

Synthesen und Strukturen von 1,3,5-Trihalogeno-1,3,5-triboracyclohexan-Derivaten

Syntheses and Structures of 1,3,5-Trihalogeno-1,3,5-triboracyclohexane Derivatives

Michael J. Bayer, Thomas Müller, Wolfgang Lößlein, Hans Pritzkow, and Walter Siebert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,

Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Siebert. Fax: + 49 (0)6221-545609.

E-mail: walter.siebert@urz.uni-heidelberg.de

Z. Naturforsch. **59b**, 782 – 788 (2004); eingegangen am 2. Februar 2004

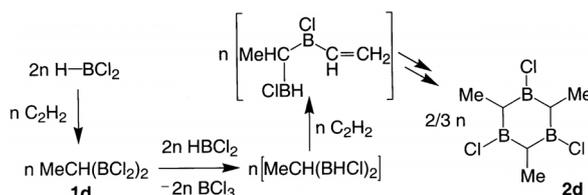
Herrn Professor Eckhard Dinjus zum 60. Geburtstag gewidmet

On heating bis(diiodoboryl)methane (**1c**) and 1,1-bis(diiodoboryl)alkanes **1i,1** (alkane = propane, butane) under reduced pressure elimination of BI_3 takes place and the corresponding 1,3,5-triiodo-1,3,5-triboracyclohexane derivatives **2c**; **2i, i'**; **2l, l'** are formed. Starting with bis(dichloroboryl)- and bis(dibromoboryl)methane (**1a, 1b**) only small amounts of the trimerization products $(\text{H}_2\text{C}-\text{BCl})_3$ (**2a**) and $(\text{H}_2\text{C}-\text{BBr})_3$ (**2b**) are detectable which can not be separated from **1a, b** and by-products. Reaction of 1,3,5-trichloro-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexane (**2d**) with BBr_3 provides the corresponding bromo derivative **2e** in high yield. An attempt to react 2,4-bis(dichloroboryl)-3-chloro-3-borapentane (**4d**) with 1,1-bis(trimethylstannyl)-2,2-diphenylethene does not lead to the expected trichloro-triboracyclohexane, but the divinylchloroborane $\text{ClB}(\text{CH}=\text{CPh}_2)_2$ **6a**, is formed. The compositions of the products follow from analytical data and X-ray structure analyses of **2i, 2c, 2e**, and **6a**.

Key words: 1,3,5-Trihalogeno-1,3,5-triboracyclohexane, Divinylchloroborane, Trimerization

Einleitung

Für die Synthese von Borheterocyclen eignen sich Bis(dihalogenoboryl)methan-Verbindungen $(\text{X}_2\text{B})_2\text{CH}_2$ (**1**), deren Herstellung, z. B. von **1a** $\text{X} = \text{Cl}$, aus $(\text{X}_2\text{M})_2\text{CH}_2$ und BX_3 ($\text{M} = \text{Al}$, $\text{X} = \text{Cl}$) erfolgt, während C-Alkyl-Derivate allgemein durch Hydroborierung der entsprechenden Acetylene zugänglich sind. Die doppelte Hydrodichloroborierung terminaler Alkine wurde erstmals mit dem Reagenz $\text{HBCl}_2 \cdot \text{OEt}_2 / \text{BCl}_3$ [1] durchgeführt [2]. Eine einfache und effektivere Synthese gelingt mit dem *in situ* aus BCl_3 und Me_3SiH hergestellten HBCl_2 [3], das Acetylen [4], Propin [5], 1-Butin [5], 3,3-Dimethyl-1-butin [6], Phenylacetylen [7] und Mesitylacetylen [7] unter Bildung der entsprechenden Bis(dichloroboryl)alkylmethan-Derivate **1** hydroboriert. Im Falle des Acetylens entsteht neben dem erwarteten $\text{MeHC}(\text{BCl}_2)_2$ (**1d**, s. Schema 1) das nicht planare 1,3,5-Trichloro-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**2d**) als eines von mehreren Hydroborierungsprodukten [4], die sich infolge des partiellen Cl/H-Austauschs in **1d** durch HBCl_2 und



Schema 1.

Reaktionen mit Acetylen bilden. Das aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und CH_2Li_2 erhaltene 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan [8] hat eine sesselförmige Anordnung [9].

An den Boratomen alkylierte 1,3,5-Triboracyclohexan-Derivate $(\text{H}_2\text{C}-\text{BR})_3$, **2** und das seit langem bekannte 1,3,5-Triethyl-2,4,6-trimethyl-Derivat [10] zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber Alkalimetallen aus. Durch Aufnahme von zwei Elektronen entstehen trishomoaromatische Dianionen [11], deren π/σ -verzerrte Dreizentren-Zweielektronen-Bindung (3z, 2e) [12] die Umwandlung von Organoboranen **2** [z. B. $(\text{MeHC}-\text{BMe})_3$] in *hypho*-Carboran-Dianionen bewirkt. Diese Dianionen

bilden in Abhängigkeit von ihren Alkalikationen schwerlösliche tetra- oder polymere Aggregate [11].

