

Neue Organobor-Sauerstoff-Halogenaluminium-Verbindungen aus Triorganoboroxinen mit Aluminiumtrihalogeniden¹⁾

Roland Köster*, Klaus Angermund²⁾, Janusz Serwatowski³⁾
und Andrzej Sporzyński³⁾

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

Eingegangen am 7. Oktober 1985

4 mol Triorganoboroxin (RBO)₃ (**1**) [R = CH₃ (**1a**), C₂H₅ (**1b**), C₄H₉ (**1c**), C₆H₅ (**1d**)] reagieren mit 6 mol Aluminiumtrihalogenid AlHal₃ (**2**) [Hal = Cl (**2a**), Br (**2b**)] unter Abspaltung von 4 mol Dihalogenorganoboran RBHal₂ (**3**) [Hal = Cl: **3aa** (R = CH₃), **3ba** (R = C₂H₅), **3ca** (R = C₄H₉), **3da** (R = C₆H₅); Hal = Br: **3bb** (R = C₂H₅)] in hohen Ausbeuten zu 2 mol der neuen Verbindungen **4** mit der Zusammensetzung R₄Al₃B₄Hal₅O₆ (MS-Analysen) [Hal = Cl: **4aa** (R = CH₃), **4ba** (R = C₂H₅), **4ca** (R = C₄H₉), **4da** (R = C₆H₅); Hal = Br: **4bb** (R = C₂H₅)]. Die Struktur von **4aa**, **4ba**, **4ca** und **4bb** in Lösung ermittelte man mit Hilfe spektroskopischer Daten (IR; ¹H-, ¹¹B-, ¹⁷O- und ²⁷Al-NMR). Die Molekülstruktur des festen (C₆H₅)₄Al₃B₄Cl₅O₆ (**4da**) mit zwei über ein fünffach koordiniertes Aluminiumatom verknüpften (AlOBOBO)-Ringen wurde durch Röntgenstrahlbeugung bestimmt.

Novel Organoboron-Oxygen-Halogenaluminium Compounds from Triorganoboroxins with Aluminium Trihalides¹⁾

4 mol of triorganoboroxins (RBO)₃ (**1**) [R = CH₃ (**1a**), C₂H₅ (**1b**), C₄H₉ (**1c**), C₆H₅ (**1d**)] react with 6 mol of aluminium trihalides AlHal₃ (**2**) [Hal = Cl (**2a**), Br (**2b**)] under cleavage of 4 mol dihalogenoorganoboranes RBHal₂ (**3**) [Hal = Cl: **3aa** (R = CH₃), **3ba** (R = C₂H₅), **3ca** (R = C₄H₉), **3da** (R = C₆H₅); Hal = Br: **3bb** (R = C₂H₅)] leading in high yields to 2 mol of compounds **4** having the composition R₄Al₃B₄Hal₅O₆ (MS analyses) [Hal = Cl: **4aa** (R = CH₃), **4ba** (R = C₂H₅), **4ca** (R = C₄H₉), **4da** (R = C₆H₅); Hal = Br: **4bb** (R = C₂H₅)]. The structure of **4aa**, **4ba**, **4ca**, and **4bb** in solution is deduced from spectroscopic data (IR; ¹H, ¹¹B, ¹⁷O and ²⁷Al NMR). The molecular structure of the solid (C₆H₅)₄Al₃B₄Cl₅O₆ (**4da**) with two (AlOBOBO)-rings bonded through one penta-coordinated aluminium atom was determined by X-ray diffraction analysis.

Vor ca. 30 Jahren untersuchten mehrere Arbeitskreise Reaktionen der Triorganoboroxine (RBO)₃ (**1**) [R = C₄H₉ (**1c**)^{4,5)}, C₆H₅ (**1d**)⁶⁾] mit Aluminiumtrichlorid, AlCl₃ (**2a**)^{4–6)}. Verbesserte Herstellungsmethoden der Dichlororganoborane RBCl₂ (**3**) [R = C₄H₉ (**3ca**)^{4,5)}, C₆H₅ (**3da**)⁶⁾] standen damals im Vordergrund des Interesses. Die Reaktionen der Verbindungen **1** mit **2a** lieferten jedoch keine präparativ brauchbaren Ergebnisse: Butyl-dichlorboran^{4,5)} und Dichlorphenylboran⁶⁾ sowie weitere Alkyl-^{4,5)} und Aryl-⁶⁾dichlorborane konnten lediglich qualitativ nachgewiesen werden. Über den Reaktionsverlauf und die bei den Austauschreaktionen entstehenden sauerstoffhaltigen Zwischen- und Endprodukte teilten die Autoren nichts mit. Man begnügte sich vielmehr mit Angaben über ein „Aluminium-

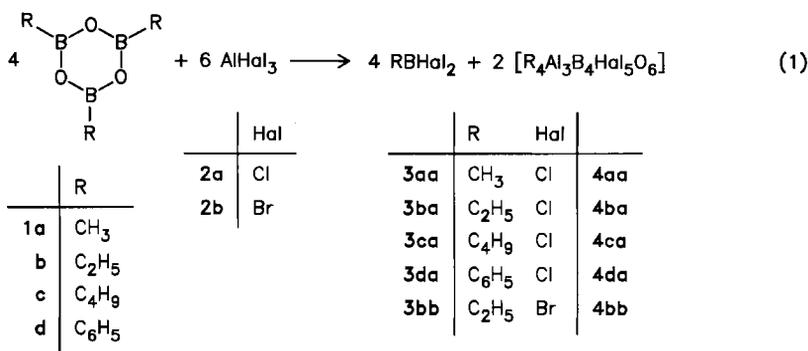
oxid im Rückstand⁴⁾ oder mit Hinweisen auf nichtflüchtige Produkte unbekannter Zusammensetzung⁵⁾. Berichtet wurde aber, daß Triisobutylboroxin⁵⁾ oder Triphenylboroxin (1d)⁶⁾ mit **2a** auch unter Bildung von Kohlenwasserstoffen wie Isobutan⁵⁾ bzw. Benzol⁶⁾ reagieren. Bei den früher durchgeführten Versuchen kann somit der Einfluß von Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden.

