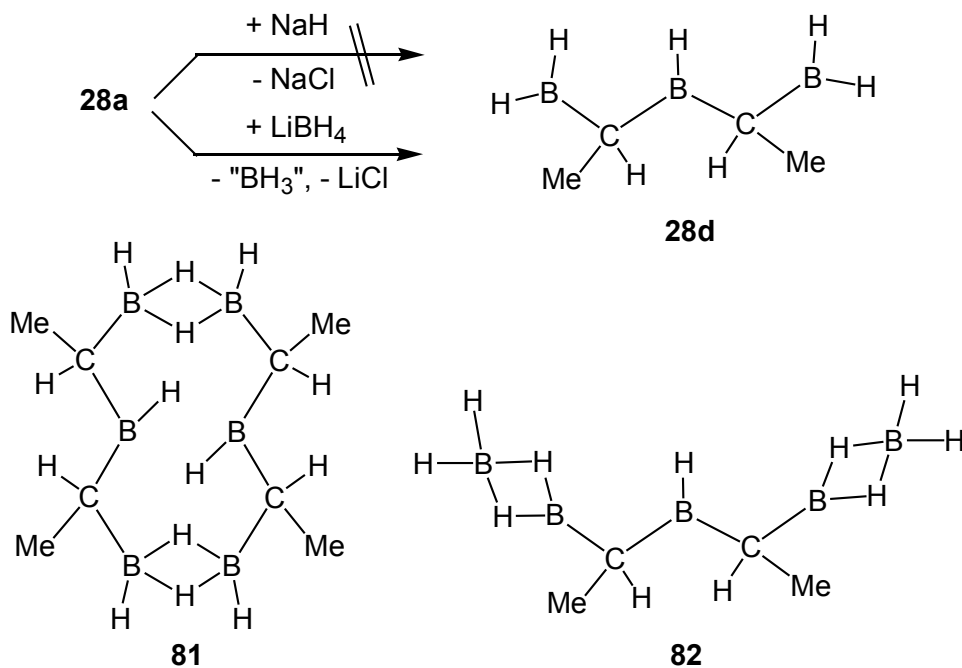
In der praktischen Durchführung stellt man fest, daß **28a** in siedendem *n*Hexan mit  $LiBH_4$  reagiert, dabei entstehendes Diboran läßt sich in einer THF-Tauchung absorbieren. Nach Filtration der weißen Suspension werden flüchtige Bestandteile, worunter auch **28d** zu rechnen wäre, falls es sich monomer isolieren ließe, bei R.T. im HV entfernt und in einer Kühlfalle aufgefangen. Zurück bleibt eine farblose, viskose Flüssigkeit mit Spuren von  $LiBH_4$ , das aus der Lösung als weißer Feststoff ausfällt. Diese Fraktion ist empfindlich gegenüber Feuchtigkeitseinwirkung und zersetzt sich an der Luft durch Explosion mit grüner Flamme.

Beide Fraktionen enthalten Bor. Der Kühlfalleninhalt läßt sich jedoch außer durch  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie auf keine weiteren Kerne untersuchen, da eine destillative Abtrennung des Lösemittels nicht gelingt. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum finden sich drei Resonanzen bei -14, 25 und, sehr schwach, bei 37 ppm, wovon die beiden ersten im protonengekoppelten Spektrum in ein nicht näher charakterisierbares Multiplett und ein Dublett aufspalten. Dies würde auf den ersten Blick auf **28d** hinweisen, für das ein Dublett der BH-Gruppe und ein Triplett der  $BH_2$ -Gruppen erwarten wird. Der Betrag der BH-



Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{BH}}$  ist mit 206 Hz sehr groß. Vergleichbare Werte findet man üblicherweise für sp-hybridisierte Boratome.

Komplizierter gestaltet sich die Interpretation des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums des Rückstandes. Man erkennt als schwaches Signal Spuren von  $\text{LiBH}_4$  und als stärkste Resonanz ein schwer aufzulösendes Multiplett bei  $\delta = 25$ , was für dieselbe Gruppierung sprechen dürfte wie sie in der Kühlfallenfraktion gefunden wurde. Das zweitintensivste Signal bei 18 ppm zeigt ebenfalls eine nicht identifizierbare Multiplizität.  $\text{BH}_x$ -Gruppen scheinen auch für den schwachen Peak bei  $-24$  ppm vorzuliegen, wasserstofffrei sind hingegen die Borzentren der nicht zuzuordnenden Singulets bei  $\delta = 6$  und 35. Letztere Resonanz stammt vermutlich von einer sauerstoffhaltigen Verbindung mit OBO-Bindungen, die eventuell durch Kontakt mit sauerstoffhaltigem Schlifffett während des Erhitzens am Rückfluß entstanden ist.



**Schema C-55.** Versuch zur Synthese von **28d**.

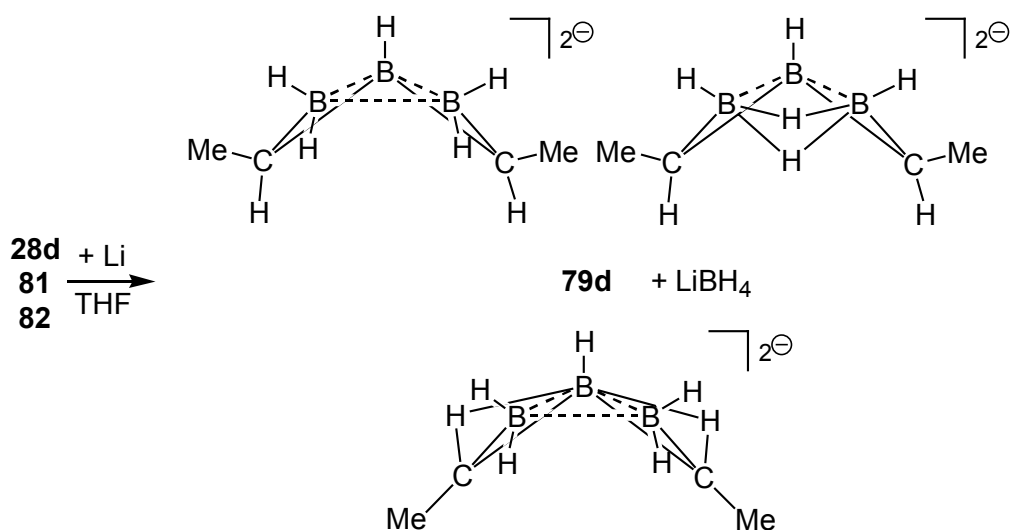
Keine Hilfe zur Entschlüsselung des Produktgemischs gibt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Ein Triplet bei 0,89 ppm läßt sich nicht zuordnen. Ein sehr breiter Peak mit angedeuteter Multiplizität und einem Scheitel bei 1,02 ppm beinhaltet wohl ebenso Alkylgruppen, wie das doppelt so intensive Multiplett bei 1,23 ppm.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum offenbart vier schlanke Signale bei 1,4, 14,3, 23,0 und 32,0 ppm, die von C-gebundenen Methygruppen stammen. BMe-Einheiten findet man für die beiden

breiten Signale bei 10,9 und 15,1 ppm. Aus der Anzahl der Signale ergibt sich die Annahme von mindestens zwei Produkten. Möglicherweise haben sich einzelne Moleküle von **28d** unter Ausbildung von BHB-Brücken stabilisierend aggregiert, beispielsweise zum Dimeren **81**, oder es ist ein  $\text{BH}_3$ -Addukt **82** entstanden.

Da beide Fraktionen **28d** enthalten, werden beide einer Reduktion mit Lithium in THF unterzogen. Es ist zu untersuchen, ob ein bishomoaromatisches System **79d** entsteht oder mit der Elektronenaufnahme eine Umlagerung einhergeht, die zu anderen Produkten führt.

Verdünnen des Kühlfalleninhalts aus der Eduktsynthese mit THF und Suspendieren mit Li-Pulver zeigt keine optische Veränderung – die flüssige Phase bleibt klar. Nach Entfernen des Lösemittels liegt ein weißer, amorpher Feststoff vor. Von seinen spektroskopischen Daten überrascht das Hauptsignal im  $^{11}\text{B}$ -NMR: Bei  $\delta = -42$  liegt ein Quintett als bei weitem dominierendes Signal vor, bei dem es sich um Lithiumboranat handelt, es scheint also wie bei **33** Zersetzung unter Spaltung des Organoborangerüsts von **81** eingetreten zu sein. Zwei Signale im Verhältnis von 2:1 bei  $-28$  und  $-30$  ppm liegen im Bereich, wie er dem gewünschte Reduktionsprodukt **79d** entspräche, die Multiplizität als Quartett und Quintett mit Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{BH}}$  von 111 bzw. 52 Hz ist jedoch rätselhaft. Unter den übrigen drei schwachen Signalen sind jene bei  $-10$  und bei  $-13$  ppm wasserstofffreien Borzentren zuzurechnen, ein Triplett bei  $-18$  ppm ( $^1J_{\text{BH}} = 90$  Hz) stammt von einer  $\text{BH}_2$ -Funktion.



**Schema C-56.** Versuch zur Reduktion von **28d** und unbekanntem Nebenprodukten mit Lithium.

Einwandfrei zuordnen läßt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur das Quartett des Boranats. Ansonsten findet man nur zwei breite, nicht auflösbare Multipletts zwischen 0,56 und 0,67 sowie von 0,70 bis 0,80 ppm. Die Herkunft des breiten Singulettts bei  $\delta = 1,33$  bleibt ebenso ungewiß.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt C-alkyl-Signale bei 13,7 und 15,4 ppm, die von CH-gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen stammen. Eine verbreiterte Resonanz bei 8,1 ppm deutet auf borgebundene Kohlenstoffzentren. Zwei weitere Peaks bei 30,5 und 31,8 ppm stammen von Alkylgruppen, die eine leichte Entschirmung erfahren.

Wird die ölige Flüssigkeit aus der Synthese von **28d** einer Reduktion mit Li in THF unterzogen, erhält man nach kurzer Zeit eine gelbe Suspension, die nach Filtration und Entfernung des Solvenz einen weißen Rückstand ergibt, der durch NMR-Untersuchung hauptsächlich als  $\text{LiBH}_4$  identifiziert wird. Auch bei den übrigen Werten finden sich Übereinstimmungen mit dem zuvor beschriebenen Experiment, wie beispielsweise das Quartett bei  $-28$  und das Triplett bei  $-18$  ppm. Resonanzen bei  $\delta = -33$  und  $-31$  lassen aufgrund ihrer Beträge aber auch durch ihr Intensitätsverhältnis auf bishomoaromatisches **79d** schließen. Die Multiplizität dieser Signale überlagert sich jedoch nicht nur untereinander, sondern auch mit dem Quartett des benachbarten Signals bei  $-28$  ppm und kann deshalb nicht vollständig aufgelöst werden.

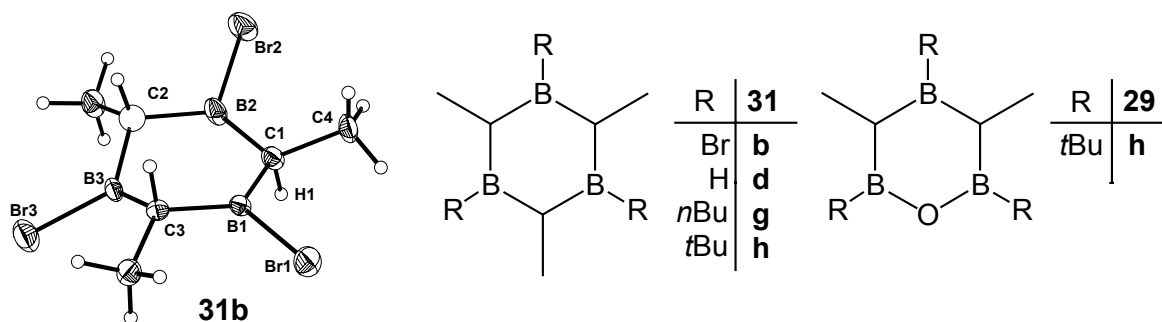
Keine Hilfe bei der Analyse der Reaktionsprodukte bietet das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das außer dem Quartett für  $\text{LiBH}_4$  nur ein unaufgelöstes Multiplett über den weiten Bereich von 0,8 – 1,1 ppm zeigt.

Für beide Versuche läßt sich im negativen Bereich kein Signal finden, wie es für die Methinprotonen von **79d** anzunehmen wäre. Möglicherweise treten diese als H-Brücken in Wechselwirkung mit den Boratomen.

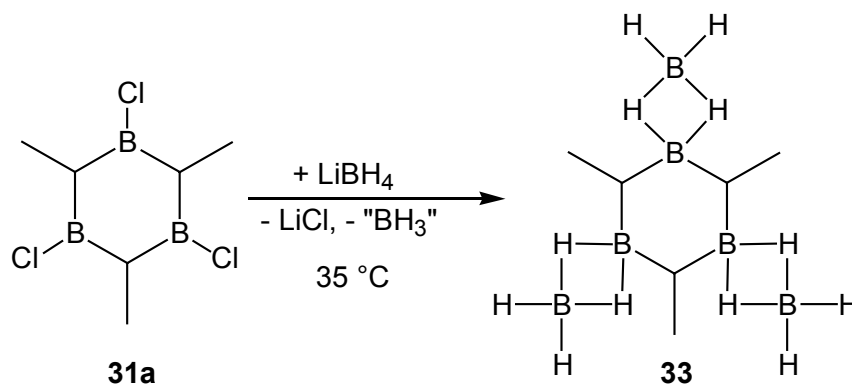
## D Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Triboracyclohexane und weitere Verbindungen mit 1,3,5-ständigen Borzentren synthetisiert und auf ihre Reaktivität untersucht.

Zunächst werden aufbauend auf der bekannten Hydroborierung von Acetylen mit  $\text{HBCl}_2$  neue 1,3,5-Triboracyclohexanderivate **31** mit Methylgruppen in 2,4,6-Stellung synthetisiert. Die Bromverbindung **31b** wird dabei in kristalliner Form gewonnen und röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt. Bei den *n*- und *t*-butylierten Cyclen **31g** und **h** handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten. Als Nebenprodukt von **31h** wird der Oxaring **29h** gewonnen, der sich wohl durch Feuchtigkeitsspuren im *t*Butylierungsreagenz bildet und nicht von **31h** abgetrennt werden kann.

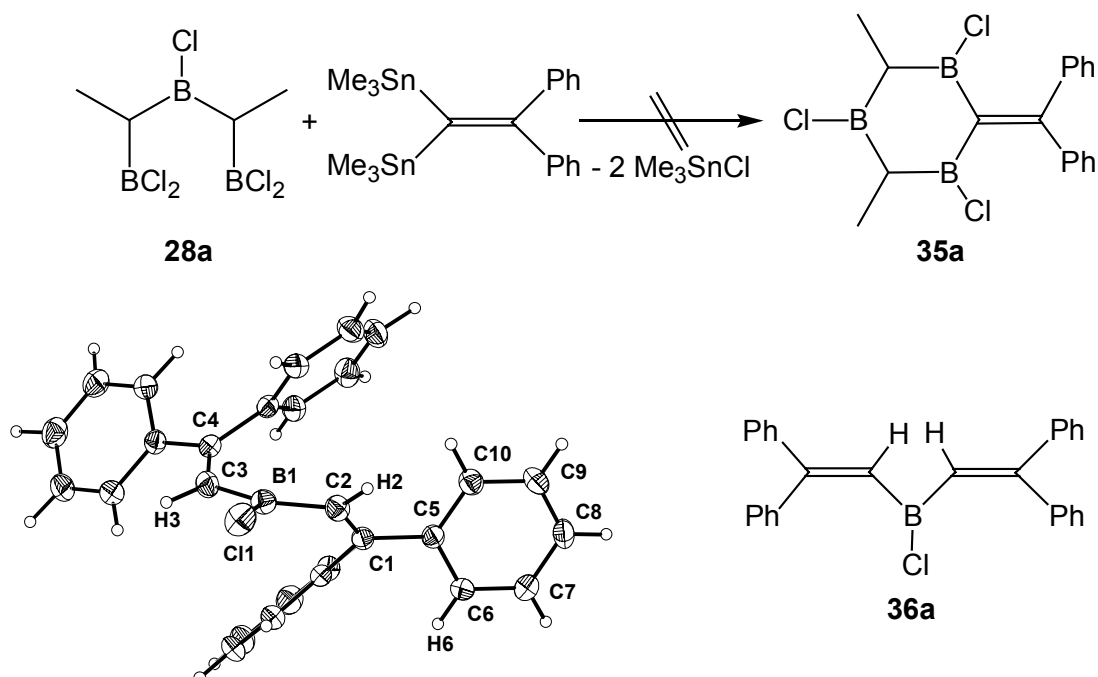


Der Versuch eines Cl/H-Austauschs in **31a** mit ionischen Hydriden scheiterte. Dagegen bildet sich mit  $\text{LiBH}_4$  nicht das erwartete Substitutionsprodukt **31d**, sondern das Trisboran-Addukt **33**.

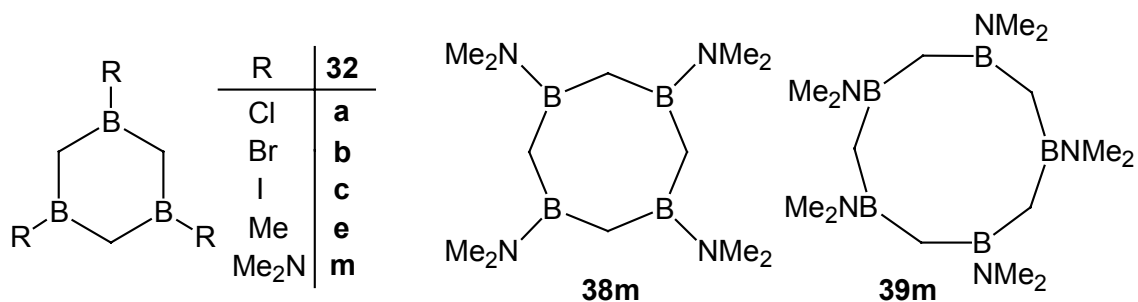


Beim Versuch, **35e** mit einer exocyclischen, phenylsubstituierten Doppelbindung herzustellen, erhält man nicht das Zielmolekül sondern in geringer Menge das

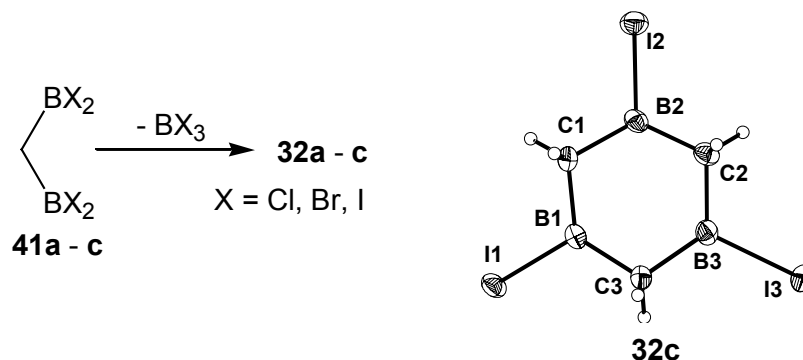
Divinylchlorboran **36a**, dem ersten Vertreter dieser Substanzklasse. **36a** wird spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.



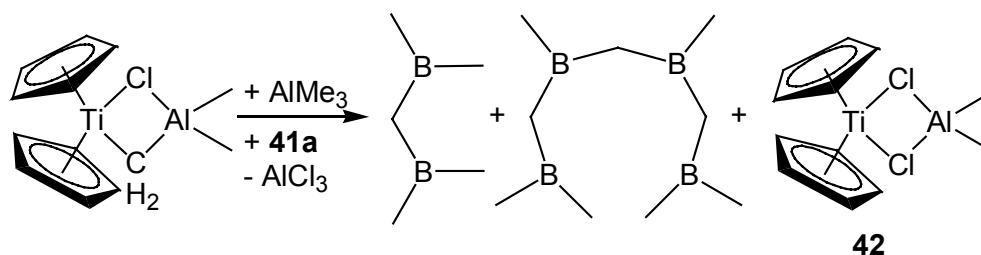
Zur Synthese von Derivaten des 1,3,5-Triboracyclohexans **32** wird versucht, die bekannte Route über die Umsetzung von Methylendilithium mit Bis(dimethylamino)chlorboran zu optimieren. Dabei zeigt die MS-Charakterisierung des Aminoderivats **32m**, daß auch die größeren Ringe **38m** und **39m** entstanden sind.



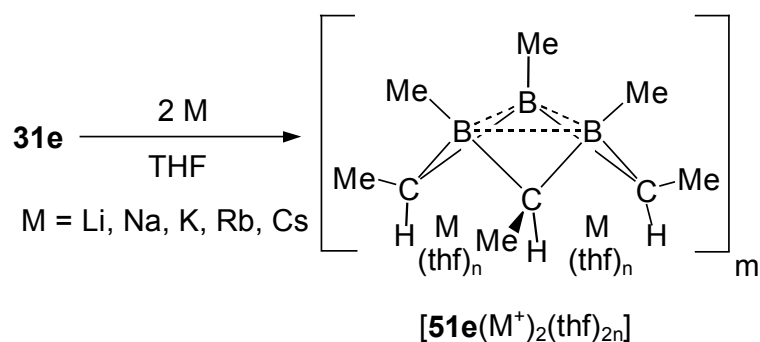
Versuche zum Aufbau der halogenierten Derivate **32a-c** gelingen durch Vakuumthermolyse der Bis(dihalogenboryl)methane **41a-c**, von denen **41b** erstmals aus **41a** und  $\text{BBr}_3$  erhalten wird. Während sich die chlor- und bromsubstituierten Verbindungen **32a** und **b** nur in Spuren spektroskopisch nachweisen lassen, werden von **32c** nach 13tägiger Umsetzung bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  Kristalle isoliert, deren Röntgenstrukturanalyse einen schwach gewinkelten Ring in Sesselkonformation zeigt.



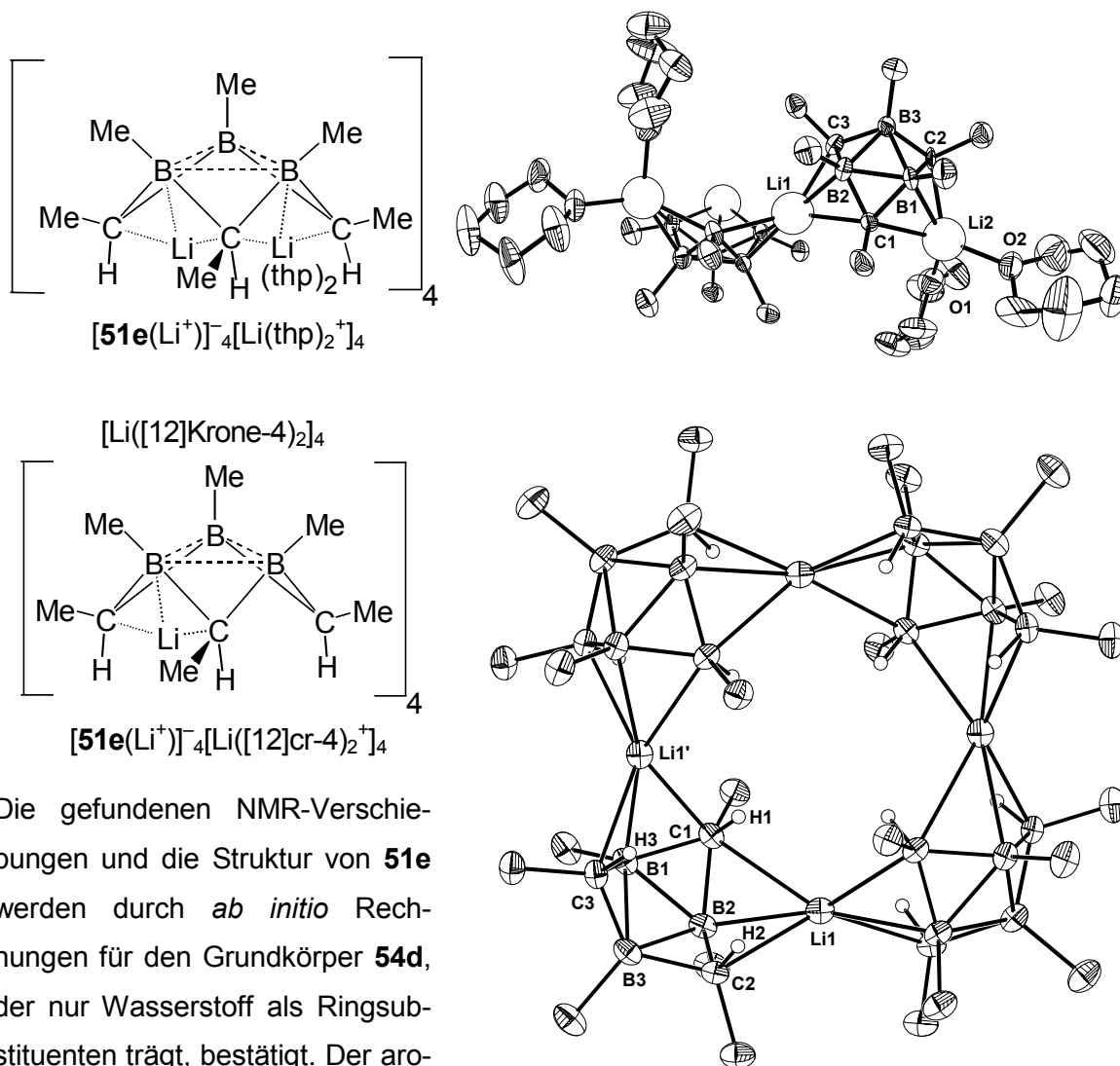
Über die Methylierung von **32c** mit  $\text{AlMe}_3$  ist erstmals das Trimethylderivat **32e** zugänglich. Um ohne Zwischenstufen direkt von **41a** nach **32a** zu gelangen, wird eine Umsetzung mit TEBBE's Reagenz vorgenommen. Bei dieser Reaktion lässt sich jedoch kein Borheterocyclus gewinnen, es entsteht ein leichtflüchtiges Alkylboran und der blaue Komplex  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlMe}_2]$ , **42**, von dem eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde.



Eine hohe Reaktivität zeigt **31e** gegenüber Alkalimetallen. Von Lithium in THF oder Ether nimmt **31e** zwei Elektronen in die leeren p-Orbitale der Boratome auf, womit gravierende elektronische und strukturelle Veränderungen einhergehen: Die Borzentren nähern sich einander an und bilden im entstandenen Dianion **51e** einen trishomoaromatischen Cyclus, der isoelektronisch zum Trishomocyclopropenylium-Kation ist. Die Reduktion macht sich mit teilweise drastischen Änderungen der chemischen Verschiebungen spektroskopisch bemerkbar, beispielsweise im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit  $-29$  ppm für **51e** gegenüber  $84$  ppm für das Edukt.

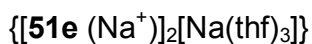
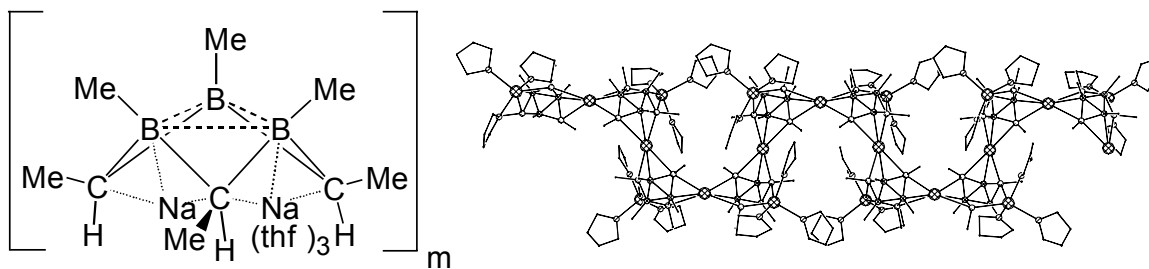


Nach der Zugabe von THP bzw. [12]Krone-4 zur Reaktionslösung fallen Kristalle aus. Es handelt sich um die cyclischen, tetrameren Aggregate  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2^+]_4$  und  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_2^+]_4$ , bei denen die einzelnen Ringeinheiten mit Li-Kationen über  $\text{C}_2\text{B}$ -Flächen verbrückt werden. Während bei  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2^+]_4$  die verbleibende Hälfte der Li-Zentren terminal an  $\text{C}_2\text{B}$ -Flächen koordiniert (abgebildet ist nur die Hälfte des Moleküls), werden sie in  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_2^+]_4$  vom Kronenether komplexiert (nur ein  $[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_2^+]$  ist abgebildet).

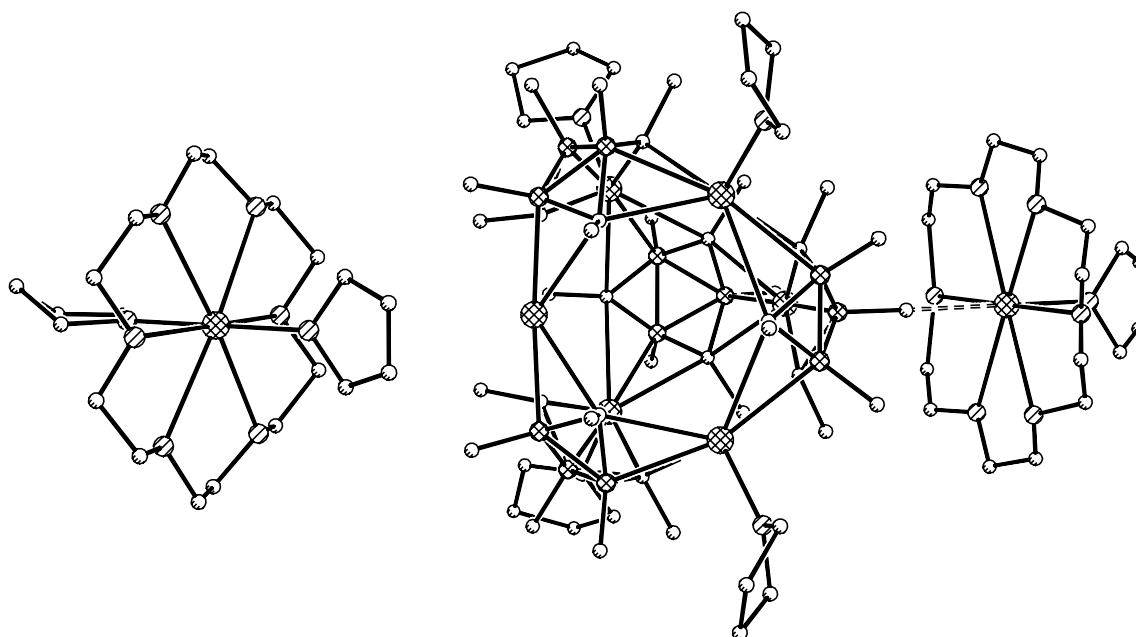
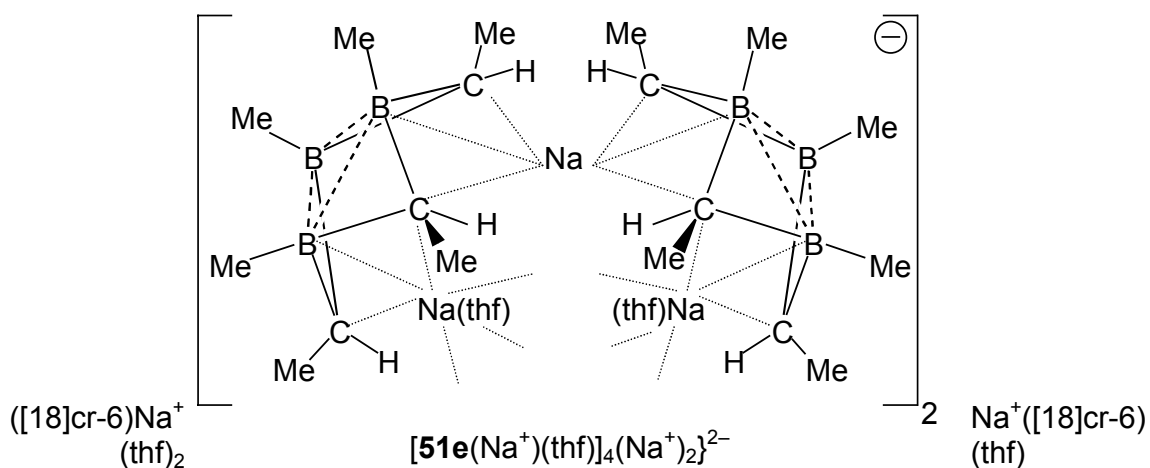


Die gefundenen NMR-Verschiebungen und die Struktur von **51e** werden durch *ab initio* Rechnungen für den Grundkörper **54d**, der nur Wasserstoff als Ringsubstituenten trägt, bestätigt. Der aromatische Charakter des Dianions wird durch NICS-Berechnungen ebenfalls theoretisch untermauert: Mit einem NICS(rc)-Wert von  $-22,5$  ist **54d** ähnlich aromatisch wie Benzol.

Alternativ lässt sich doppelt reduziertes Triboracyclohexan als *hypho*-Cluster beschreiben. Die Reduktion von **31e** mit Natrium führt ebenfalls zum trishomoaromatischen **51e**. Das Kristallisat aus der eingengten Reaktionsmischung in THF ergibt das Polymere  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)]_4[\text{Na}(\text{thf})_3^+]\}_m$ , bei dem die Na-verbrückten Ringeinheiten rechtwinklige Windungen bilden.

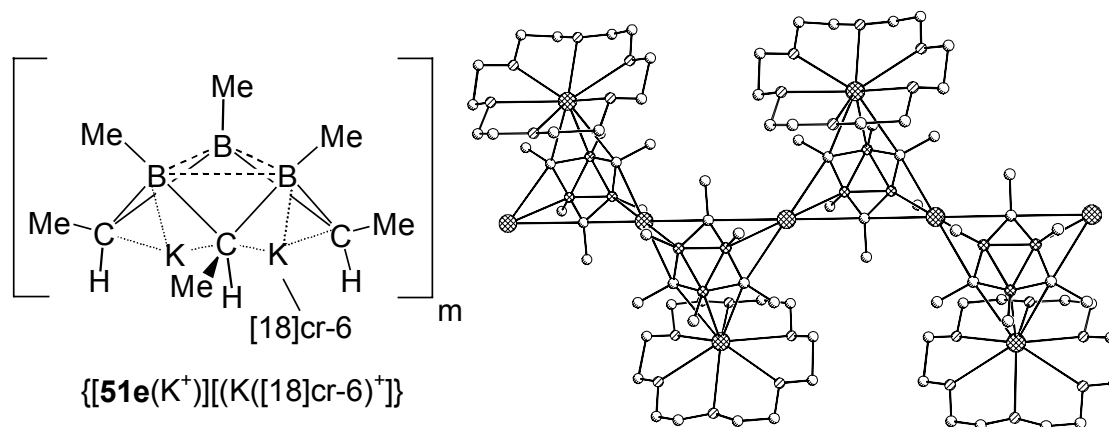


Beim Versetzen von gelöstem  $[51e(Na^+)_2(thf)_{2n}]_m$  mit [18]Krone-6 bilden sich ebenfalls Kristalle. Es handelt sich dabei um  $\{(thf)_2Na([18]cr-6)\}^+ \{[51e(Na^+)(thf)]_4(Na^+)_2\}^{2-} \{(thf)Na([18]cr-6)\}^+$ , ein außergewöhnliches Tetrameres, bei dem ein Oktaeder aus sechs Na-Zentren von vier Ringeinheiten tetraedrisch koordiniert ist. Die verbleibenden beiden Natriumionen sind von THF und Kronenether umgeben, eines von ihnen geht eine agostische Wechselwirkung mit einer BMe-Gruppe der Zentraleinheit ein.



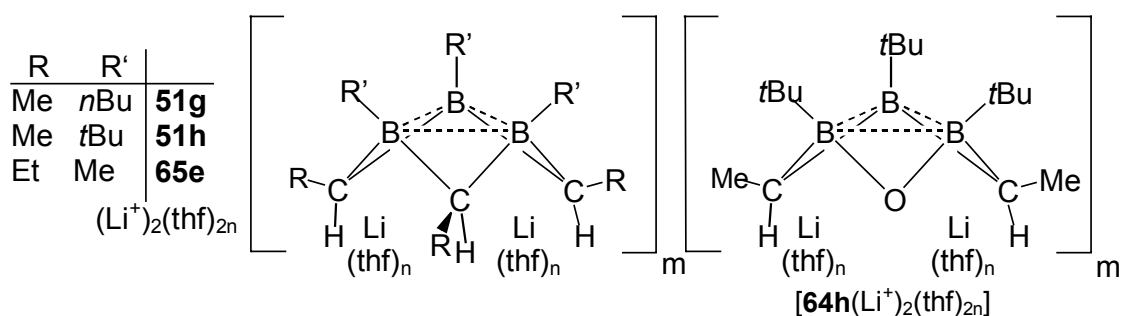


Setzt man **31e** mit Kalium um, kristallisiert nach Zugabe von [18]Krone-6 das Polymere  $\{[51e(K^+)] [K([18]cr-6)_3^+]\}_m$ . Es handelt sich um eine Zickzack-Kette, bei der die terminal gebundenen Kaliumionen von Kronenether abgesättigt werden und die verbrückenden K-Zentren auf einer Geraden liegen.

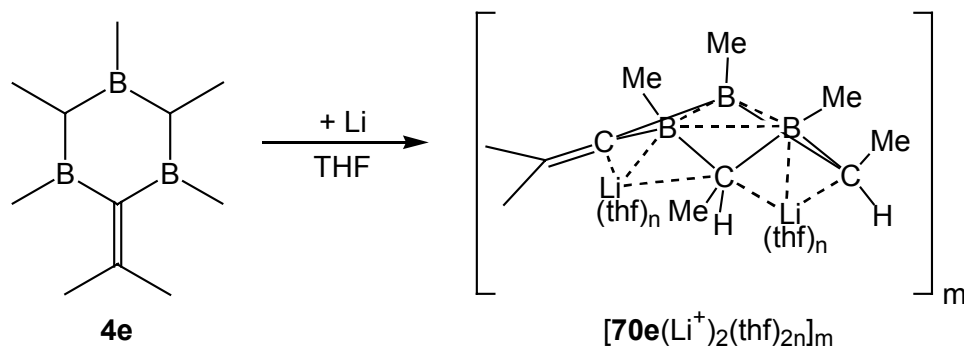


Mit Rubidium und Cäsium werden aus **31e** zwar trishomoaromatische Dianionen erhalten, es lassen sich aber nur die amorphen, löslichen Produkte  $[51e(Rb^+)_2(thf)_{2n}]_m$  und  $[51e(Cs^+)_2(thf)_{2n}]_m$  gewinnen.

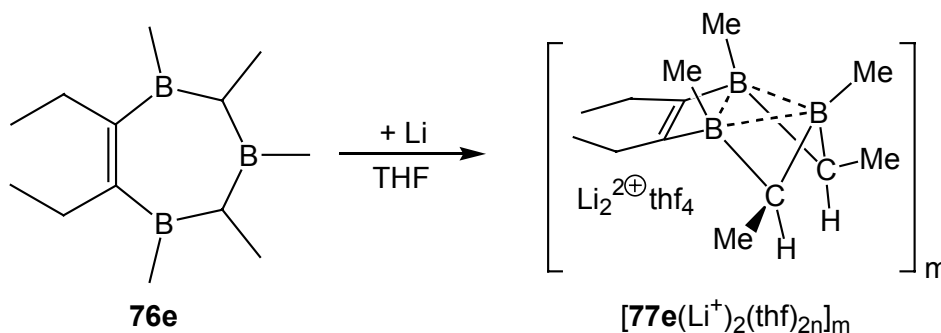
Die Reduktion mit Lithium gelingt auch bei anderen Derivaten: Aus **31g** und **h** lassen sich die entsprechenden Dianionen als amorphe Produkte isolieren. Der mit **31h** anfallende Oxaring **29h** unterzieht sich dabei derselben Reaktion zum Trishomoaromaten **64h**.



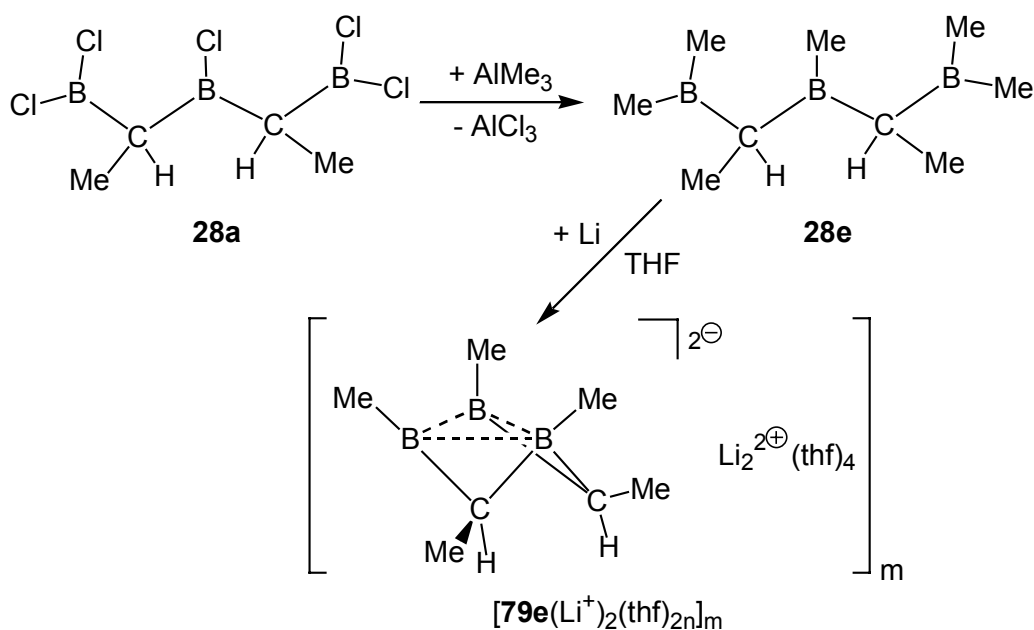
Andere Alkylreste am Ringkohlenstoff wie bei **43e** mit C-gebundenen Ethylresten unterliegen der Reduktion mit Li genauso wie **4e** mit einer exocyclischen Doppelbindung, ohne daß Kristalle gebildet werden.



Weitere Experimente zeigen, daß die Boratome bei der Synthese von Trishomoaromaten nicht notwendigerweise in einem Sechsering eingebunden sein müssen. So überwiegt bei der Reduktion des Triboracycloheptens **76e** die Bildung von  $[\text{77e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ .



Die Methylierung von **28a** mit  $\text{AlMe}_3$  ergibt das pyrophore Triborapentanderivat **28e**, welches unter Einwirkung von Lithium einen intramolekularen Zusammenschluß der drei Borzentren zur Bishomoverbindung  $[\text{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  bewirkt.



