

Dimere (Dihalogenaluminiooxy)diorganoborane¹⁾

Roland Köster*, Yi-Hung Tsay²⁾, Carl Krüger²⁾ und Janusz Serwatowski³⁾

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

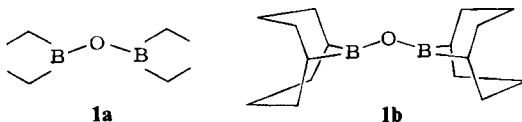
Eingegangen am 9. September 1985

Tetraorganodiboroxane R_2BOBR_2 (**1**) [**1a**: $R = C_2H_5$; **1b**: $R_2 = 1,5$ -Cyclooctandiyl = C_8H_{14}] reagieren mit Aluminiumtrihalogeniden $AlHal_3$ (**2**) [(**2a**)_n: Hal = Cl, (**2b**)₂: Hal = Br] unter Abspaltung von Halogendiorganoboranen R_2BHal (**4**) [**4aa**: $R = C_2H_5$, Hal = Cl; **4ab**: $R = C_2H_5$, Hal = Br; **4ba**: $R_2 = C_8H_{14}$, Hal = Cl; **4bb**: $R_2 = C_8H_{14}$, Hal = Br] in Ausbeuten von >90% zu den kristallisierten, in Lösung und in festem Zustand dimeren (Dihalogenaluminiooxy)diorganoboranen $(Hal_2AlOBR_2)_2$ (**3xy**)₂ [(**3aa**)₂: $R = C_2H_5$, Hal = Cl; (**3ba**)₂: $R_2 = C_8H_{14}$, Hal = Cl; (**3ab**)₂: $R = C_2H_5$, Hal = Br; (**3bb**)₂: $R_2 = C_8H_{14}$, Hal = Br], die über zwei AlOAl-Bindungen assoziiert sind [¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁷O-, ²⁷Al-NMR-Daten]. – Die Röntgenstrukturanalysen von (**3aa**)₂ und (**3bb**)₂ bestätigen den AlOAlO-Viererring mit jeweils exocyclischen *O*-Diorganoboryl-Resten.

Dimeric (Dihalogenoaluminiooxy)diorganoboranes¹⁾

Tetraorganodiboroxanes R_2BOBR_2 (**1**) [**1a**: $R = C_2H_5$; **1b**: $R_2 = 1,5$ -cyclooctanediyl = C_8H_{14}] and aluminium trihalides $AlHal_3$ (**2**) [(**2a**)_n: Hal = Cl, (**2b**)₂: Hal = Br] eliminate halogenodiorganoboranes R_2BHal (**4**) in yields >90% to give crystalline, in solution and in the solid state dimeric (dihalogenoaluminiooxy)diorganoboranes $(Hal_2AlOBR_2)_2$ (**3xy**)₂ [(**3aa**)₂: $R = C_2H_5$, Hal = Cl; (**3ba**)₂: $R_2 = C_8H_{14}$, Hal = Cl; (**3ab**)₂: $R = C_2H_5$, Hal = Br; (**3bb**)₂: $R_2 = C_8H_{14}$, Hal = Br], having two AlOAl bonds [¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁷O, ²⁷Al NMR data]. – The *X*-ray analyses of (**3aa**)₂ and (**3bb**)₂ confirmed the four-membered AlOAlO ring with the exocyclic *O*-diorganoboryl groups.

Die Chemie der Tetraorganodiboroxane, der Organobor-Analoga des Wassers, wurde bisher noch nicht umfassend bearbeitet^{4,5)}. Seit 1981/1982 untersuchen wir die Reaktivitäten des Tetraethylidiboroxans (**1a**) und des 1,1:3,3-Bis(1,5-cyclooctandiyl)diboroxans (**1b**)^{6,7)}.

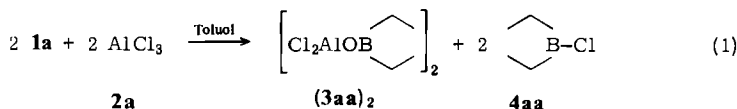


1a⁸⁾ und **1b**⁹⁾ sind präparativ in reiner Form leicht zugänglich und bei Raumtemperatur unter Luftausschluß sowie in Abwesenheit protonenhaltiger Verbindungen und von >BH -Boranen stabil.

Wir berichten hier über die Reaktion und die Produkte der Verbindungen **1a** und **b** mit festem Aluminiumtrichlorid (**2a**)_n und -tribromid (**2b**)₂.

Läßt man in Toluol bei ≈ 20 bis 50°C auf Tetraethylboroxan (**1a**) festes Aluminiumtrichlorid (**2a**)_n einwirken, so löst sich (**2a**)_n zunächst vollständig auf. Beim Abkühlen auf $\approx 0^\circ\text{C}$ fallen gut ausgebildete, farblose Kristalle aus.

Nach der in Benzol kryoskopisch ermittelten Molmasse (Gef. 369) handelt es sich um das reine dimere (Dichloraluminiooxy)diethylboran, (**3aa**)₂, das ausgehend von 2 mol **1a** und 2 mol **2a** in $\approx 95\%$ Ausbeute nach Gleichung (1) isoliert werden kann. Außerdem bilden sich pro mol (**3aa**)₂ 2 mol Chlordiethylboran (**4aa**), die sich leicht abdestillieren lassen.

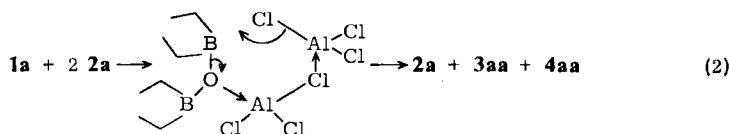


Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß **3aa** auch im festen Zustand als dimeres (**3aa**)₂ vorliegt und daß die (**3aa**)₂-Assoziation über zwei AlOAl-Bindungen erfolgt (vgl. Abb. 1). (**3aa**)₂ enthält somit in Analogie zum dimeren (Dichloraluminiooxy)trimethylsilan¹⁰⁾ als 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-bis(diethylboryl)-1,3,2,4-dioxadialumetan den AlOAlO-Vierring (vgl. Abb. 1).

Aus den IR- und den Massen-Spektren sowie vor allem aus den NMR-Spektren (¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁷O-, ²⁷Al-NMR, s. unten) geht hervor, daß **3aa** auch in Lösung als Assoziat mit AlOAl-Bindungen aufgebaut ist. Eine Assoziation über AlClAl-Bindungen kann wegen der Lage des ¹⁷O-NMR-Signals ($\delta^{17}\text{O} = 128$) sicher ausgeschlossen werden. Eine partielle Dissoziation von (**3aa**)₂ läßt sich in toluolischer Lösung nicht nachweisen. Man beobachtet nur ein ¹⁷O-NMR- und auch nur ein ²⁷Al-NMR-Signal.

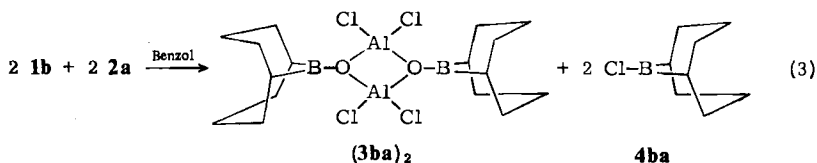
Die Verbindungen von Typ (**3**)₂ waren vor Beginn unserer Arbeiten (1981)^{6,7)} unbekannt. Unseres Wissens handelt es sich auch um die ersten voll charakterisierten Verbindungen mit AlOB-Gruppierungen¹¹⁾. Inzwischen konnten wir aus Triorganoboroxinen mit (**2a**)_n bzw. (**2b**)₂ noch einen anderen definierten Verbindungstyp mit AlOB-Gruppierung herstellen^{7,12)}.