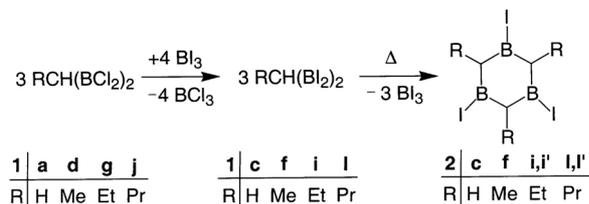
Nach Einbau einer exocyclischen Doppelbindung in den Sechsring gelingt mit einem Isopropylidenenthaltenden Triboracyclohexan-Derivat die Synthese eines μ -1,3,5-Triboratabenzol-Tripeldeckerkomplexes [13], in dem der C_3B_3 -Heterocyclus durch zwei Cyclopentadienylcobalt-Fragmente stabilisiert ist.

Wir berichten hier über einen neuen Zugang zu 1,3,5-Trihalogeno-1,3,5-triboracyclohexan-Derivaten und über die strukturelle Untersuchung von Tribrom- und Triiod-Derivaten. Außerdem wird die unerwartete Bildung eines Divinylchlorborans beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von 1,1-Bis(dichloroboryl)propan **1g** [6] bzw. -n-butan **1j** [5] mit Bortriiodid bilden sich die Tetraiododerivate **1i** und **1l** in guter Ausbeute (Schema 2, die entsprechenden Brom-Derivate **1h** (R = Et) und **1k** (R = Pr) wurden nicht hergestellt). Die NMR-Spektren stimmen für **1i** mit denen eines auf anderem Weg hergestellten Produkts [6] überein, und das ^{11}B -NMR-Spektrum belegt, dass **1i** noch überschüssiges BI_3 enthält. Bei der erneuten Destillation trimerisiert **1i** unter Ausbildung von Diastereomeren des 2,4,6-Triethyl-1,3,5-triiodo-1,3,5-triboracyclohexans (**2i,i'**). Das Bis(diiodoboryl)butan **1l** lässt sich destillativ isolieren, im Destillationsrückstand werden das diastereomere Trimerisierungsgemisch **2l,l'** sowie Hinweise auf das tetramere $(PrHC-BI)_4$ gefunden.

Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von $\delta = 73$ (**2i,i'**) und 72 ppm (**2l,l'**), die nahezu identisch mit denen von **2d** [4] sind. Das Auftreten eines doppelten Signalsatzes sowohl in den 1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren ist jeweils auf das Vorliegen von Diastereomeren zurückzuführen (s. Exp.). Die Methinkohlenstoffzentren sind prochiral, und die beiden angrenzenden Teile des Rings sind als diastereotope Substituenten zu betrachten [14]. Es gibt zwei Stereoisome-



Schema 2.

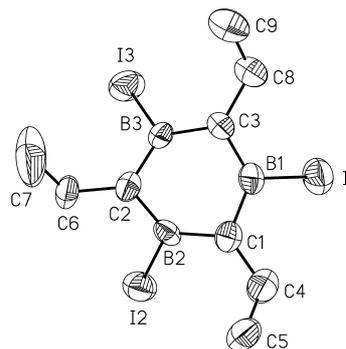
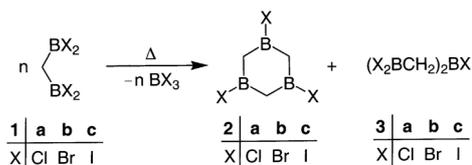


Fig. 1. Molekülstruktur von sesselförmigem **2i** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B2 1.58(2), C1–B1 1.62(2), C2–B2 1.54(2), C2–B3 1.56(2), C3–B1 1.56(2), C3–B3 1.55(2), B1–I1 2.14(2), B2–I2 2.16(2), B3–I3 2.16(2); B1–C1–B2 99(1), B2–C2–B3 100(1), B1–C3–B3 103(1), C1–B1–C3 117(1), C1–B2–C2 121(1), C2–B3–C3 119(1).

re, bei denen sich entweder die drei Wasserstoffatome in axialer Position oder zwei in axialer und eines in equatorialer Position befinden. Die EI-Massenspektren zeigen den Molekülionenpeak bei $m/z = 539$ (**2i**) bzw. 582 (**2l**). Desweiteren ist das Vorliegen des tetrameren $(PrCH-BI)_4$ durch ein HR-EI-Massenspektrum belegt, in dem das $[M^+ - I - HI]$ -Fragmentation auftritt.