Inzwischen ist über die Reaktionen der Triorganoboroxine (**1**) mit Aluminiumtrihalogeniden (**2**) in der Originalliteratur nichts mehr berichtet worden. Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden erlauben jetzt bessere und detailliertere Einblicke in das offensichtlich komplexe Reaktionsgeschehen. Bei unseren Arbeiten über die präparative Verwendbarkeit des Triethylboroxins (**1b**)⁷⁾ haben wir auch die Reaktionen der Triorganoboroxine **1a, c** und **d** mit den Aluminiumtrihalogeniden **2** [AlHal₃; Hal = Cl (**2a**), Br (**2b**)] untersucht und berichten hier über die Ergebnisse.

Reaktionsprodukte aus Triorganoboroxinen (**1**) mit Aluminiumtrihalogeniden (**2**)

Läßt man bei $\approx 40^\circ\text{C}$ 4 mol Triethylboroxin (**1b**) mit 6 mol Aluminiumtrichlorid (**2a**) ohne Lösungsmittel reagieren, so erhält man unter Auflösen von (**2a**)_n zunächst eine farblose Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Minuten Kristalle abscheiden. In quantitativer Ausbeute bilden sich 2 mol einer Verbindung mit der Summenformel C₈H₂₀Al₃B₄Cl₅O₆ (**4ba**). Außerdem erhält man nach Gleichung (1) 4 mol Dichlorethylboran (**3ba**).

(**2a**)_n reagiert entsprechend mit Trimethylboroxin (**1a**) oder Tributylboroxin (**1c**) in Hexan bzw. mit Triphenylboroxin (**1d**) in Octan. Man gewinnt nach Gleichung (1) **4aa** (74%), **4ca** (78%) bzw. **4da** (68%). Mit Dialuminiumhexabromid (**2b**)₂ ist aus Triethylboroxin (**1b**) in Hexan nach Gl. (1) die Verbindung **4bb** in 67proz. Ausbeute neben Dibromethylboran (**3bb**) zugänglich.

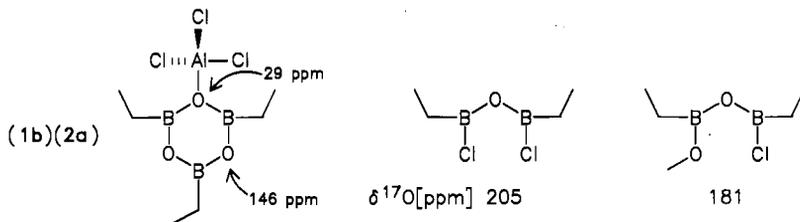


¹⁷O-NMR-Spektroskopisch⁸⁾ charakterisierten wir nicht nur die Verbindungen **4** (vgl. Tab. 3), sondern verfolgten auch die Reaktionen nach Gleichung (1). Wir setzten ¹⁷O-angereicherte Triorganoboroxine mit 5 bis max. 20% ¹⁷O-Atomen (**1a***, **1b***) ein, um den Weg der Sauerstoff-Atome direkt verfolgen und die ¹⁷O-

haltigen Haupt- und Nebenprodukte voneinander deutlich unterscheiden zu können.

Beim Vermischen von 4 mmol ^{17}O -angereichertem Trimethylboroxin (**1a***; $\delta^{17}\text{O} = 153$) und 6 mmol **2a** in Toluol beobachtet man im ^{17}O -NMR-Spektrum zwei Signale bei 146 und 110 ppm ($h_{1/2} = 180$ Hz) im Verhältnis $\approx 1:2$, die der Verbindung **4aa** (vgl. S. 1306) zuzuordnen sind. Außer der nahezu verschwundenen ^{17}O -Resonanz von **1a*** tritt trotz der ^{17}O -Anreicherung kein weiteres ^{17}O -NMR-Signal auf.

Aus 5 mmol ^{17}O -angereichertem Triethylboroxin (**1b***; $\delta^{17}\text{O} = 146$; $h_{1/2} = 300$ Hz) und 0.5 mmol **2a** bilden sich bei $\approx 20^\circ\text{C}$ in Toluol Kristalle von ^{17}O -angereichertem **4ba*** mit den ^{17}O -Resonanzen bei 142 und 107 ppm im 1:2-Verhältnis. Ein bei $\lesssim -20^\circ\text{C}$ hergestelltes und gemessenes Gemisch aus 5 mmol **1b*** und 0.5 mmol **2a** enthält neben **1b*** eine Verbindung mit ^{17}O -NMR-Signal bei 29 ppm ($h_{1/2} = 300$ Hz), das wir dem dreifach koordinierten Sauerstoff-Atom der 1:1-Additionsverbindung (**1b***)(**2a**) (vgl. Schema 1) zuordnen.