Bei der Bildung von (**3aa**)₂ aus **1a** mit (**2a**)_n im Überschuß läßt sich kein Mischassoziat von **3aa** und **2a** mit Al(O)ClAl-Brücke¹³⁾ nachweisen. Die Reaktion des monomeren **1a** mit festem (**2a**)_n verläuft offensichtlich nur bis zur Stufe des stabilsten Homodimeren (**3aa**)₂. Wir vermuten, daß dem Diethylboryloxy/Chlor-Austausch am Aluminium-Atom die Bildung einer nicht isolier-, aber nachweisbaren Additionsverbindung von **1a** und **2a** nach Gleichung (2) vorgelagert ist (vgl. S. 1182).



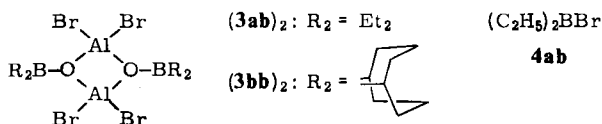
1b reagiert mit **2a** in Benzol zu 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**4ba**) und nach Gleichung (3) in 92proz. Ausbeute zu einer äußerst schwer löslichen, hoch-

schmelzenden Verbindung. Die Analysenwerte und die NMR-Daten des Produkts stimmen mit der Zusammensetzung und Struktur von $(3ba)_2$ überein.



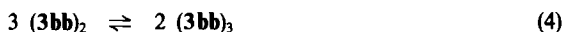
$(3ba)_2$ schmilzt bei 276°C ohne Zersetzung. Wegen der Schwerlöslichkeit ließ sich die Molmasse kryoskopisch nicht bestimmen. Die NMR-Daten (vgl. Tab. 2) weisen aber auf den gleichen Assoziat-Typ wie bei $(3aa)_2$ hin.

Aus $1a$ bzw. $1b$ erhält man mit dimerem Aluminiumtribromid $(2b)_2$ in Toluol bei $20-60^\circ\text{C}$ ebenfalls glatt und in hohen Ausbeuten die Verbindungen $(3ab)_2$ bzw. $(3bb)_2$. Aufgrund der NMR-Daten (vgl. Tab. 2) sind die Verbindungen in Lösung ebenfalls über zwei AlOAl-Bindungen assoziiert. Beim festen $(3bb)_2$ wird dies durch die Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 2) bestätigt.



$(3ab)_2$ und $(3bb)_2$ lösen sich gut in Benzol. Die kryoskopische Molmassen-Bestimmung liefert bei beiden Verbindungen deutlich höhere Werte als bei der Chlorverbindung $(3aa)_2$. Man findet für $3ab$ den ≈ 2.5 -fachen und für $3bb$ den ≈ 2.7 -fachen Wert des einfachen Formelgewichts. Aufgrund dieses Ergebnisses kann nicht ausgeschlossen werden, daß $3ab$ und $3bb$ in Lösung zwei- bis dreifach assoziiert sind. Allerdings sprechen sämtliche NMR-Daten gegen diese Vermutung.

Das kryoskopische Ergebnis mit den erhöhten Assoziationsgraden für $3ab$ und $3bb$ könnte zwar auch durch die Vergrößerung der Halbhöhenbreite des ^{17}O -NMR-Signals von 60 Hz bei $(3aa)_2$ auf 120 Hz bei $(3ab)_n$ bzw. von 90 Hz bei $(3ba)_2$ auf 110 Hz bei $(3bb)_n$ gestützt werden. Vermutlich werden jedoch die ^{17}O -NMR-Signale bereits durch die Substitution von Chlor durch Brom verbreitert. Die Lagen der ^{17}O - und der ^{27}Al -NMR-Resonanzen sind beim Übergang von $(3aa)_2$ nach $(3bb)_2$ nicht signifikant verändert (vgl. Tab. 2). Trotzdem kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß $3ab$ und $3bb$ in Analogie zu anderen AlO-Verbindungen¹⁴⁾ zumindest im Gleichgewicht auch als gelöste Trimer-Assoziate $(3ab)_3$ bzw. $(3bb)_3$ vorliegen:



Im festen Zustand liegt $3bb$ jedoch eindeutig als $(3bb)_2$ vor (vgl. Abb. 2).

Massenspektren: Bei den mit Hilfe der Elektronen-Ionisation (70 eV) erzeugten Massenspektren (vgl. Tab. 1)¹⁵⁾ beobachtet man bei $(3ba)_2$ und bei $(3bb)_2$ jeweils die Molekülmasse als Basispeak. Die Massenspektren von $(3aa)_2$ und $(3ab)_2$ haben

dagegen keinen Molekülpeak. Bei $(3aa)_2$ findet man als Basispeak die um 28 Masseneinheiten (C_2H_4 ?) reduzierte Bruchstückmasse ($365 - 28 = 337$). Intensivste Masse bei $(3ab)_2$ ist die wenig charakteristische Masse m/z 41. Mit etwa 50% rel. Intensität tritt bei $(3ab)_2$ die Masse m/z 515 auf, die vermutlich aus der Molekülmasse 543 durch Abspaltung von 28 Masseneinheiten gebildet wird.

Tab. 1. Massenspektren¹⁵⁾ der Verbindungen $(3xy)_2$

Nr.	Chem. Molmasse	Gef. M^+	Basispeak	m/z (% rel. Intensität) Bruchstückmassen	
$(3aa)_2$	365.6	—	337	203 (55)	69 (25)
				153 (42)	57 (31)
				119 (22)	41 (32)
$(3ba)_2$	469.8	470	470	359 (28)	125 (35)
				199 (20)	79 (28)
				171 (32)	67 (35)
				138 (33)	41 (53)
$(3ab)_2$	543.4	—	41	515 (47)	69 (62)
				249 (36)	57 (34)
				191 (25)	41 (100)
				125 (30)	
$(3bb)_2$	647.6	648	648	537 (45)	187 (36)
				380 (20)	120 (52)
				271 (43)	81 (52)
				241 (50)	67 (78)
				215 (52)	41 (78)

Charakterisierung der dimeren (Dihalogenaluminiooxy)diorganoborane $(3)_2$ in Lösung

IR-Spektren

Bei der Reaktion der Diboroxane **1** mit **2** verschwinden die typischen Absorptionsbanden von **1a**¹⁶⁾ ($\nu_{BOB} = 1400 \text{ cm}^{-1}$) und von **(2a)_n**¹⁷⁾ zugunsten einer intensiven, relativ breiten Bande der Verbindungen $(3)_2$ ($\nu_{AlOB} = 1135 \text{ cm}^{-1}$), die genau zwischen den Banden $\nu_{BOB} = 1400$ und $\nu_{AlOAl} = 800 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁸⁾ liegt.

Kernresonanzspektren der dimeren Verbindungen $(3)_2$

¹H-NMR-Spektren¹⁹⁾: Die Ethyl-Protonen von in Benzol ($\delta^1H = 7.28$, bez. auf Benzol intern) gelöstem $(3aa)_2$ und $(3ab)_2$ liegen im Erwartungsbereich und treten als Multipletts für das A_3B_2 -System (z. B. $(3aa)_2$: $\delta^1H = 0.98$, vgl. Tab. 2) auf. Der Schwerpunkt des Multipletts der *O*-Diethylborylgruppe von $(3aa)_2$ ist im Vergleich zum Erscheinungsbild des Quasisingulets (60-MHz-Spektrum) von **1a** ($\delta^1H = 1.03$) wenig hochfeldverschoben ($\Delta \approx 0.05$ ppm). Das Ethyl-Signal von $(3ab)_2$ ($\delta^1H = 1.04$) ist kaum tieffeldverschoben. Das Erscheinungsbild von sämtlichen *B*-Ethylgruppen spricht für die Bindung an ein dreifach koordiniertes Bor-Atom²⁰⁾.