Aus einer gesättigten Hexanlösung konnten farblose Kristalle von **2i** erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das 1,3,5-Triboracyclohexangerüst in der Sesselform vorliegt (Fig. 1) mit den Ethylgruppen in den equatorialen Positionen. Im Kristall wird nur ein Diastereomer gefunden. Für die Bindungswinkel C–B–C mit 117(1)–121(1)° und B–C–B mit 99(1)–103(1)° treten keine wesentlichen Unterschiede zu den Strukturdaten von **2d** [4] auf. Die B–C Abstände im Ring [1.54–1.62(2) Å] liegen im erwarteten Bereich. Wegen der schlechten Kristallqualität zeigen die Werte relativ große Abweichungen.

Um zu untersuchen, ob Ringschlussreaktionen auch mit den $H_2C(BX_2)_2$ -Derivaten möglich sind, wurde die Thermolyse der Bis(dihalogenoboryl)methan-Derivate **1a–c** durchgeführt (Schema 3). Bei **1a** ließ sich anhand der ^{11}B -NMR-Kontrolle zeigen, dass nach 10 d Erhitzen auf 160 °C nur ein marginaler Teil des Edukts unter BCl_3 -Abspaltung zu **2a** cyclisiert ist. Weiterhin treten Signale bei 71 und 59 ppm auf, die dem 1,3,5-Triborapentan-Derivat **3a** zugeordnet werden. Ein Hochfeldsignal bei 47 ppm weist auf das Vorliegen einer Bor-Sauerstoff-Verbindung hin, die vermutlich durch Feuchtigkeitsspuren aus **1a** oder **3a** entstanden ist.



Schema 3.

Durch Erhitzen des Bromderivats **1b**, dessen Synthese glatt aus **1a** [15] und Bortribromid gelingt, ergab sich ein geringfügig höherer Cyclisierungsanteil (5%, spektroskopisch ermittelt) als bei der Thermolyse von **1a**. Das entstandene **2b** ließ sich durch Destillation nicht abtrennen, sondern nur auf einen Anteil von *ca.* 15% anreichern. Daneben trat in geringer Menge das 1,3,5-Triborapentan-Derivat **3b** auf ($\delta^{11}\text{B}$ -Werte von 71 für BBr- und von 58 für BBr₂-Gruppen im Verhältnis 1:2). **3b** ist das Kondensationsprodukt zweier Moleküle **1b**.

Beim Erhitzen von Bis(diiodoboryl)methan (**1c**) auf 120 °C erfolgte ein nachweisbarer Ringschluss zu **2c**, doch blieb trotz langer Reaktionsdauer (13 d) die Ausbeute gering. Nach Destillation der Reaktionsmischung und Kristallisation wurde sehr licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindliches **2c** in 8% Ausbeute erhalten. Seine ¹¹B-NMR-Verschiebung unterscheidet sich kaum von den Werten für **2a** und **2b**. Als Nebenprodukt wurde das 1,3,5-Triborapentan **3c** (*m/z* = 692) durch Signale für die BI₂-Gruppen bei δ = 42 und für die BI-Brücke bei δ = 69 ppm im Verhältnis 2:1 identifiziert. Die Röntgenstrukturanalyse von **2c** bestätigt das Vorliegen des 1,3,5-Triboracyclohexans (Fig. 2). Der Ring liegt in der Sesselform vor. Die Boratome sind nahezu planar koordiniert und die C–B–C Winkel betragen im Mittel 121°. Dies führt zu einer Abflachung der Sesselform.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen in den ¹¹B-NMR-Spektren der Cyclen **2a–c** zeigt keine signifikanten Unterschiede. Auch auf die $\delta^{1\text{H}}$ -Werte der Methylenprotonen haben die unterschiedlichen Halogensubstituenten an den Boratomen keinen wesentlichen Einfluss. Darin unterscheiden sich die Cyclen von ihren Edukten **1a–c**, bei denen jeweils ein Halogenatom mehr an die Borzentren gebunden und eine Hochfeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Signale vom Chlor- zum Iod-Derivat festzustellen ist. Dies scheint bei den Cyclen **2a–c** von einem gegenläufigen Effekt kompensiert zu werden: Innerhalb der homologen Reihe nimmt die auf das unbesetzte *p_z*-Orbital des Boratoms gerichtete Donorfähigkeit der freien Elek-

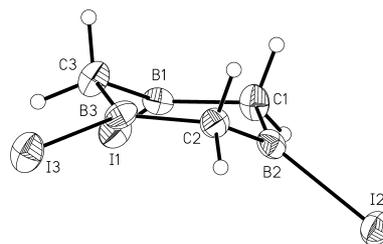
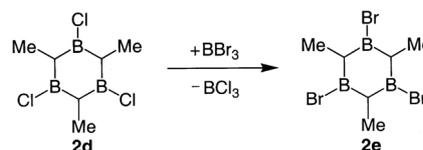


Fig. 2. Molekülstruktur von **2c** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B2 1.550(7), C1–B1 1.558(7), C2–B2 1.556(7), C2–B3 1.548(7), C3–B1 1.545(7), C3–B3 1.557(6), B1–I1 2.167(5), B2–I2 2.148(5), B3–I3 2.166(5); B1–C1–B2 109.9(4), B2–C2–B3 112.0(4), B1–C3–B3 111.3(4), C1–B1–C3 121.6(4), C1–B2–C2 120.1(4), C2–B3–C3 121.8(4).