## E Experimenteller Teil

### E.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Die entsprechenden Apparaturen wurden zweimal im HV ausgeheizt und mit Schutzgas gespült, die LM nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

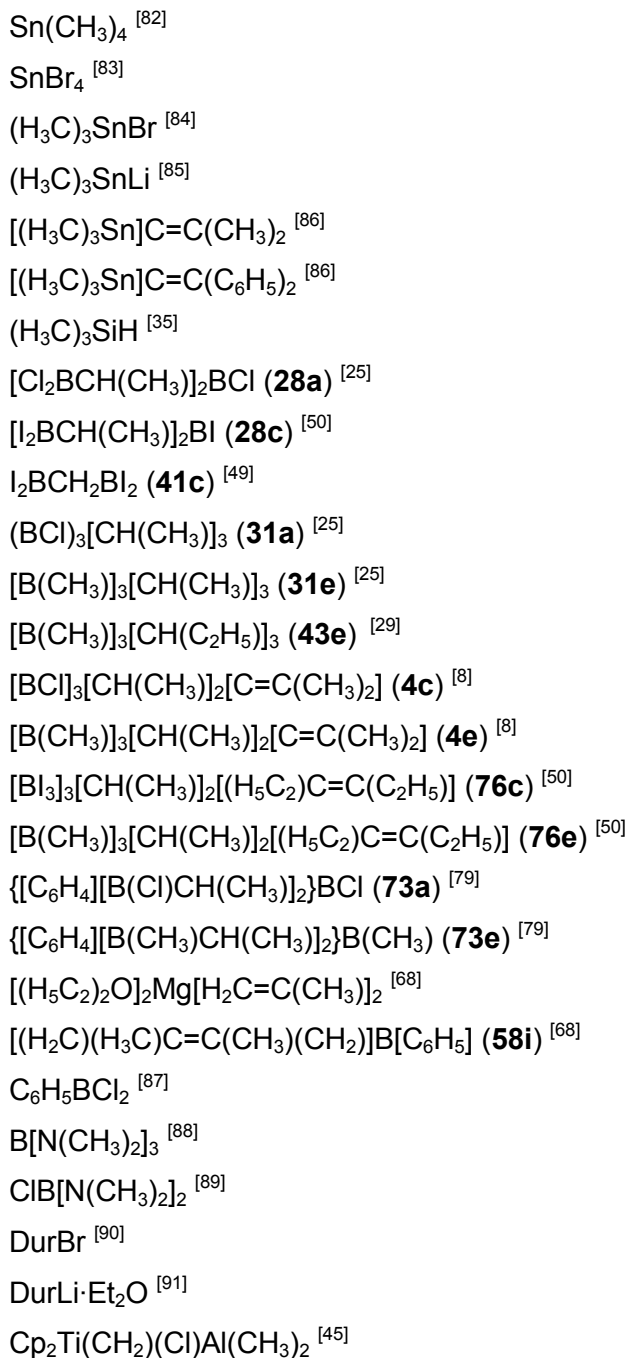
NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt. Als interner Standard diente in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils des hexadeuterierten Benzols ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bzw. das Hochfeldsignal des oktadeuterierten Tetrahydrofurans ( $[\text{D}_8]$ -THF) und in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Signale der deuterierten LM. Diese Signale wurden auf die entsprechenden Literaturwerte kalibriert ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 7,15$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bzw.  $1,73$  ( $[\text{D}_8]$ -THF,  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 128,1$  bzw.  $25,5$ )<sup>[80]</sup>.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  wurde als externer Standard für die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, 30 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren herangezogen.

<i>NMR-Gerät</i>	<i>Kern</i>	<i>Frequenz</i>	<i>Operator</i>
Jeol FX-90 Q	$^1\text{H}$	89,55 MHz	Frau B. Termin,
	$^7\text{Li}$		Frau D. Gutruf
	$^{11}\text{B}$	28,75 MHz	
	$^{31}\text{P}$	36,27	
	$^{119}\text{Sn}$		
Bruker AC 200	$^1\text{H}$	200,13 MHz	Herr Dr. J. Faderl,
	$^{11}\text{B}$	64,21 MHz	Herr Dr. R. Rudolph, Herr Dr. M.
	$^{13}\text{C}$	50,32 MHz	Bluhm, Herr J. Groenewold
Bruker DRX 200	$^1\text{H}$	200,13 MHz	Frau B. Termin, Frau D. Gutruf,
	$^{11}\text{B}$	64,21 MHz	Herr J. Groenewold
	$^{13}\text{C}$	50,32 MHz	

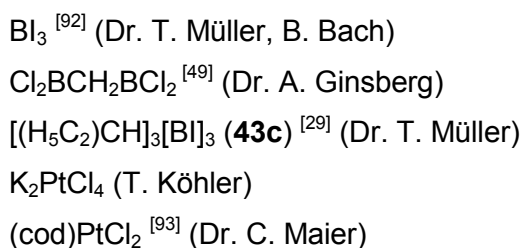
<i>Massenspektrometer</i>	<i>Methode</i>	<i>Operator</i>
MAT CH-7	EI	Frau B. Termin, Frau D. Gutruf
ZAB-2F VH Micromass CTD	CI	Herr Dr. J. Gross, Frau A. Seith, Herr N. Nieth
Jeol MS Station JMS 700	EI	

Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma Büchi mit schutzgasgespülten und abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. H. Pritzkow an einem Vierkreisdiffraktometer Siemens Stoe AED2 bzw. an einem Bruker AXS Smart 1000 CCD (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scans,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-97) verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop).<sup>[81]</sup>

**Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt:**

Innerhalb des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt wurden:



$[(C_{10}H_{15})CoCl_2]_2$  <sup>[94]</sup> (Dr. T. Müller)  
 $[(cod)_2Ni]$  <sup>[95]</sup> (R. Merkel, AK Wadepohl)  
 $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$  <sup>[96]</sup> (Dr. C. Maier)  
 $[(C_5(CH_3)_5)RuCl]_4$  <sup>[97]</sup> (Dr. T. Müller)  
 $(C_5H_5)_2Co$  <sup>[98]</sup> (R. Merkel)  
 $[Fe(CO)_4Br_2]$  <sup>[99]</sup>  
 Bogdanovic-Magnesium <sup>[100]</sup> (Dr. D. Steiner, AK Berndt, Marburg)

## E.2 Beschreibung der Versuche

### E.2.1 Synthese von 1,3,5-Triboraalkanderivaten und Vorstufen

**VERSUCH 1:** Darstellung von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31b**)

**Ansatz:** 3,52 g (15,9 mmol) **31a**  
 4,37 g (17,4 mmol) Bortribromid  
 30 mL Pentan

Das Chlorboran **31a** wird in Pentan gelöst, bei R.T. mit Bortribromid versetzt und 3 h am Rückfluß erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im HV entfernt. Der Rückstand wird im HV destilliert. In der Vorlage erhält man ein weißes Kristallisat.

**Ausbeute:** 4,86 g (13,6 mmol) **31b** (86,0 %)

**Eigenschaften:** weißer, kristalliner Feststoff, raucht an der Luft, Smp: 102 °C, Sdp: 95°C (HV);  $C_6H_{12}B_3Br_3$ ;  $M_r$ : 356 g

**<sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz):**  $\delta$  = 0,29 (m, 1H,  $CHCH_3$ ), 0,76 (m, 3H,  $CHCH_3$ ), 1,27 (d, 6H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CHCH_3$ ), 1,38 (d, 9H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CHCH_3$ )

**<sup>11</sup>B-NMR ( $C_6D_6$ , 64 MHz):**  $\delta$  = 76,2

**<sup>13</sup>C-NMR ( $C_6D_6$ , 50 MHz):**  $\delta$  = 14,1 ( $CHCH_3$ ), 15,6 ( $CHCH_3$ ), 44,6 ( $CHCH_3$ )

**Ergebnis:** **31a** läßt sich in hoher Ausbeute in das Bromderivat **31b** überführen.

**VERSUCH 2:** Darstellung von 1,3,5-Tri-*n*butyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31g**)

**Ansatz:** 4,00 g (18,0 mmol) **31a**  
 3,51 g (54,9 mmol) *n*BuLi (21,9 mL 2,5 M Lsg. in *n*Hexan)

100 mL Pentan

**31a** wird in 60 mL Pentan gelöst und auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die *n*BuLi-Lsg. wird mit 40 mL Pentan verdünnt und langsam zugetropft. Es bildet sich ein feiner, weißer Niederschlag. Nach Auftauen über Nacht wird dieser filtriert (Glasfilterfritte G 4). Das Filtrat wird im HV vom LM befreit und destilliert.

**Ausbeute:** 2,40 g (8,3 mmol) **31g** (46,2 %)

**Eigenschaften:** farblose, an der Luft rauchende, hochentzündliche Flüssigkeit, Sdp.:  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  (HV);  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{B}_3$ ,  $M_r$ : 288 g

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):**  $\delta = 0,93$  (m, C-Alkyl, B-Alkyl),  $1,39$  (m, C-Alkyl),  $2,24$  (m(br), 3H,  $\text{CHCH}_3$ ),  $2,45$  (q, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ),

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):**  $\delta = 86,6$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz),  $^{13}\text{C-NMR DEPT}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz) :**  $\delta = 10,7$  ( $\text{CCH}_2$ ),  $11,8$  ( $\text{CCH}_2$ ),  $23,9$  ( $\text{BCH}_2$ ),  $24,6$  ( $\text{CHCH}_3$ ),  $26,1$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $27,6$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $44,0$  ( $\text{CHCH}_3$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 288 ( $\text{M}^+$ , 3), 231 ( $\text{M}^+ - n\text{Bu}$ , 26), 175 ( $\text{M}^+ - 2n\text{Bu}$ , 15), 41 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}$ , 100)

**Ergebnis:** **31a** wird in mäßiger Ausbeute butyliert.

**VERSUCH 3:** Darstellung von 1,3,5-Tri-*t*butyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31h**)

**Ansatz:** 480 mg (2,16 mmol) **31a**

422 mg (6,60 mmol) *t*BuLi (4,4 mL 1,5 M Lsg. in Pentan)

30 mL *n*Hexan

**31a** wird in *n*Hexan gelöst. Bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropft man das Alkylierungsreagenz langsam zu und läßt über Nacht auftauen. Vom pulvrigen, weißen Niederschlag wird filtriert (Glasfritte G 4) und das LM im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im HV destilliert.

**Ausbeute:** 310 mg Gemisch aus *t*butyliertem Ring **31h** und Oxacyclus **29h** im Verhältnis 4:1 (NMR-spektroskopisch ermittelt), entsprechend 265 mg (0,92 mmol) **31h** (47,4%) und 45 mg (0,18 mmol) **29h**

**Eigenschaften:** farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, Sdp.:  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (HV);  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{B}_3$ ,  $M_r$ : 288 (**31h**);  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{B}_3\text{O}$ ,  $M_r$ : 243 (**29h**)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz) **31h:**  $\delta = 0,82$  (d, 9H,  $^3J_{\text{HH}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ),  $1,02$  [s,  $\text{CH}_3(\text{tBu})$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ],  $2,48$  (q, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ); **29h:**  $\delta = 1,31$  (d, 9H,  $^3J_{\text{HH}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ),  $1,32$  [s,  $\text{CH}_3(\text{tBu})$ ],  $2,16$  (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ )**

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):**  $\delta = 84,5$  (**31h**);  $49,9$  (**29h**)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz) 31h:**  $\delta = 12,3$  ( $\text{CHCH}_3$ ), 13,1 [ $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ], 26,1-27,9 [ $\text{CH}_3(\text{tBu})$ ], 46,6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ); **29h:**  $\delta = 11,1$  ( $\text{CHCH}_3$ ), 13,1 [ $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ], 26,1-27,9 [ $\text{CH}_3(\text{tBu})$ ] 39,8 ( $\text{CHCH}_3$ )

**EI-MS 31h:**  $m/z$  (%) = 288 ( $\text{M}^+$ , 2), 231 ( $\text{M}^+ - \text{tBu}$ , 37), 175 ( $\text{M}^+ - 2\text{tBu}$ , 55), 57 ( $n\text{Bu}^+$ , 14) 41 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}$ , 100); **29h:**  $m/z$  (%) = 276 ( $\text{M}^+$ , 2), 219 ( $\text{M}^+ - \text{tBu}$ , 9), 162 ( $\text{M}^+ - 2n\text{Bu}$ , 9), 105 ( $\text{M}^+ - 3\text{tBu}$ , 13), 57 ( $n\text{Bu}^+$ , 14) 41 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}$ , 100)

**Ergebnis:** **31h** läßt sich in moderater Ausbeute und nur als Gemisch mit **29h** darstellen. Eine Auftrennung des Gemischs ist nicht möglich.

**VERSUCH 4:** Versuche zur Phenylierung, Durylierung und Flourenylierung von **31a**, **31b** und **32c**

a) Phenylierung von **31a**

**Ansatz:** 2,35 g (10,6 mmol) **31a**  
2,67 g (3,2 mmol) Phenyllithium (17,6 mL 1,8 M Lsg. in Cyclohexan/Ether)  
40 mL *n*Hexan.

Zur farblosen Lsg. von **31a** in *n*Hexan wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  die Phenyllithiumlsg. getropft. Diese wird an der Eintropfstelle spontan entfärbt. Es bildet sich ein beige-brauner, flockiger Niederschlag. Über Nacht wird gerührt und die Mischung auf R.T. gebracht. Mit einer Fritte (G 4) wird der Feststoff abgetrennt, die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie zeigt, daß er keine borhaltigen Verbindungen enthält. Das blaßgelbe Filtrat wird im Vakuum von LM befreit. Übrig bleibt ein klebriger, zäher Rückstand. Destillation im HV liefert nicht das gewünschte Produkt, statt dessen werden Zersetzungsprodukte, darunter geringe Mengen an kristallinem Triphenylboran, erhalten (Nachweis über NMR und EI-MS)

Reaktionsführung bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  bzw. in Siedehitze unter Rückfluß sowie mit Toluol als LM führte zum gleichen Ergebnis.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):**  $\delta = 1,0 - 1,4$  (m,  $\text{CHCH}_3$ ), 2,15 (m,  $\text{CHCH}_3$ ), 2,98 (m,  $\text{CHCH}_3$ ), 3,85 (m,  $\text{CHCH}_3$ ), 7,24, 7,57, 7,65 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):**  $\delta = -5,8, 32,8, 53,5, 78,6$  (Intensitätsverhältnis 3:1:3:3)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 312 ( $\text{M}^+$  [Triphenylboroxin], 100); 242 ( $\text{M}^+$  [Triphenylboran], 55), 164 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$ , 100)



b) Phenylierung von **31b**

**Ansatz:** 430 mg (1,20 mmol) **31b**

300 mg (3,6 mmol) Phenyllithium (1,9 mL 1,8 M Lsg. in Cyclohexan/Ether)

40 mL *n*Hexan.

Durchführung analog Versuch a, jedoch bei 0 °C. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung gibt es Hinweise auf quatäres Borzentrum. Das auf 2 mL eingeeengte Filtrat wird aufgeteilt und hälftig zur Kristallisation bei 0 °C aufbewahrt bzw. im HV zur Trockne eingeeengt und sublimiert. Dabei wird nur Triphenylboran erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 0,19 (mbr), 0,32 (s), 0,83 (m), 2,58 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 7,21, 7,44, 7,87 (H<sub>ar</sub>)

<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz): δ = -9,4, -4,2, 77,5 (Intensitätsverhältnis 4:2:1)

c) Phenylierung von **32c** (Darstellung von **32c** siehe Versuch 12)

**Ansatz:** 120 mg (0,26 mmol) **32c**

79 mg (0,95 mmol) Phenyllithium (0,5 mL 1,8 M Lsg. in Cyclohexan/Ether)

20 mL *n*Hexan.

Durchführung analog Versuch b. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Vorhandensein von quatären Borzentren. Beim Entfernen des LM wird die Lsg. ab einem Volumen von ca. 1 mL rasch viskos und es bildet sich ein zäher, weißer Rückstand, der in gängigen aprotischen Solventien nicht löslich ist.

<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz): (Reaktionslösung) δ = -12,5, -8,5, -6,0 (Intensitätsverhältnis 1:1:1)

d) Durylierung von **31a**

**Ansatz:** 170 mg (0,77 mmol) **31a**

510 mg (2,68 mmol) DurLi•Et<sub>2</sub>O

50 mL Pentan

Duryllithiumetherat wird in 30 mL Pentan vorgelegt. Zur gelben Suspension wird bei 0 °C in 20 mL Pentan gelöstes **31a** zugegeben. Daraufhin entfärbt sich die Suspension, es bleibt ein weißer Niederschlag übrig. Es wird über Nacht bei R.T. nachgerührt. Nach Filtration (G 4) des Feststoffs, der kein Bor enthält (NMR-Kontrolle), wird die farblose Lösung vom LM befreit. Zurück bleibt ein zäher, schaumiger Rückstand, der sich in deuteriertem LM nur schlecht löst.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 6,86 (3H, H<sub>ar</sub>), 2,18 (48 H, Dur-CH<sub>3</sub>)

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):  $\delta = -0,3$

e) Fluorenylierung von **31a**

**Ansatz:** 0,50 g (2,25 mmol) **31a**  
1,17 g (7,05 mmol) Fluoren  
0,59 g (7,05 mmol) *n*BuLi (3,7 mL 2,5M Lsg. in *n*-Hexan)  
70 mL *n*Hexan

Fluoren wird bei 0 °C in 50 mL *n*Hexan vorgelegt. Die farblose Lsg. wird mit der Base versetzt, binnen 2 h auf R.T. gebracht und danach 1 h bei 40 °C gerührt. Zur nunmehr kräftig gelben, klaren Lsg. von Fluorenyllithium wird bei 0 °C der Heterocyclus **31a** gegeben, der zuvor in 20 mL *n*Hexan gelöst wurde. Beim Rühren über Nacht erreicht die entfärbte Reaktionsmischung R.T.; ein weißer Niederschlag (nicht borhaltig) ist ausgefallen. Dieser wird mittels Fritte (G3) abgetrennt und die Lösung im HV eingeeengt. Es verbleibt eine weiße, sehr zähe schaumige Masse, die sich in deuteriertem LM nur sehr schlecht löst.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 0,3$  (s), 1,0 (m(br)), 1,3 (m(br)), 3,5 (s), 7,2, 7,3, 7,7 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ )

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):  $\delta = -0,1, 32,0$

**Ergebnis:** Die halogenierten Borheterocyclen vermögen mit Phenyllithium, Duryllithium sowie mit Fluorenyllithium zu reagieren, jedoch liegen Addukte vor bzw. das Ringgerüst wird zerstört.

**VERSUCH 5:** Versuche zur Synthese von 1,3,5-Tris(diphenylphosphinyl)-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan

a) Umsetzung von **31a** mit Diphenylphosphin

**Ansatz:** 0,61 g (2,75 mmol) **31a**  
1,50 g (8,06 mmol) Diphenylphosphin  
0,90 g (8,91 mmol) Triethylamin  
40 mL Pentan

Die borhaltige Komponente **31a** und die Hilfsbase Triethylamin werden in Pentan gelöst. Zur schwach getrübbten Lsg. gibt man bei R.T. das Phosphan. Ein flockiger, weißer Feststoff bildet sich, der binnen kurzer Zeit verklumpt. Nach 1 d Rühren wird über eine Fritte (G 3) filtriert und die Lsg. auf 10 mL eingeeengt.  $^{11}\text{B-NMR}$ -Kontrolle zeigt, daß die Lsg. keine borhaltige Verbindung enthält. Der Filterkuchen ist in gängigen deuterierten LM nicht löslich.

b) Umsetzung von **31a** mit Diphenylphosphinylithium

**Ansatz:** 0,42 g (1,89 mmol) **31a**  
1,32 g (6,00 mmol) Diphenylchlorphosphin  
0,08 g (11,4 mmol) Lithiumpulver  
40 mL THF

Lithiumpulver wird in 20 mL THF suspendiert. Dazu gibt man das Chlorphosphin und rührt bei R.T., wobei sich die Mischung schon nach 5 min rot färbt und dabei leicht erwärmt. Nach 2 h wird die gebildete Diphenylphosphinylithium-Lsg. von abgeschiedenem LiCl über eine Fritte (G 4) filtriert und tropfenweise mit einer Lsg. von **31a** in 20 mL THF versetzt. An der Eintropfstelle verschwindet die Rotfärbung augenblicklich. Nachdem etwa die Hälfte des Borheterocyclus zugegeben wurde, bleibt die Lsg. gelblich.

Entfernen des LM im HV liefert eine orangefarbene, zähe Masse.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 1,13 (s(br)), 1,41 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz), 1,61 (s(br)), 1,98 (s(br)), 3,55 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz), 3,80 (m), 4,60 (s), 5,80 (s), 7,02, 7,84 (H<sub>ar</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):**  $\delta$  = 0 - 60 (br)

**<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 36 MHz):**  $\delta$  = -41,3, -17,1, -15,5 (schw.)

**Ergebnis:** Die Umsetzungen von **31a** mit Phosphanen führt nicht zur Chlor/Phosphorsubstitution. Es findet Öffnung des Ringgerüsts und Bildung von Polymeren statt.

**VERSUCH 6:** Versuche zur Synthese von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31d**)

a) Umsetzung von **31a** mit KH

**Ansatz:** 640 mg (2,89 mmol) **31a**  
540 mg (13,50 mmol) Kaliumhydrid  
20 mL Pentan

Kaliumhydrid wird mit Pentan suspendiert und bei 0 °C mit **31a** versetzt. <sup>11</sup>B-NMR-Kontrolle zeigt, daß weder nach 18 h Rühren bei R.T. noch nach 2,5 h Erhitzen am Rückfluß eine Reaktion einsetzt. In beiden Fällen bleibt **31a** unverändert erhalten.

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):**  $\delta$  = 74,5

b) Umsetzung von **31a** mit Et<sub>3</sub>SiH

**Ansatz:** 540 mg (2,43 mmol) **31a**  
1,3 mL (978 mg, 8,43 mmol) Triethylsilan

20 mL Pentan

**31a**, Pentan und Triethylsilan werden bei R.T. zusammengegeben und 3 h gerührt. NMR-Kontrolle zeigt keine Reaktion an. Während 5 h Erhitzen am Rückfluß tritt ebenfalls keine Reaktion ein.

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 73,5$

c) Umsetzung von **31a** mit LiAlH<sub>4</sub>

**Ansatz:** 500 mg (2,25 mmol) **31a**  
270 mg (7,11 mmol)  
20 mL Pentan

Die Reaktanden werden in Pentan zuerst 6 h bei R.T. gerührt und danach 5 h am Rückfluß erhitzt. Die Edukte bleiben jedoch in beiden Fällen unverändert.

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 74$

d) Umsetzung von **31a** mit LiBH<sub>4</sub>

**Ansatz:** 624 mg (2,81 mmol) **31a**  
318 mg (14,45 mmol) Lithiumboranat  
40 mL Pentan

LiBH<sub>4</sub> wird mit 20 mL Pentan bei -30 °C suspendiert. Dazu gibt man tropfenweise eine Lsg. von **31a** in 20 mL Pentan. Unter Rühren läßt man die Mischung auf R.T. erwärmen, ein mit THF gefüllter Blasenähler kann gebildetes Diboran absorbieren. NMR-Kontrolle zeigt, daß sich nur wenig **31a** umgesetzt hat. Bei 6 h Erhitzen am Rückfluß setzt Reaktion ein. Entfernung von überschüssigem Lithiumboranat über eine G 4-Fritte führt zu einem klaren, farblosen Filtrat. Im schwachen Vakuum (bis 120 mbar) wird das LM entfernt. Es bleibt eine farblose, leicht trübe, viskose Flüssigkeit übrig. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, aufgrund derer geschlossen wird, daß an **31a** nicht nur die Substitution von Chlor gegen Wasserstoff erfolgt ist, sondern sich das Addukt **33** gebildet hat.

**Ausbeute:** 93 mg (0,57 mmol) **33** (20,4 %)

**Eigenschaften:** farblose, viskose Flüssigkeit; pyrophor, Sdp.: 52 °C (120 mbar); C<sub>6</sub>H<sub>24</sub>B<sub>6</sub>, M<sub>r</sub>: 162 g

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 0,29$  (s, 6H, BH<sub>2</sub>), 0,92 (m(br), 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4 Hz), 1,16 (d, 9H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 2,3-4,7 (br, 6H, BHB)

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 1,3$  (d, <sup>2</sup>J<sub>BH</sub> = 179 Hz, H<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>BR<sub>2</sub>), 42,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>BH</sub> = 116 Hz, H<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>BR<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz):**  $\delta = 17,9$  (CHCH<sub>3</sub>), 22,7 (CHCH<sub>3</sub>)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 161 ( $M^+$ , 21), 146 ( $M^+ - CH_3$ , 26), 133 ( $M^+ - BH_3$ ,  $-CH_3$ , 73), 51 ( $B_2C_2H_5$ , 100)

**Ergebnis:** Der gewünschte Cl/H-Austausch an **31a** findet mit den gewählten Reagenzien unter genannten Bedingungen nicht statt. Bei der Umsetzung mit  $LiBH_4$  gelingt zwar eine Cl-Abstraktion, gleichzeitig bildet sich das Addukt **33** unter Ausbildung von BHB 3z,2e-Bindungen.

**VERSUCH 7:** Versuch zur Darstellung von 1,3,5-Trichlor-2,6-dimethyl-4-diphenylmethylen-1,3,5-triboracyclohexan (**35a**)

#### **Variante A**

**Ansatz:** 4,30 g (16,3 mmol) Triborapentan **28a**  
8,33 g (16,5 mmol) 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2,2-diphenylethen  
140 mL Methylenchlorid

Zu 60 mL LM werden aus zwei Tropftrichtern bei  $-10$  °C Lösungen des Chlorborans und der Distannylolefins in jeweils 40 mL simultan getropft. Über Nacht läßt man die Temperatur der gelborangen Lösung auf R.T. ansteigen. Im Vakuum werden LM und entstandenes Trimethylstannylchlorid entfernt. Der verbleibende orangebraune Rückstand wird mit 10 mL Methylenchlorid aufgenommen. Bei  $-10$  °C bilden sich nach 18 Monaten blaßbraune Kristalle. Es handelt sich dabei um ein Divinylchlorboranderivat (**36a**), das mit Trimethylchlorsilan verunreinigt ist. Untersuchungen der Mutterlauge deuten auf zersetztes Triborapentan hin. Hinweise auf das erwartete Ringschlußprodukt **35a** finden sich nicht.

**Ausbeute:** 110 mg (0,27 mmol) **36a** (1,7 %)

**Eigenschaften:** blaßbrauner, kristalliner Feststoff, luft- und feuchtigkeitsempfindlich; Smp.:  $164$  °C (Zersetzung);  $C_{28}H_{22}BCl$ ,  $M_r$ : 405 g

**$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz):**  $\delta$  = 0,29 (s, 9H,  $(CH_3)_3Sn$ ); 5,36 (s, 2H, =CH), 7,05, 7,09, 7,29, 7,52 ( $H_{ar}$ )

**$^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ , 64 MHz):**  $\delta$  = 68

**$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 50 MHz):**  $\delta$  = 1,4 [ $(CH_3)_3Sn$ ], 114,3 ( $Ph_2C=$ ), 127,9, 128,4, 130,2, 132,0 ( $C_{ar}$ )

**$Cl^+$ -MS:** (Isobutan)  $m/z$  (%) = 404 ( $M^+$ , 46), 369 ( $M^+ - Cl$ , 100)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 165 [ $(CH_3)_3Sn$ , 100]

**Variante B**

**Ansatz:** 4,57 g (17,3 mmol) Triborapentan **28a**  
 8,85 g (17,5 mmol) 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2,2-diphenylethen  
 80 mL Toluol

Die Stannylverbindung wird in 60 mL Toluol gelöst und dazu bei R.T. eine Lsg. des Chlorborans in 20 mL Toluol getropft. Die blaß gelborange Lsg. (Fraktion 1) wird zur Hälfte 6 h am Rückfluß erhitzt (Fraktion 2). Dabei nimmt die Lsg. einen Braunstich an und eine rotbraune, zähe Masse scheidet sich ab. Die flüssige Phase läßt sich leicht mit einer Transferkanüle abhebern. Der zähe Rückstand läßt sich nicht mehr lösen, es handelt sich wahrscheinlich um eine polymere Verbindung. Sie ist borhaltig und erzeugt in der Bunsenbrennerflamme grünes Leuchten. Die flüssige Phase wird im Vakuum zur Trockne eingengt. Der blaßbraune, kristalline Rückstand wird spektroskopisch untersucht. Es wird auf 1-Trimethylstannyl-2,2-diphenylethen (**83**) geschlossen (Fraktion 3).

Die andere Hälfte der Lsg. wird weitere 18 h bei R.T. gerührt und zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (Fraktion 4) ein Produktgemisch. Beim Einengen auf ca. 10 mL fällt ein farbloser Feststoff aus (Fraktion 5). Weiterem Einengen im HV bei R.T. folgt Destillation. Bei 150 °C sublimiert ein fast farbloser Feststoff (Fraktion 6). Eine zähe, braune Masse bleibt zurück (Fraktion 7).

**Ausbeute:** (Fraktion 3) 410 mg (1,19 mmol) **83**; (Fraktion 5) 120 mg (0,22 mmol) **37**; (Fraktion 6) 80 mg; (Fraktion 7) 150 mg

**Eigenschaften:** (Fraktion 3) blaßbrauner, kristalliner Feststoff,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Sn}$ ,  $M_r$ : 343 g; (Fraktion 5) farbloser Feststoff,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r$ : 546 g; (Fraktion 6) farbloser Feststoff, Sblp.: 150 °C (HV);

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):** (Fraktion 3)  $\delta = 0,50$  [s, ca. 12H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ], 5,50 (s, 1H, =CH), 7,04 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,23 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ); (Fraktion 5)  $\delta = 0,27$  (s, ca. 3H), 0,38 (s, ca. 8H), 0,78 (s, 1H), 0,9 - 1,4 (m, 2H), 5,35 (s, 1H, =CH), 6,90 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,0 - 7,3 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ); (Fraktion 6)  $\delta = 0,42 - 0,57$  (mehrere s bzw. m, ca. 12H), 1,22 - 1,35 (m, ca. 8H), 5,50 (s, 2H, =CH), 7,13 ( $3\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,24 ( $3\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,41 ( $2\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,63 ( $2\text{H}_{\text{ar}}$ ); (Fraktion 7)  $\delta = 0,42 - 0,62$  (mehrere s bzw. m, ca. 8H), 1,25 - 1,74 (m, ca. 12H), 5,49 (s, 1H, =CH), 7,13 ( $3\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,28 ( $3\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,47 ( $2\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,64 ( $2\text{H}_{\text{ar}}$ )

**$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = 48,3$  (BOB), 60,9 ( $\text{BCl}_2$ ), 74,9 (BCI) (Intensitätsverhältnis 3:1:8); (Fraktion 2)  $\delta = 33,7$  (OBO); 58,9 ( $\text{BCl}_2$ ); 75,7 (BCI); 85,4 ( $\text{BR}_3$ ) (Intensitätsverhältnis 1:2:2:1); (Fraktion 4)  $\delta = 17,2$ ; 33,7 (OBO); 48,6 (BOB); 59,6 ( $\text{BCl}_2$ ); 76,0 (BCI) (Intensitätsverhältnis 1:3:1:3:6); (Fraktion 5)  $\delta = 18,7$ ; 33,5 (OBO); 56,9 ( $\text{BCl}_2$ ) (Intensitätsverhältnis 1:3:2); (Fraktion 6)  $\delta = 21,8$ ; 34,9 (OBO); 61,2 ( $\text{BCl}_2$ ), 75,9

(BCl) (Intensitätsverhältnis 1:2:3:4); (Fraktion 7)  $\delta$  = 20,0; 35,5 (OBO); 63,5 (BCl<sub>2</sub>), 79,7 (BPh<sub>x</sub> bzw. BCl) (Intensitätsverhältnis 1:5:3:5)

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz):** (Fraktion 3)  $\delta$  = 1,6 [Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127,5 - 129,5 (C<sub>ar</sub>); (Fraktion 6)  $\delta$  = 1,6 (CH<sub>3</sub>), 2,0 (CH<sub>3</sub>), 8,1 (CH<sub>3</sub>), 8,5 (CH<sub>3</sub>), 9,1 (CH<sub>3</sub>), 9,6 (CH<sub>3</sub>), 88,8 (=CR), 112,9 (=CR), 126,2 (C<sub>ar</sub>), 128,7 (C<sub>ar</sub>), 130,6 (C<sub>ar</sub>), 140,6 (C<sub>ar</sub>), 149,3 (C<sub>ar</sub>); (Fraktion 7)  $\delta$  = 1,7 (CH<sub>3</sub>), 8,1 (CH<sub>3</sub>), 9,3 (B-Alkyl), 25,0 (B-Alkyl), 33,5 (B-Alkyl), 88,8 (=CR), 122,5 (C<sub>ar</sub>), 127,5 (BC<sub>ar</sub>), 128,7 (C<sub>ar</sub>), 138,9 (C<sub>ar</sub>), 140,6 (C<sub>ar</sub>)

**EI-MS:** (Fraktion 1 und 2)  $m/z$  (%) = 531 (M<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>), 100), 313 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnSn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 21], 185 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl, 78], 165 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn, 56], 135 [(CH<sub>3</sub>)Sn, 87]; (Fraktion 6)  $m/z$  (intensive Peaks über mehrere scans hinweg) = 386, 207, 178, 165, alle ohne Sn, mit B. Signale bis in den Bereich von  $m/z$  = 600.

**Ergebnis:** Der gewünschte Ringschluß erfolgt nicht. Statt dessen bildet sich in sehr geringer Ausbeute das Divinylchlorboran **36a** (Variante A). Ferner wurde eine methylierende Wirkung des Stannylreagenz festgestellt (Variante B).

**VERSUCH 8:** Umsetzung von Bis(dichlorboryl)methan (**41a**) mit TEBBE'S REAGENZ

**Ansatz:** 0,9 g (5,11 mmol) **41a**  
1,6 g (5,63 mmol) Tebbe's Reagenz  
50 mL Toluol  
40 mL *n*Hexan

Der Titankomplex wird in Toluol, das Halogenboran in *n*Hexan gelöst. Letztere Lsg. wird auf -20 °C gekühlt und tropfenweise mit der Reagenzls. versetzt. Über Nacht erreicht die schwarzrote Reaktionsmischung R.T.. Bei 700 mbar wird die Lsg. auf ca. 40 mL eingengt. Eine <sup>11</sup>B-NMR-Probe zeigt das Vorhandensein von Trialkylboran an. Mittels Fritte (G 4) wird die Reaktionsls. von ungelösten Bestandteilen getrennt. Bei R.T. wird alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das Destillat ist blaßgelb, raucht an der Luft und enthält ein Trialkylboran, nochmalige Destillation bei Normaldruck erlaubt jedoch keine Trennung von LM und Produkt (Fraktion 1). Der dunkle Rückstand wird im HV destilliert und liefert eine blaugrüne Flüssigkeit, die bei R.T. erstarrt. Diese Fraktion enthält kein Bor (Fraktion 2). Analytische Daten zeigen, daß es sich um den Titanocenkomplex **42** handelt, bei dem gegenüber Tebbe's Reagenz die verbrückende Methylengruppe durch Chlor substituiert ist.

**Ausbeute:** 1,23 g (4,03 mmol) **42** (71,6 %) sowie eine nicht bestimmbare Menge eines Alkylborans

**Eigenschaften:** blaugrüner, kristalliner Feststoff, der sich an der Luft rasch orangerot verfärbt; Smp.: 65 °C; C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>AlCl<sub>2</sub>Ti, M<sub>r</sub>: 305

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** (Fraktion 2) δ = -1,43 [s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0,37 (s), 0,41 (s), 1,51 (s), 3,51 (s), 5,90 (s, ~10H, H<sub>Cp</sub>), 7,23 (H<sub>ar</sub>-Toluol)

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):** (Fraktion 1) δ = 54,1; 84,6

**EI-MS:** (Fraktion 2) *m/z* (%) = 248 (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, 2), 213 (Cp<sub>2</sub>TiCl<sup>+</sup>, 72), 148 (CpTiCl<sup>+</sup>, 100)

**Ergebnis:** Reaktion des Halogenborans **41a** mit Tebbe's Reagenz führt nicht zur Bildung des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triboracyclohexans. Gebildet werden statt dessen ein leicht flüchtiges Alkylboran, vermutlich [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, und der Titankomplex Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub> (**42**).

**VERSUCH 9:** Darstellung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan (**32m**)

**Ansatz:** 3,52 g (160 mmol) Methyllithium (100 mL 1,6 M Lsg. in Et<sub>2</sub>O)  
16,1 g (120 mmol) Bis(dimethylamino)chlorboran

In einem 250 mL Teflonschlenkgefäß mit seitlichem Schliffansatz, T-Stück mit Hahn und Paraffin-Überdruckventil wird die Methyllithiumlsg. im schwachen Vakuum zur Trockne eingeeengt und im HV bei 60 °C getrocknet. MeLi wird mit einem Magnetrührer fein im Reaktionsgefäß verteilt und durch hochsiedendes Ölbad (240 °C) binnen 20 h bei unter Methanabspaltung zu Methylendilithium zersetzt. Dieses wird unter Argonatmosphäre im Schlenkgefäß gemörsert. Bei -100 °C wird das Aminoboran binnen 10 min zugegeben. Innerhalb von ca. 40 min läßt man die Mischung auftauen (R.T.). Danach wird eingefroren, im HV evakuiert und das Gefäß verschlossen. Nachdem die Temperatur wieder auf R.T. gestiegen ist, wird 18 h auf 190 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das System mit Inertgas gespült und der braune Inhalt des Reaktionsgefäßes zweimal mit 20 mL *n*Hexan und einmal mit 20 mL THF extrahiert. Die flüssigen Phasen werden mit einer Transferkanüle über eine Fritte (G 4) in einen Stickstoffkolben überführt. Im Vakuum werden flüchtige Bestandteile entfernt, der Rückstand wird im HV destilliert. Bei 40 °C erhält man **32m**, das in der Vorlage in Form grober, farbloser Nadeln auskristallisiert. Erneutes Waschen des braunen Reaktionsrückstandes durch 2 d Rühren in 70 mL THF mit anschließender Filtration und Destillation liefert nochmals geringe Mengen an **32m**. Massenspektrometrisch werden neben dem Sechsring bei späteren Scans und bei höheren Quellentemperaturen auch das Tetraboracyclooctan **38m** und das offenkettige Pentaboraundekan **39m** nachgewiesen.

**Ausbeute:** 1,12 g (5,41 mmol) **32m** (10,1 %)



**Eigenschaften:** farbloser, kristalliner Feststoff mit Fischgeruch; Smp.: 68 °C, Sdp.: 40 °C (HV); C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, M<sub>r</sub>: 207 g

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** δ = 0,88 (s, 6H, BCH<sub>2</sub>B), 2,71 (s, 18H, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):** δ = 46,6

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz):** δ = 39,8 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50,0 (BCH<sub>2</sub>B)

**EI-MS:** **32m** *m/z* (%) = 207 (M<sup>+</sup>, 100), 192 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 95), 163 [M<sup>+</sup>-(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 70 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NB(CH<sub>3</sub>), 99]; **38m** *m/z* = 275 (M<sup>+</sup>, 13), 260 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 12); **39m** *m/z* = 347 (M<sup>+</sup>, 3), 289 [M<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, 9), 209 [M<sup>+</sup>-{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NBCH<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, 21]

**Ergebnis:** Die Cyclisierung zum aminierten Triboracyclohexan **32m** gelingt in schlechter Ausbeute.

**VERSUCH 10:** Darstellung von 1,3,5-Trichlor-1,3,5-triboracyclohexan (**32a**)

**Ansatz:** 0,70 g (3,38 mmol) **32m**

12,00 g (103,45 mmol, 9 mL) Bortrichlorid

In der Schlenkapparatur aus Versuch 9 wird die Aminoverbindung vorgelegt und auf -70 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird über eine vorgekühlte Kanüle das BCl<sub>3</sub> zugespritzt. Die Mischung wird zweimal eingefroren und im HV evakuiert. Im verschlossenen Schlenkgefäß wird zunächst bei -70 °C gerührt. Binnen 3,5 h wird die Temperatur auf R.T. gesteigert und anschließend weitere 3,5 h auf +70 °C erhitzt. Die orangebraune Flüssigkeit wird bei R.T. von überschüssigem BCl<sub>3</sub> größtenteils befreit. Der Rückstand wird mit 20 mL Pentan versetzt und in einen Stickstoffkolben überführt. Im schwachen Vakuum werden LM und Reste von Bortrichlorid entfernt. Bei 3·10<sup>-1</sup> mbar wird destilliert. Man erhält bei 45 °C eine farblose Flüssigkeit, in der sich der chlorhaltige Cyclus **32a** sowie Nebenprodukte befinden, und bei 75 °C farblose Kristalle, die sich als dimeres Dimethylaminodichlorboran erweisen.

**Ausbeute:** ca. 80 mg (0,44 mmol) **32a** (13,1 %)

**Eigenschaften:** (Gemisch) farblose, an der Luft sehr stark rauchende Flüssigkeit, feuchtigkeitsempfindlich; Sdp.: 45 °C (3·10<sup>-1</sup> mbar); C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>B<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, M<sub>r</sub>: 180 g

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** **32a** δ = 2,41 (s, 6H, BCH<sub>2</sub>B); **40a** δ = 1,91 (s, 3H, BCH<sub>3</sub> oder BCH<sub>2</sub>B); Dimethylaminodichlorboran: δ = 1,35 [s, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):** **32a** δ = 73,7; Alkyldichlorboran: δ = 59,2; **40a** δ = 10,2 (Intensitätsverhältnis nach Destillation: 4:2:1)

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz):** δ = 37,9 (BCH<sub>3</sub>), 39,3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 43,5 (BCH<sub>2</sub>B)

**Cl<sup>+</sup>-MS:** (Isobutan)  $m/z$  (%) = 261 [(Cl<sub>2</sub>B)(CH<sub>2</sub>BCl)<sub>3</sub>, 78], 217 [(Cl<sub>2</sub>B)(CH<sub>2</sub>BCl)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>), 100]; 270 [M<sup>+</sup>+1(40a), 100], 210 {M<sup>+</sup>-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Dimethylaminodichlorboran), 95

**Ergebnis:** Der chloresubstituierte Cyclohexan **32a** lässt sich ausgehend von der Aminostufe **32m** nur in unzureichender Ausbeute und nicht in reiner Form gewinnen.

**VERSUCH 11:** Darstellung von Bis(dibromboryl)methan (**41b**)

**Ansatz:** 4,76 g (27,0 mmol) **41a**  
7,15 g (28,4 mmol) Bortribromid

Bortribromid wird bei R.T. ohne Zusatz von LM zum Chlorboran **41a** gegeben. Unter Rühren wird 3 h auf 80 °C erwärmt. Die blaßorange Flüssigkeit wird destilliert. Bei 300 mbar werden leichtflüchtige Bestandteile entfernt, bei 3·10<sup>-1</sup> mbar und 70 °C siedet das Bis(dibromboryl)methan.

**Ausbeute:** 5,28 g (14,8 mmol) **41b** (54,8 %)

**Eigenschaften:** farblose, an der Luft sehr stark rauchende, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit; Sdp.: 70 °C (3·10<sup>-1</sup> mbar); CH<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Mr: 356 g

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** δ = 2,28 (s, 2H, BCH<sub>2</sub>B)

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):** δ = 58,3

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz):** δ = 50 (BCH<sub>2</sub>B)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 356 (M<sup>+</sup>, 18), 275 (M<sup>+</sup>-Br, 81), 195 (M<sup>+</sup>-2Br, 46), 104 (BrBCH<sub>2</sub>, 86)

**Ergebnis:** Das Bromboran **41b** lässt sich in zufriedenstellender Ausbeute synthetisieren.

**VERSUCH 12:** Thermolyse von Bis(dihalogenboryl)methanderivaten

a) Bis(dichlorboryl)methan

**Ansatz:** 6,95 g (39,5 mmol) Bis(dichlorboryl)methan

In einem 100 mL Schlenkgefäß mit Teflonventil wird das Chlorboran entgast und unter Rühren im evakuierten Gefäß 10 d auf 160 °C erhitzt. Dabei wird der Kolben bis 3 cm unterhalb des Ventils in hochsiedendes Ölbadöl getaucht. Die Flüssigkeit nimmt dabei allmählich einen braunen Schimmer an. NMR-Kontrolle zeigt, daß kaum Cyclisierung eintritt, und das Edukt fast unverändert vorliegt. Daneben wird noch die Existenz einer weiteren Spezies, **44a**, mit einer BCl-Gruppe sowie das Vorliegen einer Oxaverbindung **45a** und/oder **46a** vermutet

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** **32a** δ = 1,70 (s, 6H, BCH<sub>2</sub>B), **41a** δ = 1,90 (s, 2H, BCH<sub>2</sub>B)

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):** **32a**  $\delta = 73,6$  (3B, BCl); **44a** 71,3 (1B, BCl), 58,9 (2B,  $\text{BCl}_2$ ); **41a**  $\delta = 58,9$  (2B,  $\text{BCl}_2$ ) (Intensitätsverhältnis 1:1:30) sowie **45a** oder **46a**  $\delta = 47,3$  (BOB) (Int. 1)

b) Bis(dibromboryl)methan

**Ansatz:** 3,93 g (11,0 mmol) **41b**

Analog zu Versuch a wird das Bromderivat 10 d erhitzt.  $^{11}\text{B-NMR}$  Kontrolle weist darauf hin, daß im Gemisch etwa 4,5 % 1,3,5-Tribrom-1,3,5-triboracyclohexan **32b** vorliegen. Diese Substanz konnte durch Destillation nur auf etwa 15 % angereichert werden. Weitere Produkte, analog zu Versuch a, ließen sich nicht abtrennen.