Tab. 2. Ausgewählte NMR-Daten¹⁹⁾ der Verbindungen **1** und **3**
 (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)

Verbindung Nr.	Formel	NMR-Signale (ppm) und Multiplizitäten bzw. Halbhöhenbreiten [$h_{1/2}$ (Hz)] ^{a)}					
		$\delta^1\text{H}$ CH_2CH_3	Ethylgruppen $\delta^{13}\text{C}$ CH_2	CH_3	Heteroatome $\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{17}\text{O}$	$\delta^{27}\text{Al}$ ^{30b)}
1a	(Et ₂ B) ₂ O	1.03 (s)	14.0, br	7.78	52.8 [125]	224 [135]	—
1b	(9-BBN) ₂ O	—	—	—	58.2 [140]	207 [220]	—
(3aa) ₂	[Et ₂ BOAlCl ₂] ₂	0.98 (m)	15.5, br	6.84	60.6 [550]	128 [60]	90 [960]
(3ab) ₂	[Et ₂ BOAlBr ₂] ₂	1.04 (m)	16.0, br	6.87	61.7 [610]	136 [120]	88 [1000]
(3ba) ₂	[9-BBNOAlCl ₂] ₂	—	—	—	62.6 ^{b)} [500]	121 ^{b)} [90]	91 ^{b)} [700]
(3bb) ₂	[9-BBNOAlBr ₂] ₂	—	—	—	59.5 ^{b)} [560]	129 ^{b)} [110]	88 ^{b)} [600]

^{a)} Geräte und Meßbedingungen s. Exp. Teil bei den allgemeinen Erläuterungen. — ^{b)} Meßwerte bei 353 K.

¹¹B-NMR-Spektren: Im Vergleich zu den ¹¹B-NMR-Signalen²¹⁾ der Tetraorganodiboroxane **1a** und **b** findet man die verbreiterten ¹¹B-Signale der dimeren Verbindungen **3** bei niedrigen Frequenzen (vgl. Tab. 2). Die Signalverbreiterung weist auf das vergrößerte Molekül und die damit verbundene verkürzte Relaxationszeit des ¹¹B-Quadrupols $T_{Q(^{11}\text{B})}$ (Zunahme der Korrelationszeit τ_c) hin²²⁾.

¹³C-NMR-Spektren²³⁾: Man findet die breiten ¹³C-Methylensignale (C_α -Atom) der B-Ethylgruppen von (**3aa**)₂ und (**3ab**)₂ im Vergleich zu denen des Edukts **1a** ($\delta = 14.0$)⁸⁾ um ≥ 1 ppm tieffeldverschoben bei 15.5 bzw. 16.0 ppm. Die Entschirnung ist auf die verminderte BO(pp) π -Wechselwirkung in (**3**)₂ gegenüber **1**²⁴⁾ zurückzuführen. Die Strukturlosigkeit (Breite) des C_α -Signals nimmt beim Übergang von **1** nach (**3**)₂ deutlich ab, was auf die verstärkte Beeinflussung durch den O-, „freien“, schneller relaxierenden ¹¹B-Quadrupol zurückzuführen sein könnte.

Die ¹³C-Signale der Methylgruppen (C_β -Atom) der B-Ethylgruppen von (**3aa**)₂ und (**3ab**)₂ sind gegenüber **1a** ($\delta = 7.78$)²³⁾ hochfeldverschoben und liegen bei 6.84 bzw. 6.87 ppm (vgl. Tab. 2). Insgesamt wird somit die δ -Differenz von C_α - und C_β -Kohlenstoff in (**3**)₂ um ≈ 3 ppm größer als in **1**.

Die ¹³C-NMR-Spektren von (**3ba**)₂ und (**3bb**)₂ konnten wegen deren schlechter Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

¹⁷O-NMR-Spektren: Die ¹⁷O-NMR-Daten (vgl. Tab. 2) eignen sich zur Identifizierung von **1** und (**3**)₂ nebeneinander²⁵⁾. Auch der Reaktionsverlauf von **1** nach (**3**)₂ läßt sich einschließlich der Nebenprodukte ¹⁷O-NMR-spektroskopisch gut beobachten. Die Messungen werden bei Verwendung von auf $\geq 5\%$ ¹⁷O-angerei-

cherten **1a*** und **1b*** wesentlich erleichtert. Trotz der erhöhten Molmassen sind die Halbhöhenbreiten $h_{1/2}$ der ^{17}O -NMR-Signale von (**3**)₂ mit 60 bzw. 90 Hz kleiner als die von **1** (135 bzw. 220 Hz). Dies ist auf die trigonal-planare Umgebung des Sauerstoff-Atoms ($\text{KZ}_\text{O} = 3$) und die damit verbundene längere Relaxationszeit des O-Quadrupols zurückzuführen.

Die ^{17}O -NMR-Signale von (**3**)₂ (128, 136 ppm) sind im Vergleich zu denen von **1** deutlich hochfeldverschoben. Dies könnte u. a. auf den Wechsel der Koordinationszahl des O-Atoms von 2 nach 3 zurückzuführen sein. Die ^{17}O -Resonanzen der ^{17}O -angereicherten Chlor-Derivate (**3aa**)₂* und (**3ba**)₂* sind im Vergleich zu denen der ^{17}O -angereicherten Brom-Derivate (**3ab**)₂* und (**3bb**)₂* um $\Delta \approx 8$ ppm entschirmt. Die Linienbreite von (**3ab**)₂* und (**3bb**)₂* ist wegen der erhöhten Molmasse etwas größer als die von (**3aa**)₂* und (**3ba**)₂*. Die Halbhöhenbreite der ^{17}O -NMR-Signale von (**3aa**)₂* bzw. (**3ba**)₂* verringert sich beim Erwärmen von 20 auf 80°C von ≈ 135 auf ≈ 50 Hz.

^{27}Al -NMR-Spektren²⁶⁾: Die ^{27}Al -NMR-Signallage ($\delta = 88 - 90$) im 104.3-MHz-Spektrum der in [D_8]Toluol gelösten (**3xy**)₂ deutet auf vierfach koordinierte Al-Atome hin^{30a)}. Die Signalbreiten von 800–1000 Hz stimmen mit der vorgeschlagenen Umgebung der Al-Atome überein. Wegen der Molekülgröße sind bei den Brom-Derivaten (**3ab**)₂ und (**3bb**)₂ die ^{27}Al -Linien etwas breiter als bei den Chlor-Verbindungen (**3aa**)₂ und (**3ba**)₂.

Die ^{27}Al -NMR-Signale der 1,5-Cyclooctandiylboryl-Derivate (**3ba**)₂ und (**3bb**)₂ wurden nur deshalb etwas schmaler gefunden als die der Diethylboryl-Verbindungen (**3aa**)₂ und (**3ab**)₂, da jene wegen der Schwerlöslichkeit bei $\approx +80^\circ\text{C}$ spektroskopiert wurden.