Schema 4.

tronenpaare des Halogens ab, was zu einer stärkeren Entschirmung führt.

Neben den kristallographisch charakterisierten Iodderivaten **2i** und **2c** und dem literaturbekannten Chlorderivat **2d** [4] war die Synthese eines kristallinen Bromderivats ein weiteres Ziel. Dazu wurde **2d** in Pentan mit Bortribromid umgesetzt, wobei nach destillativer Aufarbeitung farblose Kristalle von **2e** anfielen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten im Vergleich zu **2d** nur marginale Unterschiede [4]. Das Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum liegt gegenüber dem des chlorierten Edukts um 2 ppm tieffeldverschoben bei 76 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2e** ergeben die Methylenprotonen Signale bei 1.27 und 1.38 ppm, und die Methinprotonen bei 0.76 und 0.29 ppm. Das Auftreten von jeweils zwei Signalen weist auf die Existenz von Diastereomeren hin (siehe oben). Im ¹³C-NMR-Spektrum macht sich das Vorhandensein verschiedener Stereoisomere ebenfalls bemerkbar: Die Methylgruppen zeigen bei δ = 14.1 und 15.6 Resonanzen, für die Methinkohlenstoffatome tritt nur ein breites Signal bei δ = 45 auf.

Die Kristalle von **2e** sind isotyp zu denen von **2d**. Die Moleküle weisen eine Fehlordnung auf, die sich am stärksten für C2 bemerkbar macht. Dadurch tritt der Ring in zwei Konformationen auf, in der Wannenform (C2B) und einer angenäherten Envelope-Form (C2A). Die Ecke B2 klappt jeweils aus der Ebene der

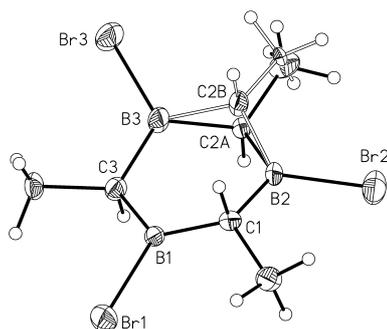


Fig. 3. Struktur von **2e** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B1 1.560(5), C1–B2 1.559(6), C2A–B2 1.601(9), C2B–B2 1.566(8), C2A–B3 1.573(9), C2B–B3 1.628(8), C3–B3 1.562(6), B1–Br1 1.927(4), B2–Br2 1.924(4), B3–Br3 1.899(4); B1–C1 111.7(3), B2–C2A–B3 108.7(5), B2–C2B–B3 107.7(5), B1–C3–B3 110.3(3), C1–B1–C3 124.7(3), C1–B2–C2A 126.7(4), C1–B2–C2A 117.7(4), C2A–B3–C3 118.0(4), C2B–B3–C3 124.6(4).

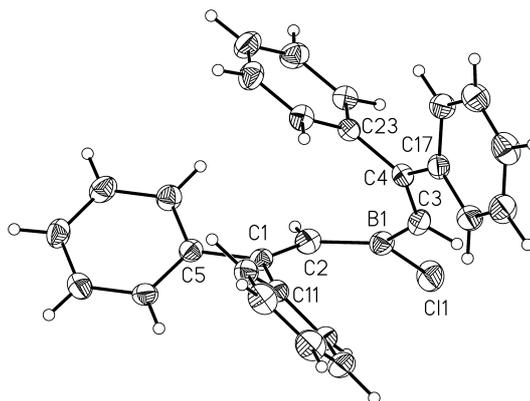
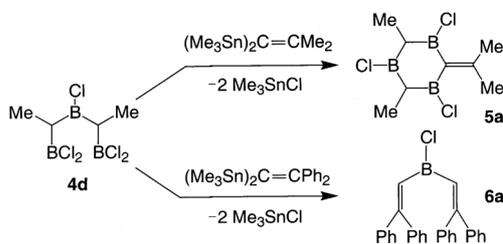


Fig. 4. Struktur des Molekül 1 von **6a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Cl1 1.795(2), B1–C2 1.547(2), B1–C3 1.534(2), C1–C2 1.349(2), C3–C4 1.359(2); C2–B1–C3 129.0(1), C2–B1–Cl1 115.5(1), C3–B1–Cl1 115.4(1), B1–C2–C1 126.1(1), B1–C3–C4 127.4(1).



Schema 5.