**Ausbeute:** (spektroskopisch abgeschätzt) 50 mg (0,17 mmol) 4 %

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):** **32b**  $\delta = 1,94$  (s, 6H,  $\text{BCH}_2\text{B}$ ), **41b**  $\delta = 2,30$  (s, 2H,  $\text{BCH}_2\text{B}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):** **32b** 74,2 (3B, BBr); **44b**  $\delta = 71,1$  (1B, BBr), 58,3 (2B,  $\text{BBr}_2$ ); **41b**  $\delta = 58,3$  (2B,  $\text{BBr}_2$ ) (Intensitätsverhältnis 1:1:15) sowie **45b** oder **46b**  $\delta = 47,3$  (BOB) (Int. 1)

c) Bis(diiodboryl)methan

**Ansatz:** 6,87 g (12,6 mmol) **41c**

Analog zu Versuch a wird das Iodboran **41c** erhitzt. Nach 13 d wird die blaßviolette Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Neben großen Mengen Edukt und etwas Bortriiodid erhält man bei 120 °C (HV) eine flüssige Fraktion, aus der sich farblose Kristalle von **32c** abscheiden. Im  $\text{EI}^+$ -Massenspektrum werden auch schwerere Spezies, darunter **44a**, gefunden.

**Ausbeute:** 140 mg (0,30 mmol) **32c** (7,3 %)

**Eigenschaften:** farbloser, kristalliner Feststoff, der sich an der Luft unter starkem Rauchen zersetzt und sich dabei violett färbt; Smp.: 87 °C, Sdp.: 120 °C (HV);  $\text{C}_3\text{H}_6\text{B}_3\text{I}_3$ ,  $M_r$ : 456 g

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):** **32c**  $\delta = 1,81$  (s, 6H,  $\text{BCH}_2\text{B}$ ), **41c**  $\delta = 3,12$  (s, 2H,  $\text{BCH}_2\text{B}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):** **32c** 71,5 (3B, BI); **44c**  $\delta = 66,8$  (1B, BI), 41,8 (2B,  $\text{BI}_2$ ); **41c**  $\delta = 41,8$  (2B,  $\text{BI}_2$ ) (Intensitätsverhältnis 1:1:5)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):** **32c**  $\delta = 55,9$  ( $\text{BCH}_2\text{B}$ )

**$\text{EI}^+\text{-MS}$ :** **32c**  $m/z$  (%) = 456 ( $M^+$ , 23), 329 ( $M^+ - \text{I}$ , 100), 201 ( $M^+ - 2\text{I}$ , 18), 127 (I, 20); **44c**  $m/z$  = 692 ( $M^+$ , <1)

**Ergebnis:** Die Thermolyse obiger Halogenborane führt nur in geringem Maße zur Cyclisierung. Die Isolation des entsprechenden Triboracyclohexans gelingt nur für den Fall der Iodverbindung **32c**.

**VERSUCH 13:** Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**32e**)

**Ansatz:** 100 mg (0,22 mmol) **32c**  
100 mg (1,38 mmol)  $\text{AlMe}_3$   
10 mL Pentan

Heterocyclus **32c** wird in Pentan gelöst, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit  $\text{AlMe}_3$  versetzt. Die blaßgelbe Lsg. taut über Nacht unter Rühren auf. Das LM wird im schwachen Vakuum entfernt, die verbleibende gelborange Flüssigkeit bei 4 mbar destilliert. Bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 19 mg (0,16 mmol) **32e** (72,2 %)

**Eigenschaften:** farblose, sehr pyrophore Flüssigkeit; Sdp.:  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (4 mbar);  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}_3$ ,  $M_r$ : 120 g

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):**  $\delta = 0,84$  (s, 9H, (BCH<sub>3</sub>)), 1,23 (s, 6H, BCH<sub>2</sub>B)

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):**  $\delta = 86,5$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):**  $\delta = -2,8$  (BCH<sub>3</sub>), 51,3 (BCH<sub>2</sub>B)

**Ergebnis:** Das cyclische Iodboran **32c** läßt sich mit  $\text{AlMe}_3$  methylieren.

**VERSUCH 14:** Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3,5-benzotriboracycloheptan (**73e**)

**Ansatz:** 0,57 g (2,11 mmol) Chlorboran **73a**  
0,19 g (2,64 mmol, 0,25 mL)  $\text{AlMe}_3$   
30 mL Pentan

Das chlorierte Edukt wird in 20 mL Pentan gelöst. Zur  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lsg. gibt man tropfenweise eine Lsg. aus  $\text{AlMe}_3$  in 10 mL Pentan. Nach Auftauen über Nacht wird die blaßgelbe Lsg. auf ca. 5 mL eingeeengt und mittels G4-Fritte ausgefallenes  $\text{AlCl}_3$  abgetrennt. Die klare Lsg. wird im Vakuum destilliert. Bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  im HV erhält man eine ölige Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 0,35 g (1,67 mmol) **73e** (78,9 %)

**Eigenschaften:** farblose, ölige Flüssigkeit, die an der Luft raucht; Sdp.:  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (HV);  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{B}_3$ ,  $M_r$ : 210 g

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):**  $\delta$  = 0,70 (s, 3H, B3CH<sub>3</sub>), 0,84 (s, 6H, B1,3CH<sub>3</sub>), 1,03 (s, 6H, B1,3CH<sub>3</sub>), 1,43 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CCH<sub>3</sub>), 1,47 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CCH<sub>3</sub>), 2,18 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CH), 2,81 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CH), 7,31 (2H, H<sub>ar</sub>), 7,76 (2H, H<sub>ar</sub>), 7,91 (2H, H<sub>ar</sub>), 7,99 (2H, H<sub>ar</sub>)

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):**  $\delta$  = 77,8 (2B), 85,1 (1B)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):**  $\delta$  = 4,3 (BCH<sub>3</sub>), 10,7 (CCH<sub>3</sub>), 13,1 (CCH<sub>3</sub>), 43,1 (CH), 47,5 (CH), 129,4, 131,5, 132,3 (C<sub>ar</sub>)

**Ergebnis:** Der pentamethylierte Bicyclus **73e** ist in guter Ausbeute zugänglich.

**VERSUCH 15:** Darstellung von 2,3,4,5,6-Pentamethyl-2,4,6-triboraheptan (**28e**)

**Ansatz:** 1,72 g (6,52 mmol) Triborapentan **28a**  
0,78 g (10,83 mmol) AlMe<sub>3</sub>  
50 mL Pentan

Das Chlorboran **28a** wird in 30 mL Pentan vorgelegt und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur gibt man tropfenweise eine Lsg. von AlMe<sub>3</sub> in 20 mL Pentan zu. An der Eintropfstelle bildet sich ein weißer Niederschlag von AlCl<sub>3</sub>. Man läßt die Temperatur über Nacht auf R.T. steigen. Die Lsg. ist blaßgelb und der Niederschlag hat sich fast völlig aufgelöst. Man destilliert das LM gegen den Druck eines mit Paraffinöl gefüllten Überdruckventils ab und erwärmt danach langsam. Bei  $85\text{ }^\circ\text{C}$  destilliert das Produkt als farblose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 0,45 g (2,74 mmol) **28e** (42,0 %)

**Eigenschaften:** leicht bewegliche, äußerst pyrophore farblose Flüssigkeit; Sdp.:  $85\text{ }^\circ\text{C}$  (800 mbar); C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>B<sub>3</sub>, M<sub>r</sub>: 164 g

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):** (Mengenverhältnis der Diastereomeren (CH<sub>ax</sub>)/(CH<sub>eq</sub>) 3/1)  $\delta$  = 0,66 (s, 3H, BCH<sub>3</sub>), 0,72 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 0,77 [s, 24H, B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,10 [d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)], 1,16 [d, 9H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)], 2,40 [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)], 2,59 [q, 3H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):**  $\delta$  = 85,0

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):**  $\delta$  = 10,9 (BCH<sub>3</sub>), 12,5 [C(CH<sub>3</sub>)], 13,0 [C(CH<sub>3</sub>)], 14,4 [B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47,0 [CH(CH<sub>3</sub>)], 51,2 [CH(CH<sub>3</sub>)]

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 164 (M<sup>+</sup>, 2), 95, (M<sup>+</sup>-(B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 28), 41 (M<sup>+</sup>-(B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)B(CH<sub>3</sub>), 100)

**Ergebnis:** Die Pentachlorverbindung **28a** wird in guter Ausbeute vollständig methyliert.

**VERSUCH 16:** Darstellung von 2,4-Dimethyl-1,3,5-triborapentan (**28d**)

a) mit Natriumhydrid

**Ansatz:** 0,96 g (3,64 mmol) **28a**  
1,10 g (45,8 mmol) NaH  
20 mL *n*Hexan

Das Hydrid wird in *n*Hexan suspendiert. Bei R.T wird das Chlorboran zugegeben und 13 h gerührt. Da durch <sup>11</sup>B-NMR-Kontrolle nur Edukt nachgewiesen wird, erhitzt man 3 h am Rückfluß. Auch unter diesen Bedingungen erfolgt keine Reaktion.

<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz): δ = 74,4, 60,5

b) mit LiBH<sub>4</sub>

**Ansatz:** 0,94 g (3,56 mmol) **28a**  
1,10 g (50,0 mmol) Lithiumboranat  
15 mL *n*Hexan

Die Lsg. des Pentachlorborans **28a** in *n*Hexan wird mit LiBH<sub>4</sub> beschickt. Beim Erhitzen am Rückfluß entsteht Diboran(6), das in einer Waschflasche mit THF absorbiert wird. Nach dem Abkühlen wird die weiße Suspension mittels einer Fritte (G4) filtriert. Leichtflüchtige Bestandteile werden im HV bei Raumtemperatur umkondensiert (Fraktion 1). Es bleibt ein schleimiger, pyrophorer Rückstand (Fraktion 2) mit Spuren von weißem Feststoff (Lithiumboranat) zurück.

**Ausbeute:** 0,15 g (1,60 mmol) **28d** (44,8 %)

**Eigenschaften:** Pyrophore, zähe Flüssigkeit; C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>B<sub>3</sub>, M<sub>r</sub>: 94 g

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): (Fraktion 2) δ = 0,28 (s, 1H), 0,89 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz), 1,02 (m (br), 2H), 1,23 (m, 2H)

<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz): (Fraktion 1) δ = -14,2 (m), 24,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 206 Hz), 36,5 (s) (Intensitätsverhältnis 3:4:1); (Fraktion 2) δ = -51,9 (m), -24,3 (m), 5,7, 18,3 (m), 24,6 (m), 35,3 (Intensitätsverhältnis 1:2:2:3:5:3)

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz): (Fraktion 2) δ = 1,4, 7,4 (BC), 10,9 (BC), 14,3 (CC), 15,1 (BC), 23,0 (CC), 32,0 (CC)

**Ergebnis:** Chlor/Wasserstoff-Austausch an **28d** gelingt mit Natriumhydrid nicht und läßt sich mit Lithiumboranat nur in mäßiger Ausbeute bewerkstelligen, wobei **28d** nicht in reiner Form entsteht, sondern Umlagerung in Carborane stattfindet.

**VERSUCH 17:** Darstellung von 1,5-Dimethyl-3-phenyl-[3.1.0]-3-boracyclohexan (**59**)

**Ansatz:** 1,61 g (9,47 mmol) Borolen **58a**  
8,50 g (131 mmol) Zn-Staub 0,8 g (12,5 mmol) Cu-Staub  
2,73 g (10,2 mmol) CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>  
30 mL Ether

Zink und Kupfer werden zur Reinigung jeweils 30 min in THF erhitzt, filtriert und mit Ether gewaschen. Die Metalle werden in Ether suspendiert und dabei 60 min am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf R.T. werden das Borolen **58a** und das Methyleniodid zugegeben. <sup>11</sup>B-NMR spektroskopische Kontrolle nach 4 h Erhitzen am Rückfluß zeigt keine Veränderungen am Substrat, so daß die Mischung weitere 15 h am Sieden gehalten wird. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Lsg. zeigt, daß die Reaktion nun eingesetzt hat. Nach weiteren 7 h hat sich der Eduktanteil weiter verringert, wie das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt. Die Protonen-NMR-spektroskopische Analyse wird dadurch erschwert, daß beim Einengen der Probe Polymerisation einsetzt, und sich der Rückstand kaum mehr löst. Feste Bestandteile der Mischung werden durch Filtration abgetrennt, die verbleibende farblose, klare Lsg. wird zur Hälfte zur Kristallisation im Kühlschrank bei 0 °C aufbewahrt. Die andere Hälfte wird weiter am Rückfluß erhitzt und nach insgesamt 5 d im schwachen Vakuum bei R.T. eingengt. Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit wird bei einem Volumen von ca. 5 mL ölig, kurz darauf setzt heftiges Schäumen ein - ein klebriger, weißer Feststoff bildet sich, der nicht mehr in Lsg. zu bringen ist.

**Ausbeute:** nicht exakt bestimmbar; aus <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum kann auf maximal 60 %ige Umsetzung geschlossen werden.

**Eigenschaften:** luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die rasch polymerisiert; C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>B, M<sub>r</sub>: 184 g

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** (nach 19 h Reaktion) δ = 0,68 (s, 1H, C6H<sub>endo</sub>H<sub>exo</sub>), 1,75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,85 (s, 1H, C6H<sub>endo</sub>H<sub>exo</sub>), 2,11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,69, 7,80, 7,95 (H<sub>ar</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):** (nach 19 h Reaktion) δ = 78, 85, 92 (Intensitätsverhältnis 2:1:1); (nach 26 h) δ = 78, 85 (Intensitätsverhältnis 3:1); δ = 46, 51, 78, 85 (Intensitätsverhältnis 1:1:2:3)

**Ergebnis:** Die Bildung von Bicyclus **59** gelingt, aufgrund starker Neigung zur Polymerisation ist jedoch keine Isolation möglich. Längere Reaktionszeiten führen allmählich zur Etherspaltung und Bildung von sauerstoffhaltigen Borverbindungen.

## E.2.2 Reduktionsreaktionen

### Reinigung der Alkalimetalle

#### *Lithium:*

Lithiumpulver aus käuflicher Paraffinsuspension wird zweimal mit *n*Hexan und einmal mit THF in einer Glasfritte (G 4) gewaschen. Das filtrierte Pulver wird nun 2 h in THF erhitzt. Man filtriert erneut und trocknet das Lithiumpulver im HV bei 80 °C. Die Aufbewahrung erfolgt unter Argonatmosphäre.

#### *Natrium/Kalium:*

In Paraffinöl frisch geschnittene Alkalimetallstücke werden zweimal mit *n*Hexan gewaschen. Nach Abhebern der Flüssigkeit wird 2 h in THF erhitzt. Nach Entfernung des LM mit einer Kanüle und Erhitzen im HV (100 °C) wird das Alkalimetall unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

#### *Rubidium/Cäsium:*

In einem Weithals-Stickstoffkolben wird eine käufliche Glasampulle mit Alkalimetall im Argon-Gegenstrom aufgebrochen. Zweimaligem Waschen mit THF folgt Vakuumtrocknung. Durch leichtes Erwärmen (50 °C) kann sich das Metall im Kolben verteilen. Die Glasampulle muß nicht notwendigerweise entfernt werden.

### Reduktion von **31e**

#### **VERSUCH 18:** Reduktion von **31e** mit Lithium

**Ansatz:** 200 mg (1,23 mmol) **31e**  
100 mg (14,3 mmol) Li-Pulver  
20 mL Ether

THF wird auf das Lithiumpulver kondensiert. Bei 0 °C wird die Suspension mit **31e** versetzt. Nach drei Minuten färbt sich die Lsg. orangerot, nach weiteren 20 min ist eine Farbveränderung nach gelborange eingetreten. Es wird über Nacht gerührt, überschüssiges Alkalimetall mit einer Fritte (G 4) abgetrennt. Das LM wird im schwachen Vakuum entfernt, der amorphe Rückstand im HV bei R.T. 30 min getrocknet. Er ist in deuteriertem THF löslich und kann NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Wird die filtrierte Lsg. von **51e** auf 1 mL eingengt und anschließend mit 0,3 mL THP versetzt, kristallisiert binnen 2 d  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2]^+_4$  aus.

Zugabe von 0,2 mL [12]Krone-4 zur eingengten Lsg. führt zu kristallinem  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([12]\text{cr-4})_2]^+_4$ .



Konzentrierte Lsg. von reduziertem **31e** ergibt in Anwesenheit von TMEDA kein kristallines Produkt. Vollständiges Entfernen des LM liefert den amorphen, farblosen Feststoff  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_{2})_{2n}]_{m}$ .

Versuche, monomeres  $\mathbf{51e}[\text{Li}^+(\text{OEt}_{2})_{2}]_{3}^{+}$  durch Zugabe von 100 mg (2,38 mmol) gereinigtem LiCl vor bzw. nach der Reduktion zu erhalten, ergaben keine Kristalle.

Ansätze in konzentrierten Lsg. von **31e** (NMR-Rohr-Maßstab, 20 mg (0,12 mmol) **31e** in 0,6 mL  $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ ) steigerten den Anteil an Neben- und Zersetzungsprodukte erheblich.

Die Reduktion von **31e** gelingt nicht in unpolaren Medien.

**Ausbeute:** 28 mg (20,1  $\mu\text{mol}$ )  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}(\text{thp})_{2}^{+}]_{4}$  (6,5 %) 12 mg (5,2  $\mu\text{mol}$ )

$[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_{2}^{+}]_{4}$  (2,9 %)

**Eigenschaften:** Amorphes  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_{2})_{2n}]_{m}$ , kristallines  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}(\text{thp})_{2}^{+}]_{4}$  und kristallines  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_{2}^{+}]_{4}$  sind blaßgelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe. Die Verbindungen sind unlöslich in Kohlenwasserstoffen, kristallines  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}(\text{thp})_{2}^{+}]_{4}$  und  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_{2}^{+}]_{4}$  lösen sich auch  $[\text{D}_{8}]\text{THF}$  nicht - selbst nach mehrtägigem Stehenlassen mit LM; Einwirkung von Ultraschall oder Wärme auf die Suspension aus LM und den kristallinen Trishomoaromaten führt zur Zersetzung des reduzierten Rings;  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}(\text{thp})_{2}^{+}]_{4}$ :  $\text{C}_{76}\text{H}_{164}\text{B}_{12}\text{Li}_{8}\text{O}_{8}$ ,  $M_r$ : 1392 g,  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{4}[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_{2}^{+}]_{4}$ :  $\text{C}_{100}\text{H}_{212}\text{B}_{12}\text{Li}_{8}\text{O}_{44}$ ,  $M_r$ : 2304

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ , 200 MHz):**  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_{2})_{2n}]_{m}$  (Mengenverhältnis der Diastereomeren  $(\text{CH}_{\text{ax}})_3/(\text{CH}_{\text{ax}})_2(\text{CH}_{\text{eq}})$  3/1)  $\delta = -3,42$  [q, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-3,23$  [m(br), 2H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-1,66$  [m(br), 1H,  $\text{CH}_{\text{eq}}$ ],  $-0,59$  [s(br), 9H,  $\text{BCH}_3$ ],  $-0,52$  [s(br), 6H,  $\text{BCH}_3$ ],  $-0,45$  [s(br), 3H,  $\text{BCH}_3$ ],  $0,81$  [d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{ax}}$ ],  $1,23$  [d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{eq}}$ ],  $1,35$  [d, 9 H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{eq}}$ ]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = -29,2$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = -4,0$  (CH), 15,4 ( $\text{CCH}_3$ ), 15,6 ( $\text{BCH}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ , 200 MHz):**  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{tmEDA})_n]_{m}$   $\delta = -3,38$  [q, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-3,19$  [m(br), 3H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-0,57$  [s(br), 9H,  $\text{BCH}_3$ ],  $-0,46$  [s(br), 6H,  $\text{BCH}_3$ ],  $0,90$  [d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ],  $1,23$  [d(br),  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ],  $1,35$  [d(br), 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ],  $2,21$  [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],  $2,37$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = -29,2$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_{8}]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = -4,1$  (CH), 14,3 ( $\text{BCH}_3$ ), 15,2 ( $\text{CCH}_3$ ), 15,6 ( $\text{CCH}_3$ ), 46,5 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 59,0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ )

**Ergebnis:** **31e** läßt sich mit Li nahezu quantitativ zum Dianion  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_{2}(\text{OEt}_{2})_{2n}]_{m}$  reduzieren, anhand des Farbverlaufs wird die Existenz einer monoanionischen

Zwischenstufe postuliert. Die Ausbeuten an kristallinem  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}(\text{thp})_2]^+$  und  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)]_4[\text{Li}([\text{12}]\text{cr-4})_2]^+$  sind nur mäßig.

**VERSUCH 19:** Reduktion von **31e** mit Natrium

**Ansatz:** 150 mg (0,93 mmol) **31e**  
320 mg (13,9 mmol) Na  
40 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19. Vollständiges Entfernen des LM im Vakuum liefert amorphes  $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ .

Einengen der Lsg. auf ca. 1 mL führt zu kristallinem  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)][\text{Na}(\text{thf})_3]^+\}_m$ .

Zugabe von 420 mg [18]Krone-6 zur Lsg. und partielles Entfernen des LM ergibt kristallines  $\{(\text{thf})_2\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+ \{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-} \{(\text{thf})\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+$ .

**Ausbeute:** 95 mg (0,22 mmol)  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)][\text{Na}(\text{thf})_3]^+\}_m$  (24,2 %, bezogen auf eine Monomereinheit) 43 mg (0,02 mmol  $\{(\text{thf})_2\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+ \{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-} \{(\text{thf})\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+$  (9,2 %)

**Eigenschaften:** Amorphes  $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  sowie die kristallinen Feststoffe  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)][\text{Na}(\text{thf})_3]^+\}_m$  und  $\{(\text{thf})_2\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+ \{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-} \{(\text{thf})\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+$  sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, die Kristalle von  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)][\text{Na}(\text{thf})_3]^+\}_m$  und  $\{(\text{thf})_2\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+ \{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-} \{(\text{thf})\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+$  lassen sich nicht wieder auflösen;  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)][\text{Na}(\text{thf})_3]^+\}_m$ :  $(\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{B}_3\text{Na}_2\text{O}_3)_m$ ,  $M_r$ : (242 g)<sub>m</sub>,  $\{(\text{thf})_2\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+ \{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-} \{(\text{thf})\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+$ :  $\text{C}_{96}\text{H}_{204}\text{B}_{12}\text{Na}_8\text{O}_{21}$ ,  $M_r$ : 2008 g

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $[\text{D}_8]$ THF, 200 MHz): (Mengenverhältnis der Diastereomeren  $(\text{CH}_{\text{ax}})_3/(\text{CH}_{\text{ax}})_2(\text{CH}_{\text{eq}})$  3/1)  $\delta = -3,34$  [q, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-3,03$  [q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-1,57$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{eq}}$ ],  $-0,59$  [s(br), 9H,  $\text{BCH}_3$ ],  $0,82$  [d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{ax}}$ ],  $1,05$  [d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{eq}}$ ],  $1,16$  [d, 9H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{eq}}$ ]

**<sup>11</sup>B-NMR** ( $[\text{D}_8]$ THF, 64 MHz):  $\delta = -37,1, -35,3$  (Intensitätsverhältnis 1:5)

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $[\text{D}_8]$ THF, 50 MHz):  $\delta = -3,9$  (CH), 15,2 ( $\text{CCH}_3$ ), 15,4 ( $\text{BCH}_3$ )

**Ergebnis:** Doppelte Reduktion von **31e** mit Natrium gelingt gut, die Ausbeuten der kristallinen Spezies  $\{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)][\text{Na}(\text{thf})_3]^+\}_m$  und  $\{(\text{thf})_2\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+ \{[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)(\text{thf})_4(\text{Na}^+)_2]^{2-} \{(\text{thf})\text{Na}([\text{18}]\text{cr-6})\}^+$  sind jedoch gering.

**VERSUCH 20:** Reduktion von **31e** mit Kalium

**Ansatz:** 140 mg (0,86 mmol) **31e**

460 mg (11,7 mmol) K

40 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19. Amorphes  $[51e(K^+)_2(thf)_{2n}]_m$  wird nach vollständiger LM-Entfernung zugänglich. Kristalle von  $\{[51e(K^+)][K([18]cr-6)_3^+]\}_m$  erhält man durch Zugabe von 350 mg [18]Krone-6 zu einer konzentrierten Lsg. des Reduktionsprodukts.

**Ausbeute:** 56 mg (0,11 mmol)  $\{[51e(K^+)][K([18]cr-6)_3^+]\}_m$  (12,0 %)

**Eigenschaften:** Während blaßgelbes  $[51e(K^+)_2(thf)_{2n}]_m$  löslich ist, läßt sich  $\{[51e(K^+)][K([18]cr-6)_3^+]\}_m$  nicht bzw. nur unter Zersetzung in Lsg. bringen;  $\{[51e(K^+)][K([18]cr-6)_3^+]\}_m$ :  $(C_{21}H_{45}B_3K_2O_6)_m$ ,  $M_r$ : (504 g)<sub>m</sub>

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $[D_8]THF$ , 200 MHz): (Mengenverhältnis der Diastereomeren  $(CH_{ax})_3/(CH_{ax})_2(CH_{eq})$  6/1)  $\delta = -3,64$  [q, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CH_{ax}$ ],  $-3,34$  [q, 2H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CH_{ax}$ ],  $-1,80$  [q, 1H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CH_{eq}$ ],  $-0,65$  [s(br), 9H,  $BCH_3$ ],  $0,82$  [m, 3H,  $C(CH_3)_{ax}$ ],  $1,03$  [d, 6H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $C(CH_3)_{eq}$ ],  $1,09$  [d, 9 H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $C(CH_3)_{eq}$ ]

**<sup>11</sup>B-NMR** ( $[D_8]THF$ , 64 MHz):  $\delta = -32,4$

**<sup>13</sup>C-NMR** ( $[D_8]THF$ , 50 MHz):  $\delta = -2,1$  (CH), 15,5 ( $CCH_3$ ), 16,0 ( $BCH_3$ )

**Ergebnis:** Auch mit Kalium bildet **31e** trishomoaromatische Dianionen, im Falle von kristallinem, unlöslichen  $\{[51e(K^+)][K([18]cr-6)_3^+]\}_m$  ist die Ausbeute gering.

#### VERSUCH 21: Reduktion von **31e** mit Rubidium

**Ansatz:** 200 mg (1,23 mmol) **31e**

1 g (11,8 mmol) Rb

50 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19. Man erhält keine kristalline Verbindung, sondern nur amorphes  $[51e(Rb^+)_2(thf)_{2n}]_m$ .

Ein Experiment zur Gewinnung von monomerem  $[51eRb^+(thf)_2]_3^+$  unter Zugabe von 270 mg (2,25 mmol) gereinigtem RbCl scheiterte. In Anwesenheit von [18]Krone-6 bildeten sich in einem Fall lediglich Kristalle von  $\{([18]Krone-6)RbCl\}_2$ .

**Eigenschaften:** blaßgelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $[D_8]THF$ , 200 MHz): (Mengenverhältnis der Diastereomeren  $(CH_{ax})_3/(CH_{ax})_2(CH_{eq})$  9/1)  $\delta = -3,78$  [q, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CH_{ax}$ ],  $-3,46$  [q, 2H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CH_{ax}$ ],  $-1,84$  [q, 1H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $CH_{eq}$ ],  $-0,73$  [s(br), 9H,  $BCH_3$ ],  $-0,64$  [s(br), 9H,  $BCH_3$ ],  $0,84$  [m, 3H,  $C(CH_3)_{ax}$ ],  $0,93$  [d, 6H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $C(CH_3)_{eq}$ ],  $1,05$  [d, 9 H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz,  $C(CH_3)_{eq}$ ]

**<sup>11</sup>B-NMR** ( $[D_8]THF$ , 64 MHz):  $\delta = -31,5$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = -1,3$  (CH), 16,1 (CCH<sub>3</sub>), 17,8 (BCH<sub>3</sub>)

**Ergebnis:** Die Reduktion von **31e** mit Rubidium gelingt, führt aber nicht zu kristallinen Verbindungen.

**VERSUCH 22:** Reduktion von **31e** mit Cäsium

**Ansatz:** 190 mg (1,17 mmol) **31e**  
490 mg (3,68 mmol) Cs  
50 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19. Vollständiges Entfernen des LM ergibt amorphes  $[\mathbf{51e}(\text{Cs}^+)_{2}(\text{thf})_{2n}]_m$ . Ein Testansatz in deuteriertem Benzol gelang nicht - das Edukt **31e** blieb unverändert erhalten.

Die Anwesenheit von 410 mg (2,44 mmol) CsCl führt zu keinem isolierbaren Monomeren  $\mathbf{51e}[\text{Cs}^+(\text{thf})_2]_3^+$ .

**Eigenschaften:** blaßgelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 200 MHz):** (Mengenverhältnis der Diastereomeren (CH<sub>ax</sub>)<sub>3</sub>/(CH<sub>ax</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>eq</sub>) 12/1)  $\delta = -3,78$  [q, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, CH<sub>ax</sub>],  $-3,64$  [q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, CH<sub>ax</sub>],  $-1,89$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, CH<sub>eq</sub>],  $-0,76$  [s(br), 9H, BCH<sub>3</sub>],  $-0,72$  [s(br), 9H, BCH<sub>3</sub>],  $0,82$  [d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>ax</sub>],  $0,91$  [d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>eq</sub>],  $1,01$  [d, 9 H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>eq</sub>]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = -29,8$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = -1,3$  (CH), 16,1 (CCH<sub>3</sub>), 17,8 (BCH<sub>3</sub>)

**Ergebnis:** Auch Cäsium ist ein geeignetes Reduktionsmittel für **31e**, Reaktion gelingt auch hier nur in polarem Donormedium.

**VERSUCH 23:** Versuche zur Reduktion von **31e** mit Magnesium

a) mit Grignard-Magnesium

**Ansatz:** 220 mg (1,36 mmol) **31e**  
560 mg (23,3 mmol) Magnesiumspäne  
35 mL THF

Die Magnesiumspäne werden 4 d unter Inertgasatmosphäre gerührt. Nach Zugabe des LM wird auf 0 °C gekühlt und das Triboracyclohexan **31e** zugespritzt. Nach Erreichen von

R.T. wird noch 14 h gerührt. Die Lösung bleibt farblos.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle zeigt nur das Vorliegen unverbrauchten Edukts **31e** an.

Zugabe von wenigen Körnchen Iod und Erwärmung auf 35 °C für eine Dauer von 4 h bringen keine Veränderung mit sich.

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):  $\delta = 84,9$

**Ergebnis:** Aktiviertes Grignard-Mg vermag **31e** nicht zu reduzieren.

b) mit Bogdanovic-Magnesium

**Ansatz:** 210 mg (1,29 mmol) **31e**  
5,30 g (14,17 mmol)  $\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{thf})_3$   
[entspricht 340 mg (14,17 mmol) Mg]  
50 mL Diethylether.

Das Mg-Anthracenid wird in 100 mL Toluol 1,5 h am Rückfluß erhitzt. Über eine Umkehrfritte (G 4) wird heiß filtriert und zweimal mit 15 mL Toluol, danach mit 20 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung im HV wird das graue, staubfeine Magnesium mit Diethylether versetzt und auf 0 °C gekühlt. Der Cyclus **31e** wird zugegeben. Sobald etwa 45 min vergangen sind, nimmt die trübe Suspension eine blaßorange Farbe an. Nach 16 h Rühren bei R.T. wird die Lösung mittels Umkehrfritte (G 4) von überschüssigem Mg befreit. Die orangefarbene Lösung wird zur Kristallisation im schwachen Vakuum auf etwa 1 mL Volumen eingeeengt, ein kleiner Teil wird im HV zur Trockne gebracht. Der schmutzig-graue amorphe Rückstand wird spektroskopisch untersucht.

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):  $\delta = -20,3, 9,3, 53,3, 82,7$  (Intensitätsverhältnis 1:1:3:2)

**Ergebnis:** Bogdanovic-Mg reagiert mit **31e** zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch.

**VERSUCH 24:** Reduktionsversuch an **31e** mit Nickel

**Ansatz:** 200 mg (1,23 mmol) **31e**  
1,78 g (6,47 mmol)  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (entspricht 0,38 g Ni)

Gelbes  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  wird bei 120 °C im Vakuum zersetzt. An der Kolbenwand scheidet sich elementares Nickel ab. Nach Zugabe von 60 mL THF und von **31e** bei 0 °C tritt keine Reaktion ein, bei 5 h Erhitzen am Rückfluß wird **31e** zersetzt.

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = 83,5$  (nach 5 h Rückfluß 83,5 und 53,4 im Intensitätsverhältnis 1:1)

**Ergebnis:** Das Redoxpotential von Nickel ist offenbar zu hoch, um eine Reduktion von **31e** zu ermöglichen.

**VERSUCH 25:** Versuch zur Reduktion von **31e** mit Cobaltocen

**Ansatz:** 280 mg (1,73 mmol) **31e**  
0,280 g  $\text{Cp}_2\text{Co}$  (entspricht 0,280 g (4,75 mmol) Co)  
40 mL THF

Cobaltocen wird in THF gelöst. Bei 0 °C wird die rotbraune Lsg. mit dem Cyclus **31e** versetzt. Nach etwa 30 min läßt sich eine Farbvertiefung (schwarzrot) feststellen. Die Lösung wird über eine Fritte (G 4) filtriert und im Vakuum eingeeengt. Es verbleibt ein zäher, brauner Rückstand, der spektroskopisch untersucht wird und dabei nur auf **31e** hinweist.

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = 84,6$

**Ergebnis:** Cobaltocen vermag **31e** nicht zu reduzieren.

### Reduktion anderer 1,3,5-Triboraalkanderivate mit Lithium

**VERSUCH 26:** Reduktion von 1,3,5-Tri-*n*butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31g**)

**Ansatz:** 100 mg (0,35 mmol) **31g**  
100 mg (14,3 mmol) Li-Pulver  
30 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19.

**Eigenschaften:** luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 200 MHz):** **51g**( $\text{Li}^+$ )<sub>2</sub>(thf)<sub>2n</sub>]<sub>m</sub> (Mengenverhältnis der Diastereomeren ( $\text{CH}_{\text{ax}}$ )<sub>3</sub>/ $(\text{CH}_{\text{ax}})_2(\text{CH}_{\text{eq}})$  3/1)  $\delta = -3,27$  [m(br), 3H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-3,12$  [m(br), 2H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-1,35$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{eq}}$ ],  $0,09$  [m(br), 6H,  $\text{BCH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ ],  $0,82$  und  $1,22$  [m,  $\sim 20\text{H}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)$  und  $\text{BCH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ ]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = -32,4$ ,  $-30,1$  (Intensitätsverhältnis 1:2)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = -4,8$  (CH),  $14,4$  (alkyl)

**Ergebnis:** Die Reduktion von **31g** gelingt trotz der großen *n*Butyl-Substituenten an den Borzentren.

**VERSUCH 27:** Reduktion von 1,3,5-Tri-*t*butyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31h**) und von **29h**

**Ansatz:** 190 mg Gemisch aus **31h** und **29h** [162 mg (0,56 mmol) **31h** bzw. 28 mg (0,11 mmol) **29h**]  
150 mg (21,4 mmol) Li  
40 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19. Die Anwesenheit des Oxarings **29h** bedingt keine merklichen Änderungen im Reaktionsverlauf; die Lsg. der reduzierten Spezies ist wie bei den bisher beschriebenen Synthesen gelborange.

**Eigenschaften:** luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die sich durch keine physikalische Operation trennen lassen.

**<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz) (51h):**  $\delta = -3,44$  [m(br), 3H, CH<sub>ax</sub>],  $-3,08$  [q, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CH<sub>ax</sub>],  $0,79$  [s, ~40H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],  $0,94$  [d, 9H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>eq</sub>]

**<sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz) (51h):**  $\delta = -35,4$  ,  $-34,2$  (Intensitätsverhältnis 1:1)

**<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz) (51h):**  $\delta = -2,0$  (CH),  $13,2$ ,  $15,9$ ,  $16,6$  [CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)],  $21,9$  [BC(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>],  $27,5$   $30,5$ ,  $31,7$ ,  $34,2$  [BC(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]

**<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz) (64h):**  $\delta = -1,40$  [q, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CH<sub>ax</sub>],  $-1,03$  [q, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CH<sub>ax</sub>],  $0,79$  [s, ~40H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],  $1,14$  [d, 9H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>eq</sub>]

**<sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz) (64h):**  $\delta = -26,9$  ,  $-25,1$  (Intensitätsverhältnis 1:3)

**<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz) (64h):**  $\delta = -2,0$  (CH),  $13,2$ ,  $15,9$ ,  $16,6$  [CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)],  $21,9$  [BC(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>],  $27,5$   $30,5$ ,  $31,7$ ,  $34,2$  [BC(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]

**Ergebnis:** Trotz der sterisch anspruchsvollen *t*Bu-Gruppen läßt sich **31h** zu einem Trishomoaromaten reduzieren. Parallel dazu gelingt auch die Reduktion des Oxarings **29h**.

**VERSUCH 28:** Reduktion von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-triethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**43e**)

**Ansatz:** 250 mg (1,23 mmol) **43e**  
100 mg (14,3 mmol) Li  
30 mL THF

Durchführung wie Versuch 19.

**Eigenschaften:** luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz): (Mengenverhältnis der Diastereomeren (CH<sub>ax</sub>)<sub>3</sub>/(CH<sub>ax</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>eq</sub>) 8/1) δ = -3,46 [t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CH<sub>ax</sub>], -3,35 [t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CH<sub>ax</sub>], -1,75 [t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, CH<sub>eq</sub>], -0,67 [s(br), 9H, BCH<sub>3</sub>], -0,59 [s(br), 9H, BCH<sub>3</sub>], 0,92 [m, ~9H, C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>ax</sub>], 1,43 [m, ~9H, C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>ax</sub>]

**<sup>11</sup>B-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz): δ = -33,9

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz): δ = -4,6 (CH), 14,1 (BCH<sub>3</sub>), 20,1, 27,8 [CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]

**Ergebnis:** Die Reduktion von **43e** mit Li gelingt.

**VERSUCH 29:** Reduktion von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**31a**)

**Ansatz:** 250 mg (1,13 mmol) **31a**

130 mg (18,6 mmol) Li

40 mL THF

Auf das cyclische Chlorboran **31a** wird THF kondensiert, die 0 °C kalte Lsg. wird mit einer Transferkanüle auf das Lithiumpulver gegeben. Nach etwa 60 min ist die Lsg. orange gefärbt, in geringem Maße fällt Lithiumchlorid als weißer Feststoff aus. Über eine Fritte (G 4) wird nach Rühren über Nacht bei R.T. die feste Phase von der Lsg. getrennt. Beim Einengen der Lsg. fällt nochmals etwas weißer Feststoff aus. Nach Filtration wird die Lsg. im Vakuum von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit. Es bleibt ein klebriger, orangeroter Rückstand.

**Eigenschaften:** amorpher, klebriger Feststoff, löslich in polaren und unpolaren LM.

feste Phase:

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz): δ = -1,21 (q(br), 3H, CHCH<sub>3</sub>), -0,81 - -0,76 (4d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz), -0,53 - -0,33 (m, 9H, CHCH<sub>3</sub>), 0,11 (s, 18H), 0,17 (s, 6H), 0,88 (m(br), 5H), 1,02 (d, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 3,77 (s, 12H)

**<sup>11</sup>B-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz): δ = -22,3, -17,7, -3,1, 46,5, 72,5 (Intensitätsverhältnis 3:2:1:2:4)

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz): δ = -1,2, 11,7

Rückstand aus zur Trockne eingedampfter Lösung:

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz): δ = 0,86 (m(br), 6H), 1,50 (s(br), 2H), 3,31 (q, 1H)

**<sup>11</sup>B-NMR** ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz): δ = -24,6, 2,2, 29,9, 51,7 (Intensitätsverhältnis 1:1:1:8)



**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = 13,7$  (C-alkyl), 15,9 (B-alkyl), 19,4, 22,5, 28,2, 34,3 (C-alkyl), 44,7 (BCRB)

**Ergebnis:** Das Chlorboran **31a** reagiert mit Lithium unter LiCl-Abspaltung zu einem Produktgemisch, das Edukt **31a**, ein sauerstoffhaltiges Zersetzungsprodukt und unbekannte Verbindungen enthält.

**VERSUCH 30:** Umsetzung von **31a** mit Lithium und von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan mit  $\text{LiBH}_4$  und Li

a) **31a**, Li

**Ansatz:** 90 mg (0,56 mmol) **31a**  
100 mg (14,3 mmol) Li  
30 mL THF

Das Halogenboran **31a** wird in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C zu einer Suspension von Li in 25 mL THF gegeben. Nach 15 min tritt eine schwache Gelbfärbung ein, die nach Rühren über Nacht nur wenig intensiver wird. NMR-Kontrolle weist auf die Bildung von  $\text{LiBH}_4$  hin. Filtration über G 4 -Fritte und nachfolgende Entfernung flüchtiger Bestandteile im HV führt zu einem weißen Rückstand, der gemäß NMR-Analyse fast ausschließlich aus  $\text{LiBH}_4$  besteht.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 200 MHz):**  $\delta = -1,08$  (q, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 40$  Hz,  $\text{LiBH}_4$ ), 0,85 (m(br), ca. 15H,  $\text{CH}_x$ ,  $\text{BH}_y$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):**  $\delta = -41,9$  (quin,  $^1J_{\text{BH}} = 126$  Hz,  $\text{LiBH}_4$ ),  $-32,1$  (m,  $^1J_{\text{BH}} = 70$  Hz) (Intensitätsverhältnis 20:1)

**Ergebnis:** Durch Einwirkung von Lithium wird das Edukt **31a** fast vollständig zu niedrigen Kohlenwasserstoffen (vermutlich Ethan und Ethylen) und Lithiumboranat gespalten. Von einem reduzierten Cycclus **51d** sind nur Spuren vorhanden.

b) **31a**,  $\text{LiBH}_4$  und Li

**Ansatz:** 750 mg (3,38 mmol) **31a**  
100 mg (14,3 mmol) Li  
290 mg (13,2 mmol)  $\text{LiBH}_4$   
30 mL THF

Auf Lithium-Pulver wird THF kondensiert. Sobald das Lithiumboranat zugegeben ist, wird die Suspension 30 min gerührt, so daß sich ein Großteil des Boranats löst. Bei 0 °C wird **31a** zugegeben. Nach etwa 30 min wird die Suspension orange. Beim Rühren über Nacht

bei R.T. nimmt sie blasses Rosa an. Filtration über eine Fritte (G 4) und gibt einen blaßorangen Rückstand.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 200 MHz):**  $\delta = -1,08$  (q, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 40$  Hz,  $\text{LiBH}_4$ ), 0,78 (m(br), ca. 10H,  $\text{BH}_x$ ,  $\text{CH}_y$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 64 MHz):**  $\delta = -41,9$  (quin, 4H,  $^1J_{\text{BH}} = 126$  Hz,  $\text{LiBH}_4$ ),  $-29,9$  (m,  $^1J_{\text{BH}} = 74$  Hz),  $-27,9$  (m) (Intensitätsverhältnis 40:2:1)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 50 MHz):**  $\delta = 7,2$  ( $\text{CCH}_3$ ), 12,5 ( $\text{CCH}_3$ )

**Ergebnis:** Wie unter (a) wurde auch in (b) die cyclische Struktur des Edukts gespalten. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt überwiegend die Bildung von Lithiumboranat, ein schwaches Signal deutet auf das marginale Vorhandensein eines doppelt reduzierten Triboracyclohexanderivats **51d** hin.