Charakterisierung der Verbindungen (**3**)₂ im festen Zustand

DSC-Messungen und Schmelzpunkte (Kryoskopie)

Die Schmelzpunkte der dimeren 1,5-Cyclooctandiyl-Derivate (**3ba**)₂ und (**3bb**)₂ liegen bei $\geq 270^\circ\text{C}$ und damit deutlich höher als die der Diethyl-Derivate (**3aa**)₂ und (**3ab**)₂, die im Bereich von 50–70°C schmelzen (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Schmelzverhalten der 3-Dimeren

Verbindung	Gef. Schmelzpunkt (°C)	
	Schmp.-Apparat	DSC-Messung ³⁴⁾
(3aa) ₂	66	60
(3ab) ₂	70	69
(3ba) ₂	276	276
(3bb) ₂	273	278

Aus den von $\approx 0^\circ\text{C}$ bis zum Schmelzpunkt aufgenommenen DSC-Kurven von (**3**)_n geht hervor, daß bei sämtlichen Verbindungen unterhalb des Schmelzpunkts keinerlei endotherme und/oder exotherme Umwandlungen nachzuweisen sind. Im

festen Zustand sollten somit weder Oligomerisierungen noch Mischassoziationen erfolgen. Die Bildung von Mischassoziaten^{13,14} aus **2** und **3** (vgl. weiter unten) kann ausgeschlossen werden.

Röntgenstrukturanalysen von $(3aa)_2$ und $(3bb)_2$

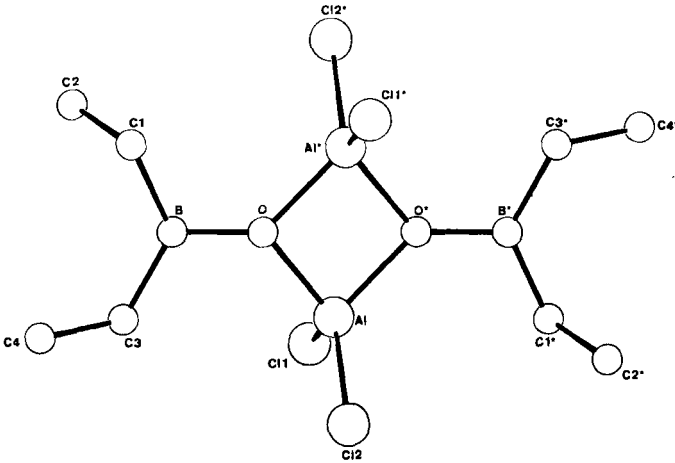


Abb. 1. Atom-Anordnung in $(3aa)_2$

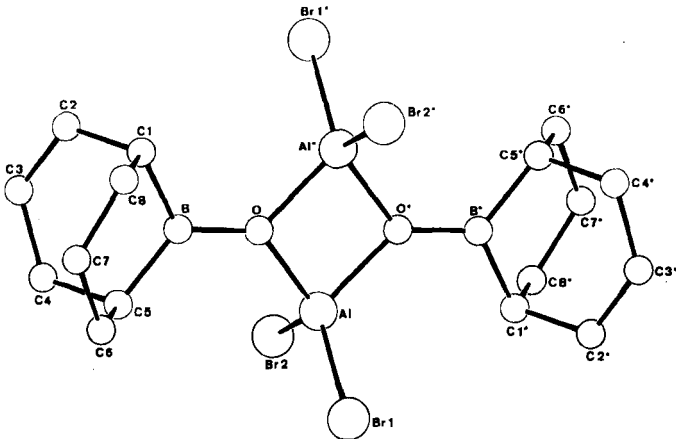


Abb. 2. Atom-Anordnung in $(3bb)_2$

Entsprechend der kristallographisch bedingten Punktgruppensymmetrie liegen $(3aa)_2$ und $(3bb)_2$ dimer mit der Symmetrie $C_i(\bar{1})$ vor. Die Atome Al, O, B, C1 und C3 in $(3aa)_2$ und Al, O, B, C1 und C5 in $(3bb)_2$ sind koplanar. Die größte Abweichung von der besten Ebene durch diese Atome beträgt ± 0.047 Å für Al und Al* in $(3aa)_2$ (Abb. 1) und ± 0.005 Å für Al und Al* in $(3bb)_2$ (Abb. 2). Die Methyl-Kohlenstoffatome der Ethyl-Gruppen liegen 1.34 Å (C2) bzw. 0.54 Å (C4) ober-

halb bzw. unterhalb der Molekülebene. Eine zweite Ebene, die durch die Atome Al, Cl1 und Cl2 für (3aa)₂ bzw. Al, Br1 und Br2 für (3bb)₂ definiert ist, steht senkrecht (89 bzw. 90°) zu der ersten Ebene. Für die Aluminium-Atome in (3aa)₂ und in (3bb)₂ ergibt sich somit jeweils eine verzerrte tetraedrische Geometrie, während die Bor-Atome in jeweils exakt trigonal planarer Anordnung vorliegen. Die Aluminium-Sauerstoff-Abstände betragen 1.812 (2) und 1.819 (2) Å für (3aa)₂ bzw. 1.828 (4) und 1.825 (4) Å für (3bb)₂. Sie sind damit geringfügig länger als im dimeren Dibrom(trimethylsiloxy)aluminium (1.79 und 1.80 Å)²⁷. Wie dort, so ist auch in (3aa)₂ und (3bb)₂ der O—Al—O*-Winkel (82.3°, 82.2°) spitzer als der Al—O—Al*-Winkel (97.7°, 97.8°). Die Al—Cl-Abstände [2.073 (1) und 2.080 (1) Å] in (3aa)₂ entsprechen bekannten Werten im dimeren Dichlor(dimethylamino)aluminium [2.088 (3) und 2.123 (3) Å]²⁸ bzw. im dimeren Dichlormethylaluminium (2.05 ± 0.01 Å)²⁹. Die Al—Br-Bindungslängen [2.234 (2) und 2.235 (2) Å] in (3bb)₂ sind vergleichbar denen im dimeren Dibrom(trimethylsiloxy)aluminium²⁷ [2.247 (4) und 2.238 (4) Å].

Tab. 4. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in (3aa)₂ und (3bb)₂

Bindungsabstände in (3aa) ₂		Bindungswinkel in (3aa) ₂		Bindungswinkel in (3bb) ₂	
Al - Cl1	2.073(1)	Cl1 - Al - Cl2	117.0(1)	Br1 - Al - Br2	118.6(1)
Al - Cl2	2.080(1)	O - Al - O*	82.3(1)	O - Al - O*	82.2(2)
Al - O	1.812(2)	O - Al - Cl1	112.6(1)	O - Al - Br1	113.1(2)
Al - O*	1.819(2)	O - Al - Cl2	113.3(1)	O - Al - Br2	112.6(2)
O - B	1.420(5)	O* - Al - Cl1	113.6(1)	O* - Al - Br1	112.8(2)
B - C1	1.548(6)	O* - Al - Cl2	113.2(1)	O* - Al - Br2	112.1(2)
B - C3	1.551(7)	Al - O - Al*	97.7(1)	Al - O - Al*	97.8(2)
C1 - C2	1.510(7)	Al - O - B	131.3(2)	Al - O - B	132.6(4)
C3 - C4	1.476(8)	Al* - O - B	131.0(2)	B - O - Al*	129.6(4)
<hr/>		O - B - C1	117.7(4)	O - B - C1	122.7(6)
Bindungsabstände in (3bb) ₂		O - B - C3	115.9(4)	O - B - C5	123.3(6)
Br1 - Al	2.235(2)	Cl1 - B - C3	126.4(4)	Cl1 - B - C5	114.0(6)
Br2 - Al	2.234(2)	B - C1 - C2	111.9(4)	B - C1 - C2	108.3(7)
Al - O	1.828(4)	B - C3 - C4	118.9(4)	B - C1 - C8	105.5(7)
Al - O*	1.825(4)			B - C5 - C4	108.6(7)
O - B	1.392(8)			B - C5 - C6	104.9(6)
B - C1	1.54(1)				
B - C5	1.54(1)				
C1 - C2	1.50(1)				
C1 - C8	1.52(1)				
C5 - C4	1.51(1)				
C5 - C6	1.53(1)				

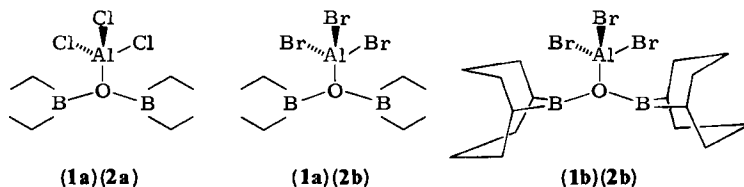
¹⁷O-NMR-Spektroskopische Verfolgung verschiedener Reaktionen

a) Zur Herstellung der Verbindungen 3 aus 1 mit 2

Die Bildung der dimeren (Dihalogenaluminoxy)diorganoborane 3 läßt sich mit Hilfe der ¹⁷O-NMR-Spektroskopie gut verfolgen.