übrigen Ringatome (± 0.07 Å) heraus (Winkel 46.5°). Die Abstände und Winkel zeigen (mit Ausnahme der Werte an C2B, C2A) keine signifikanten Abweichungen von den verwandten Strukturen.

Die in der Einleitung erwähnten Triboracyclohexanderivate mit einer exocyclischen Doppelbindung sind Flüssigkeiten [9]. Um Aufschluss über die Ringkonformation zu erhalten, wurde analog zur Darstellung von **5a** das 1,3,5-Triborapentan **4d** mit 2,2-Bis(trimethylstannyl)-1,1-diphenylethen umgesetzt, um unter Zinn/Bor-Austausch den Ringschluss zu vollziehen.

Als Reaktionsprodukt wurde ein orange-brauner Rückstand erhalten, der in Methylenchlorid gelöst nach mehreren Monaten geringe Mengen an Kristallen ergab. Die Röntgenstrukturanalyse lieferte das überraschende Ergebnis, dass nicht der erwartete Sechsring, sondern das Divinylchlorboran **6a** auskristallisiert war.

Die Elementarzelle der Kristalle von **6a** enthält zwei unabhängige Moleküle mit sehr ähnlicher Geo-

metrie. Die Boratome sind planar koordiniert. Die B–C Abstände (1.53 – 1.55 Å) sind gegenüber einer B–C Einfachbindung leicht verkürzt. Die Vinyl-doppelbindungen sind jeweils um 40 – 50° aus der Ebene um das Boratom herausgedreht. Eine planare Anordnung ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von **6a** zeigt die Äquivalenz der olefinischen Protonen ($\delta = 5.36$). Chemischen Verschiebungen zwischen 7.1 und 7.5 ppm werden die Wasserstoffatome der Phenylringe zugeordnet. Das breite Signal im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum bei 68 ppm liegt im Bereich eines Diorganohalogenborans. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man die Signale der C-Kerne der aromatischen Substituenten in der Region um 130 ppm sowie das der β -C-Atome der Doppelbindungen bei 114.3 ppm. Nicht detektiert wurden die beiden α -Kohlenstoffzentren C2 und C3, die jeweils an Bor gebunden sind. Im NICl -Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 404$ mit einer Intensität von 46% detektiert.

Der Bildungsweg zu **6a** ist nicht geklärt. Es könnte eine zweifache Reaktion des stannylierten Olefins mit BCl_3 ablaufen, und im erwarteten Produkt müsste dann eine zweifache Sn–C-Spaltung durch HCl (gebildet infolge Hydrolyse) erfolgen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in trockener Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wur-

den ausgeheizt, die Lösungsmittel nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt. – ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR: Bruker DRX 200 Spektrometer, $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ diente als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren. Als interner Standard diente bei den ^1H -NMR Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils der verwendeten Lösungsmittel, bei den ^{13}C -NMR Spektren die Signale der deuterierten Lösungsmittel, die auf die entsprechenden Literaturwerte kalibriert wurden. – MS: ZAB-2F VH Micromass CTD (EI, NICI) und Jeol MS Station JMS 700 (HR-EI).

2,4,6-Triethyl-1,3,5-triiodo-1,3,5-triboracyclohexan (**2i,i'**)

157 g (0.4 mol) Bortriiodid und 35.0 g (0.2 mol) **1g** [6] werden eine Stunde bei R. T. gerührt. Anschließend werden die leichtflüchtigen Produkte (BCl_3 , BI_2Cl , BI_2Cl) im Vakuum innerhalb 6 h bei steigender Temperatur entfernt und **1i** (76 g, enthält *ca.* 6% BI_3) bei 90 °C/HV abdestilliert. Die spektroskopischen Daten und Eigenschaften von **1i** stimmen mit denen der Literatur überein [6]. Redestillation des Rohproduktes bei 125–128 °C/HV ergibt farbloses **2i,i'** (20.5 g, 95%), das aus Hexan nach mehreren Tagen bei 4 °C kristallisiert, Smp.: 95 °C. – ^1H -NMR (CDCl_3 , 200.13 MHz): **2i,i'**: $\delta = 0.95, 0.93$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 9 H, CH_3), 2.25 (m, 6 H, CH_2), 3.6, 3.5 (br., 3 H, B_2CH). – ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 64.21 MHz): $\delta = 72.5$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.32 MHz): **2i**: $\delta = 16.4$ (CH_3), 31.0 (CH_2), 68 (br., B_2CH); **2i'**: $\delta = 17.3$ (CH_3), 30.4 (CH_2), 67 (br., B_2CH) – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 539(5) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 413(12) 128(100) [HI^+].