Beim Vermischen von 1 mmol **1b*** und 1 mmol **2a** treten außer den ^{17}O -NMR-Signalen von **4ba*** ($\delta^{17}\text{O} = 142, 107$) drei weitere ^{17}O -Resonanzen bei 205, 181 und 125 ppm auf. Das Signal bei 205 ppm ordnen wir dem Sauerstoff-Atom des 1,3-Dichlor-1,3-diethylidiboroxan zu. Die ^{17}O -Resonanz bei 181 ppm sollte zu O-Atomen von 1-Chlor-1,3-diethylidiboroxan-Gruppierungen gehören.

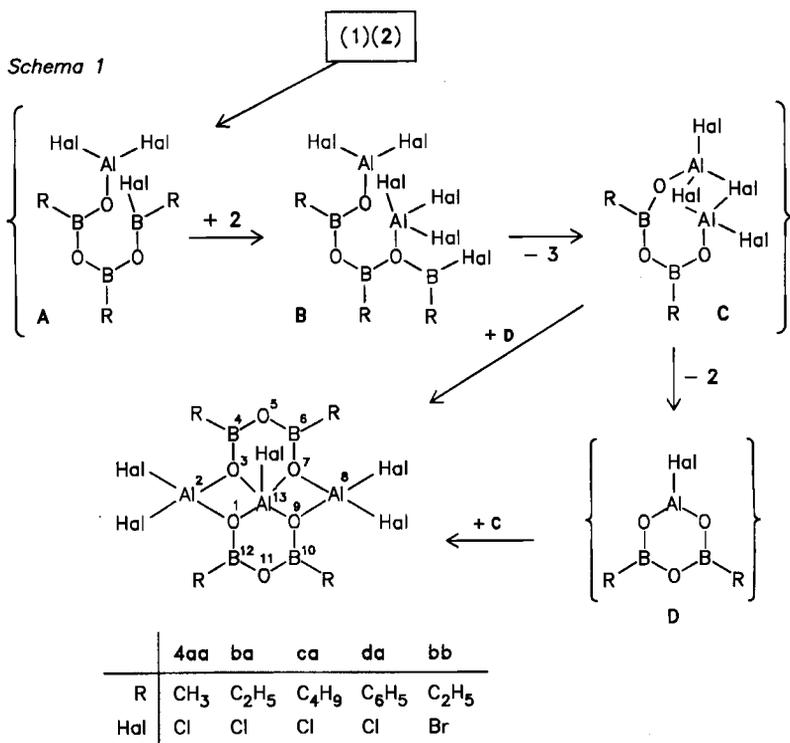
Das ^{17}O -NMR-Signal bei 125 ppm könnte Diethylhydroxyboran ($\delta^{17}\text{O} = 125$) zuzuordnen sein, das dann allerdings durch Protolyse des in **1b*** als Verunreinigung vorhandenen Tetraethylidiboroxans eingeschleppt wurde. Es kann aber auch von einer unbekanntem Verbindung mit BOB- oder ALOB-Gruppierung stammen.

2 mmol **1b*** und 1.5 mmol (**2b**)₂ liefern in Toluol bei $\approx 20^\circ\text{C}$ sofort eine Lösung von **4bb*** mit ^{17}O -NMR-Signalen bei 141 und 109 ppm. Die intensitätsschwache ^{17}O -Resonanz bei 125 ppm läßt sich wie bei der Bildung von **4ba*** nicht zweifelsfrei zuordnen.

Aufgrund der ^{17}O -NMR-spektroskopischen Befunde vermuten wir, daß aus **1** mit dem monomeren Aluminiumtrihalogenid (**2**) zunächst 1:1-Additionsverbindungen (**1**)(**2**) gebildet werden (vgl. Schema 1). Die Verbindungen vom Typ **4** haben aufgrund der Hetero-NMR-Daten⁸⁻¹⁰ (vgl. Tab. 3) und der Röntgenstrukturanalyse von **4da** (vgl. Abb. 1) die in Schema 1 angegebene Struktur.

Die Bildung der Verbindungen **4** beginnt vermutlich ausgehend von (**1**)(**2**) mit dem Austausch von Halogen gegen den Boryloxy-Rest am Aluminium-Atom unter Öffnung des

(BO)₃-Rings (vgl. Schema 1). Zunächst entstehen die Zwischenverbindungen vom Typ A, die bereits die in **4** auftretende Hal₂AlO-Gruppierung enthalten.



A reagiert dann vermutlich weiter mit **2** unter Bildung von **B**. Dieses spaltet leicht Dihalogorganoboran (**3**) ab und geht in die Zwischenverbindung vom Typ **C** über. Aus **C** entsteht unter Freisetzen von **2** ein BOAl-Zwischenprodukt des Typs **D** mit HalAlO₂-Gruppierung im BOBOAlO-Sechsring. **C** und **D** kombinieren miteinander unter Bildung des Produkts **4**, das gegenüber **1** und **2** stabil ist (vgl. S. 1310).

Der räumliche Aufbau von **4da** ließ sich mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse²⁾ ermitteln (vgl. Abb. 1).

Die BOBOAlO-Sechsringe der Verbindungen **4** sind danach analog zu den Verbindungen zusammengesetzt, die aus Octaalkylcyclotetrasiloxanen (Alkyl = Methyl, Ethyl) mit (**2a**)_n bzw. (**2b**)₂ hergestellt wurden¹¹⁾ und deren Aufbau über ein 5fach und zwei 4fach koordinierte Aluminium-Atome¹²⁾ ebenfalls mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse¹³⁾ bestätigt wurde. Anstelle der beiden SiOSiOAlO-Sechsringe liegen in den Verbindungen des Typs **4** zwei BOBOAlO-Sechsringe vor.