Aus 5—2.5 mmol ¹⁷O-angereichertem Tetraethylboroxan (1a*) und ≈2 mmol festem Aluminiumtrichlorid (2a) erhält man Lösungen, deren ¹⁷O-NMR-Spektren

neben dem ^{17}O -NMR-Signal von **1a** (224 ppm; $h_{1/2} = 100$ Hz) die ^{17}O -Resonanz von **(3aa)₂** bei 128 ppm ($h_{1/2} = 70$ Hz) aufweisen. Daneben treten ^{17}O -NMR-Spurensignale bei 185, 107 und 100 ppm auf, die auf Verunreinigungen von Ethyldioxybor-Gruppierungen (185 ppm) und AlOAl-Produkte (108, 100 ppm) hinweisen. Unterhalb -20°C tritt in der 5:1-Lösung von **1a*** und **2a** bei 154 ppm ein intensives ^{17}O -NMR-Signal auf, das wir dem Mischassoziat **(1a*)(2a)** zuordnen.



Beim Vermischen von ≈ 5 mmol **1a*** und 1 mmol **(2b)₂** in $[\text{D}_8]$ Toluol beobachtet man neben dem ^{17}O -NMR-Signal des Edukts **1a*** ($\delta^{17}\text{O} = 224$; $h_{1/2} = 150$ Hz) eine ^{17}O -NMR-Resonanz mittlerer Intensität bei 136 ppm ($h_{1/2} = 100$ Hz), die dem Dimeren **(3ab)₂** zuzuordnen ist. Außerdem treten zwei intensitätsschwache ^{17}O -NMR-Signale bei ≈ 186 (vermutlich Triethyl-oxy-diboroxan-Gruppierung) und ≈ 108 ppm (AlOAl-Gruppierung) auf, die beide aus der Triethylboroxin-Verunreinigung ($\delta^{17}\text{O} = 146$) in **1a*** gebildet werden. – Das Gemisch aus äquimolaren Mengen **1a*** und **(2b)₂** in Toluol (1 h, 100°C) enthält neben restlichem **1a*** ($\delta^{17}\text{O} = 224$; $h_{1/2} = 100$ Hz) das Hauptprodukt **(3ab)₂** ($\delta^{17}\text{O} = 136$; $h_{1/2} = 120$ Hz) sowie Verbindungen mit intensitätsstarken ^{17}O -NMR-Signalen bei ≈ 108 (breit) und 155 ppm ($h_{1/2} = 140$ Hz), das vermutlich vom Mischassoziat **(1a*)(2b)** stammt. Eine intensitätsschwache ^{17}O -Resonanz tritt bei ≈ 186 ppm auf.

5 mol ^{17}O -angereichertes Bis(1,5-cyclooctandiyl)diboroxan (**1b***) reagieren in $[\text{D}_8]$ Toluol mit 1 mol **(2b)₂** unter Bildung von **(3bb)₂***, dessen ^{17}O -NMR-Signal bei 129 ppm (breit) neben dem **1b***-Signal bei 207 ppm ($h_{1/2} = 340$ Hz) auftaucht. Beim **1b*/(2b)₂**-Mengenverhältnis von $\approx 2:1$ fällt ein großer Teil von **(3bb)₂** ($\delta^{17}\text{O} = 129$) aus. In der abgetrennten Toluol-Lösung lassen sich Verbindungen mit den ^{17}O -NMR-Signalen bei 141 ($h_{1/2} = 100$ Hz) [vermutlich **(1b)(2b)**], bei 129 ($h_{1/2} = 200$ Hz) [**(3bb)₂**] und 106 ppm ($h_{1/2} = 340$ Hz) [vermutlich AlOAl-Verbindung] nachweisen.

b) Reaktionsverhalten von **(3aa)₂**

1. Gegenüber Lösungsmitteln

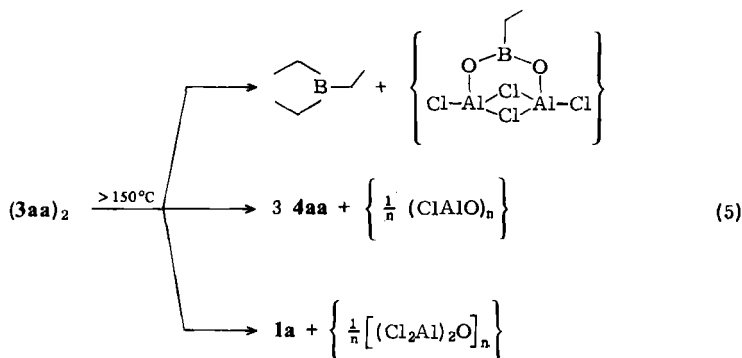
(3aa)₂, gut löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Dichlormethan, kann aus Toluol oder auch aus **4aa** umkristallisiert werden. **(3ba)₂** ist in Benzol sowie anderen Arenen praktisch unlöslich. **(3ab)₂** löst sich in Benzol, **(3bb)₂** dagegen nur wenig. **(3bb)₂** wurde aus Toluol umkristallisiert.

2. Gegenüber Lewisbasen

Bei Einwirkung von THF, Pyridin oder Benzonitril auf **(3aa)₂** werden **1a** abgespalten und nicht identifizierte, feste Chloraluminium-Sauerstoff-Verbindungen gebildet, die mit der Base komplexieren.

3. Gegenüber Wärmeeinwirkung

(**3aa**)₂ (Schmp. 66 °C), (**3ba**)₂ (Schmp. 276 °C) und (**3ab**)₂ (Schmp. 70 °C) lassen sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Beim Erhitzen von (**3aa**)₂* bzw. (**3ba**)₂* in [D₈]Toluol auf ≈ 80 °C verändern sich Lage und Intensität des ¹⁷O-NMR-Signals praktisch nicht. Lediglich die Halbhöhenbreite der Signale (δ¹⁷O = 127.7 bzw. 121.7) gehen von ≈ 135 auf ≈ 50 Hz zurück. Außer (**3aa**)₂ bzw. (**3ba**)₂ lassen sich in der Lösung keine weiteren Verbindungen (Monomere, Trimere) nachweisen. Oberhalb ≈ 150 °C ist (**3aa**)₂ nicht stabil. Als flüchtige Anteile bilden sich Triethylboran, Chlordiethylboran (**4aa**) und wenig **1a**. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch unbekannter ethylborhaltiger Chloraluminium-Sauerstoff-Verbindungen, für die wir die in den geschweiften Klammern angegebenen Zusammensetzungen bzw. Strukturen vorschlagen.



Beim Erhitzen von festem (**3ba**)₂ auf ≈ 200 °C bildet sich eine dunkelbraune Schmelze, aus der nach ≈ 15 h wenig Triethylboran abgespalten ist. Nach Abkühlen wird verunreinigtes (**3ba**)₂ erhalten.