1,1-Bis(diiodoboryl)-*n*-butan(**1i**), 2,4,6-tripropyl-1,3,5-triiodo-1,3,5-triboracyclohexan (**2i,i'**) und 2,4,6,8-tetrapropyl-1,3,5,7-tetraiodo-1,3,5,7-tetraboracyclooctan

22.2 g (56 mmol) Bortriiodid und 6.2 g (28 mmol) **1j** [5] werden 1 h bei R. T. gerührt. Anschließend werden die leichtflüchtigen Produkte (BCl_3 , BI_2Cl , BI_2Cl) im Vakuum innerhalb 6 h bei steigender Temperatur entfernt und der Rückstand langsam destilliert. Bei 85 °C/0.012 mbar geht eine gelbliche Fraktion des Rohproduktes **1i** (11.5 g, enthält *ca.* 10% BI_3) über, dessen Redestillation 5.3 g (32.1%) **1i** ergibt. Der Destillationsrückstand besteht aus 1.9 g Isomerenmisch **2i,2i'** und Spuren von $(\text{PrHC-BI})_4$. **1i**: Sdp.: 85 °C/0.012 mbar. – ^1H -NMR (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.92$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3), 1.36 (m, 2 H, CH_2CH_3), 2.11 (m, 2 H, B_2CHCH_2), 3.81 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, B_2CHCH_2). – ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 64.21 MHz): $\delta = 46.6$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.32 MHz): $\delta = 14.7$ (CH_3), 24.2 (CH_2CH_3), 39 (br., B_2CH), 40.6 (B_2CHCH_2). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 586(7) [M^+], 459(100) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 416(14) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_3\text{H}_7$], 403(14) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8$], 331(4) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{HI}$], 289(28) [$\text{M}^+ - \text{BI}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$], 265(39) [$\text{M}^+ - \text{BI}_2 - \text{C}_4\text{H}_8$], 193(100) [$\text{M}^+ - \text{BI}_2 - \text{HI}$], 128(24) [HI^+]. – HR-MS

(EI): $m/z = 585.7015$ [M^+]; ber. für: $^{12}\text{C}_4^{11}\text{H}_8^{11}\text{B}_2^{127}\text{I}_4$: 585.7039 ($\Delta = 2.4$ mmu).

2i,i': ^1H -NMR (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.93, 0.91$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 9 H, CH_3), 1.23–1.50 (m, 6 H, CH_2CH_3), 2.12–2.26 (m, 6 H, B_2CHCH_2), 3.59 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, B_2CHCH_2). – ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 64.21 MHz): $\delta = 72.4$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.32 MHz): $\delta = 14.6$ (CH_3), 24.8, 24.7 (CH_2CH_3), 39.2, 38.8 (B_2CHCH_2), 65, 66 (br., B_2CH).

2i,i': MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 582(1) [M^+], 455(86) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 454(61) [$\text{M}^+ - \text{HI}$], 327(5) [$\text{M}^+ - 2\text{I}$], 261(47) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8\text{BI}$], 193(15) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{BI}^+$], 128(100) [HI^+], 67(30) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{B}^+$]. – HR-MS (EI): $m/z = 581.9328$ [M^+]; ber. für: $^{12}\text{C}_{12}^{11}\text{H}_{24}^{11}\text{B}_3^{127}\text{I}_3$: 581.9365 ($\Delta = 3.7$ mmu), $m/z = 455.0267$ [$\text{M}^+ - \text{I}$]; ber. für: $^{12}\text{C}_{12}^{11}\text{H}_{24}^{11}\text{B}_3^{127}\text{I}_2$: 455.0287 ($\Delta = 2.0$ mmu).

$(\text{PrHC-BI})_4$: HR-MS (EI): $m/z = 521.0918$ [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{HI}$]; ber. für: $^{12}\text{C}_{16}^{11}\text{H}_{31}^{11}\text{B}_4^{127}\text{I}_2$: 521.0948 ($\Delta = 3.0$ mmu).

Bis(dibromoboryl)methan (**1b**)

7.15 g (28.4 mmol) Bortribromid und 4.76 g (27.0 mmol) **1a** werden unter Rühren 3 h auf 80 °C erwärmt. Bei 300 mbar werden leichtflüchtige Bestandteile entfernt, und bei 70 °C/0.3 mbar wird **1b** (5.28 g, 54.8%) als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit erhalten. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 200.13 MHz): $\delta = 2.28$ (s, 2 H, BCH_2B). – ^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64.21 MHz): $\delta = 58$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 50.32 MHz): $\delta = 50$ (BCH_2B). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356(18) [M^+], 275(81) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 195(46) [$\text{M}^+ - 2\text{Br}$], 104(86) [BrBCH_2^+].