Diskussion der Strukturdaten der Verbindungen 4

Sämtliche kristallisierten Verbindungen **4** haben die Summenformel $R_4Al_3B_4Hal_5O_6$ und sind aufgrund der EI-Massenspektren¹⁴⁾ (vgl. Tab.2) monomolekular. Die kryoskopischen Molmassenbestimmungen von **4ba** und **4ca** liefern allerdings jeweils das nahezu doppelte Formelgewicht.

IR-Spektren¹⁵⁾

Die BO-Absorptionen von **4ba** und **4bb** treten um 1360, bei **4ca** um 1310 cm^{-1} auf. Die ν_{AlO} -Frequenz von **4ba** und **4bb** beobachtet man bei 660 bzw. 655 cm^{-1} . Die AlCl-Bindung von **4ba** absorbiert bei 570 und 460 cm^{-1} , die AlBr-Bindung von **4bb** bei 470 cm^{-1} . Weitere Absorptionsbanden von **4ca** findet man in Tab.1.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen 4

Verb.	Zugeordnete Banden [cm^{-1}]			Weitere Banden [cm^{-1}]
	ν_{BO}	ν_{AlO}	ν_{AlHal}	
4ba	1365	660	570, 460	1460 (m), 1295 (m), 1160 (s), 865 (m)
4ca	1310			1590 (m), 1060 (m, br), 810 (w), 690 (m)
4bb	1365	655	470	1460 (w), 1295 (m), 1160 (s), 865 (m)

Massenspektren¹⁴⁾

Die EI-Massenspektren der Verbindungen **4** (vgl. Tab.2) sind außer bei **4ba** durch Auftreten der Molekülmassen gekennzeichnet. Der Molekülpeak von **4da** ist Basispeak. Die Molekülmassen von **4aa**, **4ca** und **4bb** treten jeweils nur mit

Tab. 2. EI-Massenspektren der Verbindungen 4

Verbindung Nr. (Schmp. °C)	Molmasse ^{a)}	MP (% rel. Int.) ^{b)}	Massenspektrum	
			Basispeak (Zuordnung)	Weitere Bruchstückmassen (% rel. Int.)
4aa (231–232)	457.6	456 (<10)	421 ($M^+ - Cl$)	443 (54), 401 (26), 225 (26), 183 (51), 139 (29), 111 (23), 36 (22), 27 (46)
4ba (212)	513.6	kein	477 ($M^+ - Cl$)	295 (31), 239 (48), 183 (46), 139 (61), 55 (36), 36 (51), 28 (62)
4ca (139–140)	625.9	624 (<10)	210	223 (58), 196 (28), 111 (25), 83 (21), 55 (80), 22 (27), 19 (30)
4da (252–253)	705.9	704 (100)	704	572 (21), 495 (23), 391 (50), 312 (61), 287 (68), 209 (40), 183 (55), 104 (38), 36 (30)
4bb (>98, Zers.)	735.9	732 (<10)	653 ($M^+ - Br$)	329 (30), 273 (39), 168 (32), 139 (42), 55 (44), 27 (34)

^{a)} Chemische Molmasse. — ^{b)} Molmassen bez. auf die Isotopenmassen 1H , ^{12}C , ^{11}B , ^{16}O , ^{35}Cl , ^{79}Br .

<10% rel. Intensität auf. Intensivste Masse von **4ba** ist die um ein Chloratom reduzierte Molekülmasse m/z 478 (= 513 – 35). Die Abspaltung eines Halogenatoms ist auch bei **4aa** und **4bb** charakteristisch.

NMR-Spektren der Verbindungen **4aa**, **4ba**, **4ca** und **4bb**

Die ^1H -NMR-Signale¹⁶⁾ der Alkylgruppen der Verbindungen **4aa**, **4ba** und **4ca** findet man jeweils im Erwartungsbereich (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Kennzeichnende NMR-Signale (ppm) der Verbindungen **4aa** bis **4da** und **4bb**

Verb.	$\delta^1\text{H}$ () ^{a)}	$\delta^{11}\text{B}$ [$h_{1/2}$ (Hz)]	$\delta^{17}\text{O}$ [$h_{1/2}$ (Hz)]	$\delta^{27}\text{Al}$ ^{b)} [$h_{1/2}$ (Hz)]
4aa	0.38 (s)	31.8 [660]	146 [450], 110 [180] Verh. 1:2	90 [1200] 43 [375]
4ba	0.87 (m)	33.0 [670]	142 [900], 107 [300] Verh. 1:2	91 [1900] 42 [280]
4ca	1.1 (m)	31.4 [400]	n. b.	97 [s. breit] 44 [1400]
4da	n. b.	n. b.	n. b.	92 [s. breit] 43 [s. breit]
4bb	0.90 (m)	32.4 [1080]	141 [500], 109 [400] Verh. 1:2	90 [1900] 41 [400]

^{a)} Signal-Multiplizitäten: s = Singulett, m = Multiplett (nicht getrennte Signale). — ^{b)} Vgl. Erläuterungen im Text und Lit.¹⁰⁾

Die ^{11}B -Resonanzen⁹⁾ von **4aa**, **4ba** und **4bb** liegen im Bereich der Triorgano-boroxine **1a–c** bei 32–33 ppm mit Halbhöhenbreiten von 660–1080 Hz.