**VERSUCH 31:** Reduktion von 1,3,4,5,6-Pentamethyl-2-isopropyliden-1,3,5-triboracyclohexan (**4e**)

**Ansatz:** 220 mg (1,17 mmol) **4e**  
100 mg (14,3 mmol) Li  
30 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19. Man erhält nur amorphes  $[\text{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$

**Eigenschaften:** luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 200 MHz):**  $\delta = -3,46$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-3,30$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ],  $-2,87$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, CH],  $-2,75$  [q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz, CH],  $-0,62$  [s(br), 3H,  $\text{BCH}_3$ ],  $-0,60$  [s(br), 12H,  $\text{BCH}_3$ ],  $-0,56$  [s(br), 3H,  $\text{BCH}_3$ ], 0,72 [d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ], 1,11 [d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{eq}}$ ], 1,80 [s, 12 H,  $=\text{CCH}_3$ ]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 64 MHz):**  $\delta = -33,3$ ,  $-31,6$ ,  $-30,2$  (Intensitätsverhältnis 3:2:2)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 50 MHz):**  $\delta = -3,6$  (CH), 14,6 ( $\text{CCH}_3$ ), 14,8 ( $\text{CCH}_3$ ), 15,0 ( $\text{CCH}_3$ ), 15,2 ( $\text{BCH}_3$ ), 125,9 ( $=\text{CCH}_3$ )

**Ergebnis:** Der Cyclus **4e** mit exocyclischer Doppelbindung läßt sich zu einer trishomoaromatischen Verbindung reduzieren.

**VERSUCH 32:** Reduktion von 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3,5-benzotriboracycloheptan (**73e**)

**Ansatz:** 200 mg (0,95 mmol) **73e**

100 mg (14,3 mmol) Li

40 mL THF

Lithium wird in frisch kondensiertem THF suspendiert und bei 0 °C mit dem Bicyclus **73e** versetzt. Schon nach 2 min ist die Lsg. kräftig pink gefärbt. Sofort wird eine 12 mL Probe entnommen, rasch über eine G 4 -Fritte filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der fast farblose Rückstand wird in deuteriertem THF aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht (Fraktion 1). Nach 15 min ist die Lsg. gelborange. Erneut wird eine Probe entnommen (10 mL) und analog zu Fraktion 1 aufgearbeitet (Fraktion 2). Nach 30 min verdunkelt sich die Lsg. zu orangebraun. Ab 35 min ist die Lösung vollkommen braun gefärbt und es erfolgt Aufarbeitung einer weiteren Probe wie eben geschildert (Fraktion 3). Nach 24 h werden wiederum Spektren aufgenommen (Fraktion 4). Die Lsg. wird zum Versuch der Kristallisation eingengt und mit [12]Krone-4 versetzt.

**Eigenschaften:** *Fraktion 1:* schmutzig weißer, amorpher Feststoff; *Fraktion 2:* beigebrauner Rückstand, *Fraktion 3 und 4:* brauner, schmierender Feststoff, der im Gegensatz zu den vorangegangenen Fraktionen nur mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

**<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = 0,17$  (s), 0,77 (s), 0,90 (m(br)), 1,40 (d), 7,38, 7,71, 7,96 (H<sub>ar</sub>); (Fraktion 2)  $\delta = -0,97$  (m(br), -0,17 (s), 0,17 (s), 0,59 (s(br)), 0,93 (m), 1,34 (s), 6,9, 7,3, 7,6 (H<sub>ar</sub>); (Fraktion 3)  $\delta = -0,91$  (m(br)), -0,45 (s), -0,17 (s), 0,14 (s), 0,32 (s), 0,58 (d), 0,82 (m(br)), 0,91 (m(br)), 1,34 (s), 6,9, 7,3 (H<sub>ar</sub>); (Fraktion 4)  $\delta = -1,32$  (s, CH<sub>3</sub>), -1,20 (m, CH), -0,53 (s, BCH<sub>3</sub>), -0,07 (m, CH), 0,37 (s, BCH<sub>3</sub>), 0,69 (s), 0,82 (m), 1,24 (s), 6,52, 7,16 (H<sub>ar</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = 62,4, 70,1$  (Intensitätsverhältnis 3:1); (Fraktion 2)  $\delta = 6,1, 16,1, 54,7, 59,3$  (Intensitätsverhältnis 5:2:2:1); (Fraktion 3)  $\delta = -24,5, -18,5, -15,4, -9,3, -0,2, 5,2$  (Intensitätsverhältnis 2:3:3:2:1:1); (Fraktion 4)  $\delta = -33,4, -26,5, -23,7, -22,7, -20,0, -17,7, -16,4, -12,7$  (Intensitätsverhältnis 1:2:5:5:4:8:5:3)

**<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = 0,7$  (alkyl), 8,3, 9,6 (BCR<sub>3</sub>), 13,7 (alkyl), 121,1 (BC<sub>ar</sub>), 129,3, 130,4 (C<sub>ar</sub>), (Fraktion 2)  $\delta = 0,6$  (alkyl), 8,0, 10,6 (alkyl), 122,1 (BC<sub>ar</sub>), 127,0 (C<sub>ar</sub>), (Fraktion 3)  $\delta = 0,6$  (alkyl), 121,0 (BC<sub>ar</sub>), 126,2 127,3, 130,4 (C<sub>ar</sub>)

**Ergebnis:** Der Bicyclus **73e** weist zwar hohe Reaktivität gegenüber Li auf, die einzelnen Stufen der offensichtlich mehrstufigen Reaktion können nicht charakterisiert werden. Die Bildung eines trishomoaromatischen Cyclus **74e** gelingt nur in Spuren.

**VERSUCH 33:** Reduktion von 6,7-Diethyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3,5-triboracyclo-6-hepten (**76e**)

**Ansatz:** 150 mg (0,69 mmol) **76e**  
100 mg (14,3 mmol) Li  
40 mL THF

Auf Li-Pulver wird THF kondensiert und bei 0 °C der Siebenring **76e** zugegeben. Nach 20 min tritt blaßorange Färbung der Suspension ein, nach 40 min ist die Farbe in ein tiefes Rotorange übergegangen. Beim Rühren über Nacht wird die Mischung orangebraun. Es wird über eine G 4 -Fritte filtriert und das LM im Vakuum entfernt. Ein beigebrauner amorpher Rückstand bleibt zurück.

**Eigenschaften:** beige brauner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz):**  $\delta = -3,41$  (q, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CHCH<sub>3</sub>),  $-3,19$  (q, 1H, CHCH<sub>3</sub>),  $-0,57 - -0,40$  (br, BCH<sub>3</sub>),  $-0,01$  (d, 6H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CHCH<sub>3</sub>),  $0,03$  (d, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CHCH<sub>3</sub>),  $0,18$  (s, 9H, BCH<sub>3</sub>),  $0,35$  (d, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CHCH<sub>3</sub>),  $0,93$  (m(br), ca. 40H, CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $1,23$  (d, 9H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CHCH<sub>3</sub>),  $2,23$  (m, 3H, CHCH<sub>3</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz):**  $\delta = -31,4, -24,6, -21,1, -19,0, -16,2, -14,1, -11,1, 4,9, 20,1, 26,4$  (Intensitätsverhältnis 5:1:2:3:5:3:5:1:1:5)

**<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz):**  $\delta = -16,1$  (BC),  $-5,9$  (BC),  $12,9$  (Alkyl-C),  $14,0$  (BCH<sub>3</sub>),  $14,6$  (Alkyl-C)

**Ergebnis:** Auch der ungesättigte Siebenring **76e** läßt sich mit Li reduzieren. Außer einem trishomoaromatischen Dianion werden allerdings Nebenprodukte gebildet, die nicht abgetrennt werden können und die Analytik erschweren.

**VERSUCH 34:** Reduktion von 2,3,4,5,6-Pentamethyl-2,4,6-triboraheptan (**28e**)

**Ansatz:** 210 mg (1,28 mmol) **28e**  
80 mg (11,4 mmol) Li  
30 mL THF

Durchführung analog zu Versuch 19.

**Eigenschaften:** sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, amorpher Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz):**  $\delta = -3,49$  [q, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CH<sub>ax</sub>],  $-3,30$  [q, 2H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CH<sub>ax</sub>],  $-1,70$  [q, 1H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, CH<sub>eq</sub>],  $-0,67$  [s(br), ~20H, BCH<sub>3</sub>],  $-0,60$  [s(br), ~10H, BCH<sub>3</sub>],  $0,82$  [d, 3H,  $^3J_{HH} = 3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>ax</sub>],  $1,24$  [m, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>eq</sub>]

**<sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 64 MHz):**  $\delta = -33,4, -31,6$  (Intensitätsverhältnis 1:7)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 MHz):**  $\delta = -2,4$  (CH), 17,3 (CCH<sub>3</sub>), 17,9 (BCH<sub>3</sub>)

**Ergebnis:** Die Bor-Zentren des nicht-cyclischen Systems **28e** bilden nach Umsetzung mit Lithium ein trishomoaromatisches System.

**VERSUCH 35:** Reduktion von 2,4-Dimethyl-1,3,5-triborapentan (**28d**)

**Ansatz:** 110 mg (1,17 mmol) **28d**  
100 mg Li  
30 mL THF

Das zähe, ölige **28d** aus Versuch 16 (Fraktion 2) wird mit 5 mL frisch kondensiertem THF aufgenommen und bei 0 °C zu einer Suspension von Li in 25 mL frisch kondensiertem THF gegeben. Nach etwa 1,5 h ist die Suspension gelb gefärbt. Es wird über Nacht bei R.T. gerührt, über eine G 4-Fritte filtriert und das LM im Vakuum entfernt. Es bleibt ein weißer Feststoff übrig (Fraktion 1).

In einem Testversuch wird Fraktion 1 aus Versuch 16 in eine Suspension aus 20 mL THF und 80 mg Lithium überführt. Nach Rühren über Nacht wird die optisch unveränderte Lsg. filtriert, das LM im HV entfernt und der weiße Rückstand spektroskopisch untersucht. (Fraktion 2)

**Eigenschaften:** weißer, feuchtigkeitsempfindlicher, mäßig luftempfindlicher Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 200 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = -0,49$  (q, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 40$  Hz, LiBH<sub>4</sub>), 0,60 - 1,1 (m(br), ca. 70H), 1,22 (s, 3H); (Fraktion 2)  $\delta = -0,49$  (q, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 40$  Hz, LiBH<sub>4</sub>), 0,56 - 0,67 (m(br), 8H), 0,70 - 0,80 (m(br), 1,33 (s(br))

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 64 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = -42,3$  (quin,  $^1J_{\text{BH}} = 126$  Hz, LiBH<sub>4</sub>),  $-32,6$  (d, BH,  $^1J_{\text{BH}} = 125$  Hz),  $-30,8$  (d, BH,  $^1J_{\text{BH}} = 74$  Hz),  $-28,0$  (q, BH<sub>3</sub>,  $^1J_{\text{BH}} = 114$  Hz),  $-17,6$  (t, BH<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{BH}} = 100$  Hz),  $-14,4$  (s) (Intensitätsverhältnis 8:2:4:7:1:3); (Fraktion 2)  $\delta = -42,1$  (quin,  $^1J_{\text{BH}} = 126$  Hz, LiBH<sub>4</sub>),  $-30,3$  (quin,  $^1J_{\text{BH}} = 52$  Hz, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>),  $-28,0$  (q,  $^1J_{\text{BH}} = 111$  Hz, BH<sub>3</sub>),  $-17,5$  (t,  $^1J_{\text{BH}} = 90$  Hz, BH<sub>2</sub>),  $-12,8$  (s),  $-10,3$  (s) (Intensitätsverhältnis 25:4:10:4:4:1)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = 8,5$  (BC), 14,8 (BC), 15,4 (BC), 18,5 (CCH<sub>3</sub>); (Fraktion 2)  $\delta = 8,1$  (BC), 13,7 (CC), 15,4 (CC), 30,5 (CC), 31,8 (CC)

**Ergebnis:** Das Organoboran **28d** lässt sich mit Li umsetzen. Neben Lithiumboranat scheint auch die reduzierte Spezies **79d** entstanden zu sein.

### E.2.3 Reaktivität von reduzierten 1,3,5-Triboracyclohexanderivaten

#### **VERSUCH 36:** Thermolyse von **51e**

**Ansatz:** Lsg. des aus 80 mg (0,49 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 30 mL Ether

Das LM wird zuerst im schwachen Vakuum, dann im HV bei R.T. entfernt. Wie in Versuch 19 bildet sich ein blaßoranger Feststoff. Es wird im HV langsam auf 100 °C erwärmt. Diese Temperatur wird 1 h gehalten, dabei wird der Feststoff weiß und pulvrig. Er ist nur in Donor-Medien löslich und äußerst pyrophor.

**Eigenschaften:** cremeweiß, äußerst pyrophorer Feststoff, löslich in [D]<sub>8</sub>-THF

**<sup>1</sup>H-NMR ([D]<sub>8</sub>THF, 200 MHz):**  $\delta = -0,48$  (s, BCH<sub>3</sub>),  $-0,04$  (s),  $-0,02$  (s),  $0,17$  (s),  $0,9$  (m)

**<sup>11</sup>B-NMR ([D]<sub>8</sub>THF, 64 MHz):**  $\delta = -31,2$ ,  $-0,5$ ,  $7,7$ ,  $21,0$ ,  $26,4$ ,  $50,4$  (Intensitätsverhältnis 6:1:1:1:3:1)

**Ergebnis:** Bei der Thermolyse von **51e** bilden sich unbekannte, sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte. Ein Teil des Trishomoaromaten bleibt jedoch erhalten, aufgrund der erschwerten Handhabung kann aber keine Aussage hinsichtlich der Molekülstruktur gemacht werden.

#### **VERSUCH 37:** Umsetzung von **51e** mit COT

**Ansatz:** Lsg. des aus 200 mg (1,23 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 25 mL THF  
130 mg (1,25 mmol) COT

Die orangegelbe Lsg. des Dianions **51e** wird bei R.T. mit dem schwach gelben COT versetzt. Die Farbe Lsg. intensiviert sich augenblicklich zu einem kräftigen Dunkelorange. <sup>11</sup>B-NMR-Kontrolle nach 45 min und 3,5 h zeigt das Vorliegen eines Produktgemischs. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, es bleibt eine dunkelbraune, zähe Masse übrig.

**Eigenschaften:** dunkelbraune, zähe Masse, die an der Luft raucht.

**<sup>1</sup>H-NMR ([D]<sub>8</sub>THF, 200 MHz):**  $\delta = 0,42$  (s, 6H, BCH<sub>3</sub>),  $0,71$  (s, 3H, BCH<sub>3</sub>),  $1,12$  (s, 3H, BCH<sub>3</sub>),  $1,69$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $1,91$  (d, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $2,48$  (s, 1H),  $5,77$  (COT-H)

**<sup>11</sup>B-NMR ([D]<sub>8</sub>THF, 64 MHz):**  $\delta = -19,3$ ,  $5,7$ ,  $26,5$ ,  $52,1$ ,  $83,5$  (Intensitätsverhältnis 1:1:1:3:4)

**Ergebnis:** In geringem Maße scheint **51e** zum Triboracyclohexan **31e** rückoxidiert worden zu sein. Hinweise auf ein charakteristisches Reduktionsprodukt, beispielsweise  $(cot)^{2-}$ , ergeben sich nicht.

**VERSUCH 38:** Komplexierungsversuche mit **51e**

a) mit  $Fe(CO)_4Br_2$

**Ansatz:** Lsg. des aus 100 mg (0,62 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 30 mL Ether  
210 mg (0,62 mmol)  $[Fe(CO)_4Br_2]$

Zur Lsg. von reduziertem **31e** gibt man bei R.T. den Eisenkomplex. Nach etwa einer Stunde ist die Lsg. braunrot. NMR-Kontrolle gibt keinen Hinweis auf Komplexierung der Borverbindung.

**$^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ , 64 MHz):**  $\delta = 51,7; 83,9$  (Intensitätsverhältnis 2:5)

**Ergebnis:** Von  $[Fe(CO)_4Br_2]$  wird der Trishomoaromat **51e** größtenteils zu **31e** oxidiert. Ferner entsteht eine unbekannte sauerstoffhaltige Verbindung. Komplexbildung wird nicht festgestellt.

b) mit  $K_2PtCl_4$

**Ansatz:** Lsg. des aus 130 mg (0,80 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 40 mL Ether  
680 mg (1,65 mmol)  $K_2[PtCl_4]$   
10 mL Ether

Das Tetrachloroplatinat wird in Ether aufgeschlämmt und bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  langsam mit der Lsg. des reduzierten Heterocyclus **51e** versetzt. Über Nacht läßt man auftauen. Es hat sich elementares Platin als schwarzer Niederschlag abgeschieden, die Lsg. ist orange gefärbt. NMR-Kontrolle gibt keinen Hinweis auf eine komplexierte Borverbindung.

**$^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ , 64 MHz):**  $\delta = 51,7, 83,5$  (Intensitätsverhältnis 1:4)

**Ergebnis:** In Gegenwart von  $K_2[PtCl_4]$  wird das Dianion **51e** zu **31e** oxidiert. Es tritt keine Komplexierung ein.

c) mit  $Pt(cod)Cl_2$

**Ansatz:** Lsg. des aus 100 mg (0,62 mmol) **31e** gewonnenen Dianions  
in 20 mL THF

260 mg (0,70 mmol) [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>]

20 mL THF

Eine Suspension aus der Platinverbindung in THF wird auf –110 °C gekühlt und langsam mit gelöstem **51e** versetzt. Nach dem Auftauen über Nacht liegt eine klare, braunrote Lsg. vor. Eine Probe der Reaktionslsg. wird zur Trockne eingeeengt und spektroskopisch untersucht (Fraktion 1). Die Lsg. wird auf ein Volumen von 1 mL eingeeengt und einer Säulenchromatographie (H: 20 cm, Ø : 2 cm) unterzogen. Als Trägermaterial wird Aluminiumoxid verwendet, das mit 5 % Wasser desaktiviert ist. Mit *n*Hexan als Laufmittel werden eine dunkelbraune (Fraktion 2) und eine blaßgelbe Fraktion erhalten. Mit THF werden anschließend noch zwei dunkle Fraktionen gewonnen. Diese enthalten wie die gelbe Fraktion kein Bor. Die dunkelbraune Fraktion wird im Vakuum von LM befreit und NMR-spektroskopisch untersucht. Zusammen mit MS-Analyse ergeben sich Hinweise auf den Komplex **61**. Kristallisationsansätze brachten kein Resultat.

**Ausbeute:** 30 mg (0,06 mmol) **61** (10,5 %)

**Eigenschaften:** brauner Feststoff, löslich in polaren und unpolaren LM; C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>B<sub>3</sub>Pt, M<sub>r</sub>: 462 g

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** (Fraktion 1) δ = 0,29 (s, ca. 15H, BCH<sub>3</sub>), 0,87 (t, 9H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, alkyl), 1,22 (m, 9H, alkyl), 2,10 (m, 8H, cod-CH<sub>2</sub>), 6,46 (4H, cod=CH); (Fraktion 2) δ = 0,29 (s, ca. 15H, BCH<sub>3</sub>), 0,87 (t, 9H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, alkyl), 1,22 (m, 9H, alkyl), 1,28 (m, 6H, alkyl)

**<sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64 MHz):** (Fraktion 1) δ = –8,8 (in Reaktionslsg. vor LM-Entfernung auch 53,5); (Fraktion 2) δ = 54,2

**EI-MS:** *m/z* (%) = 462, (M<sup>+</sup>, 0,7), 356 (M<sup>+</sup>–COD, 3,7), 41 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>B, 100)

**Ergebnis:** **51e** reagiert mit [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>]. Hinweise auf **61** gibt es nur im Massenspektrum. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden nicht erhalten.

d) mit [Cp\*RuCl]<sub>4</sub>

**Ansatz:** Lsg. des aus 70 mg (0,43 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**

in 30 mL Ether

220 mg (0,20 mmol) [Cp\*RuCl]<sub>4</sub>

Lsg. aus reduziertem **31e** in Ether wird bei R.T. mit der Rutheniumverbindung versetzt, wodurch die Lsg. hellviolett wird. Nach 2,5 d Rühren bei R.T. ist sie leicht orange. Ein wenig weißer Niederschlag von LiCl hat sich gebildet. Einer Filtration mit Fritte (G 4) folgt Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück. Kristallisationsansätze zur Gewinnung von Einkristallen blieben erfolglos.



**Ausbeute:** 30 mg (0,08 mmol) **62** (17,4 %)

**Eigenschaften:** brauner Feststoff, mäßig luft- und hydrolyseempfindlich;  $C_{19}H_{36}B_3Ru$ ,  $M_r$ : 398 g

**$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz):**  $\delta = 0,29$  (s), 1,34 (s) (BCH<sub>3</sub>), 1,38 [d, C(CH<sub>3</sub>)], 1,64 (s), 1,77 (s, Cp\*-H), 2,03 (s)

**$^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ , 64 MHz):**  $\delta = 14,0$ , 54,3 (Intensitätsverhältnis 1:1)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) = 395 ( $M^+$ , 34), 381 ( $M^+ - CH_3$ , 15), 236 (Cp\*Ru, 13), 56 ( $C_3H_9B$ , 100)

**Ergebnis:** Die Umsetzung von **51e** mit [Cp\*RuCl]<sub>4</sub> gelingt. MS-Analyse gibt Hinweise auf Verbindung **62**.

**VERSUCH 39:** Komplexierungsversuch von **70e** mit [Cp\*CoCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

**Ansatz:** Lsg. des aus 100 mg (0,53 mmol) **4e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 20 mL THF  
300 mg (0,37 mmol) [Cp\*CoCl<sub>2</sub>]  
20 mL THF

Die Lsg. des Dianions **51e** wird bei R.T. zu einer Suspension des Komplexbildners in THF gegeben und über Nacht gerührt, dabei verfärbt sich die Lsg. nach dunkelrot-braun. Etwas schwarzer Niederschlag lässt auf Metallabscheidung schließen. Die auf 1 mL eingeeingte Lsg. wird einer Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid, das durch 5 % Wasser desaktiviert wurde, unterzogen (H: 20 cm, Ø : 2 cm). Man erhält mit *n*Hexan als LM eine einzige, braune Fraktion. Nach deren Einengen im Vakuum liegt ein brauner Feststoff vor. Umkristallisieren führt zu keinen Einkristallen.

**Ausbeute:** 50 mg (0,10 mmol) (18,0 %)

**Eigenschaften:** brauner Feststoff, mäßig stabil gegenüber Luftsauerstoff und -Feuchtigkeit.

**$^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ , 64 MHz):**  $\delta = -17,3$

**Ergebnis:** **70e** lässt sich in geringer Ausbeute in ein Metallacarboran umwandeln.

**VERSUCH 41:** Umsetzung von **51e** mit Onium-Salzen

a) Reaktion mit Meerwein-Salz

**Ansatz:** Lsg. des aus 160 mg (0,99 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 20 mL Ether

780 mg (5,27 mmol)  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$

30 mL Ether

Das Meerwein-Salz wird in Ether gelöst und auf  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Mit einer Edelstahlkanüle wird die etherische Lsg. von **51e** langsam zugegeben. Es wird über Nacht gerührt, wobei die Mischung R.T. annimmt und sich entfärbt.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle zeigt, daß der Heterocyclus zu **31e** oxidiert wurde. Hinweise auf Hydridabstraktion ergeben sich nicht.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 0,29$  (s, 15H), 1,08 (m(br), 3H), 1,15 (m(br), 3H)

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):  $\delta = 3,9, 31,2, 53,1, 84,9$  (Intensitätsverhältnis 1:2:1:3)

**Ergebnis:** Umsetzung von **51e** mit Meerwein-Salz ergibt keine Hydridabspaltung. Es erfolgt statt dessen Oxidation zu **31e**; ein Teil des Edukts wird zu einer unbekanntem sauerstoffhaltigen Verbindung zersetzt.

b) Reaktion mit Triphenylmethylium-Salz

**Ansatz:** Lsg. des aus 50 mg (0,31 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**

in 20 mL THF

310 mg (0,94 mmol)  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$

10 mL THF

Die Lsg. von Tritylium-Salz in THF wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit der Lsg. von reduziertem **31e** tropfenweise versetzt. Über Nacht taut die Mischung auf und die blaßgelbe Lsg. ist fast entfärbt, wenig farbloser Feststoff hat sich abgesetzt. Die Lsg. zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in geringer Menge die Entstehung von **31e** und in stärkerem Maße sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV zuerst bei R.T., dann bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Der Rückstand sublimiert bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  und ist in LM-freiem Zustand neongelb. Es handelt sich um eine Tritylverbindung, die kein Bor enthält.

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):  $\delta = -1,0$  ( $\text{BF}_4^-$ ), 20,5, 53,8, 83,5 (Intensitätsverhältnis 5:1:2:1)

**Ergebnis:** Auch mit Tritylium-Salz läßt sich kein Hydrid abspalten. Die Borverbindung wird zersetzt und in geringer Menge zu **31e** oxidiert.

**VERSUCH 41:** Umsetzung von **51e** mit Phenyldichlorboran

**Ansatz:** Lsg. des aus 100 mg (0,53 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**

in 20 mL Ether

250 mg (1,58 mmol)  $\text{PhBCl}_2$

## 40 mL Pentan

Reduziertes **31e** wird als etherische Lsg. vorgelegt, im Vakuum zur Trockne eingengt und mit 20 mL Pentan suspendiert. Dazu tropft man bei  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  Phenyldichlorboran, das in 20 mL Pentan gelöst ist. Über Nacht läßt man die Mischung auf R.T. erwärmen. Es liegt eine blaßgelbe Lsg. mit wenig weißem Niederschlag vor, der sich aus LiCl und Triphenylboroxin zusammensetzt, welches massenspektrometrisch nachgewiesen wird. Die Lsg. zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Reihe von Signalen, die überschüssigem Dichlorboran, Heterocycclus **31e** sowie sauerstoffhaltigen Verbindungen zugeordnet werden. Filtration über eine G 3 -Fritte und Entfernung des LM im schwachen Vakuum folgt Destillation im HV. Man erhält eine farblose Flüssigkeit (Fraktion 1), aus der beim Erkalten farblose Nadeln kristallisieren. Es handelt sich um Triphenylboroxin. Der Rückstand besteht aus einem orangefarbenen Öl, welches bei erneuter Destillation bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  wiederum eine feste Fraktion liefert (Fraktion 2). Der orangegelbe ölige Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht (Fraktion 3).

Versuche zur Umsetzung von Phenyldichlorboran mit reduziertem **31e** in Ether und THF führen schon bei tiefen Temperaturen zu Etherspaltung und Bildung von Triphenylboroxin.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):** (Fraktion 1)  $\delta = 0,34$  (s),  $0,80$  (m),  $1,06$  (s),  $7,2$ ,  $7,6$  ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ); (Fraktion 2)  $\delta = 0,22$  (d),  $0,34$  (d),  $0,9$  -  $1,7$  (m),  $7,2$ ,  $7,6$ ,  $8,0$  ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ); (Fraktion 3)  $\delta = 0,3$  (m),  $1,3$  (m),  $7,3$  -  $8,2$  ( $\text{H}_{\text{ar}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64 MHz):** (Reaktionslösung)  $\delta = 12,4$ ,  $37,5$ ,  $55,2$ ,  $63,0$ ,  $68,3$ ,  $77,9$ ,  $84,3$  (Intensitätsverhältnis 1:1:4:1:1:1:1); (Fraktion 1)  $\delta = 32,9$ ,  $49,5$ ,  $67,0$  (Intensitätsverhältnis 2:1:3); (Fraktion 2)  $\delta = 9$ ,  $38$ ,  $68$ ; (Fraktion 3)  $\delta = 34,9$ ,  $68,8$  (Intensitätsverhältnis 1:2)

**EI-MS:**  $m/z$  (%) =  $312$ , ( $\text{M}^+$ -( $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ),  $28$ )

**Ergebnis:** Phenyldichlorboran reagiert mit **51e** unter Oxidation zu **31e** bzw. Bildung von Triphenylboroxin. Es lassen sich keine Tricarbaheptaborane aufbauen.

**VERSUCH 42:** Umsetzung von **51e** mit Hexamethyl-1,3,5-triboracyclohexan **31e**

**Ansatz:** Lsg. des aus 50 mg (0,31 mmol) **31e** gewonnenen Dianions **51e**  
in 10 mL THF  
50 mg (0,31 mmol) **31e**  
20 mL THF

Das Triboracyclohexan **31e** wird in THF gelöst und bei R.T. unter Rühren zur Lsg. des Dianions **51e** getropft. Sofort tritt ein Farbumschlag von gelborange nach himbeerrot ein. Es ist vermutlich die Bildung eines Monoanions eingetreten. Bei Unterbrechung des

Zutropfens folgt eine allmähliche Umkehr des Farbverhaltens binnen 30 s. Zugabe des restlichen **31e** führt zu neuerlicher Rotfärbung, die jedoch wiederum bald verschwindet. Die Lebensdauer des mutmaßlichen Monoanions ist zu kurz, um es spektroskopisch nachzuweisen. Selbst bei Reaktionsführung im NMR-Rohr gelang keine Charakterisierung. In allen Fällen kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur der Heterocyclus **31e** nachgewiesen werden.

**Ergebnis:** Ein schon bei Versuch 19 als Zwischenstufe postuliertes Monoanion lässt sich auch beim Versuch der gezielten Darstellung nicht isolieren.

## F Verwendete Abkürzungen:

3z,2e	Dreizentren-Zweielektronen
ant	Anthracen
ar	aromatisch
ax	axial
ber.	berechnet
<i>n/t</i> Bu	<i>n/t</i> Butyl
cod	Cycloocta-1,5-dien
cot	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Do	Donor
Dur	Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
eq	equatorial
Flu	Fluorenyl
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
H	Höhe
HV	Hochvakuum ( $10^{-2}$ bis $10^{-3}$ mbar)
HTMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
IGLO	Individual Gauge for Localized Orbitals
LM	Lösemittel
Lsg.	Lösung
M	molar
Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
min	Minuten
$M_r$	Formelgewicht
MS	Massenspektrometrie (EI = Elektronenstoßionisation, CI = Chemische Ionisation, $m/z$ = Masse/Ladungszahl)
NICS	Nuclear Independent Chemical Shift (kernunabhängige chemische Verschiebung)
NMR	Kernresonanzspektroskopie

(s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett,  
br = breit, ppm = parts per million,  $^nJ$  = Kopplungskonstante (über  
Anzahl der Bindungen n), Hz = Hertz)

R.T.	Raumtemperatur
Sblp.	Sublimationspunkt
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidid
THP	Tetrahydropyran
Ø	Durchmesser

### Schlüssel der Substituentenbezeichnungen bei den Verbindungsnummern

<b>a</b>	Cl
<b>b</b>	Br
<b>c</b>	I
<b>d</b>	H
<b>e</b>	Me
<b>f</b>	Et
<b>g</b>	<i>n</i> Bu
<b>h</b>	<i>t</i> Bu
<b>i</b>	Ph
<b>j</b>	Dur
<b>k</b>	Flu
<b>l</b>	PPh <sub>2</sub>
<b>m</b>	NMe <sub>2</sub>
<b>n</b>	S (als Gerüstbaustein bei Heteroboranen)
<b>o</b>	N (als Gerüstbaustein bei Heteroboranen)

## G Literaturverzeichnis

- [1] L. C. Cadet de Gassicourt, *Mem. Math. Phys.* **1760**, 3, 623.
- [2] J. S. Thayer, *J. Chem. Educ.* **1969**, 46, 442;  
b) W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **1827**, 9, 632.
- [3] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1849**, 2, 263.
- [4] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [5] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [6] a) W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 895; *Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 857;  
b) W. Siebert, J. Edwin, M. Bochman, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 917; *Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 868;  
c) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 301;  
d) H. Wadepohl, Dissertation Universität Marburg **1982**;  
e) J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* **1983**, 2, 1666;  
f) J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2582;  
g) W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 924; *Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 943;  
h) W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 947;  
i) W. Siebert, *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, Martinus Nijhoff Publishers **1988**, 76; Ed.: R. N. Laine.
- [7] a) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3046;  
b) R. N. Grimes, D. C. Beer, L. G. Sneddon, V. R. Miller, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1138;  
c) R. Weiss, R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 29;

- d) R. N. Grimes, *Adv. Boron Chem.*, The Royal Society of Chemistry **1997**, 321; Ed.: W. Siebert.
- [8] a) T. Deforth, Dissertation Universität Heidelberg **1995**;  
b) T. Deforth, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 748; *Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 681.
- [9] V. Beez, Dissertation Universität Heidelberg **1997**.
- [10] a) V. Beez, P. Greiwe, H. Pritzkow, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1775;  
b) W. Siebert, P. Greiwe, V. Beez, W. Lößlein, T. Müller, R. Hettrich, H. Pritzkow, *Contemporary Boron Chem.*, The Royal Society of Chemistry **2000**, 347, Ed.: M. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade.
- [11] a) P. Greiwe, Dissertation Universität Heidelberg **2000**;  
b) P. Greiwe, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, im Druck.
- [12] a) H.-J. Schanz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1145; *Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1117;  
b) B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1329; *Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1245.
- [13] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1;  
b) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 1.
- [14] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 463; *Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 451.
- [15] a) G. E. Herberich, *Compr. Organomet. Chem.* **1982**, 1, 381;  
b) H. Morris, *Compr. Organomet. Chem.* **1982**, 1, 311.
- [16] a) C. W. Allen, D. E. Palmer, *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 497;  
b) P. Shu, A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1804.
- [17] A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, J. W. Kampf, V. G. Young Jr., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2104; *Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2014.
- [18] a) J. K. Uhm, Dissertation Universität Heidelberg **1987**;  
b) K.-F. Wörner, Dissertation Universität Heidelberg **1989**;



- c) H. Pritzkow, W. Siebert, J. K. Uhm, K. F. Wörner, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1239;
- d) W. Siebert, J. K. Uhm, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 528;
- e) W. Siebert, J. K. Uhm, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17, 206;
- f) W. Siebert, K. F. Wörner, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1211.
- [19] a) C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2394; *Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2306;
- b) B. Deobald, J. Hauss, H. Pritzkow, D. Steiner, A. Berndt, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481(2), 205;
- [20] a) B. Hessner, N. Klaff, H. Ohst, G. E. Herberich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 161;
- b) B. Hessner, M. Hostalek, G. E. Herberich, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 473.
- c) B. Hessner, M. Hostalek, G. E. Herberich, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 637; *Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 619.
- [21] K. Kawamura, M. Shang, O. Wiest, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1988**, 37, 608.
- [22] J. Ho, K. J. Deck, Y. Nishihara, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10292.
- [23] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1567; *Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 853.
- [24] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1329; *Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1272.
- [25] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 650; *Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 515.
- [26] T. Deforth, M. Kaschke, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 823.
- [27] P. Krohmer, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1347.
- [28] A. Berndt, A. Ziegler, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**,
- [29] T. Müller, Dissertation Universität Heidelberg **1999**

- [30] H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 2334.
- [31] J. D. Odom, *Comp. Organomet. Chem.* **1982**, 1, 253.
- [32] H. C. Brown, *Hydroboration* **1962**, Benjamin, New York.
- [33] a) H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2396;  
b) G. Zweifel, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 215.
- [34] R. Soundarajan, D. S Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2274.
- [35] O. W. Steward, O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 83, 1916.
- [36] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14*, Springer, Berlin, **1978**, Ed.: P. Diel, E. Fluck, R. Kosfeld.
- [37] a) K. Mislow, M. Raban, *Topics in Stereochemistry, Vol. 1*, Wiley, New York, **1967**, 1, Ed.: L. Allinger, E. L. Eliel;  
b) H. Hirschmann, K. R. Hanson, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3293;  
c) D. Arigoni, E. L. Eliel, *Topics in Stereochemistry, Vol. 4*, Wiley, New York, **1969**, 127, Ed.: L. Allinger, E. L. Eliel.
- [38] M. Hannack, *Conformation Theory*, Academic Press, New York, **1965**.
- [39] J. E. Leonard, G. S. Hammond, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5052.
- [40] J. A. Hirsch, *Topics in Stereochemistry, Vol. 1*, Wiley, New York, **1967**, 199, Ed.: L. Allinger, E. L. Eliel;
- [41] a) D. Voisin, B. Gastambide, *Bull. Soc. Chim. France* **1975**, 2, 375;  
b) N. S. Zefirov, L. G. Gurvich, A. S. Shashkov, M. Z. Krimer, E. A. Vorob'eva, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1211.
- [42] R. Hettrich, Dissertation Universität Heidelberg **1992**.
- [43] a) P. Frankhauser, Dissertation Universität Heidelberg **1992**;  
b) M. Driess, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 329;  
c) M. Driess, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1341;

- d) M. Driess, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1497.
- [44] J. Hauß, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1677.
- [45] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611;  
b) L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2386.
- [46] H. U. Reissig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 562.
- [47] J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7491.
- [48] a) A. Maercker, The Wittig Reaction, *Org. Reactions* **1965**, *14*, 270;  
b) M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 5, Wiley, New York, **1972**, 1, Ed.: L. Allinger, E. L. Eliel
- [49] W. Siebert, U. Ender, R. Schütze, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 996.
- [50] M. Kaschke, Dissertation Universität Heidelberg **1995**.
- [51] D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3116; *Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2936.
- [52] a) S. Winstein, J. Sonnenberg, L. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6523;  
b) S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6524;  
c) S. Masamune, M. Sakai, A.V. Kamp-Jones, T. Nakashima, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 855;  
d) K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2783.
- [53] a) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353;  
b) C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169;  
c) A. B. Sannigrahi, T. Kar, B. G. Niyogi, P. Hobza, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1061;  
d) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Hermann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550;

- e) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, M. Takahashi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1577; *Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1594.
- [54] a) W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324;
- b) U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507;
- c) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2847.
- [55] N. S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 13.
- [56] N. S. Hosmane, J. Yang, H. Zhang, J. A. Maguire, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5150.
- [57] M. Unverzagt, H.-J. Winkler, M. Brock, M. Hofmann, P. v R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 879; *Int. Ed Engl.* **1997**, *36*, 892.
- [58] a) C. Schade, P. v. R. Schleyer, M. Geißler, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 922; *Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 945;
- b) M. Geißler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 569; *Int. Ed Engl.* **1987**, *26*, 584.
- [59] N. S. Hosmane, T. Demissie, H. Zhang, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, F. Bauman, W. Kaim, *Organometallics* **1998**, *17*, 293.
- [60] H. Nöth, pers. Mitteilung, DFG-Polyedertagung, Kochel am See, **1998**.
- [61] C. Lambert, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187; *Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1202.
- [62] C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [63] a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317;
- b) P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669;
- c) P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, H. Jiao, K. Najafian, M. Hofmann in *Advances in Boron Chemistry* (Ed.: W. Siebert), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **1997**, pp. 3-14;
- d) P. v. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3454;

- e) P. v. R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6765;
- f) M. Hofmann, D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer, A. Berndt, *J. Mol. Model.*, eingereicht.
- [64] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR: Basic Principles and Progress*, Springer Verlag Berlin, **1990**, Vol. 23, 165.
- [65] P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [66] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. v. R. Schleyer, M. Bühl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897.
- [67] a) S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4183;
- b) S. Winstein, C. Ordonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2084.
- [68] G. E. Herberich, H.-W. Marx, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2135.
- [69] a) G. Zweifel, S. J. Backlund, T. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5192;
- b) G. M. Clark, K. G. Hancock, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1308;
- c) T. M. Shoup, G. Zweifel, *Organometallic Syntheses* **1986**, *3*, 456;
- d) G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420;
- e) G. E. Herberich, B. Heßner, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, C35.
- [70] a) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Organic Reactions* **1973**, Vol. 20, 1, Wiley, New York, Ed. J. E. Baldwin, J. Fried, R. F. Heck, A. S. Kende, W. Leimgruber, J. A. Marshall, B. C. McKusick, J. Meinwald, B. M. Trost;
- b) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256.
- [71] R. J. Rawson, I. T. Harrison, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2057.
- [72] a) T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3784;
- b) H. P. Fritz, H. Keller, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 158.
- [73] a) R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2336;
- b) H. Lehmkuhl, S. Kintopf, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 41.
- [74] a) G. Schröder, *Cyclooctatetraen* **1965**, *22*, VCH, Weinheim;

- b) D. N. Kursanov, Z. V. Todres, N. T. Ioffe, Z. N. Parnes, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, 174, 362.
- [75] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* **1993**, 3. Auflage, 388, Teubner, Stuttgart.
- [76] a) C. J. Maier, Dissertation Universität Heidelberg **1999**;  
b) C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1772; *Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1666.
- [77] P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [78] W. Lößlein, Diplomarbeit Universität Heidelberg **1997**.
- [79] T. Deforth, Universität Heidelberg **1995**, unveröffentlicht.
- [80] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [81] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86 Program for Crystal Structure Solution, Göttingen **1986**;  
b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**.
- [82] W. Sundermeyer, W. Verbeek, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 107.
- [83] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* **1960**, 650.
- [84] H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 82, 1888.
- [85] R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 154.
- [86] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **1986**, 78, 107.
- [87] a) J. W. Dawson, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4223;  
b) G. Gabbert, Diplomarbeit Universität Heidelberg **1991**.
- [88] J. Soulié, P. Cadot, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1966**, 12, 3846.
- [89] a) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242;  
b) D. Aubrey, M. Lappert, M. Majumdar, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4088;  
c) D. Aubrey, W. Gerrard, E. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1786.

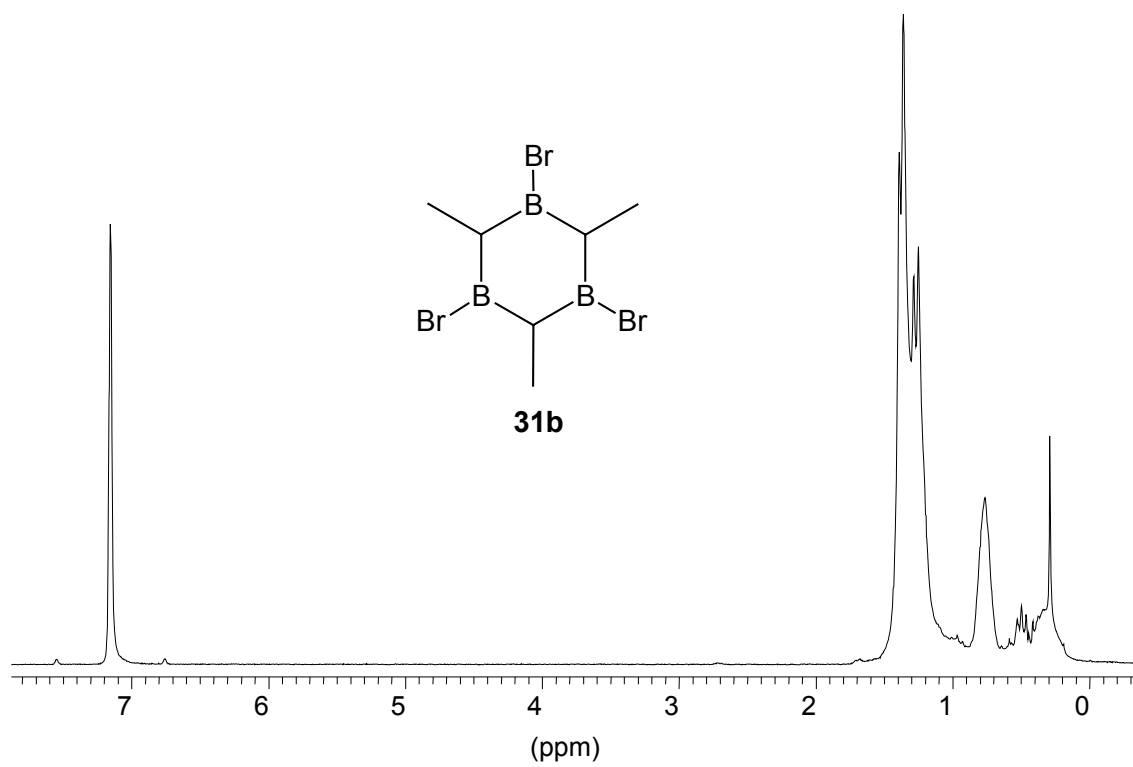
- [90] H. Shaw, H. D. Perlmutter, C. Gu, S. D. Arco, T. O. Quibuyen, *J.Org.Chem.* **1997**, 62, 236.
- [91] D. M. Dytneriski, K. Ranganayakulu, B. P. Singh, T. S. Sorensen, *Can.J.Chem.* **1982**, 60, 2993.
- [92] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 478.
- [93] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 52.
- [94] a) U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 132; *Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 131; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230;  
b) U. Köle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 743;  
c) C. Stoll, I.-P. Lorenz, K. Polborn, E. F. Paulus, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 583.
- [95] a) B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 1;  
b) K. Jonas, R. Muynot, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y. H. Tsay, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 808; *Int. Ed. Engl.* **1976**, 88, 734.
- [96] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1725.
- [97] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1698.
- [98] a) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 513; *Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 520;  
b) K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 590; *Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 549;  
c) J. F. Cordes, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 3084.
- [99] a) W. Hieber, G. Bader, *Chem. Ber.* **1928**, 61, 1717; b) J. Zima, M. Dillinger, *Chem. Zvesti.* **1968**, 22(11), 867.
- [100] a) B. Bogdanovic, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1378;  
b) E. Bartmann, B. Bogdanovic, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1517.