4. Gegenüber Wasser

(**3aa**)₂ reagiert mit Wasser spontan: Das ¹⁷O-NMR-Spektrum von (**3aa**)₂* (δ¹⁷O = 128) in Toluol weist nach Zugabe von wenig Wasser mit natürlicher O-Häufigkeit überhöhte ¹⁷O-NMR-Signale bei 224, 125, 109, 77, 64 und 26 ppm auf. Neben **1a*** (δ¹⁷O = 224) bilden sich Diethylhydroxyboran (δ¹⁷O = 125) sowie nicht identifizierbare Verbindungen mit AlOAl- bzw. AlOH-Gruppierungen (δ¹⁷O = 109, 77, 64, 26), die vermutlich 2- und 3-fach koordinierte Sauerstoff-Atome enthalten.

5. Gegenüber Tetraethylboroxan (**1a**)

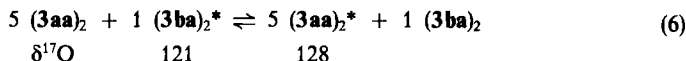
Aus 1 mmol (**3aa**)₂* (δ¹⁷O = 128) erhält man mit 5 mmol **1a** in Toluol spontan eine Lösung, in der die ¹⁷O-Atome im wesentlichen auf **1a*** (δ¹⁷O = 224; h_{1/2} = 90 Hz) übertragen sind. Außer dem Edukt-Signal beobachtet man intensitätsschwache ¹⁷O-Resonanzen bei 107, 77 und 64 ppm (vermutlich AlOAl-Gruppierungen).

Das äquimolare Gemisch aus $(3aa)_2^*$ und $1a$ besteht ^{17}O -NMR-spektroskopisch aus den zwei Hauptprodukten $1a^*$ ($\delta^{17}O = 224$; $h_{1/2} = 110$ Hz) und $(3aa)_2^*$ ($\delta^{17}O = 128$; $h_{1/2} = 160$ Hz) sowie aus vier Produkten niedriger Konzentration mit ^{17}O -NMR-Signalen bei 108, 77, 63 und 55 ppm. Der Austausch der Diethylboryloxy-Gruppe zwischen $(3aa)_2$ und $1a$ erfolgt somit spontan, verläuft allerdings nicht ohne Nebenreaktion.

6. Gegenüber $(3ba)_2$

$(3aa)_2^*$ ($\delta^{17}O = 128$) bildet mit $(3ba)_2^*$ ($\delta^{17}O = 121$) in Toluol eine homogene Lösung, in der bei 20–80°C die ^{17}O -NMR-Signale der beiden Edukte getrennt nebeneinander auftreten. Ein Mischassoziat $(3aa)(3ba)$ kann nicht völlig ausgeschlossen werden, da die ^{17}O -NMR-Signallage allein für die unmittelbare ^{17}O -Atomumgebung und nicht für das Gesamtmolekül charakteristisch ist. Monomere Verbindungen vom Typ 3 mit zweifach koordiniertem Sauerstoff-Atom treten bis 80°C in Toluollösung nicht auf.

Der Austausch von O-Atomen konnte zwischen $(3ba)_2^*$ und $(3aa)_2$ nachgewiesen werden: Aus 5 mmol $(3aa)_2$ und 1 mmol $(3ba)_2^*$ erhält man in Toluol bei $\approx 20^\circ C$ spontan gemäß (6) ein 5:1-Gemisch aus $(3aa)_2^*$ und $(3ba)_2^*$.



c) Reaktionen der Diboroxane 1 mit Wasser

Das ^{17}O -NMR-Signal von $1a^*$ liegt nach Versetzen mit Wasser bei 125 ppm (Diethylhydroxyboran)³¹, das von $1b^*$ bei 120 ppm (9-Hydroxy-9-borabicyclo-[3.3.1]nonan)³².

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen führte man in über Na/K-Legierung absolutierten Lösungsmitteln (Benzol, $[D_8]$ Toluol) unter Inertgas (Ar) durch. — Analysen und Molmassen (kryoskopisch in Benzol): Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — Die Bestimmung der B_C -Werte (B gebunden an C) wurde mit wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid in siedendem Toluol³³ durchgeführt.

Geräte: DSC³⁴: Calorimeter Du Pont 1090–910 (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min). — IR³⁵: Perkin-Elmer 297, in Benzol oder als Film (Schichtdicke 25 μm) zwischen NaCl-Platten. — Massenspektren¹⁵: Finnigan MAT CH 5 für Molmassen fester und flüssiger Proben. — 1H -NMR-Spektren¹⁹: Varian EM 360, Benzol intern, $\delta = 7.28$; Werte bez. auf Tetramethylsilan, $\delta = 0$. — ^{11}B -NMR-Spektren¹⁹: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz); $(C_2H_5)_2O-BF_3$ extern, $\delta = 0$. — ^{13}C -NMR-Spektren¹⁹: Varian FT-NMR XL 100-15 (25.2 MHz), $[D_8]$ Toluol, Tetramethylsilan intern, $\delta = 0$. — ^{17}O -NMR-Spektren¹⁹: Bruker WH 400 (54.2 MHz); $H_2^{17}O$ extern, $\delta = 0$; $[D_8]$ Toluol als Locksubstanz. — ^{27}Al -NMR-Spektren¹⁹: Bruker WH 400 (104.2 MHz); $[D_8]$ Toluol, Al(acac)₃ extern, $\delta = 0$.

Edukte: Tetraethylidiboroxan ($1a$)^{36,37} und 1,1:3,3-Bis(1,5-cyclooctandiyl)diboroxan ($1b$)³⁸ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die $^{17}O/^{18}O$ -angereicherten Tetraalkyldiboroxane $1a^*$ und $1b^*$ präparierte man nach den gleichen Methoden^{36–38} mit O-Isotopenangereichertem Wasser (21.7% ^{17}O , 62.2% ^{18}O) der Firma Ventron, Karlsruhe. — Was-

serfreies, festes Aluminiumtrichlorid (**2a**)_n, Merck-Schuchardt, sublimierte man unter Atmosphärendruck bei 200–300°C im Argonstrom. Dimeres Aluminiumtribromid (**2b**)₂, Fluka, Buchs (Schweiz), wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

[*(Dichloraluminiumoxy)diethylboran*]-Dimeres (**3aa**)₂: Zu 3.7 g (27.6 mmol) **2a** in 20 ml Toluol gibt man bei ≈20°C mindestens 4.25 g (27.6 mmol) **1a** und erwärmt unter Rühren ca. 1 h auf ≈50°C. Nach Abkühlen auf ≈0°C scheiden sich Kristalle ab. Im Vak. zieht man alles Leichtflüchtige (vorwiegend Chlordiethylboran) ab und gewinnt 5.07 g (99%) rohes (**3aa**)₂, das nach Sublimieren bei 10⁻³ Torr/≤60°C 4.87 g (95%) reines (**3aa**)₂, Schmp. 66°C, liefert. — MS: kein M⁺; *m/z* 335 (¹¹B₂³⁵Cl₄; Basispeak); weitere Peaks (jeweils intensivster des Ensemble): 203 (55% rel. Int.), 153 (42), 119 (22), 69 (25), 57 (31), 41 (32). — NMR vgl. Tab. 2. — DSC-Messung: vgl. Tab. 3.

C₈H₂₀Al₂B₂Cl₄O₂ (365.6) Ber. C 26.28 H 5.51 Al 14.76 B 5.91 Cl 38.79 B_C 3.94
Gef. C 26.46 H 5.86 Al 14.89 B 5.86 Cl 38.91 B_C 3.71
Molmasse 369 (kryoskop. in Benzol)

Thermolyse: Aus 4.53 g (12.4 mmol) (**3aa**)₂ bilden sich unter Atmosphärendruck bei ≈170°C (Ölbad) nach ≈72 h 1.42 g flüssiges Destillat [¹¹B-NMR: 31 mol-% B(C₂H₅)₃, 60.5 mol-% (C₂H₅)₂BCl und 8.5 mol-% (C₂H₅)₂B₂O] und 2.83 g glasartiger Rückstand (Gef. C 10.20, H 1.98, Al 27.57, Cl 36.88, B 6.36).