Im ^{17}O -NMR-Spektrum⁸⁾ der ^{17}O -angereicherten Verbindungen **4aa***, **4ab*** und **4bb*** beobachtet man jeweils zwei ^{17}O -NMR-Signale bei 146–140 bzw. 110–107 ppm im 1:2-Intensitätsverhältnis. Die relativ breiten ^{17}O -NMR-Signale von **4aa*** bei 146 bzw. von **4ba*** und **4bb*** bei 141–142 ppm sind den BOB-Gruppierungen mit zweifach koordinierten Sauerstoffatomen zuzuordnen. Die deutlich schmalere, intensitätsstärkere ^{17}O -NMR-Signale bei 110 (**4aa***), 109 (**4bb***) bzw. 107 ppm (**4ba***) gehören zu den an zwei Aluminium-Atome und an ein Bor-Atom gebundenen, dreifach koordinierten Sauerstoffatomen (vgl. Abb. 1).

Die ^{27}Al -NMR-Spektren¹⁰⁾ der Verbindungen **4aa***, **4ba***, **4ca*** und **4bb*** sind durch jeweils zwei Signale bei 40–45 ($h_{1/2}$ = 150–400 Hz) bzw. 90–98 ($h_{1/2}$ = 1200–1900 Hz) ppm gekennzeichnet (vgl. Tab. 3). Die schmalen ^{27}Al -Resonanzen sind dem an vier Sauerstoff-Atome und ein Chlor-Atom gebundenen, fünffach koordinierten Aluminium-Atom zuzuordnen. Die ^{27}Al -NMR-Signale mit Halbhöhenbreiten bis zu ≈ 2000 Hz gehören zu den beiden vierfach koordinierten Aluminium-Atomen, die an jeweils zwei Sauerstoff- und Chlor-Atome gebunden sind. Das Integrationsverhältnis der beiden ^{27}Al -Resonanzen beträgt wegen der Störung durch das Probenkopfsignal jeweils $\approx 1:1$ statt 2:1.

Kristall- und Molekülstrukturanalyse von **4da**²⁾

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4da**

Formel $C_{24}H_{20}Al_3B_4Cl_5O_6$, Molmasse 705.88; Kristallgröße $0.69 \times 0.40 \times 0.33$ mm, Farbe weiß
 $a = 11.619(1)$, $b = 12.756(1)$, $c = 13.511(4)$ Å; $\alpha = 63.935(3)$, $\beta = 71.593(4)$, $\gamma = 66.152(7)^\circ$
 $V 1621.90 \text{ \AA}^3$, $d_c 1.45 \text{ g cm}^{-3}$. — Raumgruppe $P\bar{1}$ (No 2), $Z = 2$
 $\mu 52.82 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda 1.54178 \text{ \AA}$, $T 20^\circ\text{C}$
 Nonius CAD-4 Diffraktometer, Meßmethode Θ - 2Θ , Θ -Bereich ($^\circ$) 3.7–75.6
 Gemessene Reflexe 6732, unabhängig 6722, davon beobachtet 5138 ($I \geq 2\sigma(I)$)
 Empirische Absorptionskorrektur, verfeinerte Parameter 379
 $R 0.042$, $R_w 0.055$, max. Restelektronendichte 0.3 e \AA^{-3}
 Lösungsmethode: Direkte Methode, H-Atom Positionen gefunden, nicht verfeinert

Tab. 5. Atomparameter von **4da**. $U_{\text{äq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$ (U_i sind Eigenwerte der Matrix U_{ij})

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
CL1	1.0363(1)	0.8422(1)	0.4760(1)	0.052
CL2	0.6598(1)	0.7246(1)	0.8889(1)	0.068
CL3	0.9910(1)	0.6894(1)	0.8292(1)	0.064
CL4	0.8551(1)	1.0194(1)	0.1973(1)	0.051
CL5	0.5381(1)	1.0181(1)	0.3354(1)	0.059
AL1	0.8412(1)	0.8580(1)	0.5378(1)	0.033
AL2	0.8204(1)	0.7513(1)	0.7708(1)	0.041
AL3	0.7284(1)	0.9732(1)	0.3468(1)	0.036
O1	0.7929(2)	0.8188(2)	0.4399(1)	0.034
O2	0.8414(2)	0.7064(2)	0.6546(1)	0.036
O3	0.8534(2)	0.6053(2)	0.5401(1)	0.042
O4	0.7471(2)	1.0147(2)	0.4515(1)	0.035
O5	0.7941(2)	0.9033(2)	0.6627(1)	0.036
O6	0.6881(2)	1.1159(2)	0.5795(1)	0.038
C1	0.8717(3)	0.4697(2)	0.7385(2)	0.039
C2	0.8653(3)	0.3761(3)	0.7152(2)	0.045
C3	0.8754(4)	0.2595(3)	0.7954(3)	0.054
C4	0.8890(4)	0.2358(3)	0.9010(3)	0.059
C5	0.8979(4)	0.3248(3)	0.9252(3)	0.061
C6	0.8887(4)	0.4419(3)	0.8451(3)	0.054
C7	0.7907(3)	0.6673(2)	0.3577(2)	0.037
C8	0.7705(4)	0.7477(3)	0.2496(2)	0.047
C9	0.7529(4)	0.7099(3)	0.1754(3)	0.054
C10	0.7553(4)	0.5918(3)	0.2067(3)	0.053
C11	0.7746(4)	0.5103(3)	0.3127(3)	0.054
C12	0.7935(3)	0.5473(3)	0.3863(2)	0.047
C13	0.6206(3)	1.2480(3)	0.3924(2)	0.042
C14	0.6480(4)	1.2800(3)	0.2768(3)	0.061
C15	0.5815(5)	1.3924(4)	0.2065(3)	0.076
C16	0.4881(5)	1.4740(4)	0.2519(5)	0.076
C17	0.4623(5)	1.4477(4)	0.3638(5)	0.078
C18	0.5264(4)	1.3352(3)	0.4346(3)	0.061
C19	0.7083(3)	1.0404(3)	0.7810(2)	0.041
C20	0.5967(4)	1.1274(4)	0.8066(3)	0.058
C21	0.5682(4)	1.1468(4)	0.9057(4)	0.067
C22	0.6530(4)	1.0812(4)	0.9804(3)	0.063
C23	0.7657(4)	0.9977(3)	0.9556(3)	0.053
C24	0.7938(3)	0.9774(3)	0.8563(3)	0.045
B1	0.8561(3)	0.5973(3)	0.6434(2)	0.037
B2	0.8133(3)	0.7002(3)	0.4462(2)	0.037
B3	0.6886(3)	1.1221(3)	0.4763(3)	0.035
B4	0.7327(3)	1.0196(3)	0.6704(3)	0.036