## H Anhang

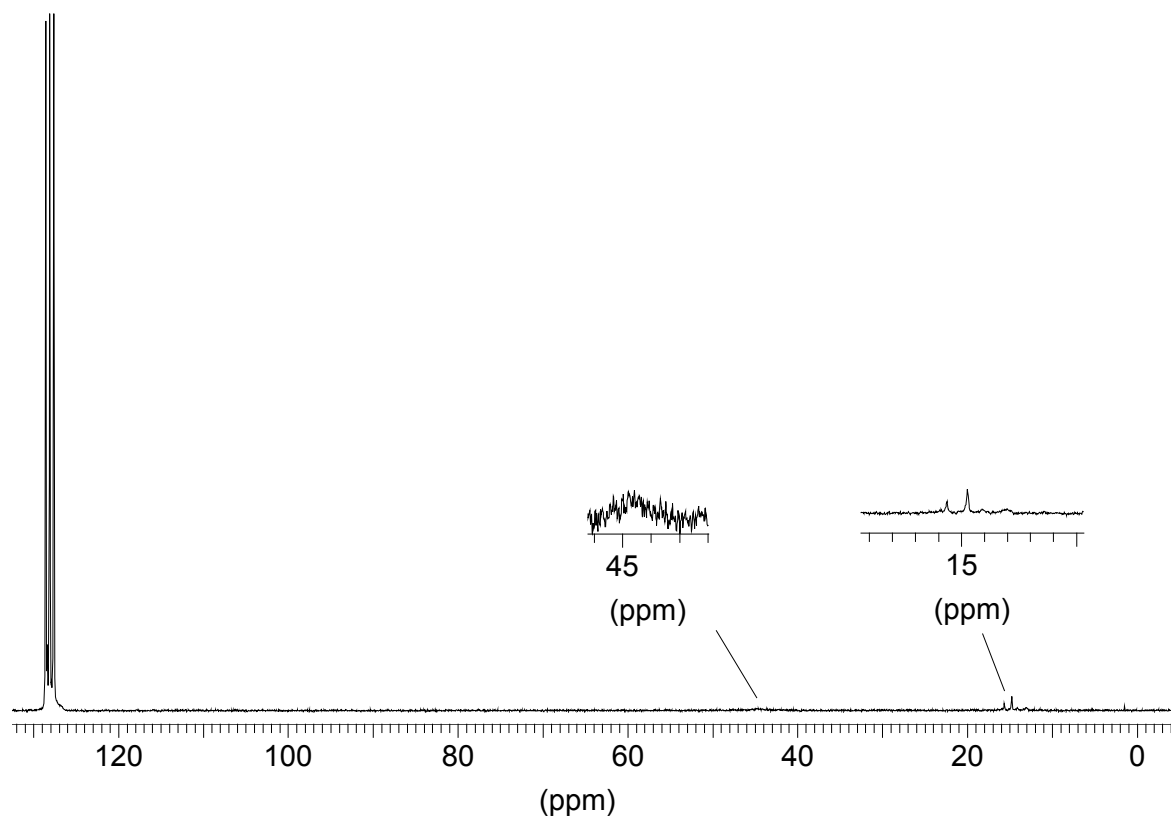
### H.1 Spektren

$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>31b</b>	S. 171
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>31g</b>	S. 172
EI-Massenspektrum von <b>31g</b>	S. 173
EI-Massenspektrum von <b>31h</b> und <b>29h</b>	S. 173
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>31h</b> und <b>29h</b>	S. 174
$^1\text{H}$ - und $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von <b>32e</b>	S. 175
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>33</b>	S. 176
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und EI-Massenspektrum von <b>33</b>	S. 177
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und $\text{Cl}^+$ -Massenspektrum von <b>36a</b>	S. 178
EI-Massenspektrum von <b>37</b>	S. 178
EI-Massenspektrum von <b>32m</b> sowie <b>38m</b> und <b>39m</b>	S. 179
$^1\text{H}$ -NMR- und $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von <b>32m</b> , <b>38m</b> und <b>39m</b>	S. 180
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und EI-Massenspektrum von <b>42</b>	S. 181
$^1\text{H}$ - und $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sowie EI-Massenspektrum von <b>41b</b>	S. 182
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von <b>32c</b>	S. 183
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und EI-Massenspektrum von <b>32c</b>	S. 184
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 185
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ und $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 186
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 187
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51e}(\text{K}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 188
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51e}(\text{Rb}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 189
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51e}(\text{Cs}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 190
EI-Massenspektrum von <b>61</b> und <b>62</b>	S. 191
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51g}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 192
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ und $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 193
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{65e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 194
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 195
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$ und $[\mathbf{77e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 196
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>28e</b>	S. 197
EI-Massenspektrum von <b>28e</b> und $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 198
$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 199
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von <b>28d</b> und $[\mathbf{79d}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$	S. 200

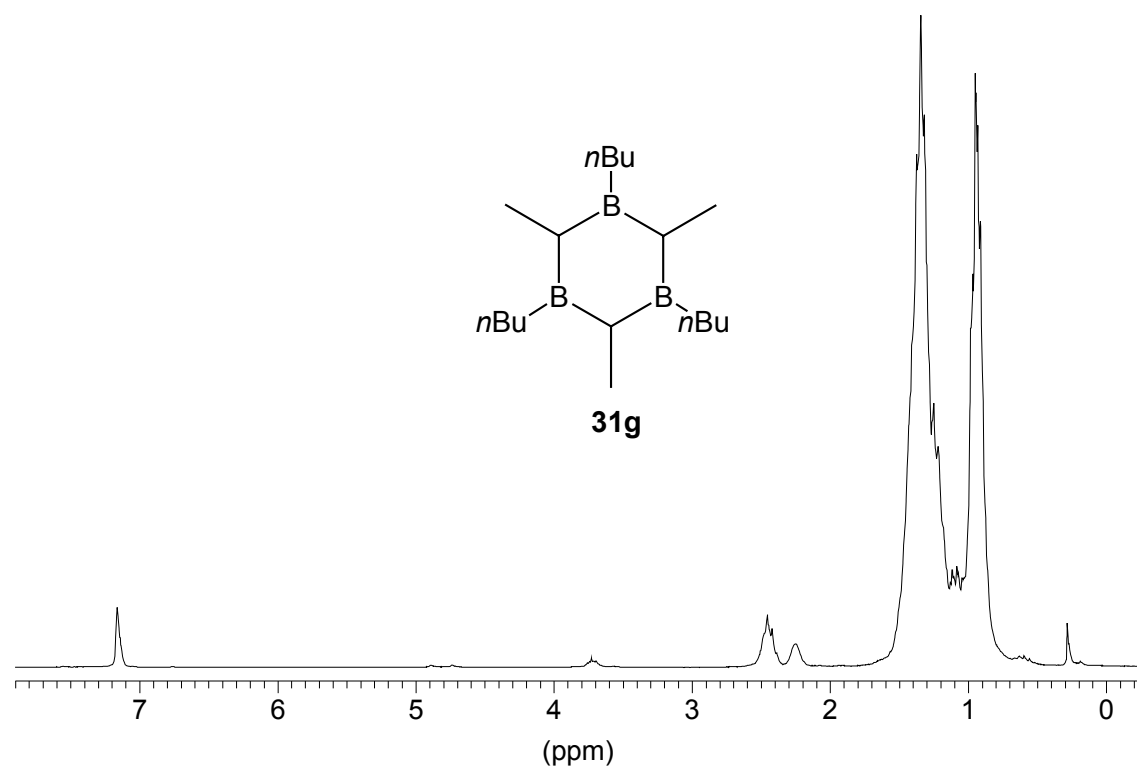




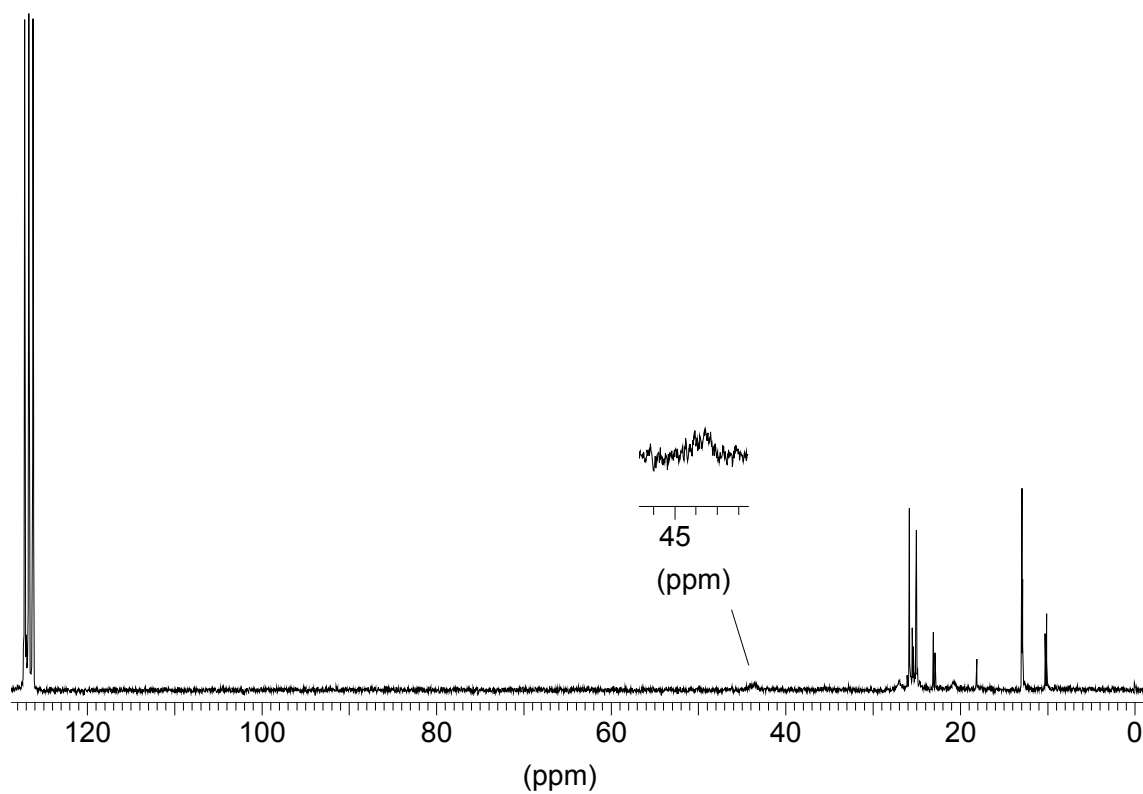
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **31b** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



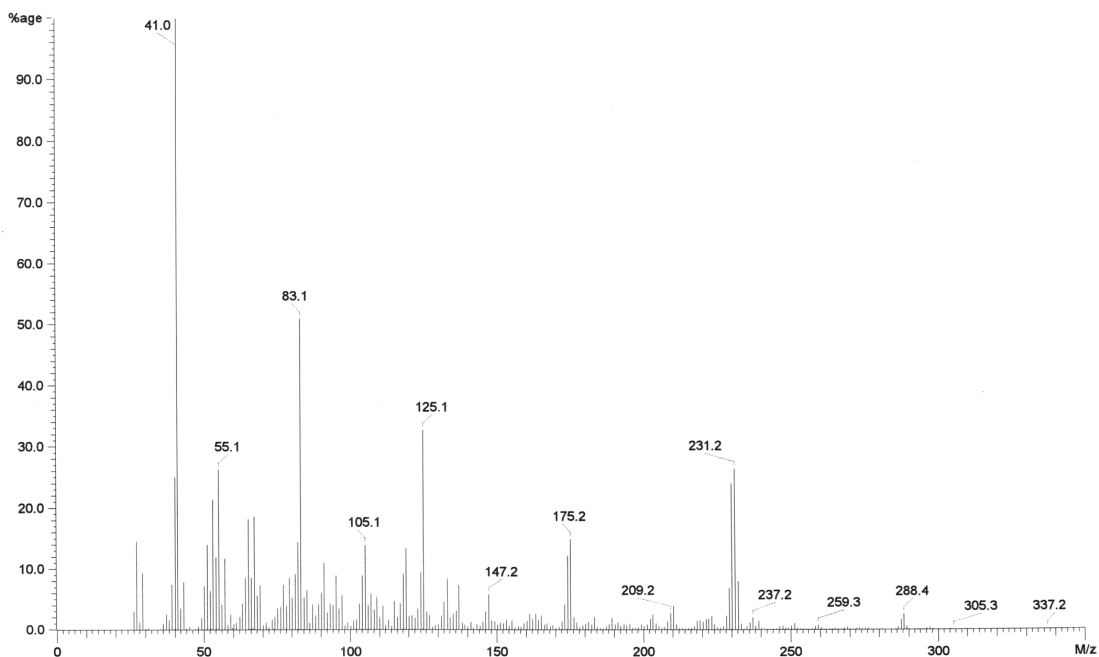
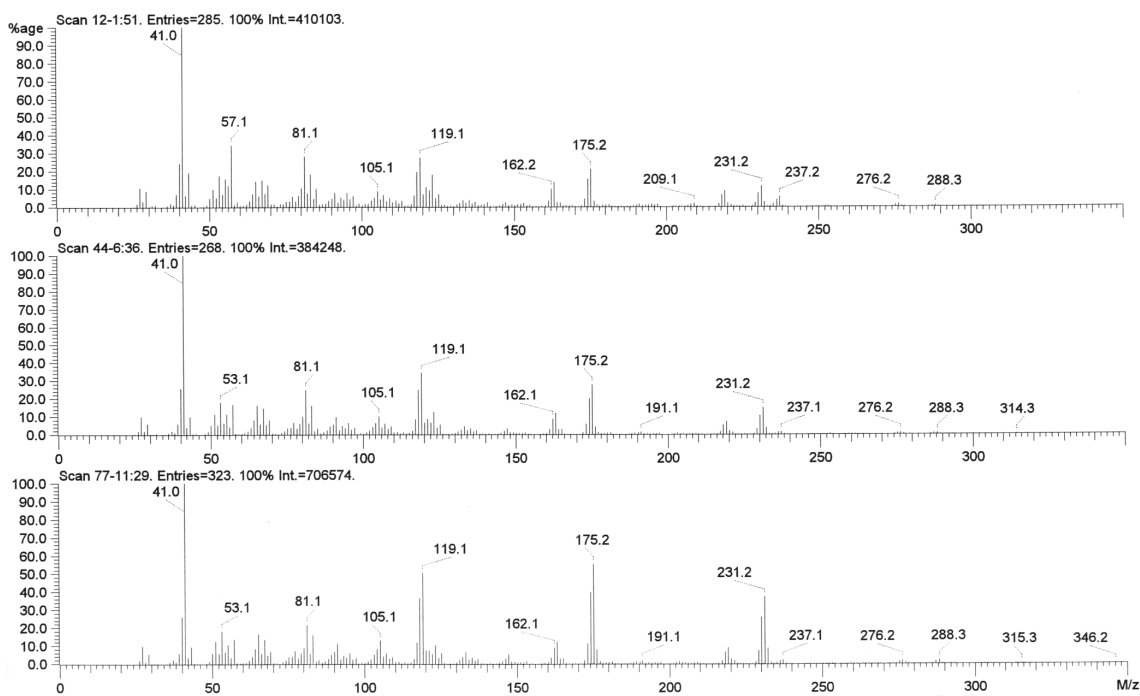
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **31b** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

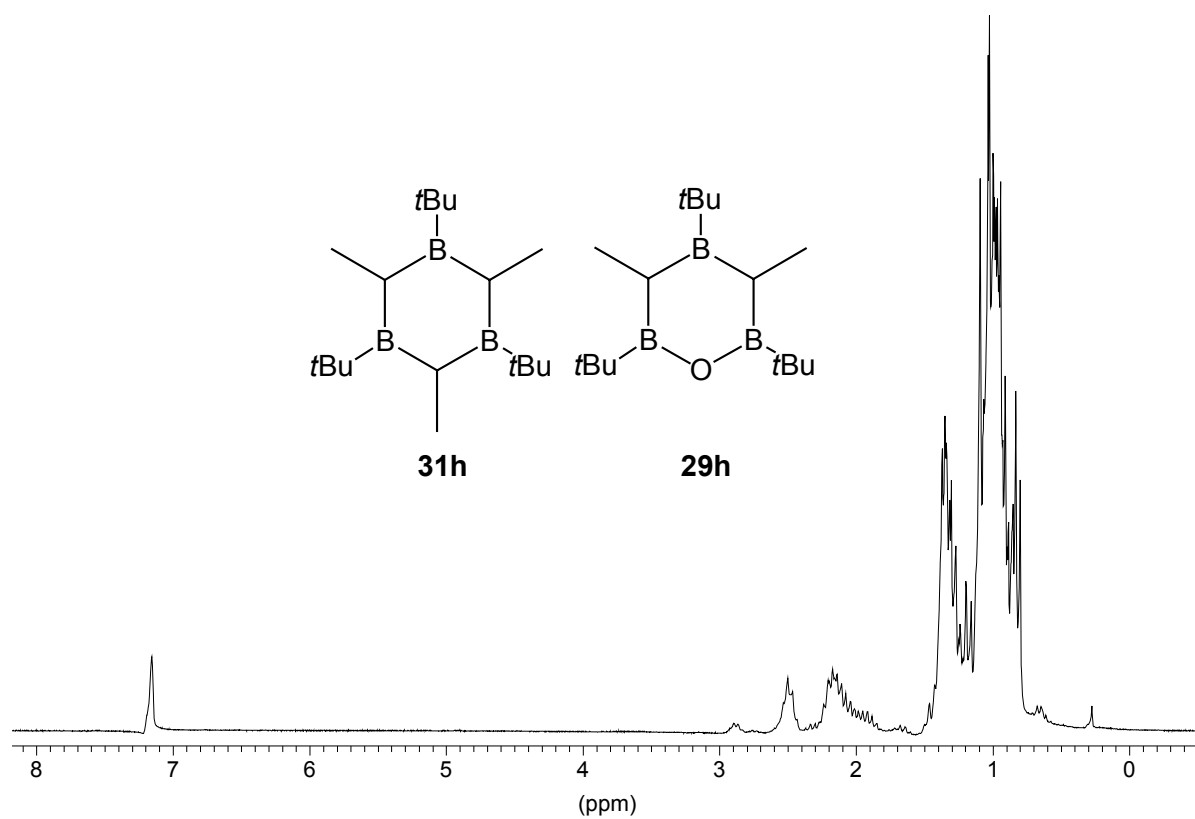


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31g** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

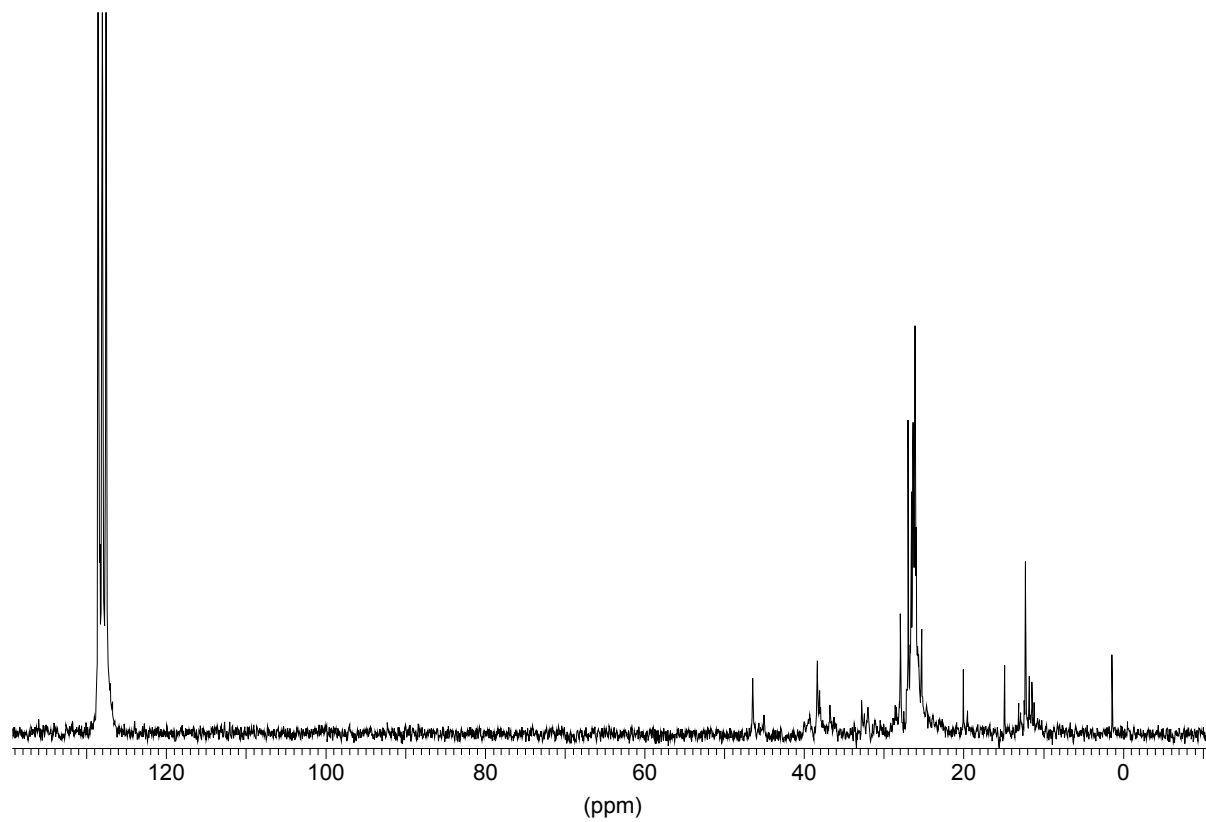


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **31g** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

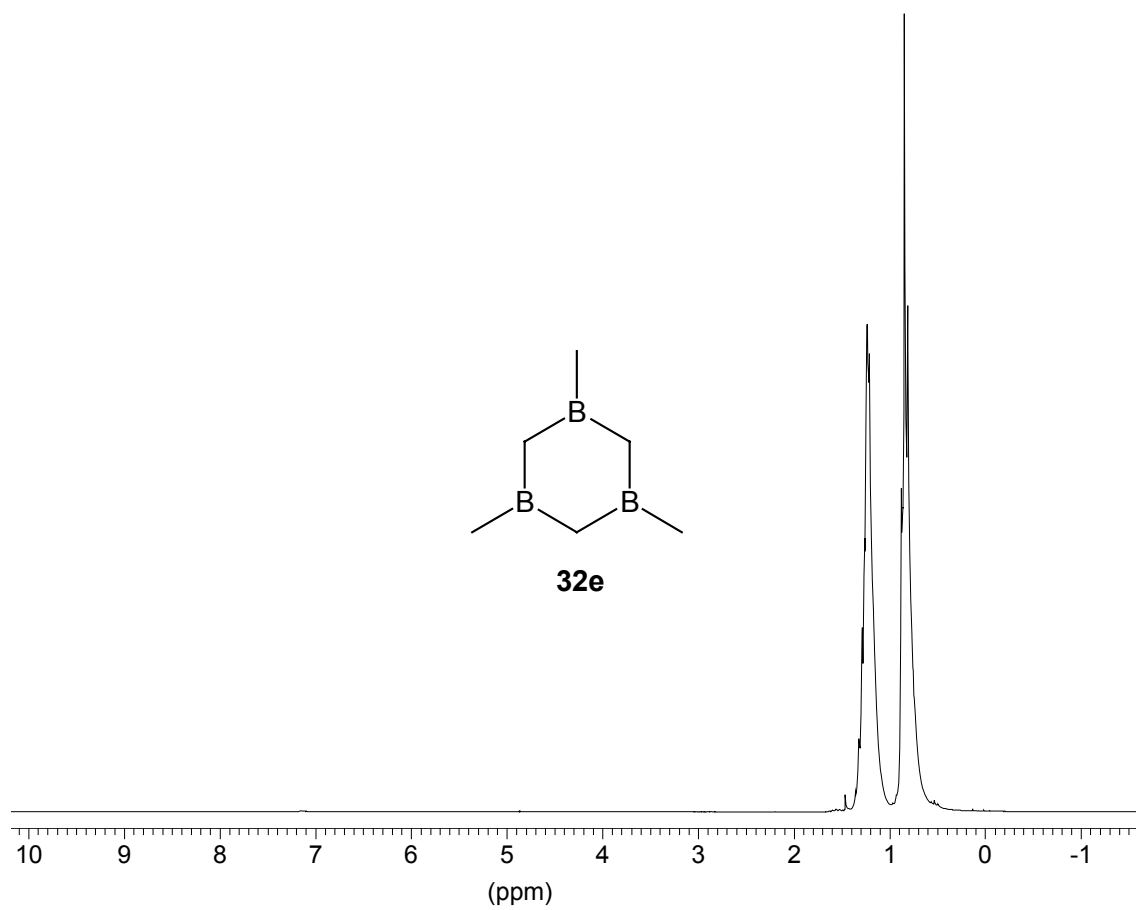
EI-Massenspektrum von **31g**.EI-Massenspektrum von **31h** ( $m/z = 288$ ) und **29h** ( $m/z = 276$ ).



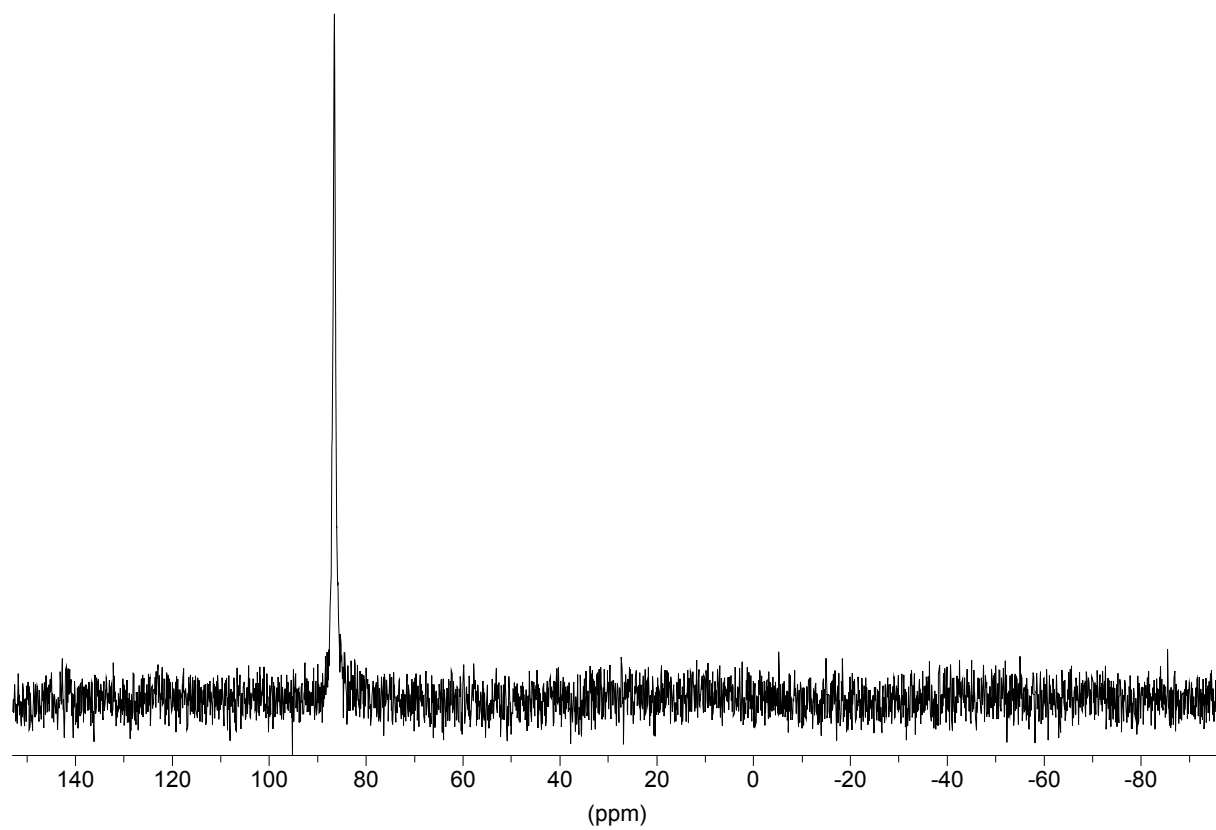
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31h** und **29h** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



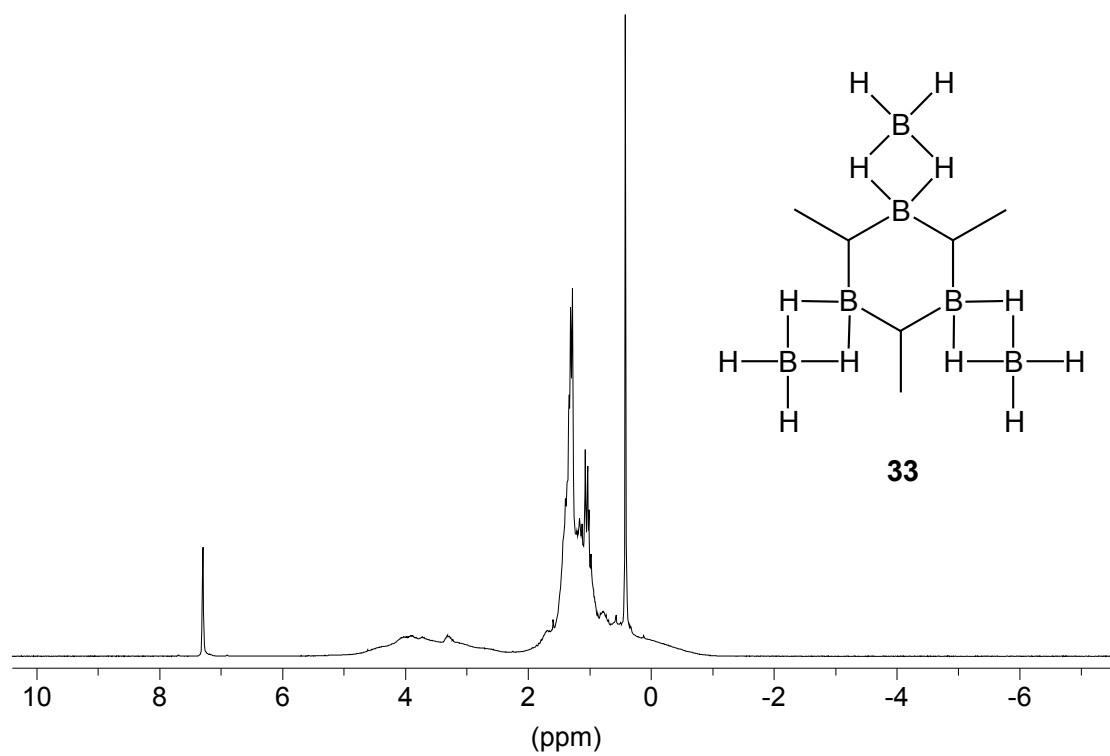
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **31h** und **29h** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



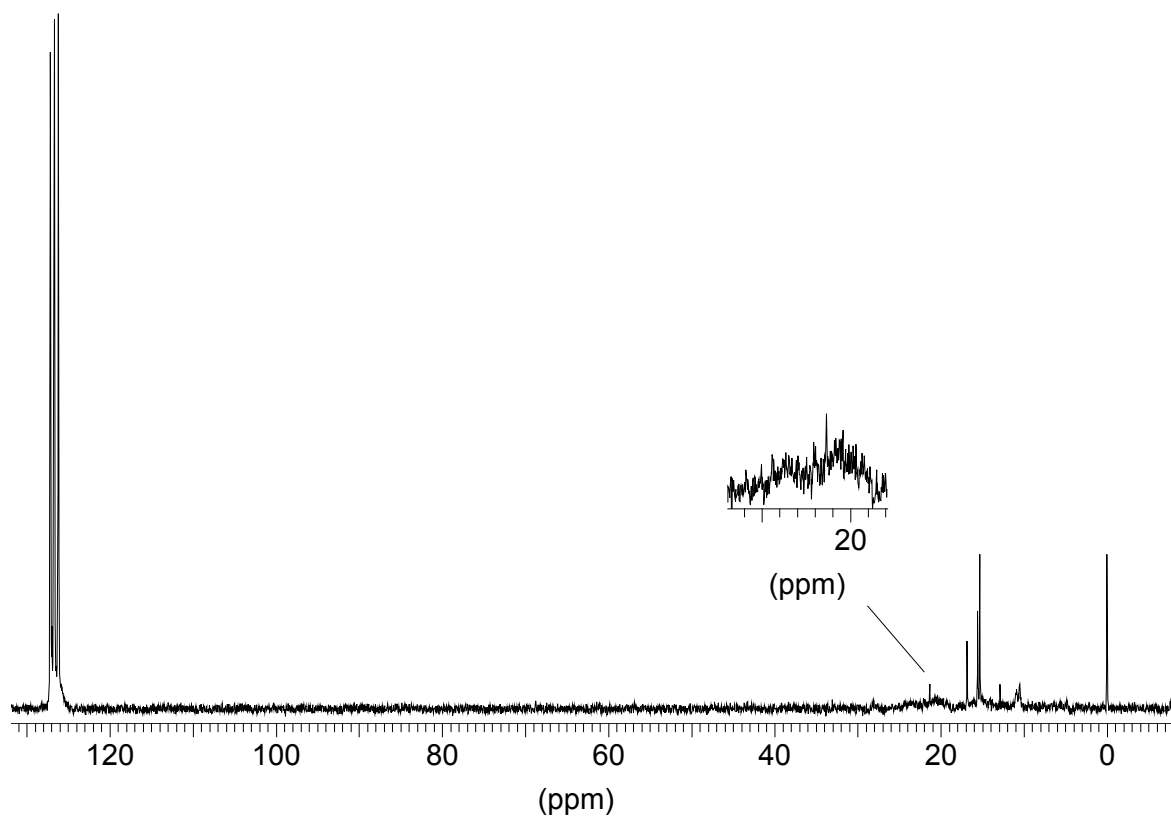
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **32e** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



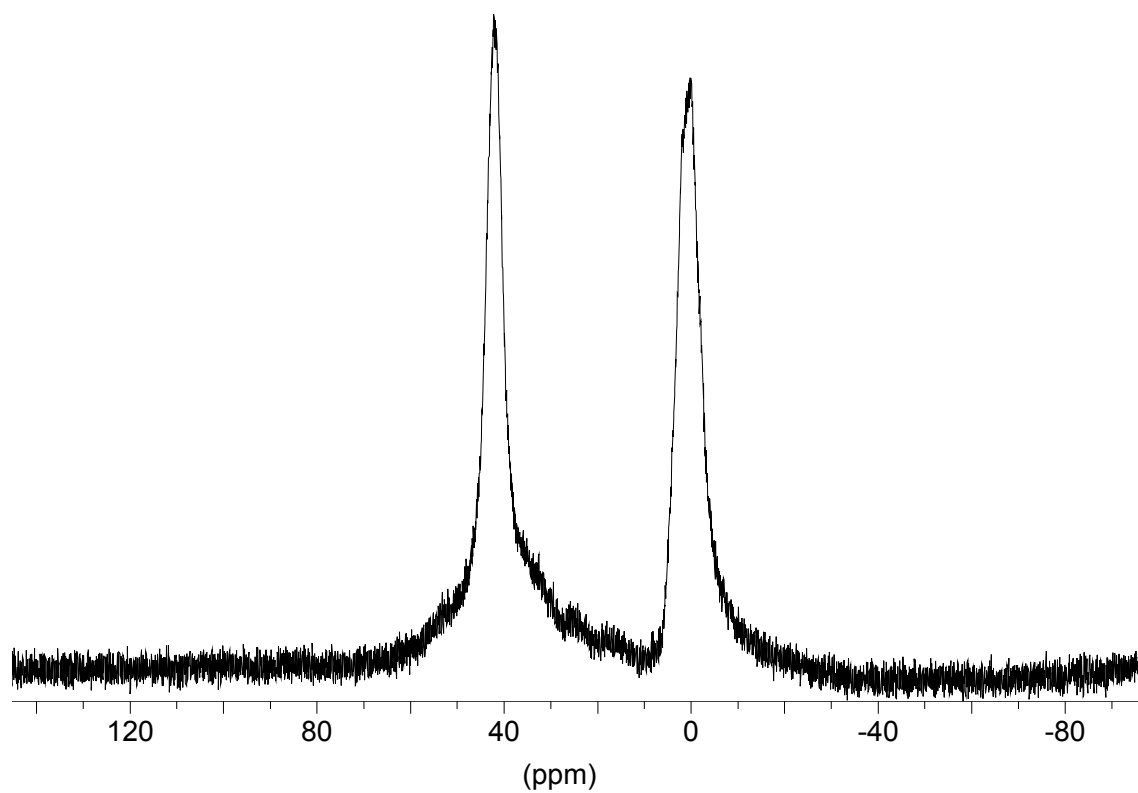
<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **32e** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



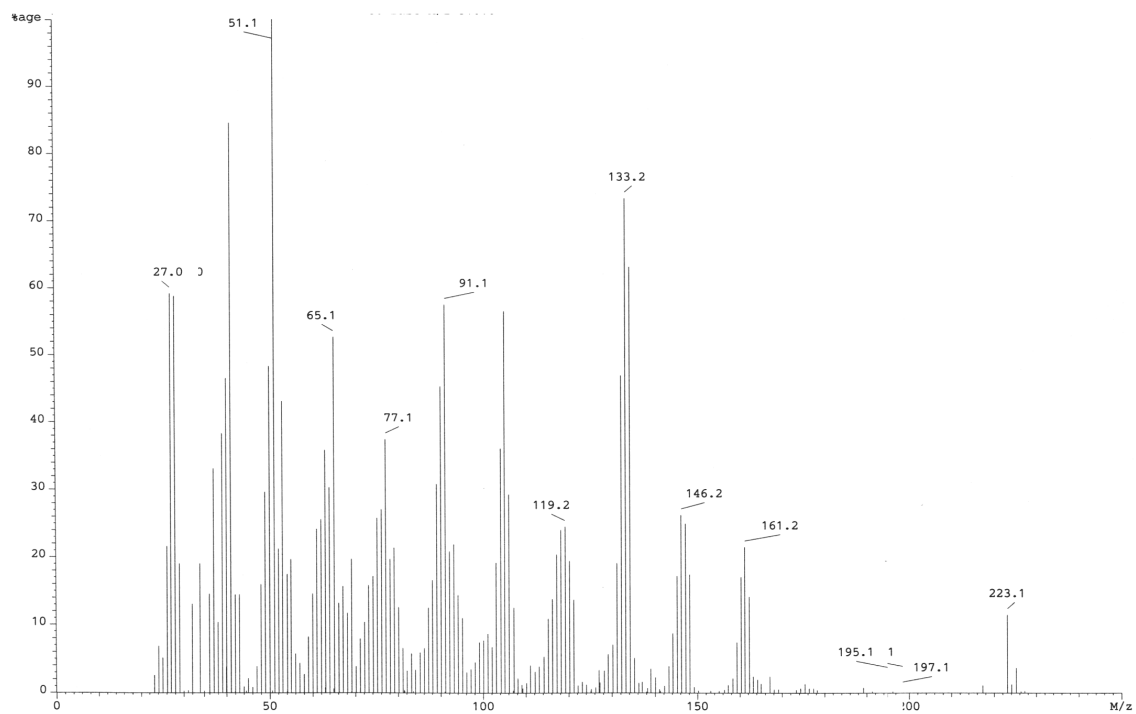
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **33** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



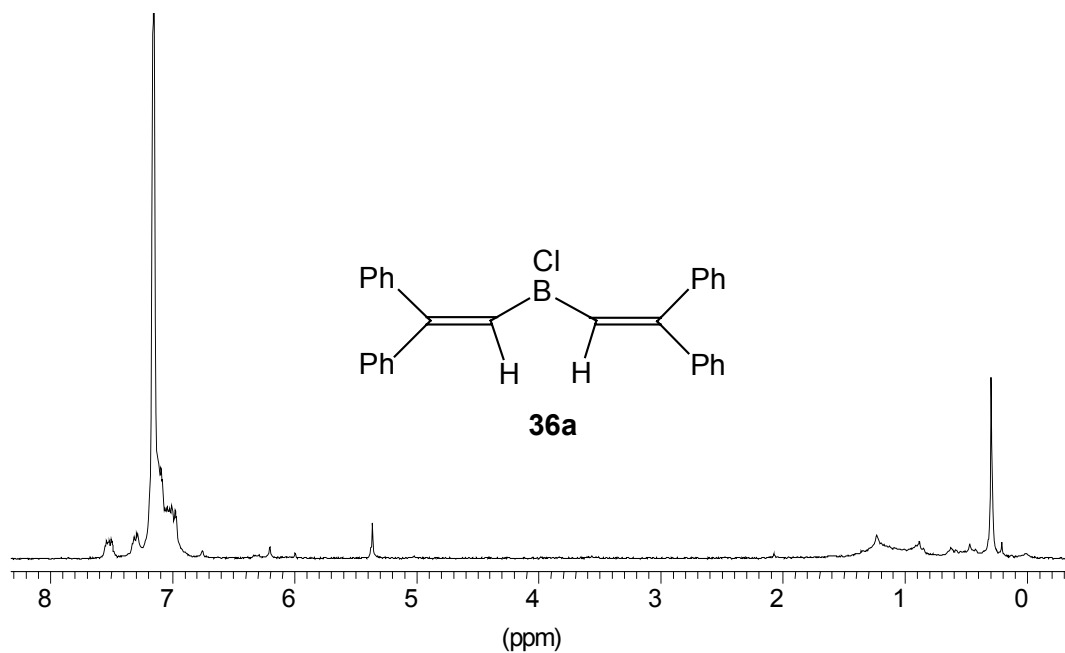
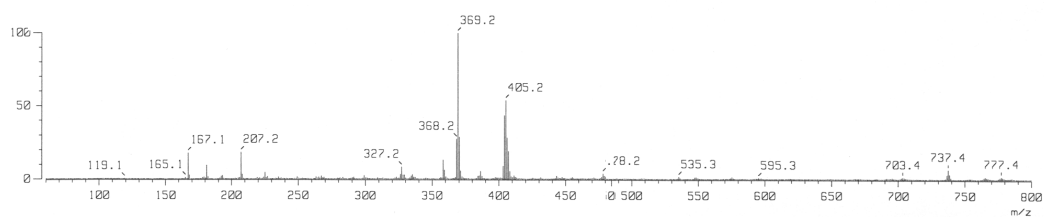
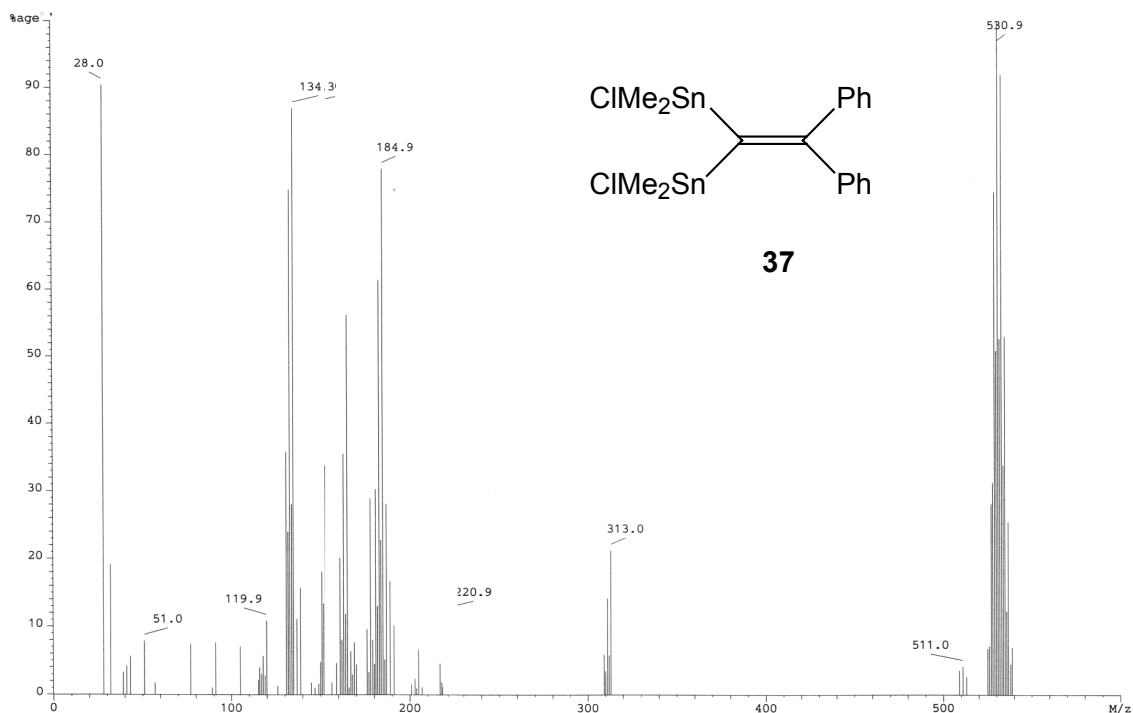
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **33** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



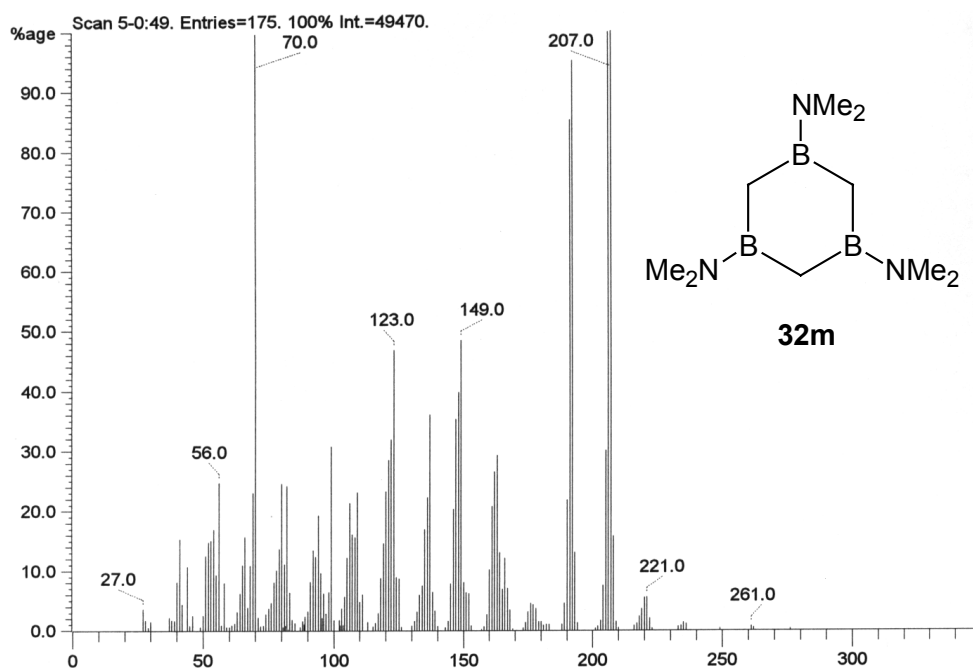
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **33** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



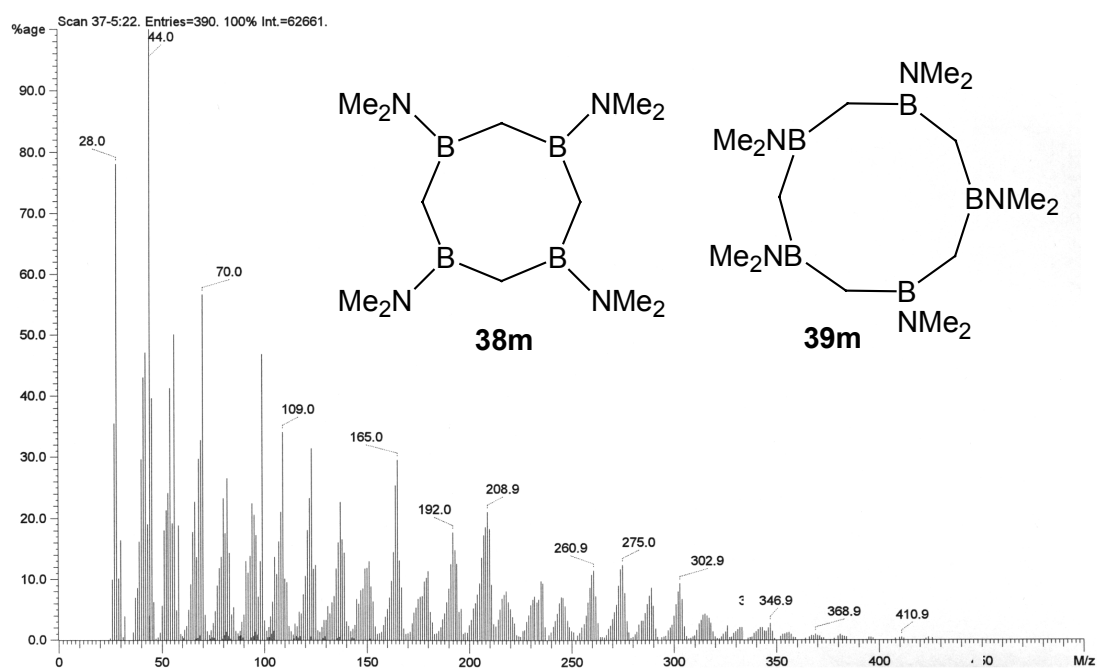
EI-Massenspektrum von **33**.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **36a**.CI<sup>+</sup>-Massenspektrum von **36a**.EI-Massenspektrum von **37**.