[*1,5-Cyclooctandiyl(dichloraluminiumoxy)boran*]-Dimeres (**3ba**)₂: Zur Suspension von 4.22 g (31.6 mmol) **2a** in 30 ml Benzol gibt man bei ≈20°C mindestens 8.31 g (32.2 mmol) festes **1b** (Schmp. 107°C), läßt ≈3 h bei 60°C rühren (Abscheiden von Kristallen) und filtriert nach Abkühlen auf ≈20°C von 7.03 g (95%) kristallisiertem, rohen (**3ba**)₂ ab. Im Filtrat läßt sich 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**4ba**) nachweisen (¹¹B-NMR: δ = 81, *h*_{1/2} = 93 Hz). Aus ≈200 ml Benzol wird (**3ba**)₂ umkristallisiert. Man gewinnt 6.82 g (92%) reines (**3ba**)₂, Schmp. 276°C (ohne Zers.), das in Benzol praktisch unlöslich ist. (**3ba**)₂ läßt sich i. Hochvak. unter Abspaltung kleiner Mengen **4ba** sublimieren (160–180°C/10⁻³ Torr). — MS (70 eV): *m/z* 470 (M⁺, Basispeak), 359 (28% rel. Int.), 199 (20), 171 (32), 138 (33), 125 (35), 78 (28), 67 (35), 41 (53). — NMR: vgl. Tab. 2.

C₁₆H₂₈Al₂B₂Cl₄O₂ (469.8) Ber. C 40.91 H 6.01 Al 11.49 B 4.60 Cl 30.19
Gef. C 40.80 H 6.04 Al 11.34 B 4.49 Cl 30.28

[*(Dibromaluminiumoxy)diethylboran*]-Dimeres (**3ab**)₂: Zur Lösung von 11.26 g (21.1 mmol) (**2b**)₂ in 20 ml Toluol gibt man bei ≈20°C 6.5 g (42.2 mmol) **1a**, wobei sich das Gemisch bis ≈60°C erwärmt. Nach 1 h Rühren bei ≈50°C zieht man i. Vak. bei 20°C alles Leichtflüchtige [Bromdiethylboran (**4ab**) (¹¹B-NMR: δ ≈ 61) und Toluol] ab. Es hinterbleiben 11.5 g (≈100%) rohes (**3ab**)_n, die nach Sublimation (60°C, 10⁻³ Torr) 10.8 g (94%) reines, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliches (**3ab**)₂, Schmp. 70°C, liefern. — MS (70 eV): kein M⁺; *m/z* 515 (¹¹B₂⁷⁹Br₄, 47% rel. Int.), 249 (36), 191 (25), 125 (30), 69 (62), 57 (34), 41 (Basispeak). — NMR: vgl. Tab. 2. — DSC-Messung³⁴: Tab. 3.

C₈H₂₀Al₂B₂Br₄O₂ (543.4) Ber. C 17.68 H 3.71 Al 9.93 B 3.98 Br 58.82 B_C 2.65
Gef. C 17.71 H 3.85 Al 9.98 B 3.96 Br 58.61 B_C 2.50
Molmasse 694 (kryoskop. in Benzol)

*Erhitzen von (3ab)*₂: Bei 15 h Erhitzen von 2.21 g (4.07 mmol) gelbem (**3ab**)₂ auf ≈200°C (Ölbad) wird die Schmelze dunkelbraun. Im Vak. lassen sich keine flüchtigen Produkte abtrennen. Beim Abkühlen wird die Verbindung wieder fest (Schmp. ≈50°C, unscharf). — ¹¹B-NMR (Toluol): δ ≈ 61 (**4ab**) neben sehr wenig δ = 86.7 (BEt₃).

[1,5-Cyclooctandiyl(dibromaluminiooxy)boran]-Dimeres (**3bb**)₂: Zur Lösung von 3.91 g (7.3 mmol) (**2b**)₂ in 20 ml Toluol gibt man bei ≈ 20°C 3.77 g (14.6 mmol) festes **1b** und läßt ≈ 1 h bei 50°C rühren. Langsam scheiden sich Kristalle ab. Nach Abkühlen auf ≈ 20°C filtriert man von 4.64 g (98%) rohem (**3bb**)₂ ab und kristallisiert aus Toluol um: 4.36 g (92%), Schmp. 273°C (Zers.). – MS (70 eV): *m/z* 648 (M⁺, ¹¹B₂⁷⁹Br₄, Basispeak), 537 (45% rel. Int.), 380 (20), 271 (43), 241 (50), 215 (52), 187 (36), 120 (52), 81 (52), 67 (78), 41 (78). – NMR: vgl. Tab. 2.

C₁₆H₂₈Al₂B₂Br₄O₂ (647.6) Ber. C 29.67 H 4.36 Al 8.33 B 3.34 Br 49.36
 Gef. C 29.48 H 4.11 Al 8.41 B 3.27 Br 49.46
 Molmasse 900 (kryoskop. in Benzol)

Röntgenstrukturanalysen von (**3aa**)₂ und (**3bb**)₂

Ein aus Toluol erhaltener, farbloser Kristall der Verbindung (**3aa**)₂ (Abmessungen in Tab. 5) wurde in einer Lindemann-Kapillare unter Argon montiert. Sämtliche Messungen an diesem Kristall erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer mit Nickelgefilterter Cu-Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Die Gitterkonstanten (Tab. 5) ergaben sich aus der Verfeinerung der Streuwinkel von 75 Reflexen. Nach Korrektur der Daten für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte konnte die Struktur nach der Schweratom-Methode gelöst werden; nachfolgende Fourier-Synthesen lieferten sämtliche Atom-Positionen der schwereren Atome. Eine Differenz-Synthese ergab lediglich die Positionen von vier Wasserstoffatomen, so daß die Positionen der verbleibenden sechs Wasserstoff-Atome nach idea-

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von (**3aa**)₂ und (**3bb**)₂

Formel	C ₈ H ₂₀ Al ₂ B ₂ Cl ₄ O ₂	C ₁₆ H ₂₈ Al ₂ B ₂ Br ₄ O ₂
Molmasse	365.64	647.60
Kristallgröße (mm)	0.7 × 0.6 × 0.2	0.6 × 0.6 × 0.3
Farbe	farblos	farblos
<i>a</i> (Å)	6.3061 (5)	10.004 (2)
<i>b</i> (Å)	13.279 (1)	9.777 (2)
<i>c</i> (Å)	11.3869 (6)	13.505 (2)
β (°)	91.866 (4)	108.54 (1)
<i>V</i> (Å ³)	952.99	1252.23
<i>d</i> _{ber} (gcm ⁻³)	1.27	1.72
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>Z</i>	2	2
μ (cm ⁻¹)	66.2	64.4
λ (Å)	1.54178	0.71069
NONIUS CAD-4 Diffraktometer		
<i>T</i> (°C)	20	20
Meßmethode	Θ–2 Θ Scan	Θ–2 Θ Scan
Θ-Bereich (°)	3.3–74.6	1.6–27.4
gemessene Reflexe [$\pm h \pm k + l$]	3897	5993
unabhängige Reflexe	1947	2828
davon beobachtet ($I \geq 2 \sigma(I)$)	1512	1490
verfeinerte Parameter	82	118
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
<i>R</i>	0.056	0.049
<i>R</i> _w ($w = 1/\sigma^2(F_o)$)	0.066	0.045
max. Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.24	0.9

lisierter Geometrie berechnet wurden. In der abschließenden Strukturverfeinerung wurden die Parameter der H-Atome nicht variiert³⁹⁾.