Geeignete Kristalle von **4da** wurden durch Umkristallisieren aus Toluol gewonnen. Anschließend erwärmte man (≈ 1 h) die feste Verbindung auf $\approx 120^\circ\text{C}$ und ließ rasch auf $\approx 20^\circ\text{C}$ abkühlen. Ohne die Nachbehandlung waren die Kristalle für die Röntgenstrahlbeugung nicht geeignet.

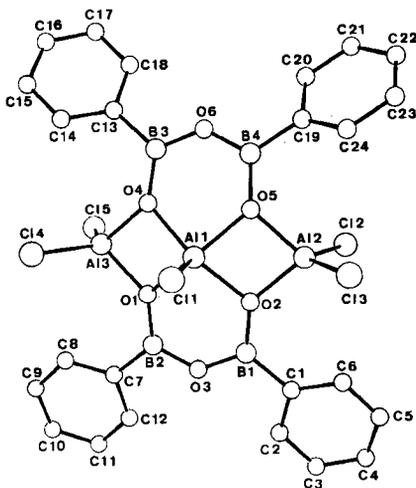


Abb. 1. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **4da**

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in **4da**

Bindungsabstände in (Å)			Bindungswinkel in ($^\circ$)		
Al1 - C11	2.112(1)	O1 - Al1 - C11	104.2(1)	Al3 - O1 - Al1	97.9(1)
Al1 - O1	1.896(2)	O2 - Al1 - C11	104.5(1)	B2 - O1 - Al1	125.8(2)
Al1 - O2	1.884(2)	O4 - Al1 - C11	107.0(1)	B2 - O1 - Al3	136.2(2)
Al1 - O4	1.883(2)	O5 - Al1 - C11	107.7(1)	Al2 - O2 - Al1	98.5(1)
Al1 - O5	1.871(2)	O2 - Al1 - O1	93.0(1)	B1 - O2 - Al1	126.4(2)
Al2 - C12	2.074(1)	O4 - Al1 - O1	79.0(1)	B1 - O2 - Al2	135.2(2)
Al2 - C13	2.086(2)	O5 - Al1 - O1	148.1(1)	B2 - O3 - B1	134.1(3)
Al2 - O2	1.813(2)	O4 - Al1 - O2	148.5(1)	Al3 - O4 - Al1	98.2(1)
Al2 - O5	1.817(2)	O5 - Al1 - O2	79.0(1)	B3 - O4 - Al1	129.1(2)
Al3 - Cl4	2.092(1)	O5 - Al1 - O4	91.8(1)	B3 - O4 - Al3	131.4(2)
Al3 - Cl5	2.087(1)	Cl3 - Al2 - C12	117.3(1)	Al2 - O5 - Al1	98.8(1)
Al3 - O1	1.803(2)	O2 - Al2 - C12	113.3(1)	B4 - O5 - Al1	129.3(2)
Al3 - O4	1.810(2)	O5 - Al2 - C12	114.4(1)	B4 - O5 - Al2	130.7(2)
		O2 - Al2 - C13	112.0(1)	B4 - O6 - B3	131.5(3)
C1 - B1	1.551(4)	O5 - Al2 - C13	112.5(1)	O3 - B1 - O2	116.8(3)
O2 - B1	1.403(4)	O5 - Al2 - O2	82.3(1)	O3 - B2 - O1	117.0(3)
O3 - B1	1.363(4)	Cl5 - Al3 - Cl4	117.3(1)	O4 - B3 - O6	118.6(3)
C7 - B2	1.552(5)	O1 - Al3 - Cl4	112.0(1)	O6 - B4 - O5	118.7(3)
O1 - B2	1.401(4)	O4 - Al3 - Cl4	112.4(1)		
O3 - B2	1.365(4)	O1 - Al3 - Cl5	113.7(1)		
C13 - B3	1.559(5)	O4 - Al3 - C15	113.3(1)		
O4 - B3	1.400(4)	O4 - Al3 - O1	83.4(1)		
O6 - B3	1.359(4)				
C19 - B4	1.551(5)				
O5 - B4	1.399(4)				
O6 - B4	1.360(4)				

Die experimentellen Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **4da** sind in Tab. 4 zusammengestellt. Tab. 5 enthält die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel findet man in Tab. 6.