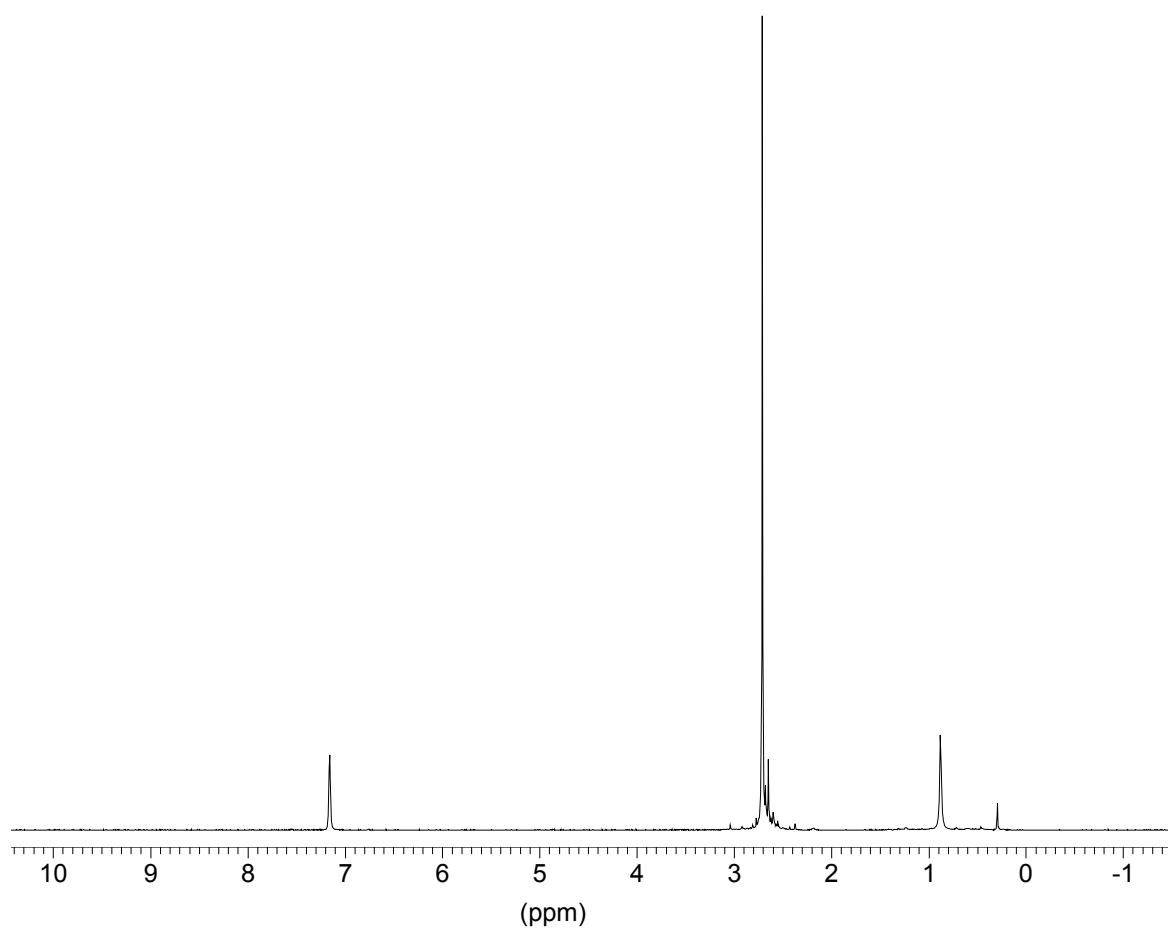




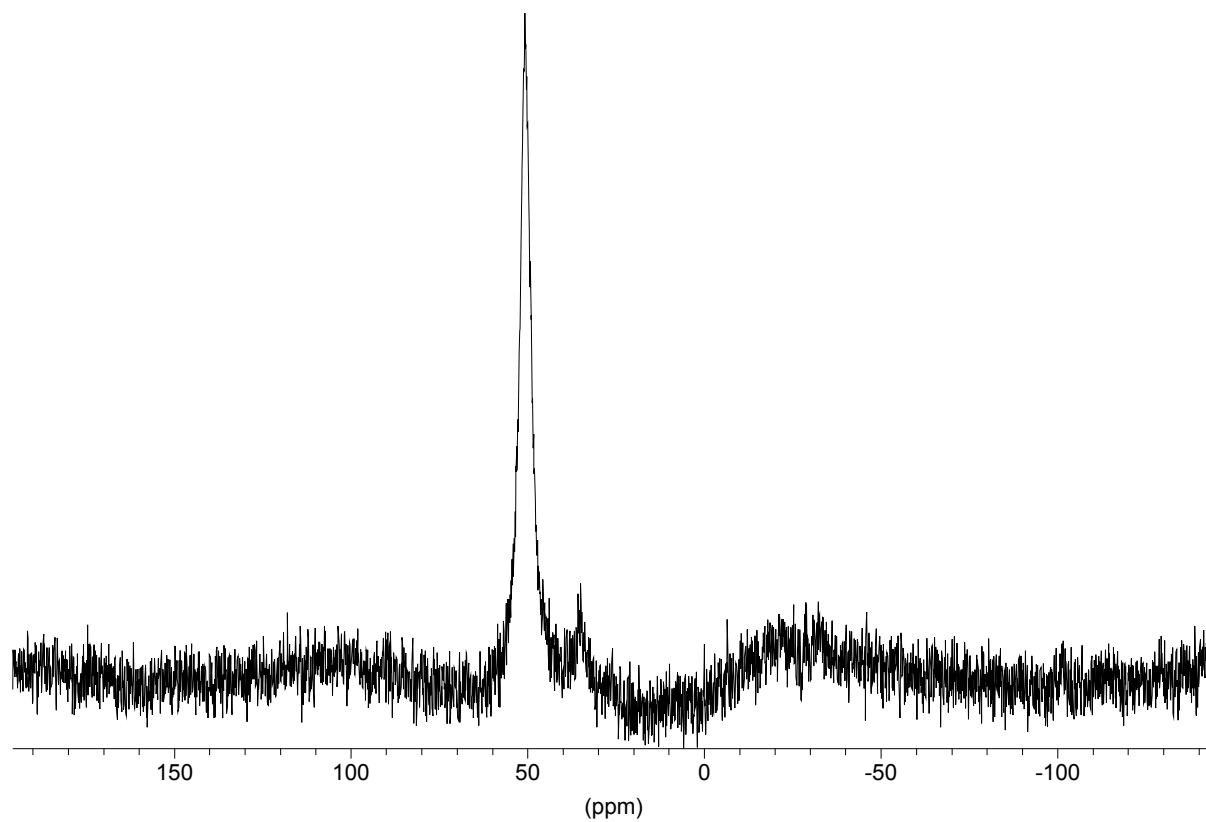
EI-Massenspektrum von **32m** ( $m/z = 207$ ).



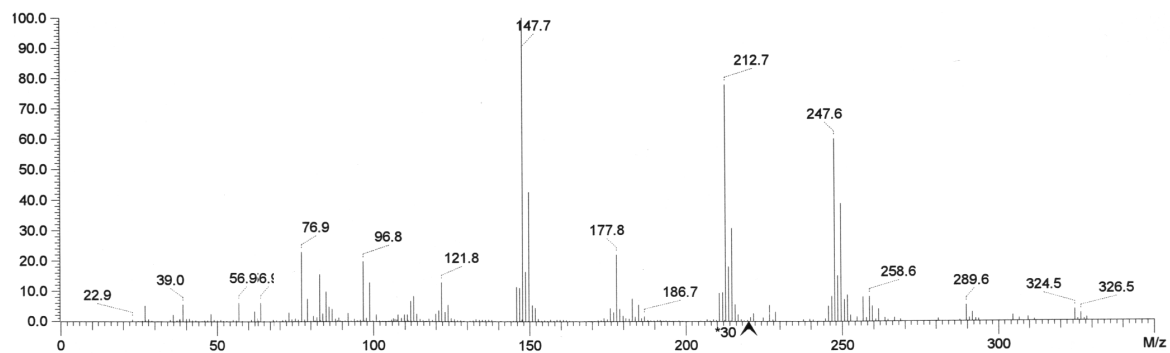
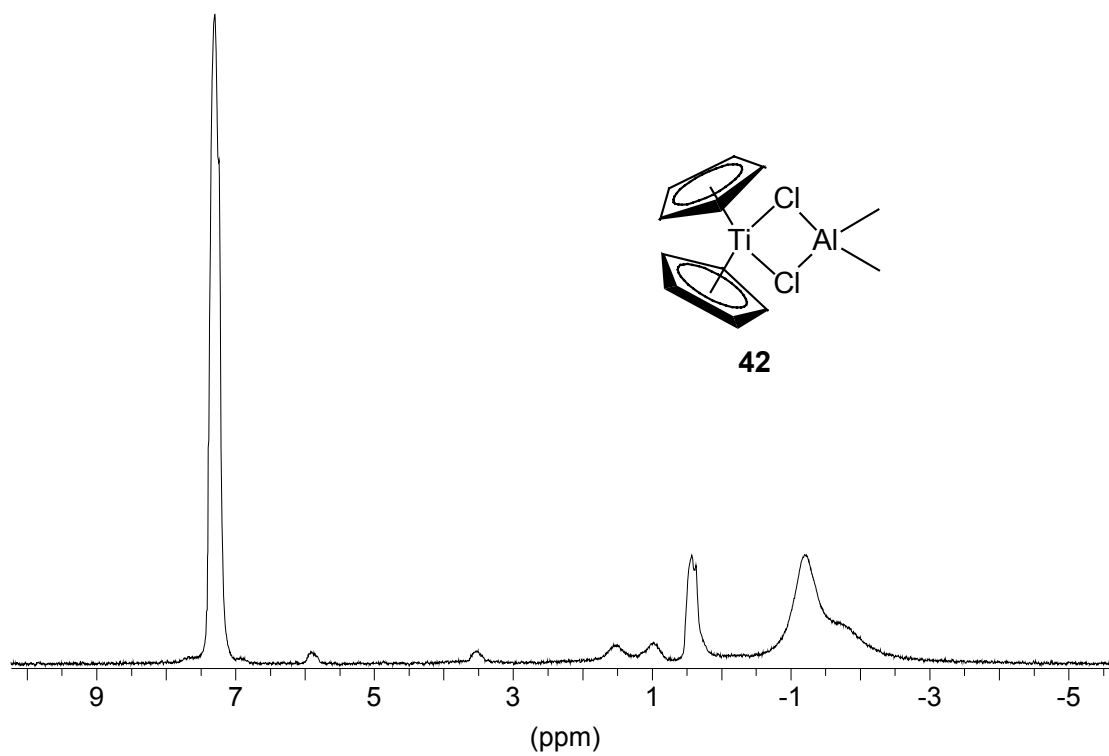
EI-Massenspektrum von **38m** ( $m/z = 275$ ) und **39m** ( $m/z = 347$ ).

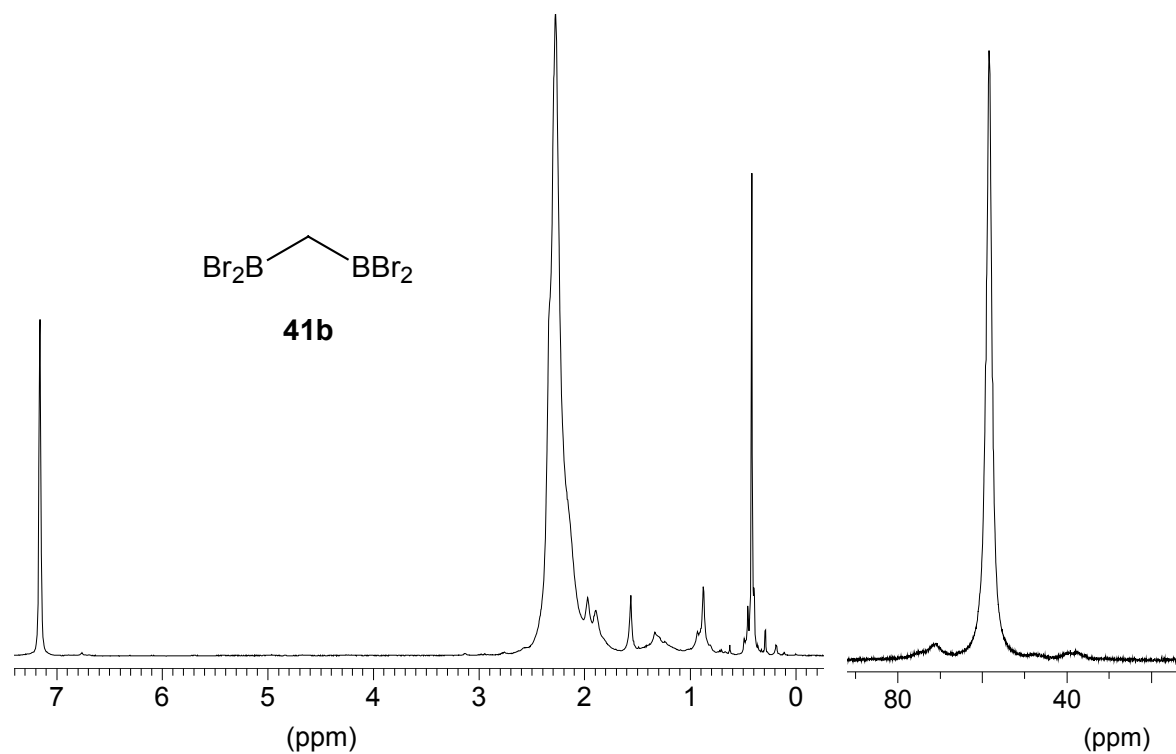


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32m**, **38m** und **39m** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

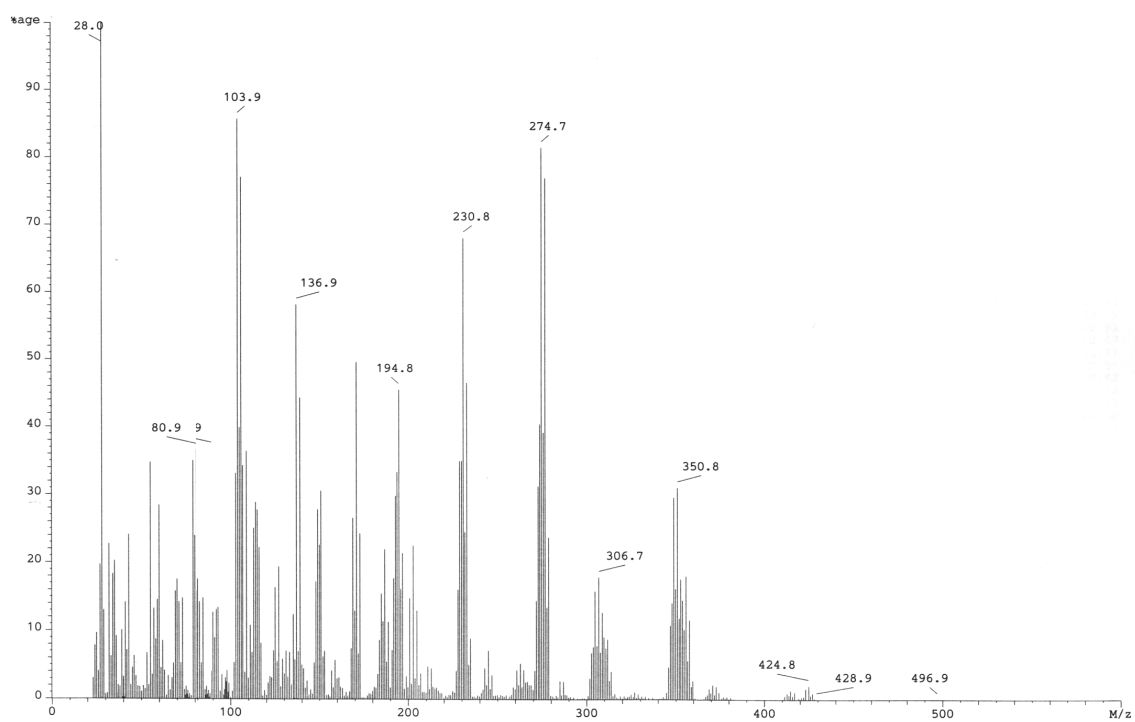


$^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **32m**, **38m** und **39m** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

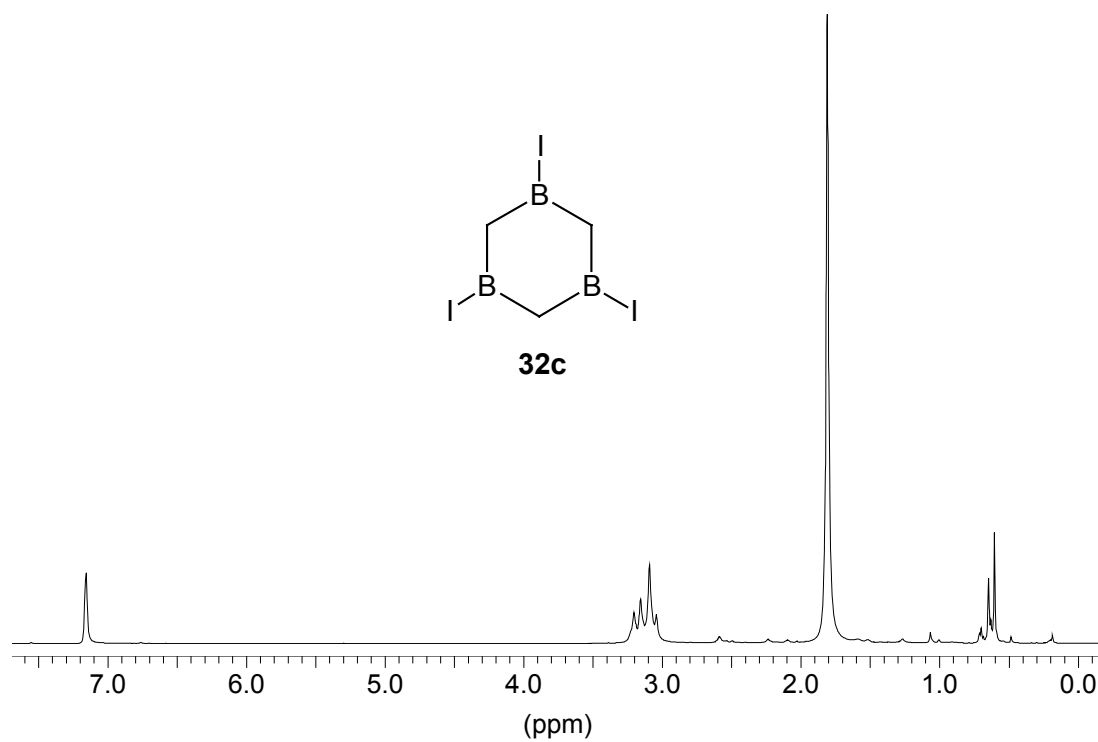
EI-Massenspektrum von **42**.



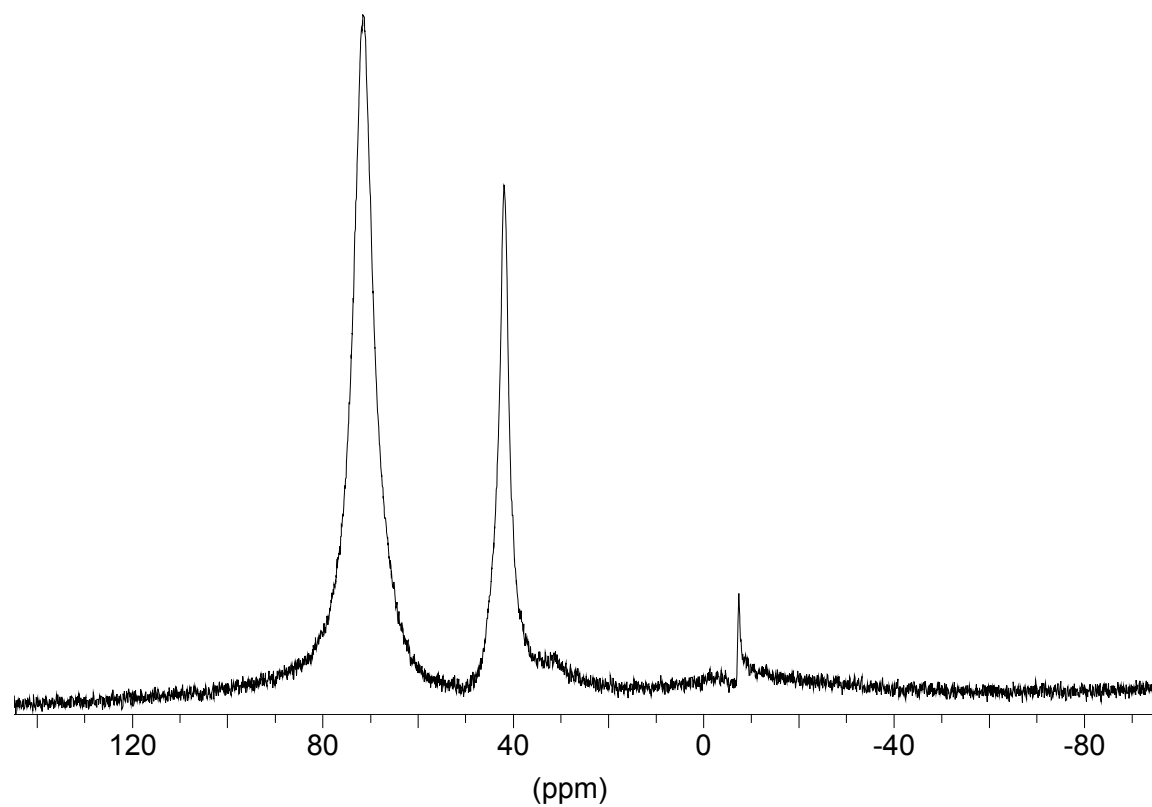
$^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **41b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



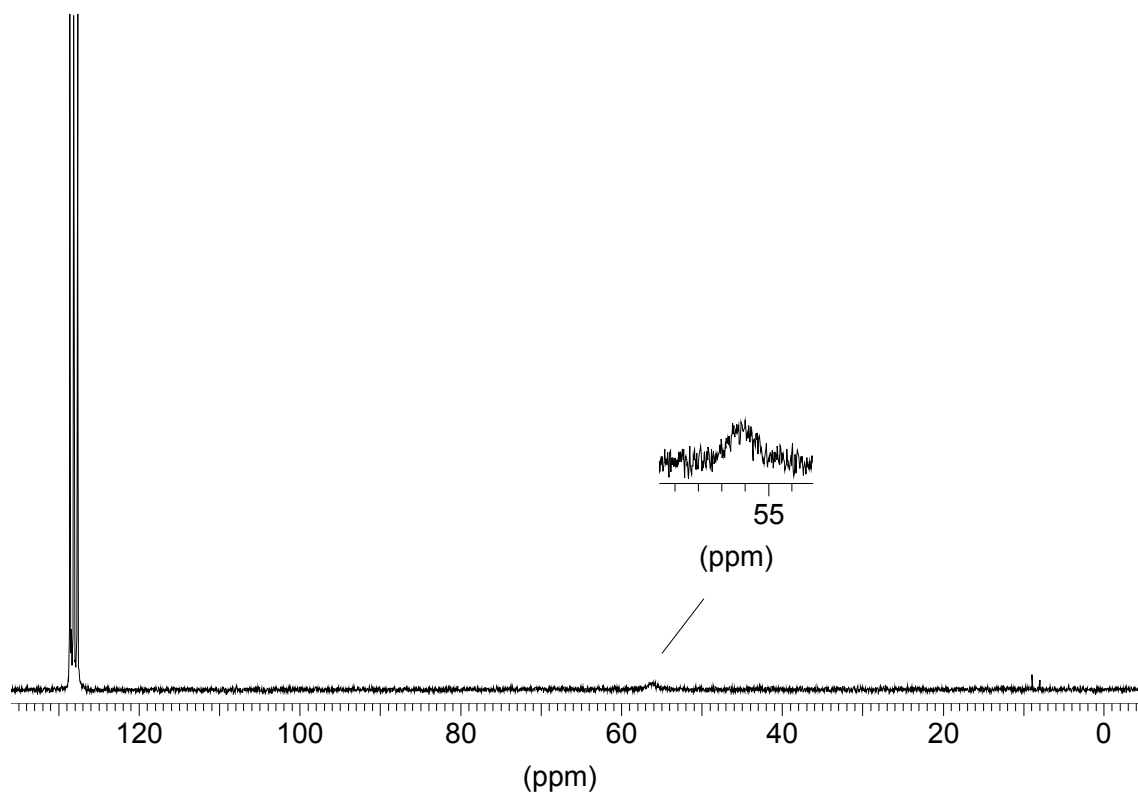
EI-Massenspektrum von **41b**.



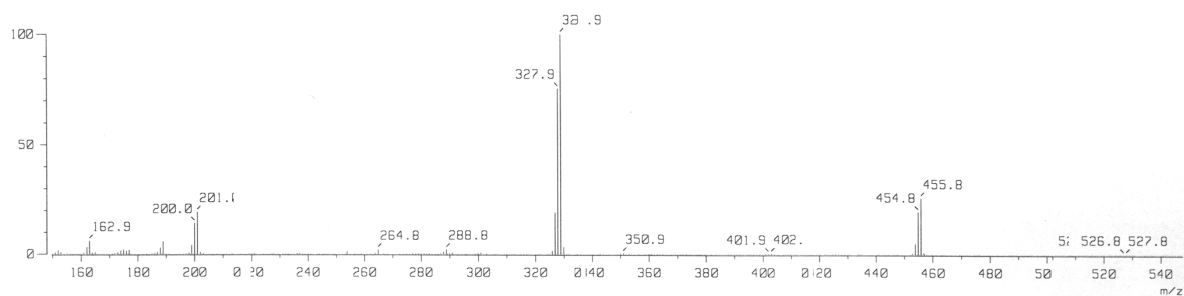
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



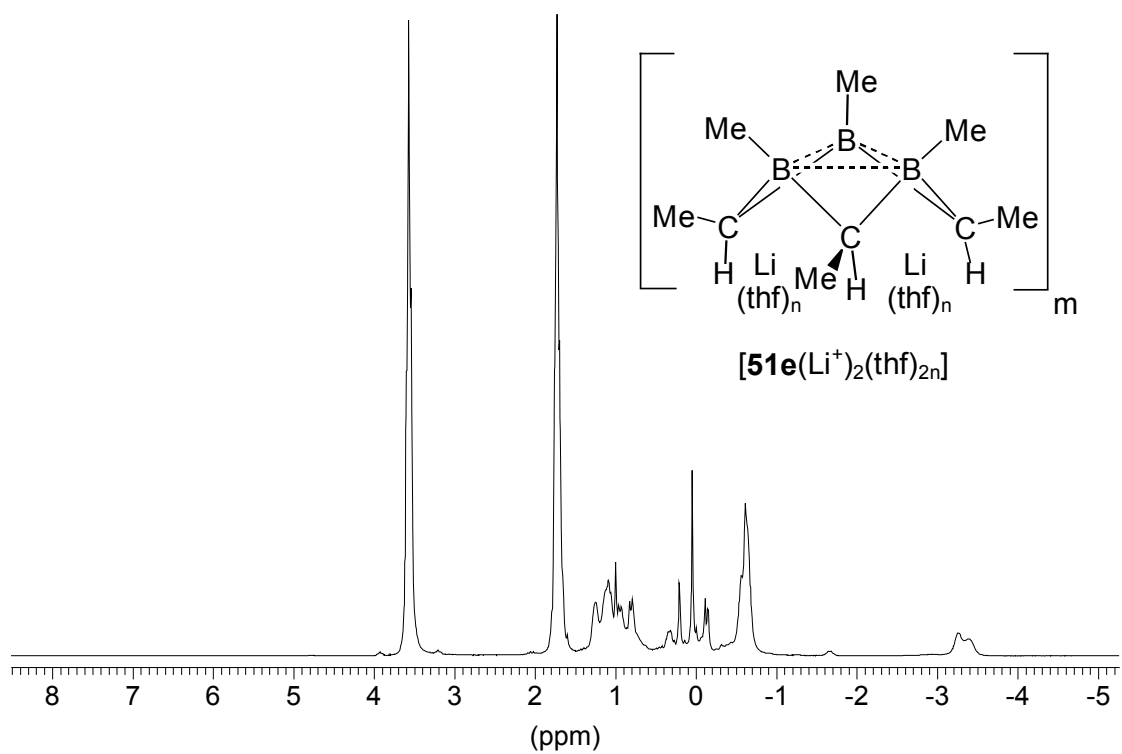
$^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **32c** ( $\delta = 71,5$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  neben **41c** ( $\delta = 41,8$ ).



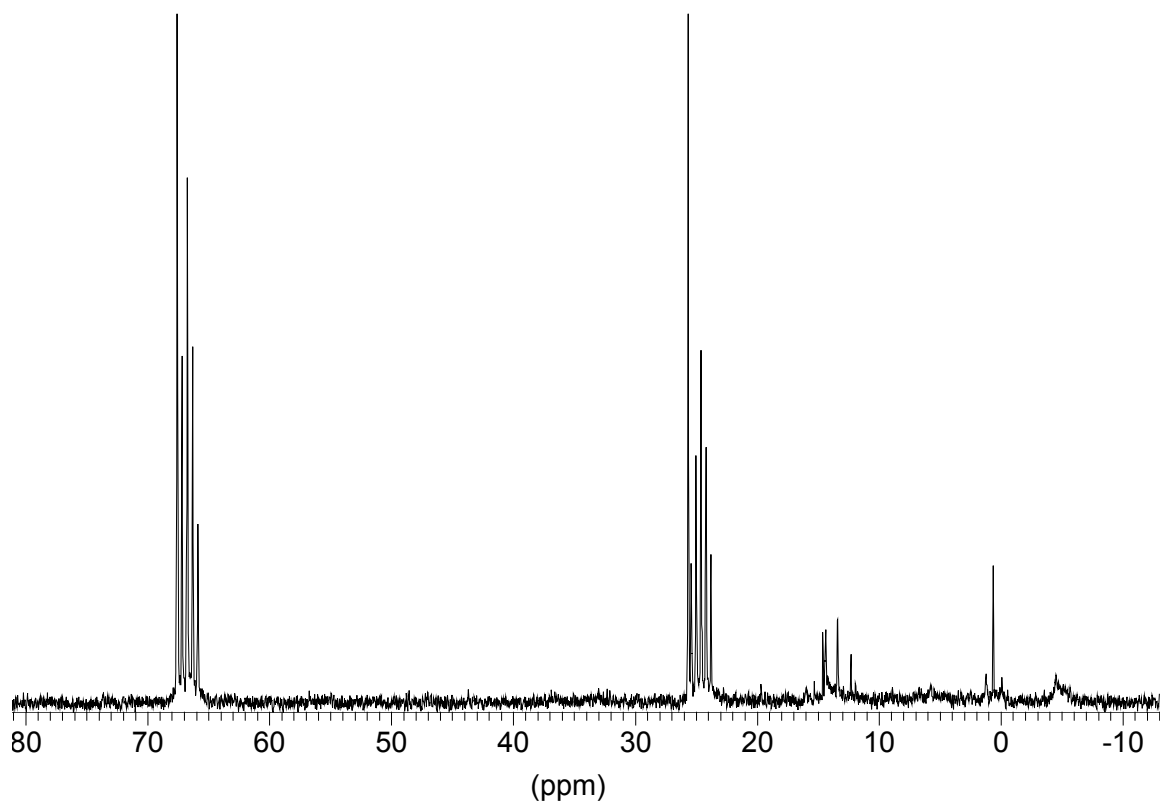
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **32c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



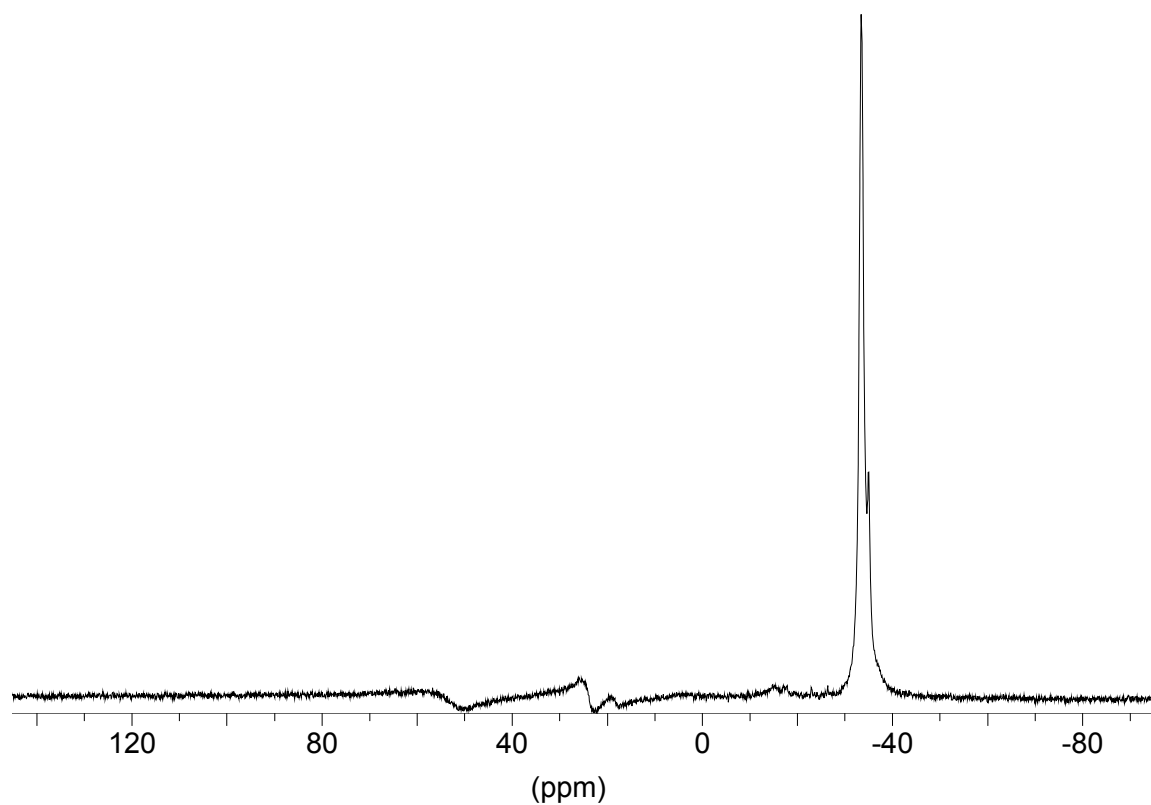
EI-Massenspektrum von **32c**.