Thermolyse der bis(dihalogenoboryl)methane **1a–c** zu den 1,3,5-Triboracyclohexanen **2a–c**

2a: In einem 100 ml Schlenkgefäß mit Teflonventil werden 6.95 g (39.5 mmol) **1a** entgast und unter Rühren im evakuierten Gefäß 10 d auf 160 °C (Ölbad) erhitzt. Die NMR-Kontrolle zeigt, dass kaum Cyclisierung zu **2a** eintritt. Neben dem Edukt liegen vermutlich zwei weitere Spezies vor: **3a**, mit einer BCI-Gruppe, und eine Verbindung mit einer BOB Gruppierung ($\delta = 47$ ppm). – ^1H -NMR (C_6D_6 , 200.13 MHz): **2a**: $\delta = 1.70$ (s, 6 H, BCH_2B), **1a**: $\delta = 1.90$ (s, 2 H, BCH_2B). – ^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64.21 MHz): **2a**: $\delta = 73.6$ (3 B, BCl); **3a**: $\delta = 71$ (1 B, BCl), 59 (BCl_2).

2b: Analog zu Versuch a) werden 3.93 g (11.0 mmol) **1b** 10 d erhitzt. Die ^{11}B -NMR-Kontrolle zeigt, dass im Gemisch etwa 5% **2b** vorliegt. Diese Substanz konnte durch Destillation nur auf etwa 15% angereichert werden. Weitere Produkte ließen sich nicht abtrennen. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 200.13 MHz): **2b**: $\delta = 1.94$ (s, 6 H, BCH_2B), **1b**: 2.30 (s, 2 H, BCH_2B). – ^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64.21 MHz): **2b**: $\delta = 74$ (BBr); **3b**: 71 (1 B, BBr), 58 (2 B, BBr_2); **1b**: 58 (BBr_2); $\delta = 47$ (nicht identif. Verbindung mit BOB-Gruppierung).

2c: Analog zu Versuch a) werden 6.87 g (12.6 mmol) **1c** erhitzt, nach 13 d wird die blassviolette Flüssigkeit im Va-

	2i	2c	2e	6a
Formel	C ₉ H ₁₈ B ₃ I ₃	C ₃ H ₆ B ₃ I ₃	C ₆ H ₁₂ B ₃ Br ₃	C ₂₈ H ₂₂ B ₁ Cl ₁
Molmasse	539.36	455.21	356.32	404.72
Kristallsystem	monoclinic	tetragonal	triclinic	orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 4 ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>Pna</i> 2 ₁
Zellparameter				
<i>a</i> [Å]	5.487(6)	14.258(1)	7.6258(1)	17.4644(4)
<i>b</i> [Å]	18.31(2)	14.258(1)	9.3369(1)	22.3989(4)
<i>c</i> [Å]	16.326(8)	10.252(1)	9.3935(1)	11.1693(2)
α [°]	90	90	60.434(1)	90
β [°]	90.34(8)	90	78.376(1)	90
γ [°]	90	90	76.068(1)	90
Zellvolumen [Å ³]	1640(3)	2083.9(3)	561.91(1)	4369.2(2)
Z	4	8	2	8
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	2.172	2.902	2.106	1.231
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.69	8.92	10.71	0.187
F(000)	972	1584	336	1696
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.30 × 0.30	0.30 × 0.30 × 0.20	0.26 × 0.23 × 0.20	0.58 × 0.50 × 0.38
Temperatur [K]	203(2)	173(2)	173(2)	173(2)
θ_{\max} [°]	22	28.3	28.3	28.3
Anzahl der Reflexe				
Unabh. Reflexe	2470	2541	2747	10562
Beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2359	2431	2212	9639
Parameter	142	84	115	717
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0586	0.0218	0.0365	0.0334
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1559	0.0522	0.1061	0.0874
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	+1.22/−1.17	+0.62/−0.81	+1.83/−0.70	+0.27/−0.17

Tab. 1. Kristalldaten und Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von **2i**, **2c**, **2e** und **6a**.

kuum destilliert. Neben großen Mengen Edukt und etwas Bortriiodid erhält man bei 120 °C (HV) eine Fraktion, aus der sich farblose Kristalle von **2c** (140 mg, 7%) abscheiden, Smp.: 87 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆, 200.13 MHz): **2c**: δ = 1.81 (s, 6 H, BCH₂B), **1c**: δ = 3.12 (s, 2 H, BCH₂B). – ¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.21 MHz): **2c**: δ = 72 (3 B, BI); **3c**: 67 (1 B, BI), 42 (2 B, BI); **1c**: 42 (2 B, BI₂); Intensitätsverhältnis: **2c** : **3c** : **1c** \approx 1 : 1 : 5. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 50.32 MHz): **2c**: δ = 56 (br., BCH₂B). – MS (EI, 70 eV): **2c**: *m/z* (%) = 456(23) [M⁺], 329 (100) [M⁺–I], 201(18) [M⁺–2I], 127(20) [I⁺]; **3c**: *m/z* (%) = 692(1) [M⁺].