Die Molekülstruktur gibt Abb. 1 wieder. Das zentrale Aluminiumatom Al1 von **4da** bildet mit zwei an den Bor-Atomen phenylsubstituierten O–B–O–B–O-Ketten, die spiroartig miteinander verbundenen sind, parallel zueinander liegende O–B–O–B–O–Al-Sechsringe. Durch das an das Aluminium-Atom zusätzlich gebundene Chlor-Atom Cl1 ist Al1 pentakoordiniert. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei anderen Aluminium-Verbindungen^{13,17,18)} ist die bei **4da** gefundene Koordinationsgeometrie des Aluminium-Atoms Al1 eindeutig tetragonal pyramidal¹⁹⁾.

Die am zentralen Al1-Atom gebundenen Sauerstoffatome O1, O2, O4 und O5 sind paarweise an zwei weitere Aluminium-Atome Al2 und Al3 gebunden. Die sich so ergebenden AlOAl-Brücken weisen in den AlO-Abständen eine deutliche Unsymmetrie auf. Die endständigen Chlor-Atome Cl2 bis Cl5 vervollständigen die tetraedrische Koordination an den Aluminium-Atomen Al2 und Al3.

Beide O–B–O–B–O–Al-Sechsringe sind annähernd planar und liegen parallel zueinander. Das Aluminium-Atom Al1 ragt allerdings deutlich (0,49 Å) aus der Ebene der Sauerstoff- und Bor-Atome heraus. Die Phenylreste sind vermutlich durch intramolekulare, sterische Abstoßung um die B–C-Bindungen verdreht. Die gemittelten Torsionswinkel betragen -8° (B1–C1), 11° (B2–C7), -23° (B3–C13) und 34° (B4–C19).

Reaktionsverhalten der Verbindungen 4

1. *Thermisches Verhalten:* Die kristallisierten Verbindungen **4** sind thermisch z. T. bis $>200^\circ\text{C}$ stabil. **4aa**, **4ba** und **4da** können im Vakuum sublimiert werden. **4ca** zersetzt sich bereits beim Schmelzen um 140°C . **4bb** verändert sich schon $<100^\circ\text{C}$ unter Farbvertiefung irreversibel.

2. *Gegenüber Luft und Feuchtigkeit:* Gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind die fünf kristallisierten Verbindungen **4** unterschiedlich empfindlich. Verbindung **4ba** (Gef. 2,81% B_C) bleibt an feuchter Luft bei $\leq 20^\circ\text{C}$ mehrere Stunden nahezu unverändert (Gef. B_C-Wert nach 1 h = 2,78% B_C). **4aa**, **4ca**, **4da** und **4bb** werden an der Luft langsam autoxydiert. **4da** ist hygroskopisch. **4bb** bildet an der Luft sofort flüssige Produkte.

3. *Gegenüber Solventien:* Die Löslichkeit von **4ba** in Benzol ist bei $\approx 20^\circ\text{C}$ etwa dreimal so groß wie in Hexan. Außer **4da**, das auch in Arenen schwer löslich ist, lassen sich sämtliche Verbindungen **4** aus Aliphaten umkristallisieren.

4. *Gegenüber Lewisbasen:* Die Verbindungen **4** bilden mit Lewisbasen wie z. B. mit Aceton, Essigsäure-ethylester oder mit Benzonitril Additionsverbindungen. Im Überschuß der Lewisbase erfolgt Zersetzung zu Produkten unbekannter Zusammensetzung. **4ba** und Aceton [IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1670\text{ cm}^{-1}$], **4ba** und Essigsäure-ethylester [IR: Keine Absorptionsbanden bei 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$) und 1370 cm^{-1} (ν_{COC})], **4ba** und C₆H₅CN sowie **4da** und C₆H₅CN bilden 1:1-Additionsverbindungen.

Benzol) erfolgten bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — Die B_C -Werte (B gebunden an C) bestimmte man mit wasserfreiem Trimethylamin- N -oxid in siedendem Toluol²¹.

Geräte: IR¹⁵: Spektrometer Perkin Elmer 297, in Benzol bzw. Nujol, und Nicolet 7199 FT-IR für den Bereich von 400–4000 cm^{-1} , KBr-Preßlinge. — Massenspektren¹⁴: Finnigan MAT CH 5 für Molmassen fester und flüssiger Proben. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren¹⁶: Bruker WP 80 (80 MHz), in $[\text{D}_8]$ Toluol (Locksubstanz), Tetramethylsilan extern, $\delta = 0$. — $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren⁹: Varian FT-NMR XL 100 (32.1 MHz), $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ extern, $\delta = 0$. — $^{17}\text{O-NMR}$ -Spektren⁸: Bruker WH 400 (54.2 MHz), in $[\text{D}_8]$ Toluol (Locksubstanz), H_2^{17}O extern, $\delta = 0$. — $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektren¹⁰: Bruker WH 400 (104.3 MHz), $\text{Al}(\text{acac})_3$ extern, $\delta = 0$.