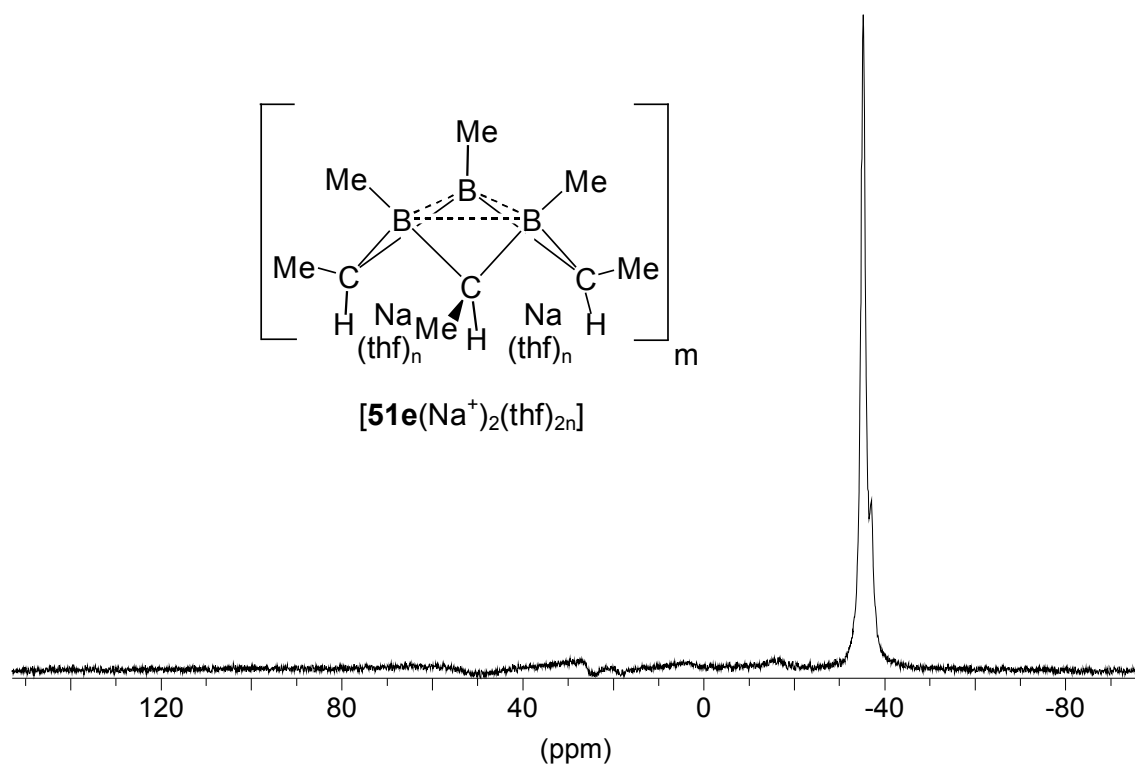
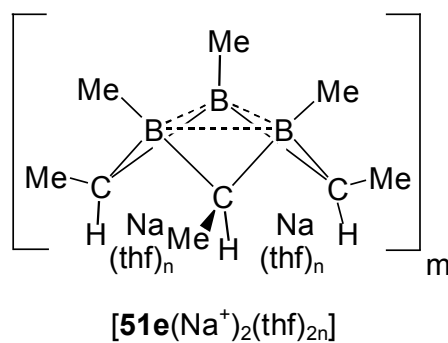
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

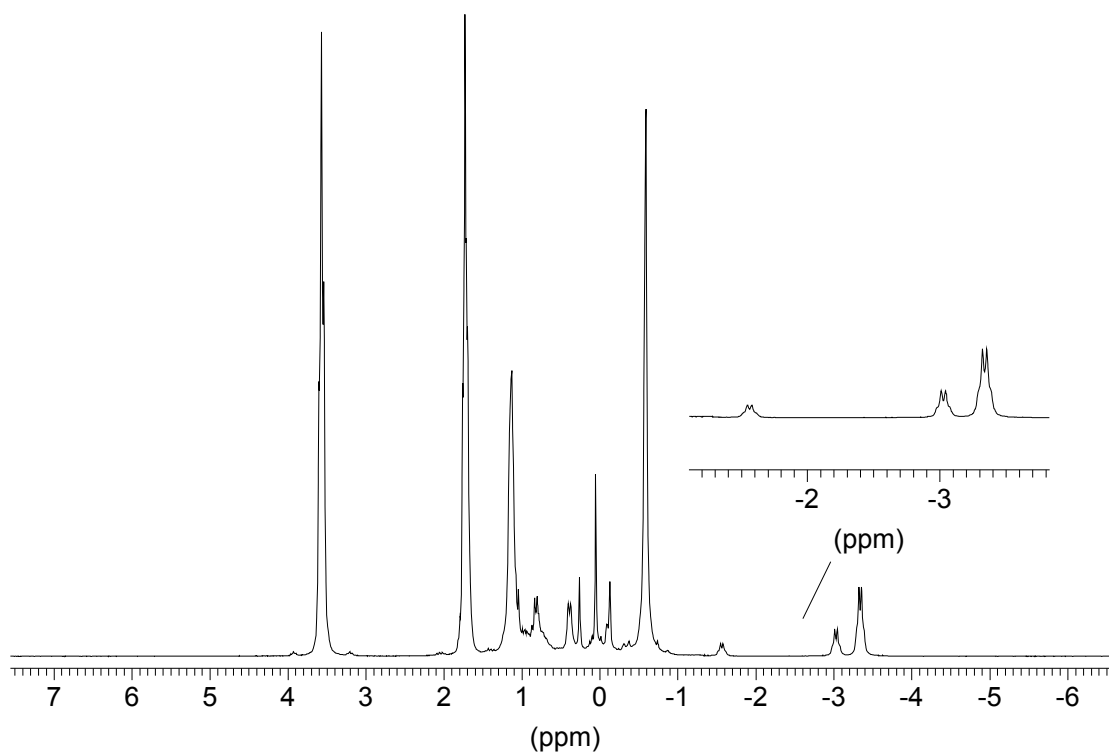


$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

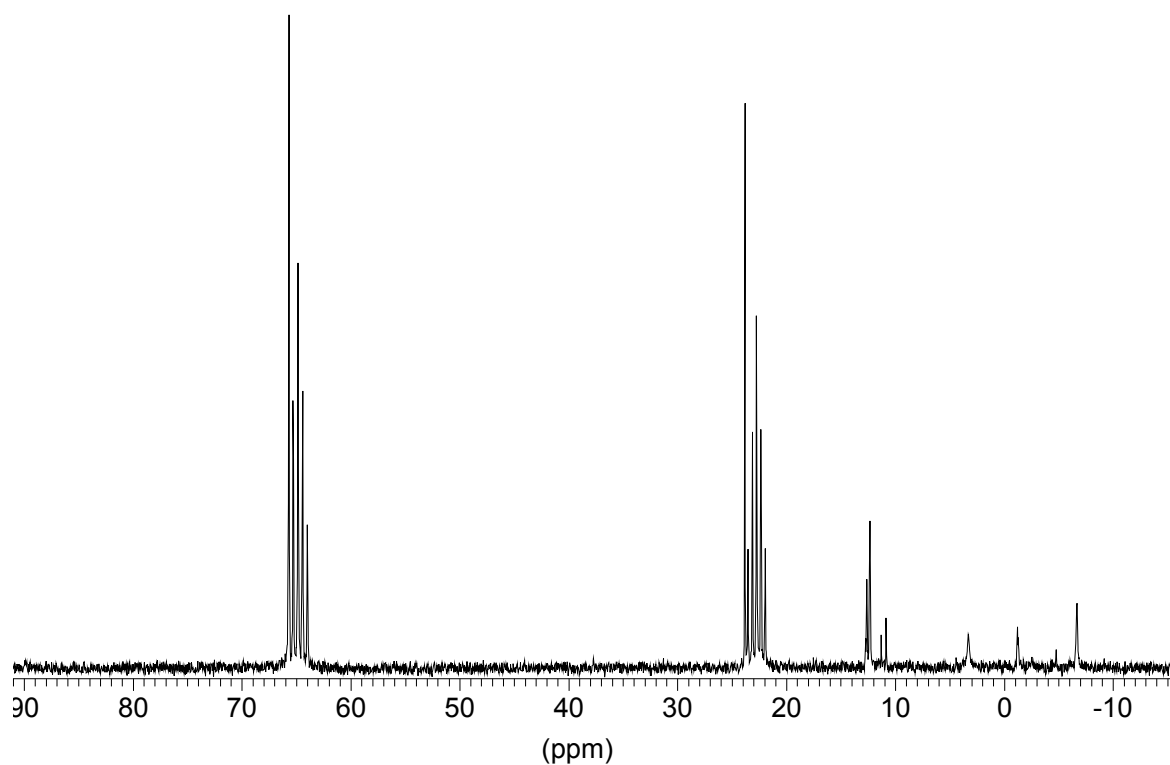


$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

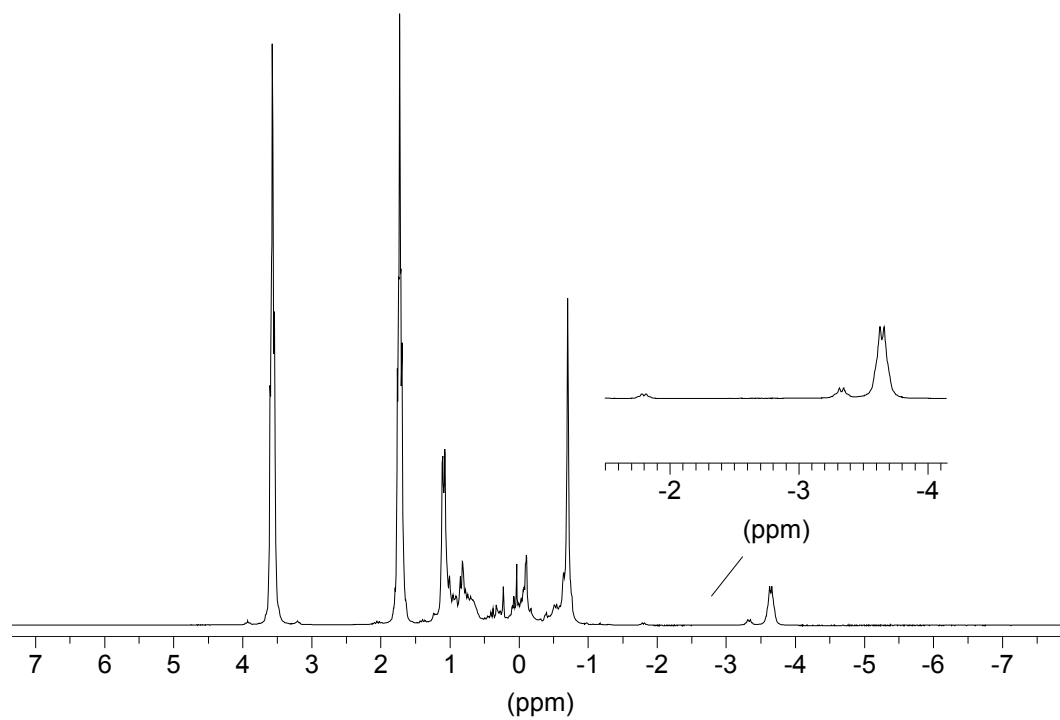




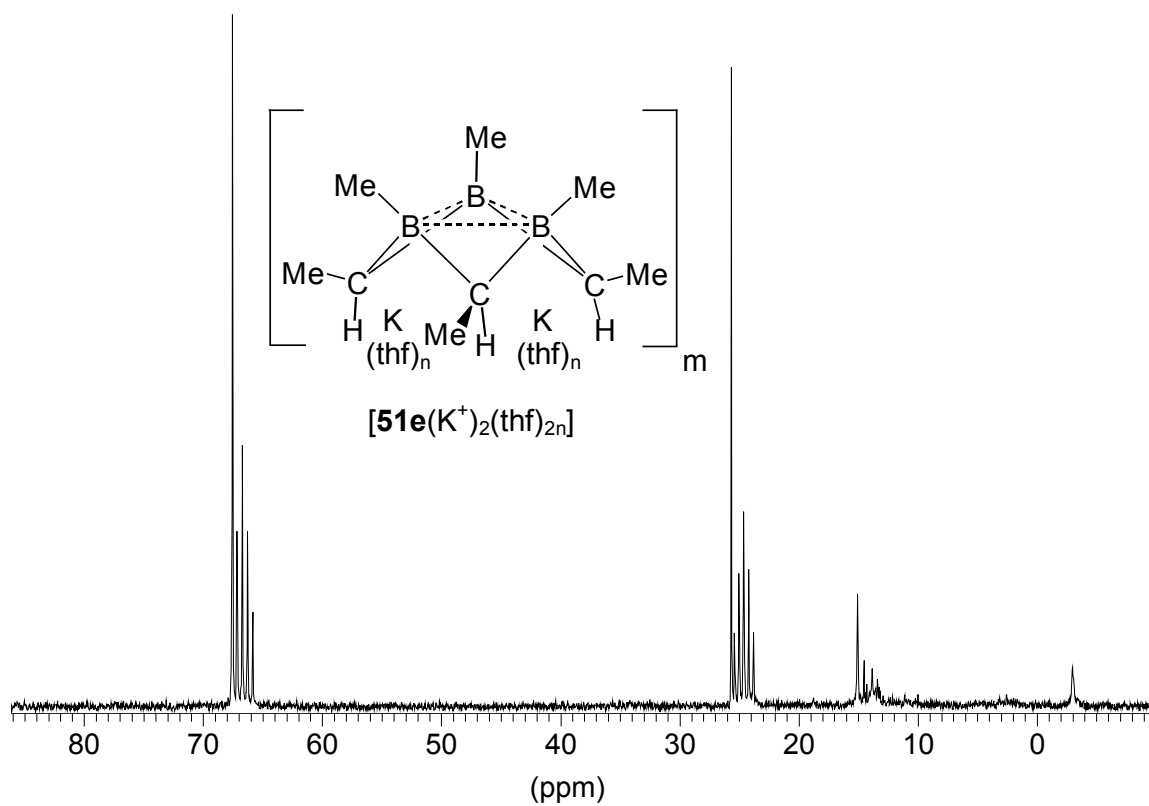
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



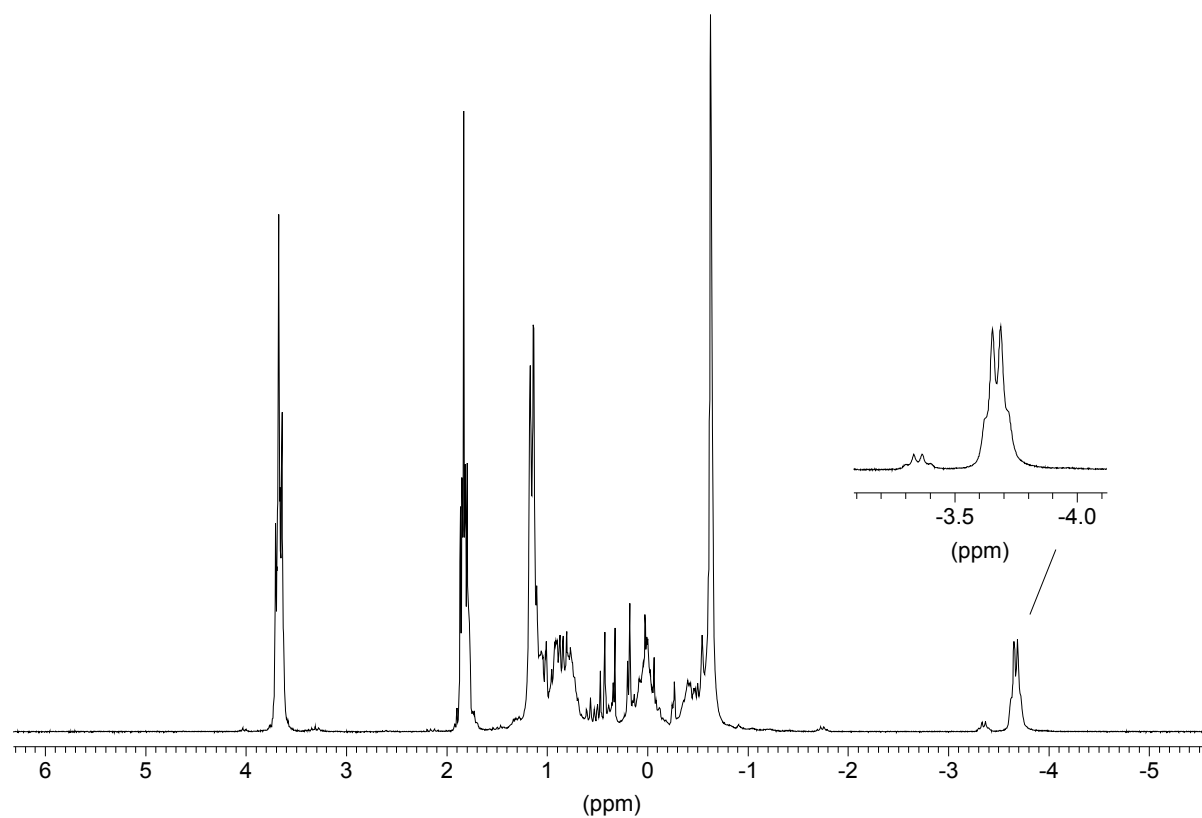
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Na}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



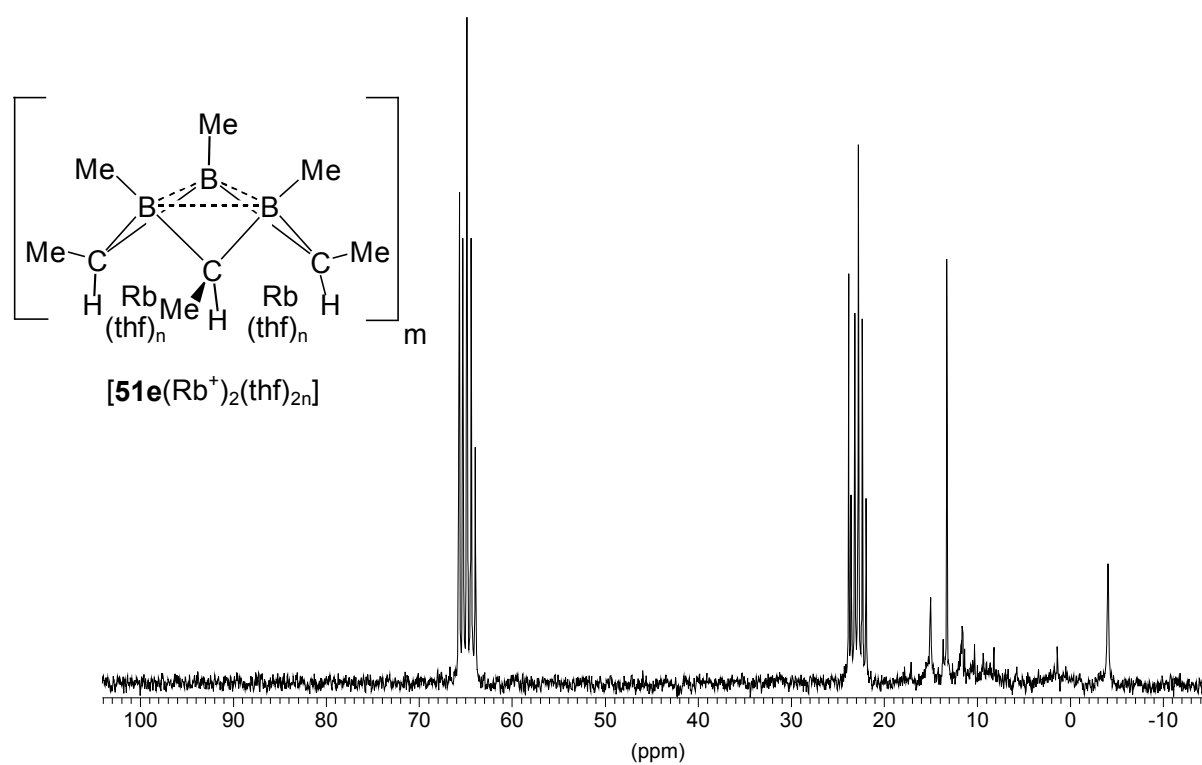
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{K}^+)_{2}(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



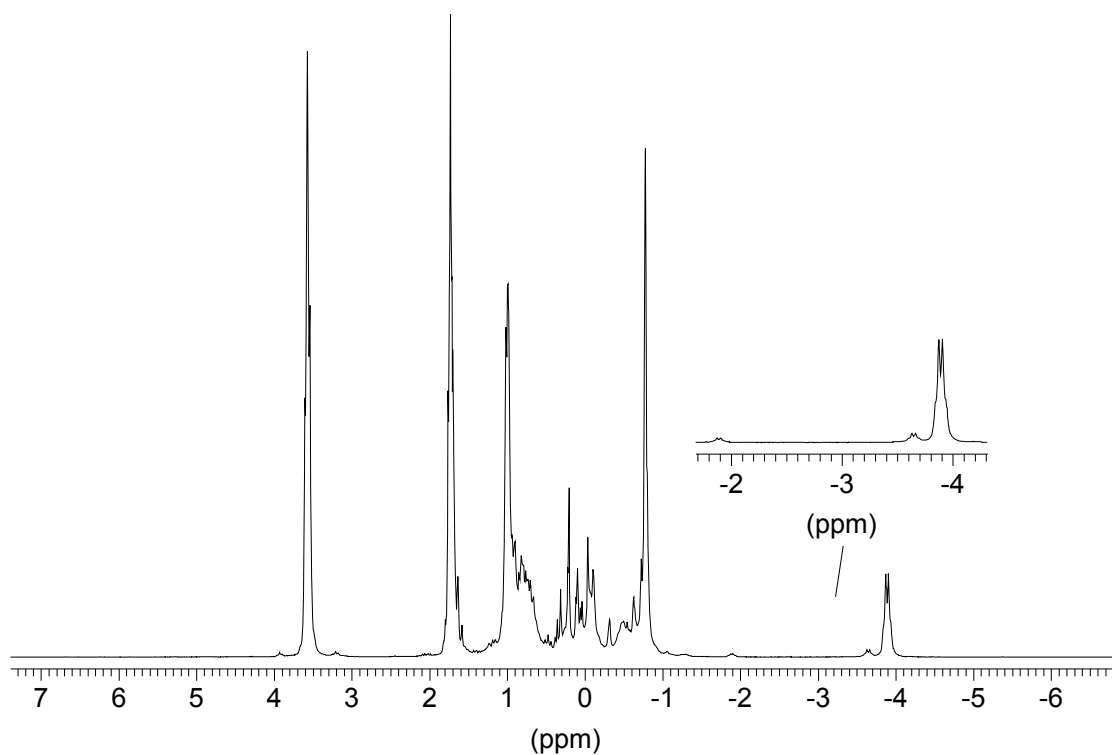
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{K}^+)_{2}(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



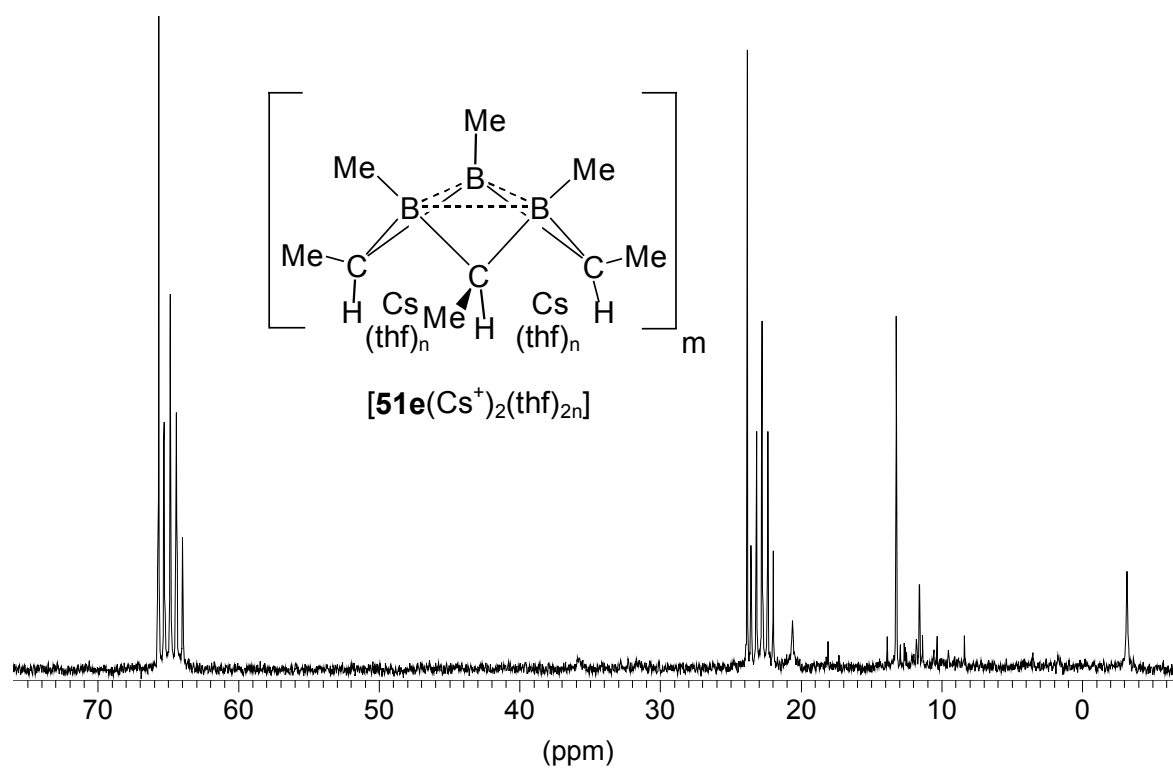
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Rb}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



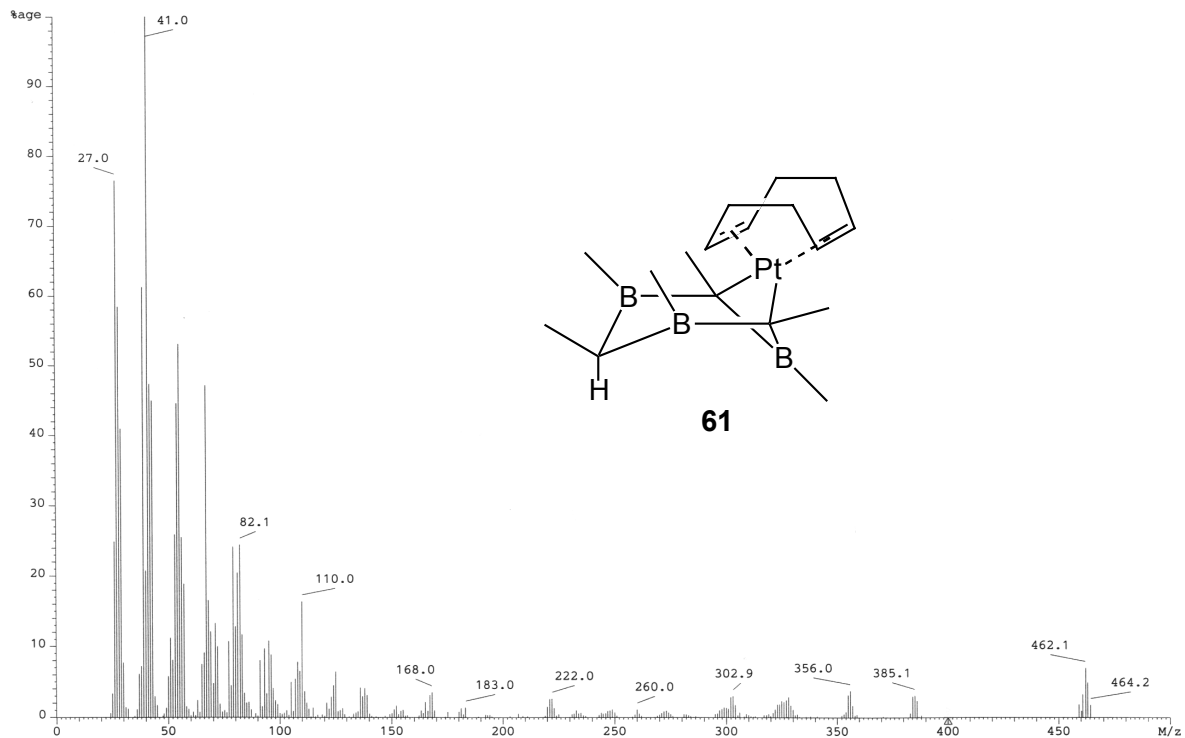
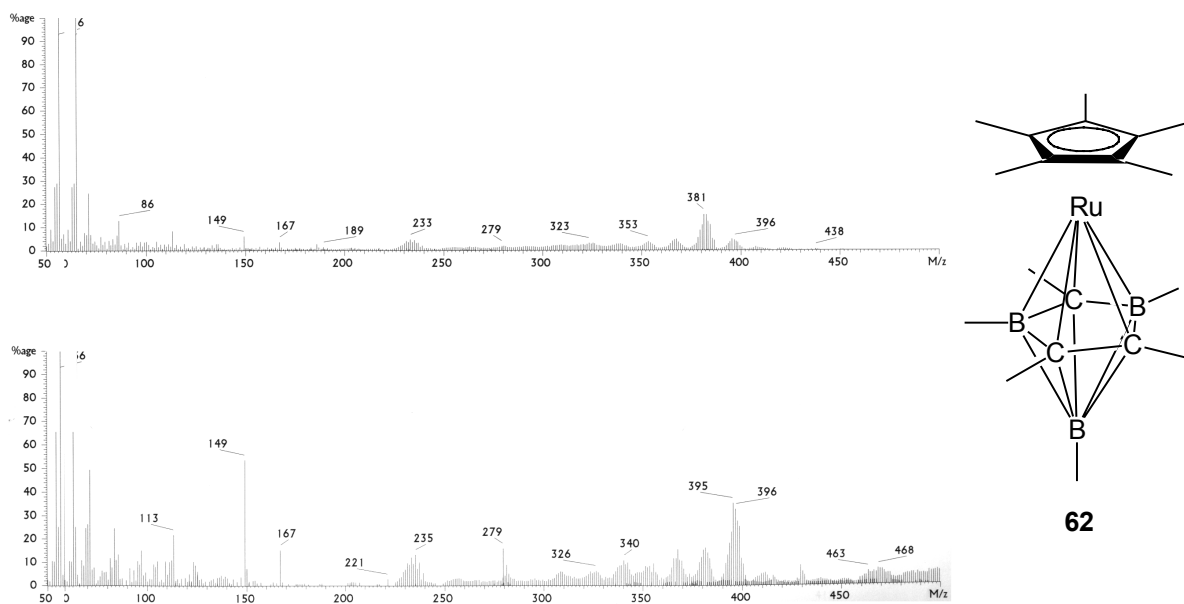
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Rb}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

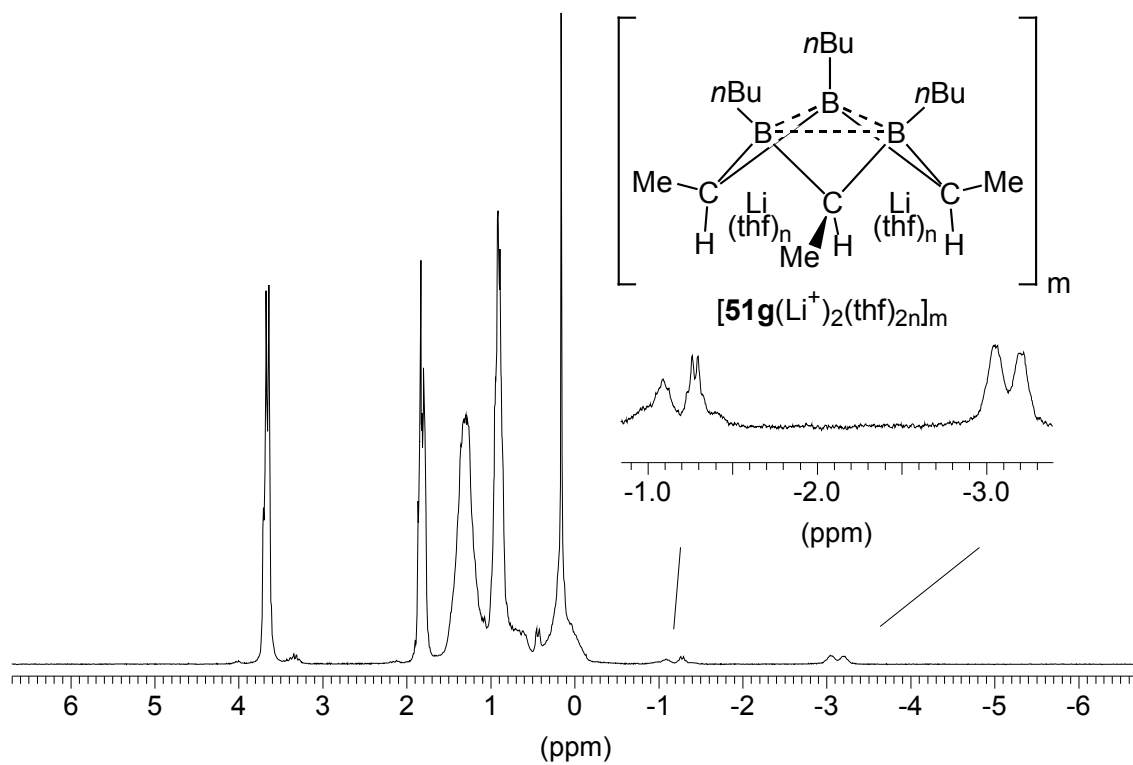


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Cs}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

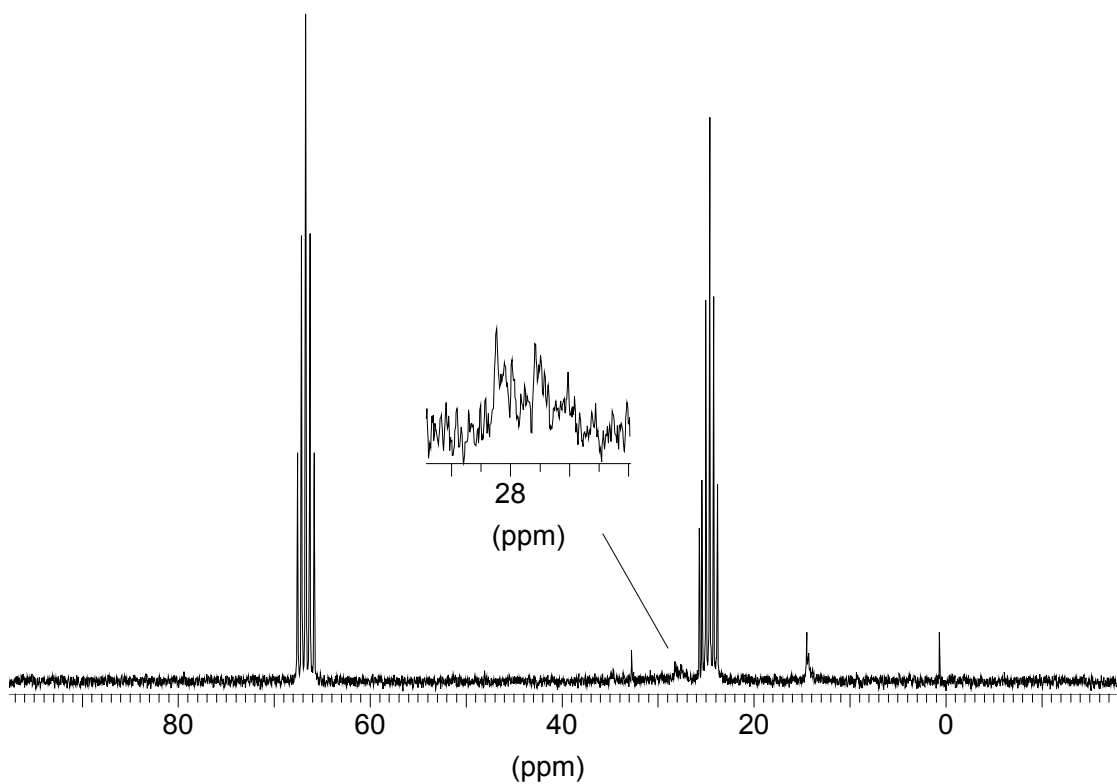


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51e}(\text{Cs}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

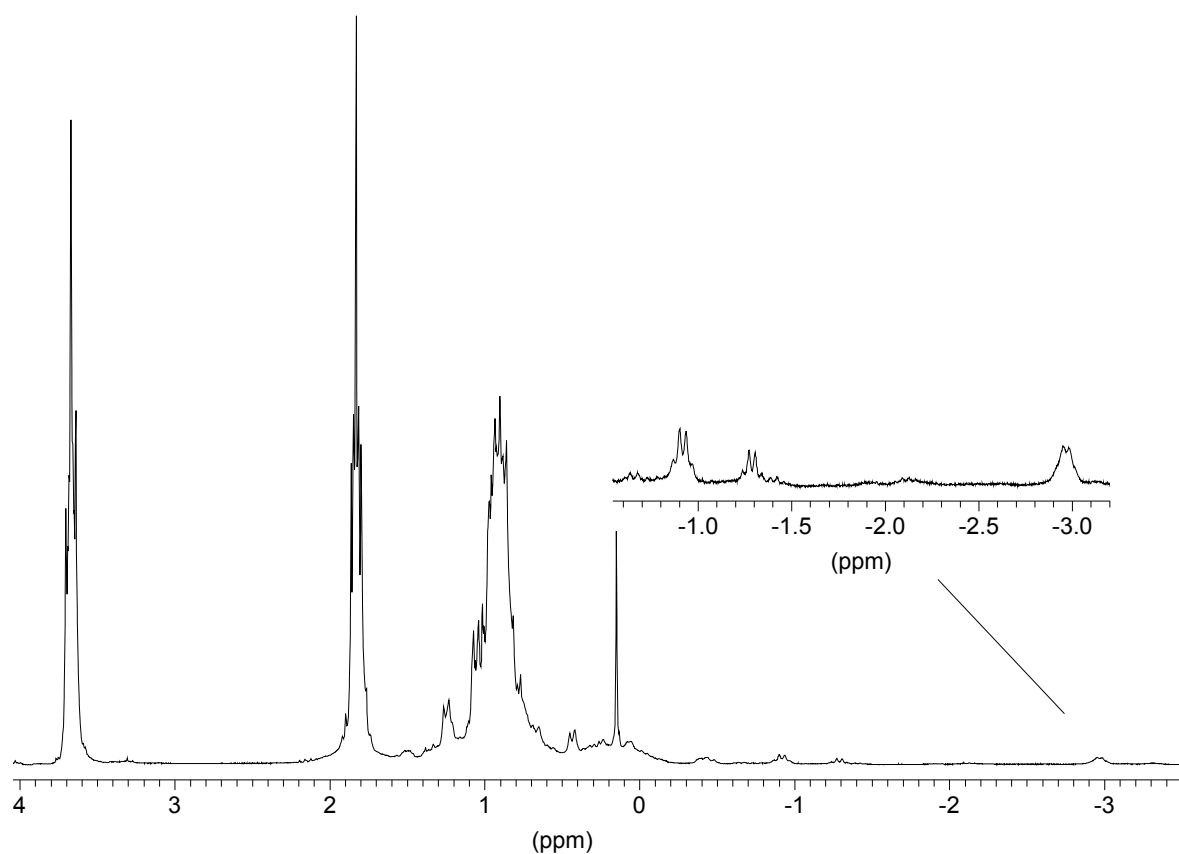
EI-Massenspektrum von **61**.EI-Massenspektrum von **62**.



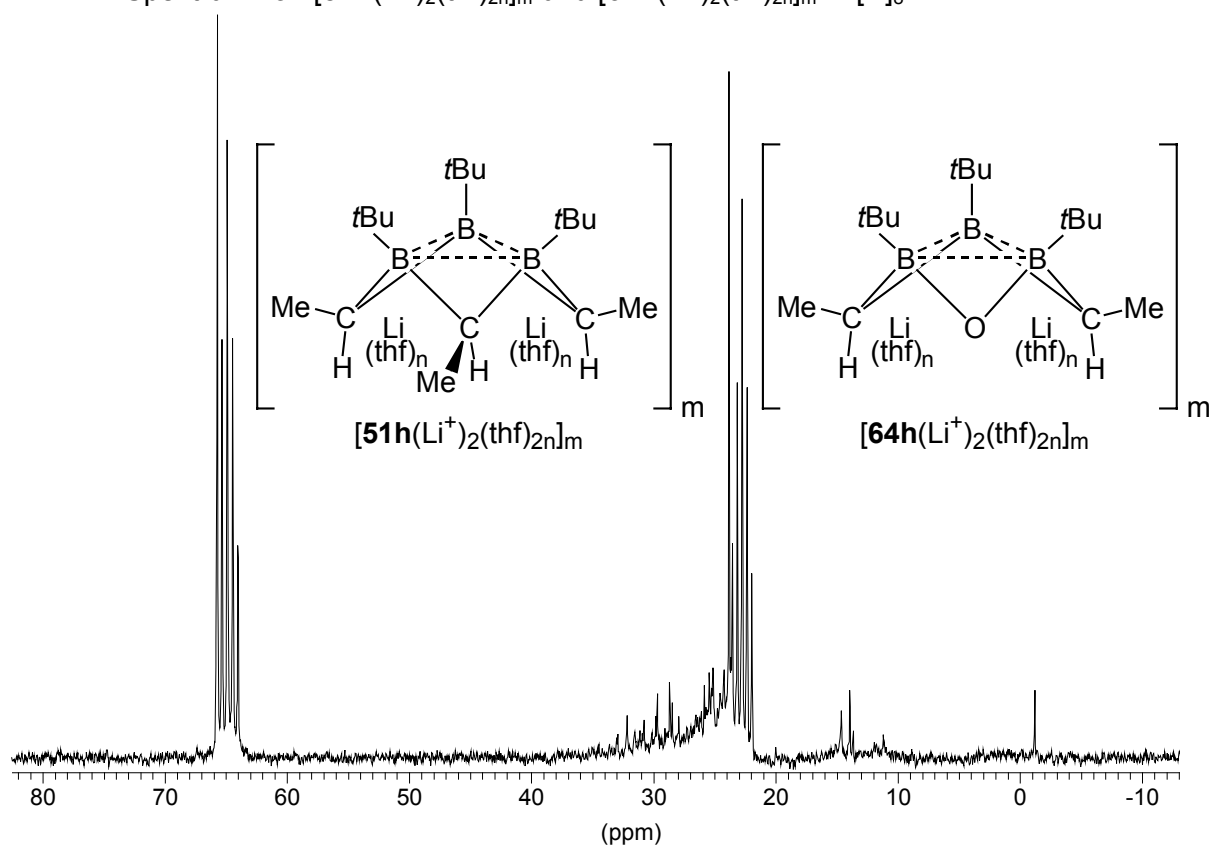
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51g}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



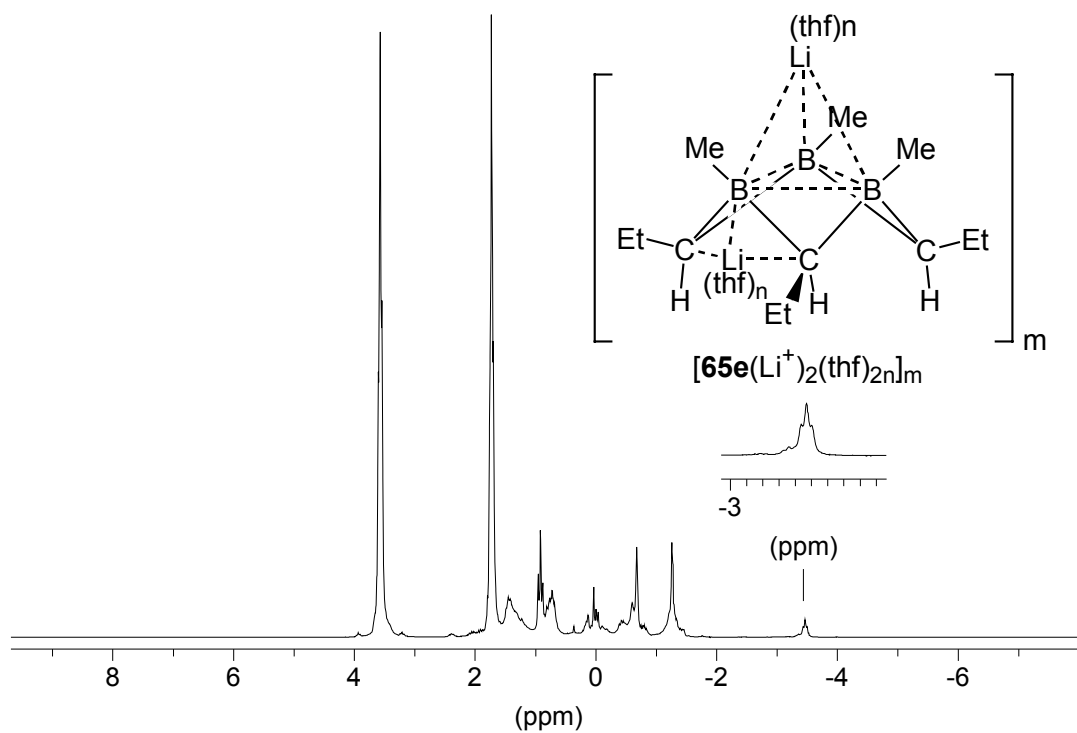
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51g}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



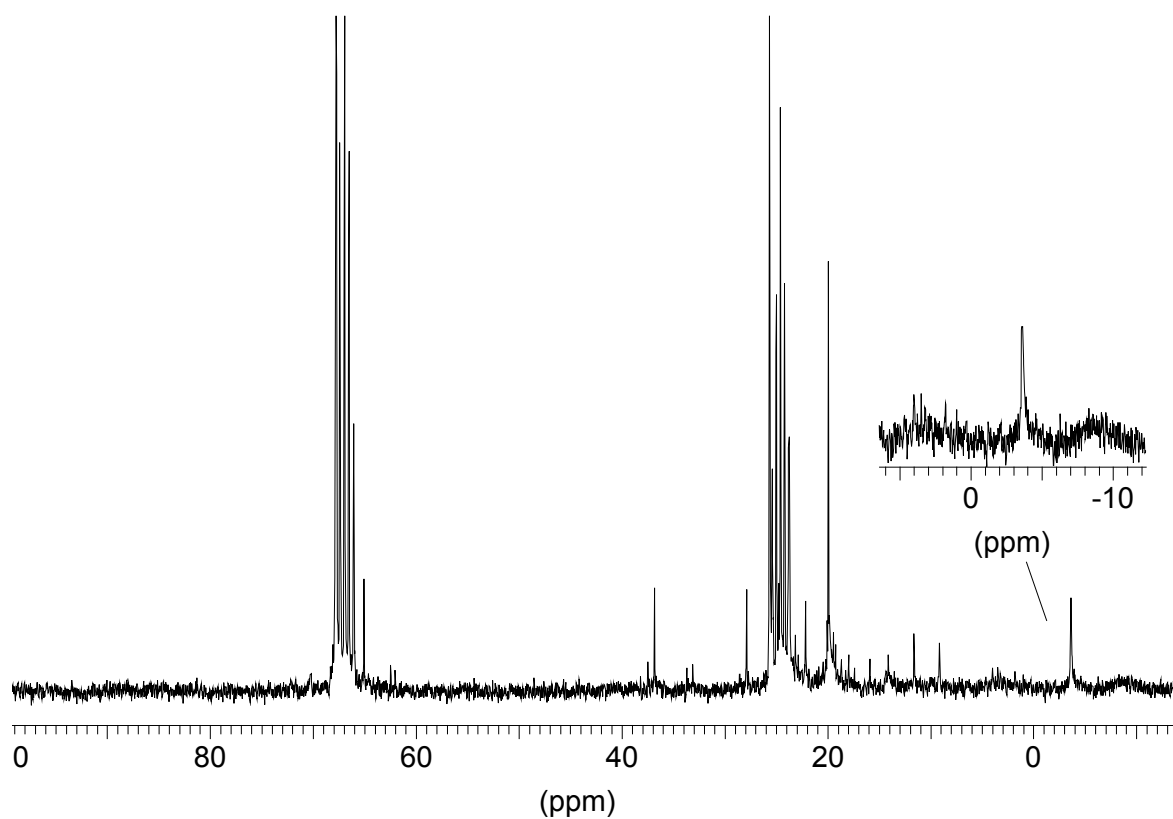
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  und  $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{51h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  und  $[\mathbf{64h}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