Tab. 6a. Atomkoordinaten und thermische Parameter von $(3aa)_2$, $U_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der Matrix U_{ij} sind

ATOM	X	Y	Z	U_{eq}
C11	0.3774(1)	0.2870(1)	0.5612(1)	0.082
C12	0.8324(1)	0.3587(1)	0.4074(1)	0.088
A1	0.5581(1)	0.4012(1)	0.4909(1)	0.053
O	0.5981(3)	0.5059(1)	0.5913(1)	0.054
B	0.7132(8)	0.5131(3)	0.7001(4)	0.066
C1	0.7008(7)	0.6136(3)	0.7684(3)	0.075
C2	0.5811(8)	0.6024(4)	0.8803(5)	0.115
C3	0.8332(9)	0.4167(3)	0.7410(4)	0.091
C4	1.0170(9)	0.4266(4)	0.8238(5)	0.111

Tab. 6b. Atomkoordinaten und thermische Parameter von $(3bb)_2$

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Br1	0.0802(1)	0.1620(1)	0.2144(1)	0.069
Br2	-0.2687(1)	0.1771(1)	-0.0118(1)	0.065
A1	-0.0509(1)	0.0931(1)	0.0555(1)	0.037
O	0.0459(4)	0.0918(3)	-0.0387(2)	0.036
B	0.0998(7)	0.1957(7)	-0.0853(5)	0.043
C1	0.1795(7)	0.1674(6)	-0.1637(5)	0.049
C2	0.105(1)	0.241(1)	-0.2633(6)	0.101
C3	0.033(2)	0.366(1)	-0.2575(8)	0.109
C4	0.0130(9)	0.4210(9)	-0.1632(9)	0.091
C5	0.0873(8)	0.3487(6)	-0.0621(5)	0.053
C6	0.239(1)	0.3966(8)	-0.0107(7)	0.090
C7	0.3397(9)	0.360(1)	-0.0682(8)	0.090
C8	0.3295(9)	0.218(1)	-0.1109(8)	0.090

Der von $(3bb)_2$ verwendete Kristall wurde aus Toluol gewonnen (Daten in Tab. 5).

Bei $(3bb)_2$ berechnete man die Positionen aller H-Atome. Die Positionsparameter aller Nichtwasserstoffatome von $(3aa)_2$ und $(3bb)_2$ sind in Tab. 6a und 6b angegeben. Abb. 1 und 2 zeigt die Benennung der Atome. In Tab. 4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 7318-84-5 / **1b:** 74744-62-0 / **2a:** 7446-70-0 / **(2b)₂:** 18898-34-5 / **(3aa)₂:** 99829-81-9 / **(3ab)₂:** 99829-83-1 / **(3ba)₂:** 99829-82-0 / **(3bb)₂:** 99829-84-2 / **4ab:** 19162-10-8 / **4ba:** 22086-34-6

¹⁾ 70. Mitteilung über Borverbindungen; 69. Mittel.: *W. V. Dahlhoff* und *K. M. Taba*, *Synthesis* **1986**, im Druck.

²⁾ Röntgenstrukturanalysen von $(3aa)_2$ (1981) und $(3bb)_2$ (1983): Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51618, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- ³⁾ Derzeitige Adresse: Chemische Fakultät, Politechnika Warszawska, 00-664 Warschau, Polen.
- ⁴⁾ U. Gerwarth in *Gmelin*, 8. Aufl., Bd. 48/6, S. 74–84, 94–96 (1977).
- ⁵⁾ R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/3a, S. 810ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁶⁾ Lit.⁵⁾, S. 602.
- ⁷⁾ R. Köster und J. Serwatowski, XIV Polish-GDR Colloquy on Organometallic Chemistry, Stara Wies, Poland, S. 13, Oktober 1984.
- ⁸⁾ W. Fenzl und R. Köster, *Inorg. Synth.* **22**, 188 (1983).
- ⁹⁾ R. Köster und G. Seidel, vgl. Lit.⁵⁾, S. 816, 819f.
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, *Chem. Ber.* **97**, 255 (1964).
- ¹¹⁾ L. Synoradzki, M. Boleslawski und J. Lewinski, *J. Organomet. Chem.* **284**, 1 (1985).
- ¹²⁾ R. Köster, K. Angermund, J. Serwatowski und A. Sporzynski, *Chem. Ber.* **119** (1986), im Druck.
- ¹³⁾ M. Fishwick, C. A. Smith und M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **21**, P 9 (1970).
- ¹⁴⁾ E. A. Jeffery, T. Mole und J. K. Saunders, *Austr. J. Chem.* **21**, 649 (1968).
- ¹⁵⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁶⁾ G. F. Lanthier und W. A. G. Graham, *Can. J. Chem.* **47**, 569 (1969).
- ¹⁷⁾ J. Deronault und M. T. Forel, *Spectrochim. Acta, Part A* **25**, 67 (1969).
- ¹⁸⁾ A. Sadownik, Dissertation, Chemische Fakultät, Politechnika Warszawska, Warschau 1978.
- ¹⁹⁾ NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ²⁰⁾ B. Wrackmeyer und R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/3c, S. 396, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²¹⁾ Lit.²⁰⁾, S. 462ff.
- ²²⁾ Lit.²⁰⁾, S. 399.
- ²³⁾ Lit.²⁰⁾, S. 406ff, S. 471.
- ²⁴⁾ W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **113**, 333 (1980); vgl. Lit.²⁰⁾, S. 469ff.
- ²⁵⁾ vgl. Lit.²⁰⁾, S. 414, 472–474, 538.
- ²⁶⁾ Lit.²⁰⁾, S. 415.
- ²⁷⁾ ^{27a)} M. Bonamico, G. Dessy und C. Ercolani, *Chem. Commun.* **1966**, 24. — ^{27b)} M. Bonamico und G. Dessy, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1786.
- ²⁸⁾ A. Ahmed, W. Schwarz und H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 3574 (1977).
- ²⁹⁾ G. Allegra, G. Perego und A. Immirzi, *Macromol. Chem.* **61**, 69 (1963).
- ³⁰⁾ ^{30a)} R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen und C. Krüger, *Angew. Chem.* **95**, 808 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 779 (1983). — ^{30b)} R. Benn und A. Rufinska, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr; vgl. *Angew. Chem.* **98** (1986), im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986), im Druck.
- ³¹⁾ B. Wrackmeyer und R. Köster, *Chem. Ber.* **115**, 2022 (1982).
- ³²⁾ Lit.²⁰⁾, S. 473f.
- ³³⁾ R. Köster und Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 70 (1967).
- ³⁴⁾ W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³⁵⁾ K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³⁶⁾ W. Fenzl und R. Köster, *Inorg. Synth.* **22**, 188 (1983); vgl. Lit.⁵⁾, S. 814.
- ³⁷⁾ R. Köster und W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 54.
- ³⁸⁾ R. Köster und G. Seidel, Lit.⁵⁾, S. 816.
- ³⁹⁾ Verwendete Computer-Programme waren: TRACER von Lawton und Jacobson für Zell-Reduktion; DATAP von Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für Datenreduktion und analytische Absorptionskorrektur; DIFABS von Walker und Stuart für empirische Absorptionskorrektur; Sheldricks SHELX-76/84 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLSD-Programmes von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für die abschließende Verfeinerung; DAESD von Davis für die Berechnung von Abständen und Winkeln; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von Roberts und Sheldrick entwickelten Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir Johnsons ORTEP. Streukurven: International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.