1,3,5-Tribromo-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**2e**)

3.52 g (15.9 mmol) **2d** werden in Pentan (30 ml) mit 4.37 g (17.4 mmol) BBr₃ versetzt und 3 h am Rückfluss erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im HV entfernt und der erhaltene Rückstand bei 95 °C/HV destilliert, wobei 4.86 g (86%) kristallines **2e** erhalten werden. Smp: 102 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆, 200.13 MHz): δ = 0.29 (m, 1 H, CHCH₃), 0.76 (m, 3 H, CHCH₃), 1.27 (d, ³*J* = 3 Hz, 6 H, CHCH₃), 1.38 (d, ³*J* = 3 Hz, 9 H, CHCH₃). – ¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.21 MHz): δ = 76. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 50.32 MHz): δ = 14.1 (CHCH₃), 15.6 (CHCH₃), 44.6 (CHCH₃).

1,1,5,5-Tetraphenyl-3-chlor-3-bora-penta-1,4-dien (**6a**)

Zu 60 ml CH₂Cl₂ werden aus zwei Tropftrichtern bei –10 °C Lösungen des Chlorborans **4d** (4.30 g, 16.3 mmol)

und (Me₃Sn)₂C₂Ph₂ (8.33 g, 16.5 mmol) in jeweils 40 ml CH₂Cl₂ simultan getropft. Man lässt auftauen, rührt 12 h bei R.T. und entfernt dann CH₂Cl₂ sowie entstandenes Me₃SnCl im Vakuum. Der verbleibende orangebraune Rückstand wird mit 10 ml Methylenchlorid aufgenommen. Bei –10 °C bilden sich nach mehreren Monaten blassbraune Kristalle von **6a** (110 mg, 2 %), Smp.: 164 °C (Zersetzung). – ¹H-NMR (C₆D₆, 200.13 MHz): δ = 5.36 (s, 2 H, =CH), 7.05, 7.09, 7.29, 7.52 (m, 20 H, H_{ar}). – ¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.21 MHz): δ = 68. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 50.32 MHz): δ = 114.3 (Ph₂C=), 127.9, 128.4, 130.2, 132.0 (C_{ar}). – MS-PICI: *m/z* (%) = 404(46) [M⁺], 369(100) [M⁺–Cl].

Kristallstrukturbestimmungen von **2i**, **2c**, **2e** und **6a**

Kristalldaten und Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Intensitätsmessungen erfolgten für **2i** auf einem Siemens-Stoe AED2 Diffraktometer, für **2c**, **2e** und **6a** auf einem Bruker AXS Smart 1000 Flächenzähler bei tiefer Temperatur (Graphit-monochromatisierte MoK α Strahlung, λ = 0.71073 Å). Empirische Absorptionskorrekturen für **2i**, **2c**, **2e** und **6a** (Mehrfachmessungen äquivalenter Reflexe, SADABS) wurden vorgenommen [16]. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit kleinste-Quadrate Rechnungen gegen *F*² (SHELXTL) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert [17].

CCDC-224921 (**2i**), -224922 (**2c**), -224923 (**2e**), -224924 (**6a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten

zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2396 (1973).
- [2] H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1798 (1976).
- [3] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **55**, 2274 (1990).
- [4] T. Deforth, M. Kaschke, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **52b**, 823 (1997).
- [5] M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **57b**, 295 (2002).
- [6] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **45b**, 15 (1990).
- [7] W. Siebert, S. Huck, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch.* **56b**, 73 (2001).
- [8] H. Hess, *Acta Crystallogr.* **B25**, 2334 (1969).
- [9] P. Krohmer, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **104**, 1347 (1971).
- [10] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **76**, 650 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed.* **3**, 515 (1964).
- [11] W. Löblein, H. Pritzkow, P. v. R. Schleyer, L. R. Schmitz, W. Siebert, *Angew. Chem.* **112**, 1333 (2000); *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1276 (2000); *Eur. J. Inorg. Chem.* 1949 (2001).
- [12] A. Berndt, M. Hofmann, W. Siebert, B. Wrackmeyer, in M. Driess, H. Nöth (eds): *Main Group Element Clusters*, p. 267–309, VCH-Wiley, Weinheim (2004).
- [13] T. Deforth, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **107**, 748 (1995); *Angew. Chem. Int. Ed.* **34**, 681 (1995).
- [14] a) K. Mislow, M. Raban, in L. Allinger, E. L. Eliel (eds): *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, p. 1, Wiley, New York (1967); b) H. Hirschmann, K. R. Hanson, *J. Org. Chem.* **36**, 3293 (1971); c) D. Arigoni, E. L. Eliel, in L. Allinger, E. L. Eliel (eds): *Topics in Stereochemistry*, Vol. 4, p. 127, Wiley, New York (1969).
- [15] W. Siebert, U. Ender, R. Schütze, *Z. Naturforsch.* **40b**, 996 (1985).
- [16] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Univ. Göttingen (1999).
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXTL 5.1*, Bruker AXS, Madison, WI (1998).