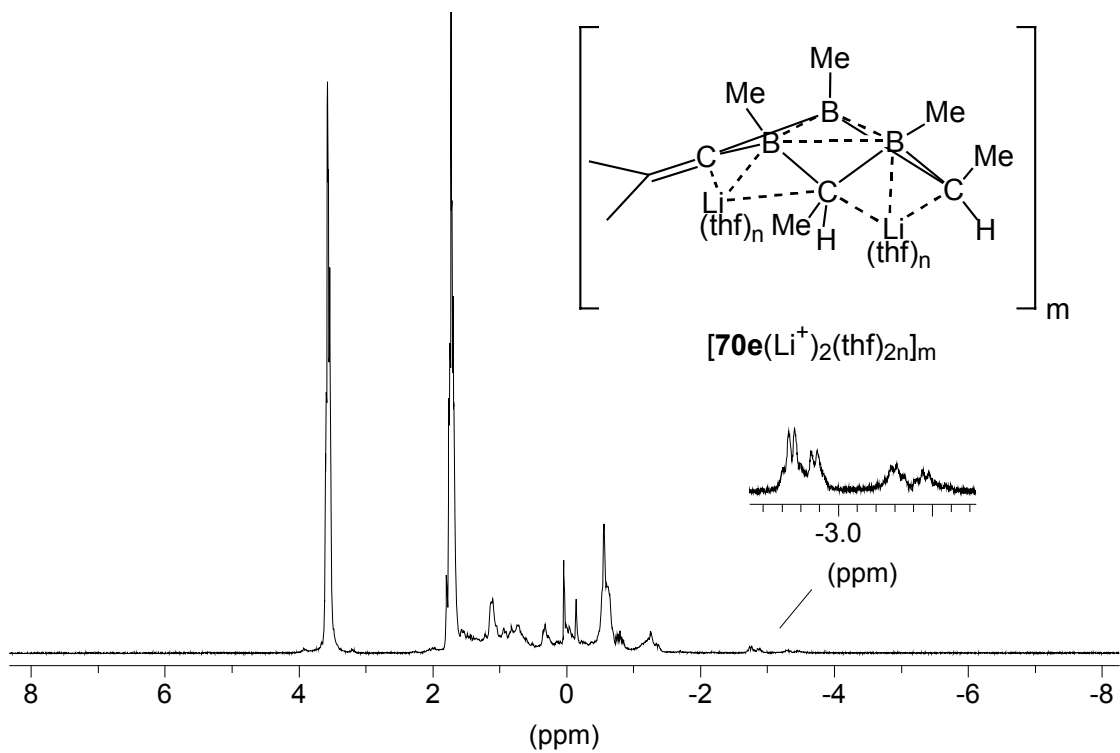


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{65e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

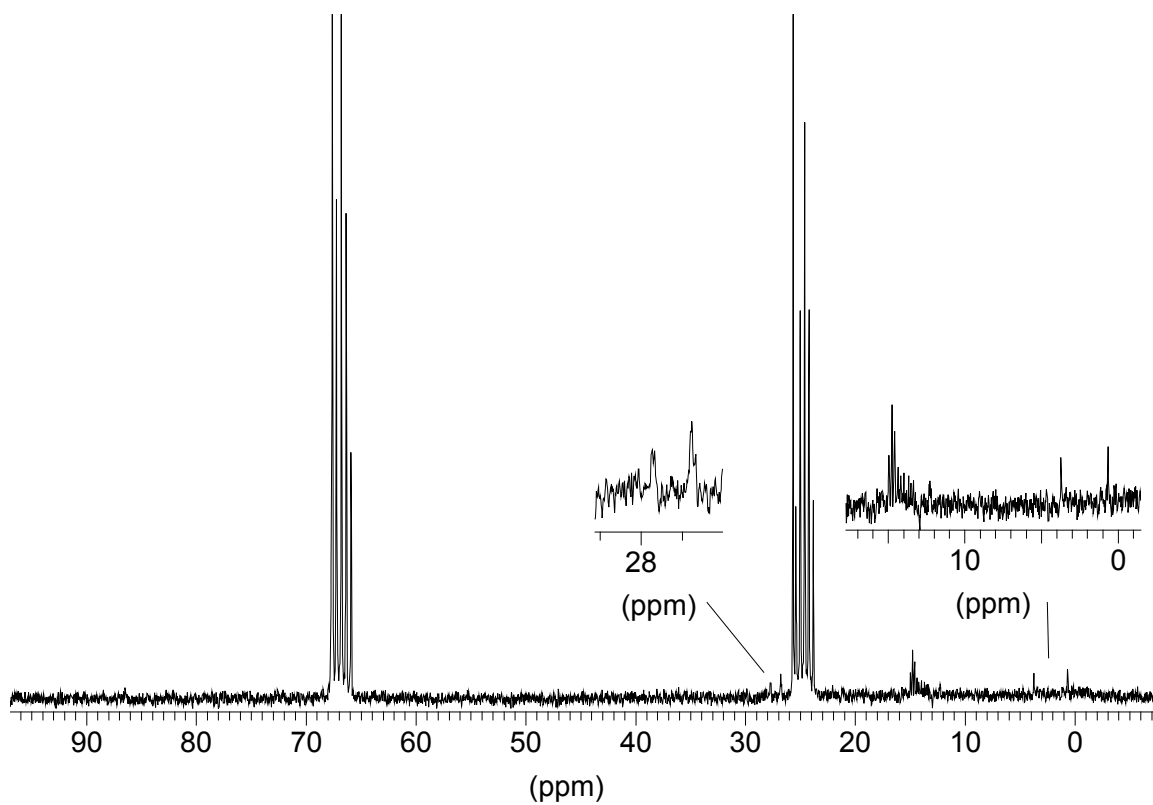


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{65e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

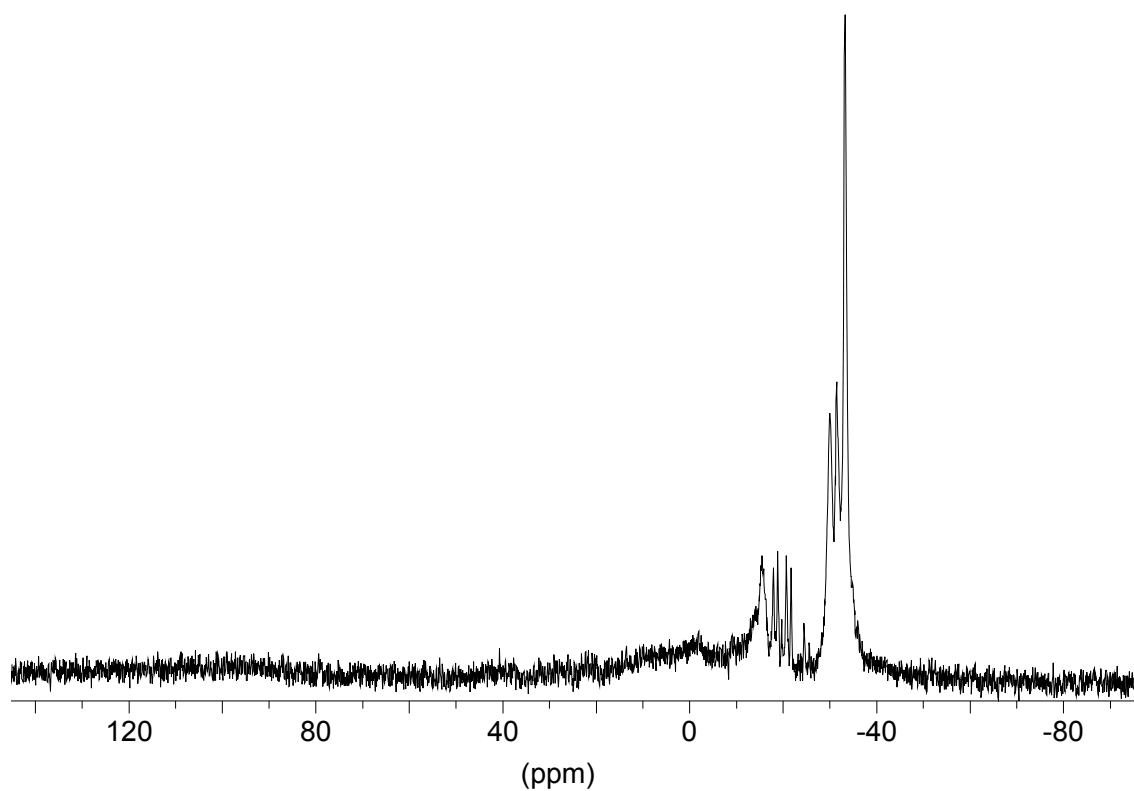




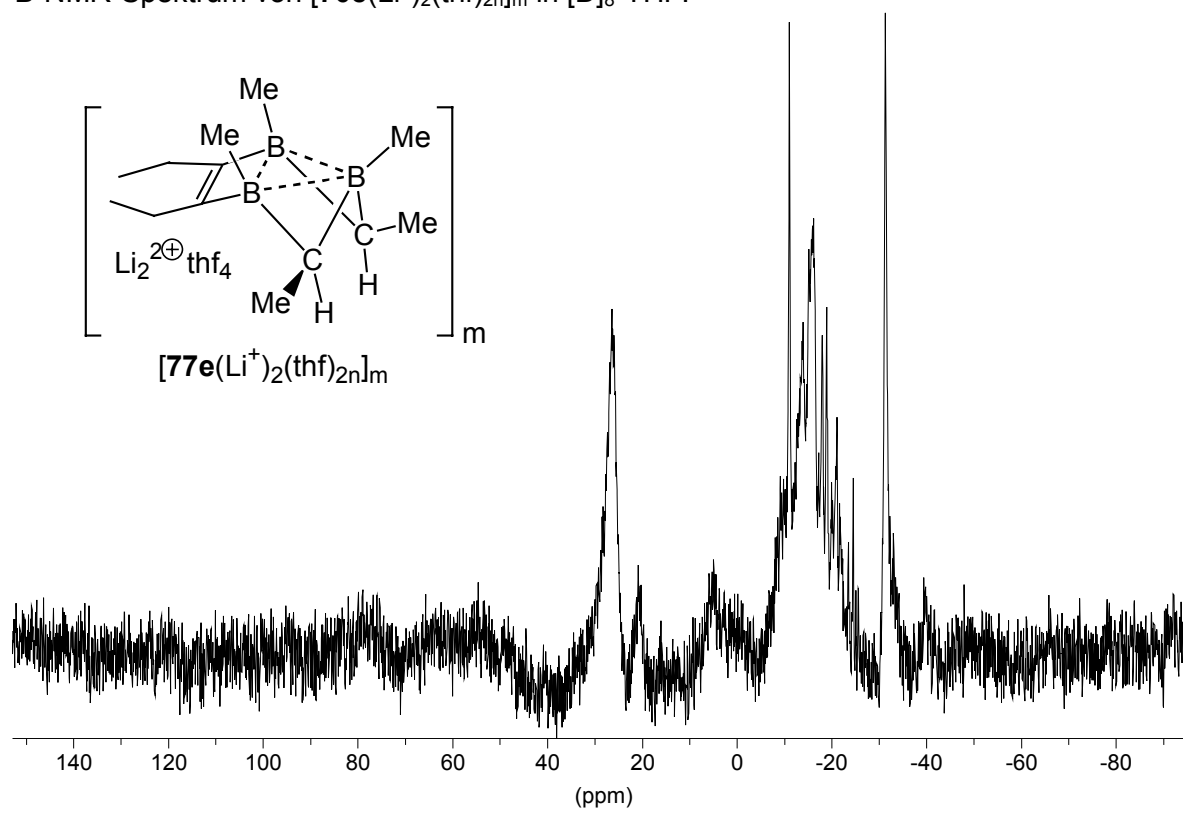
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



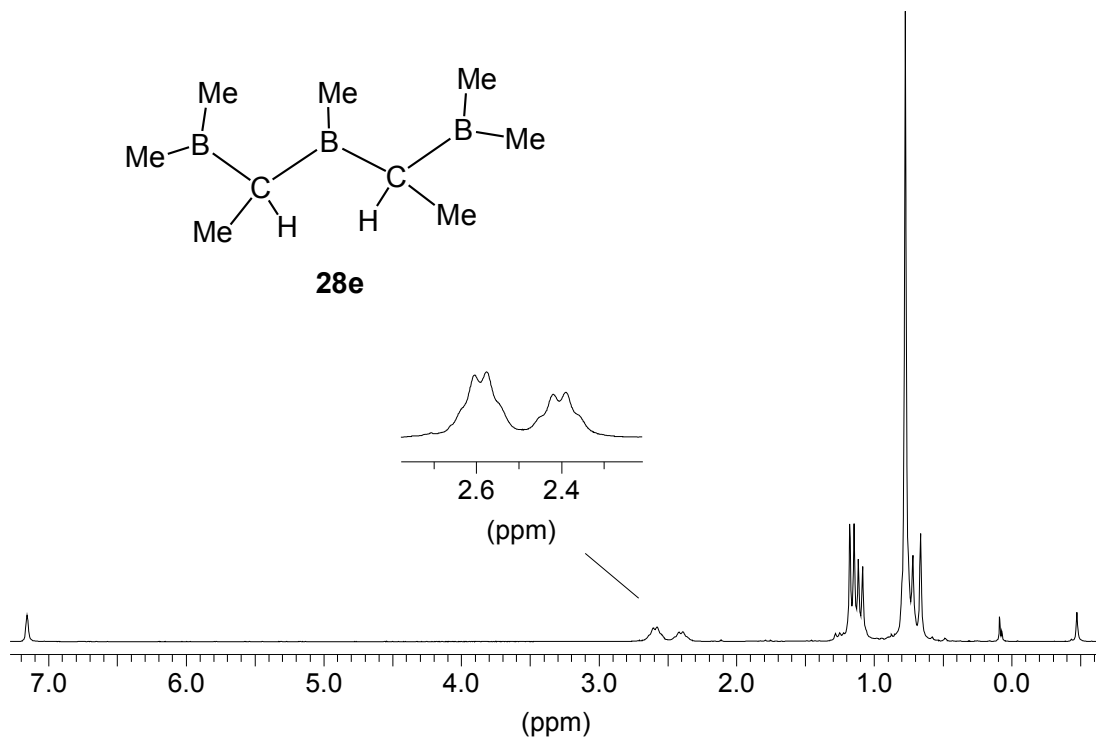
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{70e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



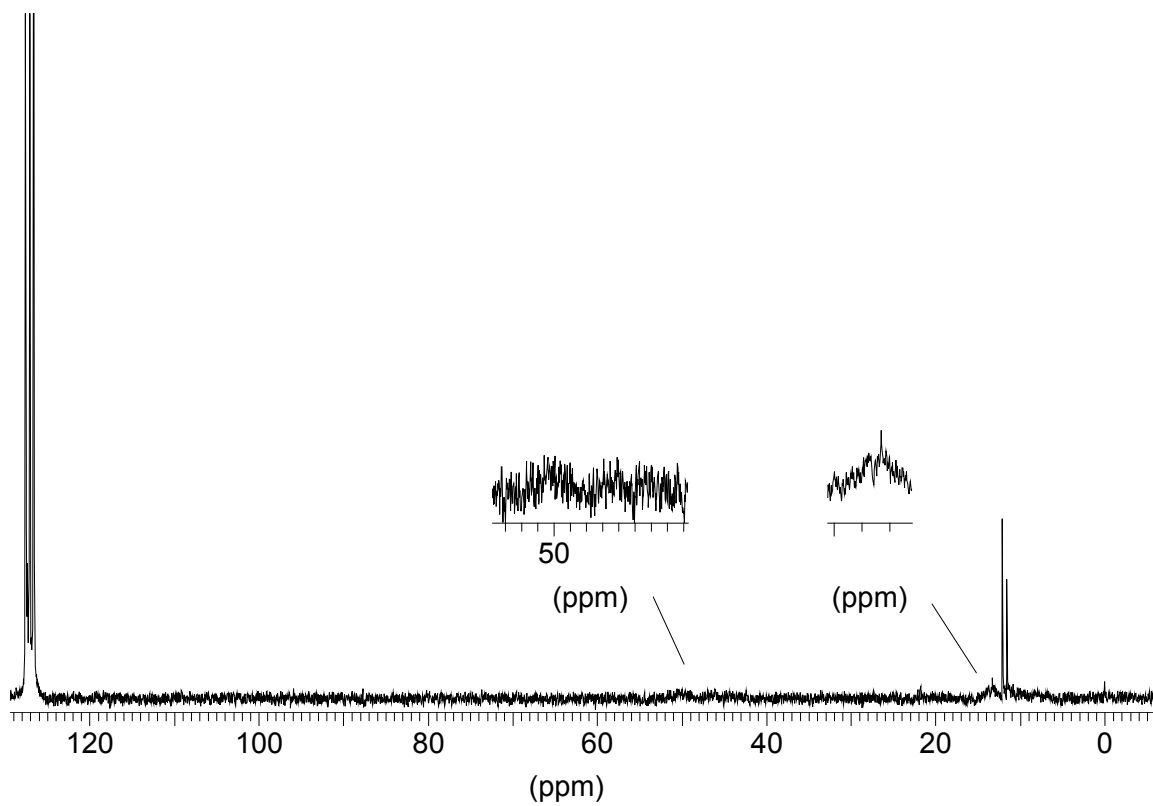
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[70\text{e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



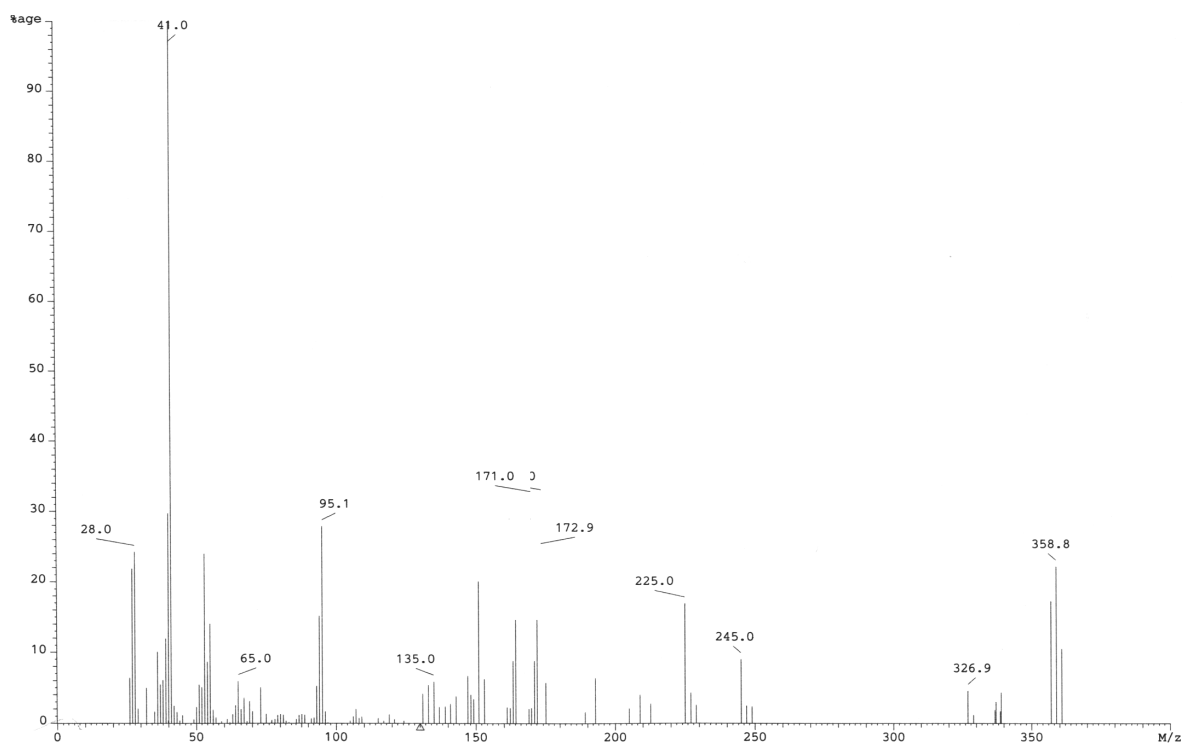
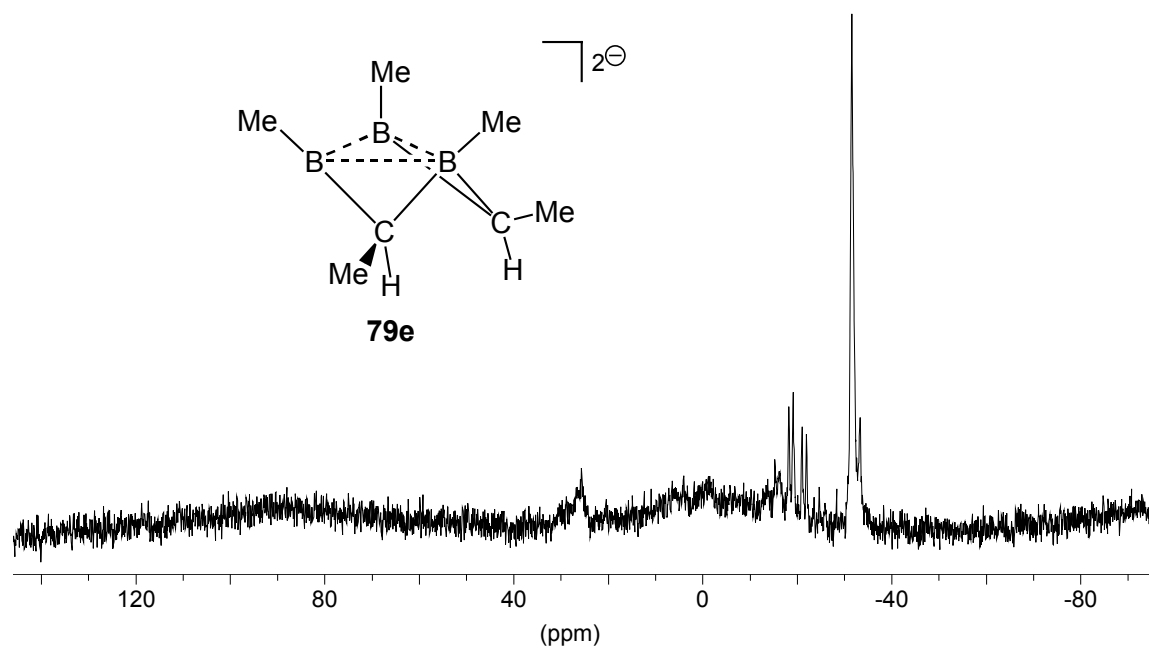
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[77\text{e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .

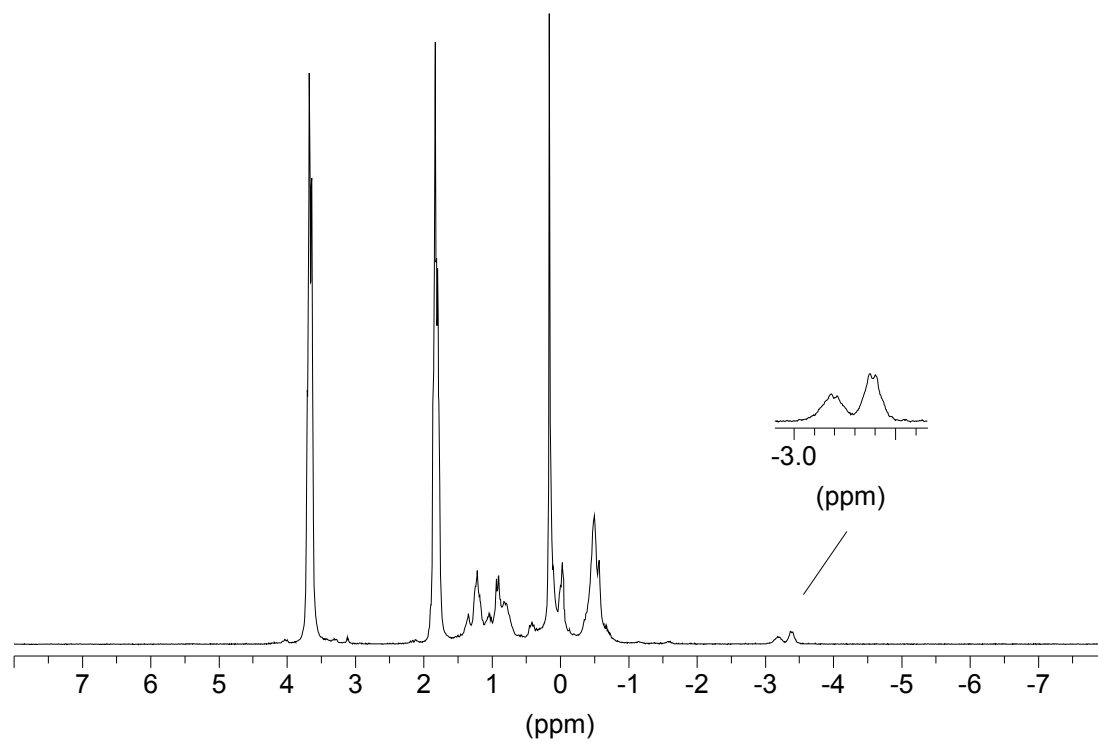


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

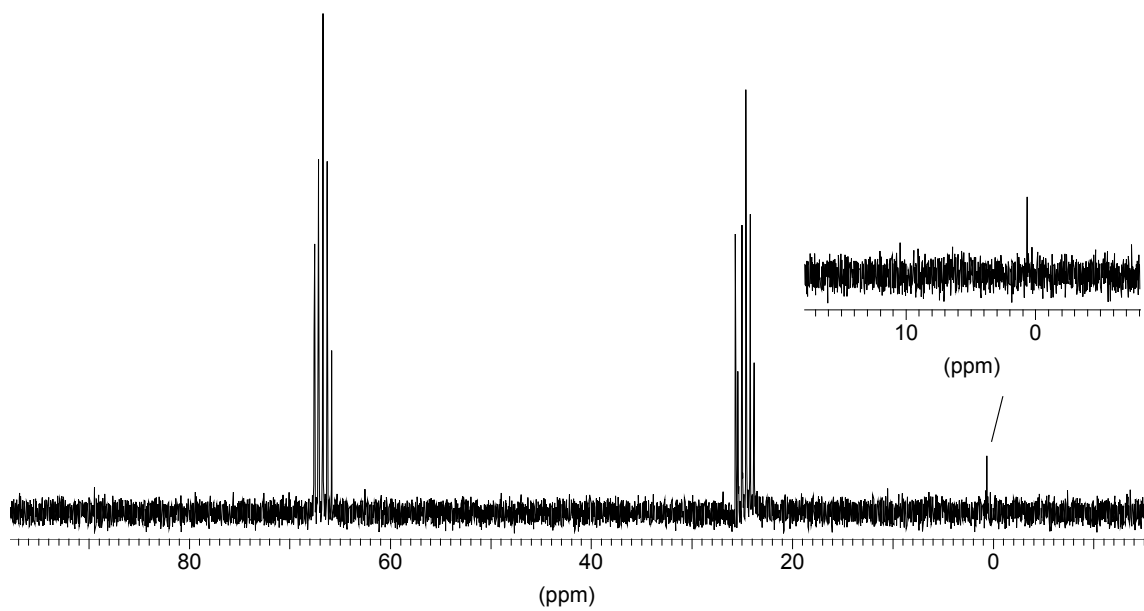


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

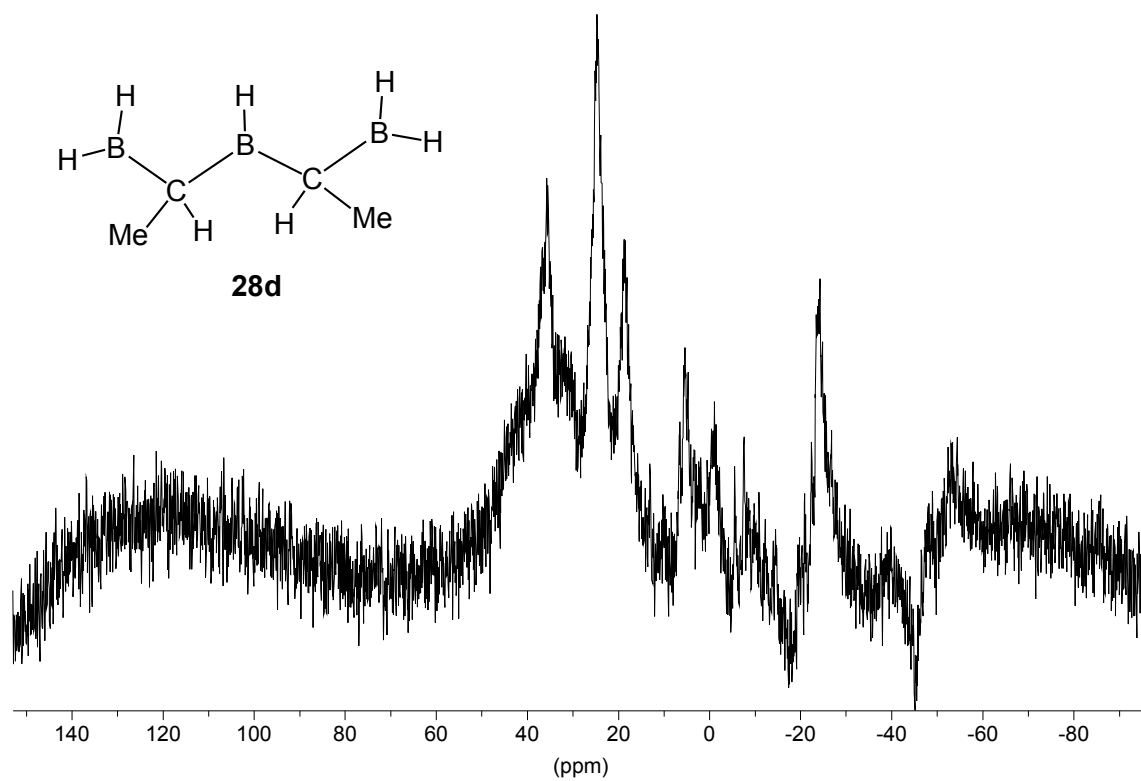
EI-Massenspektrum von **28e**. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



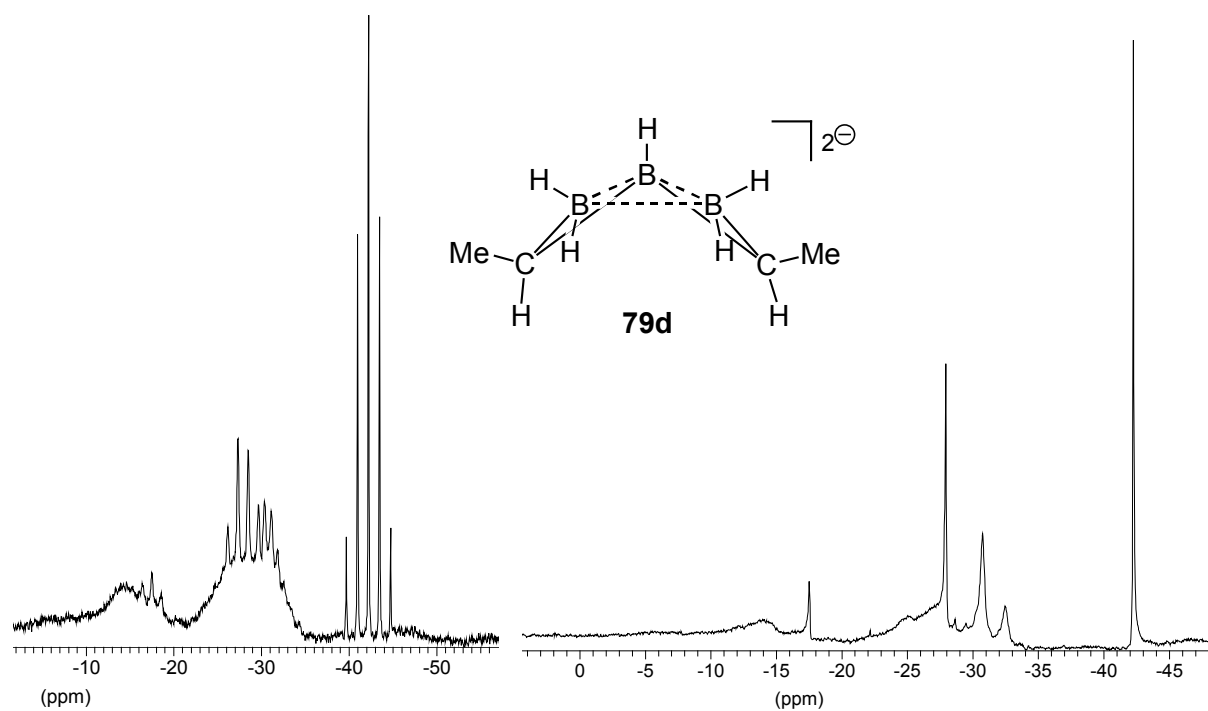
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\mathbf{79e}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$ .



$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **28d** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\mathbf{79d}(\text{Li}^+)_2(\text{thf})_{2n}]_m$  in  $[\text{D}]_8\text{-THF}$  ( $^1\text{H}$ -ge- bzw. entkoppelt).

## H.2 Röntgenographische Daten

Identification code	loe13 <b>31b</b>	loe 16 <b>36a</b>
Empirical formula	C6 H12 B3 Br3	C28 H22 B1 Cl1
Formula weight	356,32	404,72
Temperature	173(2) K	173(2) K
Wavelength	0,71073 Å	0,71073 Å
Crystal system	P-1	Pna2(1)
Space group	Triclinic	Orthorhombic
Unit cell dimensions	a = 7,62580(10) Å; α = 60,4340(10)° b = 9,33690(10) Å; β = 78,3760(10)° c = 9,39350(10) Å; γ = 76,0680(10)°	a = 17,4644(4) Å; α = 90° b = 22,3989(4) Å; β = 90° c = 11,1693(2) Å; γ = 90°
Volume	561,912(11) Å <sup>3</sup>	4369,24(15) Å <sup>3</sup>
Z	2	8
Density (calculated)	2,106 g/cm <sup>3</sup>	1,231 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	10,712 mm <sup>-1</sup>	0,187 mm <sup>-1</sup>
F(000)	336	1696
Crystal size	0,26 x 0,23 x 0,20 mm <sup>3</sup>	0,58 x 0,50 x 0,38 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2,50 to 28,26°	1,48 to 28,31°
Index ranges	-9<=h<=23, -10<=k<=12, 0<=l<=12	0<=h<=23, 0<=k<=29, -13<=l<=14
Reflections collected	2747	43374
Independent reflections	2747 [R(int) = 0,0000]	10562 [R(int) = 0,0000]
Reflections observed	2790 [I>2sigma(I)]	11147 [I>2sigma(I)]
Completeness to 2theta = 28.26° ( <b>31b</b> ) 28.31° ( <b>36a</b> )	98,5 %	99,5 %
Absorption correction	None	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0,875 and 0,572	0,862 and 0,615
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	2747 / 0 / 115	10562 / 1 / 717
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,047	1,009
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0365, wR2 = 0,1031	R1 = 0,0334, wR2 = 0,0843
R indices (all data)	R1 = 0,0469, wR2 = 0,1061	R1 = 0,0383, wR2 = 0,0874
Largest diff. peak and hole	1,828 and -0,704 e.Å <sup>-3</sup>	0,274 and -0,165 e.Å <sup>-3</sup>

Identification code	loe11 <b>32c</b>	loe12 <b>42</b>
Empirical formula	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> B <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> Ti <sub>4</sub>
Formula weight	455,21	1264,94
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0,71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic
Space group	P-42(1)c	P-1
Unit cell dimensions	a = 14,2575(10) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 14,2575(10) Å; $\beta = 90^\circ$ c = 10,2517(10) Å; $\gamma = 90^\circ$	a = 7,9904(13) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 13,0102(20) Å; $\beta = 86,257(3)^\circ$ c = 13,5311(21) Å; $\gamma = 90^\circ$
Volume	2083,9(3) Å <sup>3</sup>	1403,65
Z	8	4
Density (calculated)	2,902 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8,925 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1584	
Crystal size	0,30 x 0,30 x 0,20 mm <sup>3</sup>	0,09 x 0,12 x 0,22 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2,02 to 28,31°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	14026	12105
Independent reflections	2541 [R(int) = 0,034]	2703
Reflections observed	2691 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
Completeness to 2theta = 28.31° ( <b>32c</b> ) 25.00° ( <b>42</b> )	99,4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min transmission	0,862 and 0,596	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/restraints/parameters	2541 / 0 / 84	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,112	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0218, wR2 = 0,0517	
R indices (all data)	R1 = 0,0236, wR2 = 0,0522	
Largest diff. peak and hole	0,617 and -0,807 e.Å <sup>-3</sup>	



Identification code	loe [51e(Li <sup>+</sup> )] <sub>4</sub> [Li(thp) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>4</sub>	loe03 [51e(Li <sup>+</sup> )] <sub>4</sub> [Li([12]cr-4) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>4</sub>
Empirical formula		C25 H53 B3 Li2 O8
Formula weight		527,98
Temperature		203(2) K
Wavelength		0,71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal
Space group	C2/c	P 4(2)/n
Unit cell dimensions	a = 31,846(11) Å; b = 16,305(11) Å; β = 112,91(4)° c = 23,787(14)Å	a = 20,156(11) Å; α = 90° b = 20,156(11) Å; β = 90° c = 14,937(8) Å; γ = 90°
Volume		6068(6) Å <sup>3</sup>
Z	4	8
Density (calculated)		1,156 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient		0,080 mm <sup>-1</sup>
F(000)		2304
Crystal size		0,80 x 0,50 x 0,35 mm
Theta range for data collection		1,70 to 25,00°
Index ranges		0 ≤ h ≤ 23, 0 ≤ k ≤ 23, 0 ≤ l ≤ 17
Reflections collected		5341
Independent reflections		5341 [R(int) = 0,0000]
Reflections observed		2790 [I > 2σ(I)]
Completeness to 2θ = 25.00°		95,9 %
Absorption correction		Psi-scan
Max. and min transmission		1,000 and 0,870
Refinement method		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters		5341 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>		1,019
Final R indices [I > 2σ(I)]		R1 = 0,0595, wR2 = 0,1406
R indices (all data)		R1 = 0,1463, wR2 = 0,1727
Largest diff. peak and hole		0,191 and -0,185 e.Å <sup>-3</sup>

Identification code	loe23 $\{[51e(Na^+)] [Na(thf)_3^+]\}_m$	loe24 $\{(thf)_2Na([18]cr-6)\}^+ \{[51e(Na^+)(thf)]_4(Na^+)_2\}^{2-} \{(thf)Na([18]cr-6)\}^+$
Empirical formula	C198 H396 B24 O48 Na16	C320 H320 B96 O192 Na64Cl1
Formula weight	4172,43	10314,08
Temperature		
Wavelength		
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)	P <sub>nn</sub> 2
Unit cell dimensions	a = 11,0551(3) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 15,9133(4) Å; $\beta = 90^\circ$ c = 29,9410(8) Å; $\gamma = 90^\circ$	a = 22,1417(44) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 28,4679(54) Å; $\beta = 90^\circ$ c = 19,1539(31) Å; $\gamma = 90^\circ$
Volume	5267,31	12073,23
Z	4	8
Density (calculated)		
Absorption coefficient		
F(000)		
Crystal size		
Theta range for data collection		
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 23, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 35	0 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 28, 0 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	9355	6934
Independent reflections	9324	6549
Reflections observed		
Completeness to 2theta = 25.00°		
Absorption correction		
Max. and min transmission		
Refinement method		
Data/restraints/parameters		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>		
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]		
R indices (all data)		
Largest diff. peak and hole		

Identification code	loe26 $\{[51e(K^+)][K([18]cr-6)_3^+]\}_m$	
Empirical formula	C40 H40 B6 O10 K4	
Formula weight	901,98	
Temperature		
Wavelength		
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/m	
Unit cell dimensions	a = 11,7459(15) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 11,3723(18) Å; $\beta = 97,375(10)^\circ$ c = 13,9876(24) Å; $\gamma = 90^\circ$	
Volume	1852,98	
Z	2	
Density (calculated)		
Absorption coefficient		
F(000)		
Crystal size		
Theta range for data collection		
Index ranges	-15<=h<=15, 0<=k<=15, 0<=l<=18	
Reflections collected	4662	
Independent reflections	4656	
Reflections observed		
Completeness to 2theta = 25.00°		
Absorption correction		
Max. and min transmission		
Refinement method		
Data/restraints/parameters		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>		
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]		
R indices (all data)		
Largest diff. peak and hole		



## Danksagung

In erster Linie möchte ich meinen Eltern für die Ermöglichung des Studiums danken; meinem Vater, der das Ende meiner Dissertation leider nicht mehr erlebt hat, gilt mein besonderer Respekt. Herzlich bedanken möchte ich mich bei meiner Verlobten für den geduldigen, aufmunternden Beistand während des Abfassens dieser Schrift.

Für die Durchführung spektroskopischer und –metrischer Messungen möchte ich mich bedanken bei den Damen und Herren D. Gutruf, B. Termin, Dr. J. Faderl, J. Groenewold, Dr. M. Bluhm, Dr. M. Enders, Dr. J. Gross, N. Nieth und A. Seith. Dr. H. Pritzkow danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Ich sah viele kommen, ich sah viele geh'n:

Ein besonders dickes Dankeschön gilt den Kollegen aus den Arbeitskreisen Siebert, Enders, Wadepohl und Driess. Die anregenden Gespräche zu fachlichen und mannigfaltigen weiteren Themen sowie originelle Erlebnisse in heiterer Runde zu vielerlei Anlaß halten angenehme Erinnerungen an die gemeinsame Zeit tief verwurzelt. Allein schon die hemdsärmelig-deftige Aufnahme in die Gruppe war prägend. Zu nennen wären im einzelnen Dr. J. Fink (Ali), Dr. J. Faderl, Dr. A. Wacker, Dr. N. Weis, Dr. C. J. Maier mit A. Bethäuser, Dr. A. Ginsberg, Dr. V. Beez (Behzä), Dr. D. Steiner (Dr. S, Stoni), Dr. A. Gunale, Dr. Y. Gu (Tüten-Gu), Dr. H. Stock, Dr. C. Ester (Traubentreter), Dr. Z. Magos-Martin, R. Schütze, Dr. A. Metz (Alox), Dr. S. Gebert (Gebi), Dr. R. Merkel (Rütze), Dr. U. Arnold, U. Kohl, S. Rihm, Dr. R. Rudolph (Ex-Zeckenzüchter), G. Kohl, Dr. R. Cirera (Rrrrrrosa, olé!), P. Fernandez, Dr. M. Bluhm, Dr. T. Müller (Bumbum), B. Bach, D. Görz, A. Zagorski, A. Eckert (Danke-Anke), die Herrenrunde Dr. T. Sackner (Sacki), Dr. P. Greiwe (Petra), A. Ziegler (Andreas Zett) und mein Kinderzimmer mit A. Weiß, T. Köhler und M. Bayer (lernt vom Vater – macht es besser).

Für die stets freundliche Unterstützung durch die Angestellten der Chemischen Institute aus Verwaltung, Chemikalienausgabe und Werkstätten möchte ich ebenfalls danken. Ob Seelenröster aus dem Büro oder konstruktive Helfer mit Fräsen, Bohrern, Gebläsebrenner und dem „richtigen“ Draht: Jeder hat seinen Teil zum Gelingen meiner Arbeit geleistet.



Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Wolfgang Lößlein