Edukte: Trimethylboroxin (**1a**) stellte man in Anlehnung an Literaturangaben²²) aus Dibrommethylboran²³) mit Wasser her (vgl. unten). — Triethylboroxin (**1b**) wurde aus Dibortrioxid mit Triethylboran²⁴) nach bekannter Methode²⁵) in vergrößertem Maßstab²⁶) hergestellt. $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Angereichertes Triethylboroxin (**1b***) gewann man aus $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -angereichertem Tetraethylboroxan^{1,27,28}) unter Zusatz von Ethyldiboranen(6) (als Austauschkatalysator)²⁹). — Tributylboroxin (**1c**) erhielt man aus Tributylboran mit Ameisensäure³⁰). — Triphenylboroxin (**1d**) wurde aus Dihydroxyphenylboran, bezogen von Heyl & Co., Berlin, in siedendem Toluol unter Ausschleusen des Wassers bei Normaldruck hergestellt³¹). — Wasserfreies Aluminiumtrichlorid (**2a**)_n, bezogen von Merck-Schuchardt, sublimierte man vor Gebrauch im Argonstrom bei 200–300°C unter Normaldruck. Das wasserfreie Dialuminiumhexabromid (**2b**)₂, bezogen von Fluka, Buchs (Schweiz), wurde ohne Reinigung verwendet. — Dibortrioxid stammte von Riedel de Haën und wurde vor Gebrauch ≈ 30 h i. Vak. bei $\approx 180^\circ\text{C}$ getrocknet.

Trimethylboroxin (1a): Zu 120.7 g (0.65 mol) Dibrommethylboran²³) in 130 ml Dekalin tropft man unter Rühren bei 0°C 11.7 g (0.65 mol) Wasser und treibt das Hydrogenbromid im Argon-Strom in eine mit Wasser gefüllte Vorlage. Anschließend wird nach ≈ 1 h Rückflußkochen unter Normaldruck über eine 40-cm-Vakuummantelkolonne ($\varnothing = 15$ mm, gefüllt mit Glaswendeln, 5 mm \times 2 mm) destilliert. Man gewinnt 16.6 g (61%) reines ($^{11}\text{B-NMR}$) **1a**; Sdp. 79–81°C.

$^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$]Trimethylboroxin (**1a***) wurde entsprechend mit $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -angereichertem Wasser (21.7% ^{17}O , 62.2% ^{18}O , Ventron, Karlsruhe) hergestellt. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.34$ (s). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 32.5$ ($h_{1/2} = 165$ Hz). — $^{17}\text{O-NMR}$: $\delta = 153$ ($h_{1/2} = 65$ Hz).

2,2,8,8,13-Pentachlor-4,6,10,12-tetramethyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-4,6,10,12-tetrabora-2,8,13-trialuminatetetracyclo[7.3.1.0^{3,13}.0^{7,13}]tridecan (4aa): Zu 3.32 g (25.0 mmol) **2a** in 15 ml Hexan gibt man unter Rühren mindestens 2.13 g (17.0 mmol) **1a**. Nach 0.5 h wird vom Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 3.01 g (78%) rohes **4aa**, das aus Hexan 2.86 g (74%) gelbliche Kristalle, Schmp. 231–232°C, liefert; DSC-Messung³²): Schmp. 224°C (scharf). — IR (Nujol): 1200 (m, br), 900 (s, br), 800 (m) cm^{-1} . — Massenspektrum (70 eV): m/z 456 ($^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_5$, M^+ <10% rel. Int.), 443 (54), 421 (Basispeak), 401 (26), 225 (26), 183 (51), 139 (29), 111 (23), 36 (22), 27 (46). — NMR-Daten vgl. Tab. 3.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Al}_3\text{B}_4\text{Cl}_5\text{O}_6$ (457.6) Ber. C 10.50 H 2.63 Al 17.69 B 9.45 Cl 38.74 B_C 3.15
Gef. C 10.42 H 2.89 Al 17.72 B 9.55 Cl 38.51 B_C 2.52³³)

4aa* (^{17}O -angereichert) wird entsprechend aus **2a** mit **1a*** hergestellt; vgl. $^{17}\text{O-NMR}$ -Signale in Tab. 3.

2,2,8,8,13-Pentachlor-4,6,10,12-tetraethyl-Derivat (4ba): Man erwärmt mindestens 23.02 g (137.4 mmol) **1b** und 9.56 g (71.7 mmol) **2a** unter Rühren auf $\approx 40^\circ\text{C}$, wobei sich **2a** löst und anschließend kristallisiertes **4ba** ausfällt. Nach Abkühlen auf $\approx 20^\circ\text{C}$ werden i. Vak.

19.3 g farblose Flüssigkeit [^{11}B -NMR: $\delta^{11}\text{B} = 63.5$ (**3ba**), $\delta^{11}\text{B} = 33.5$ (**1b**)] abgezogen. Man erhält als Rückstand 12.26 g (99.9%) farbloses, feinkristallines **4ba** (Schmp. 212 °C; DSC-Messung³²: 197 °C scharf), das sich i. Hochvak. (≈ 130 °C) quantitativ sublimieren läßt. Löslichkeiten bei ≈ 20 °C: 20.2 g **4ba** in 100 g Benzol, 6.4 g in 100 g Hexan. **4ba** bleibt bei ≤ 20 °C in trockener Luft mehrere h unverändert. — IR (Benzol): 1460 (m), 1365 (m, vBO), 1295 (m), 1160 (s), 865 (m), 660 [$\nu(\text{AlO})$], 570 und 460 [$\nu(\text{AlCl})$] cm^{-1} . — Massenspektrum (70 eV): kein M^+ , m/z 477 ($^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_4$, Basispeak), 295 (31% rel. Int.), 239 (48), 183 (46), 139 (61), 55 (36), 36 (51), 28 (62). — NMR-Daten vgl. Tab. 3.

$\text{C}_3\text{H}_{20}\text{Al}_3\text{B}_4\text{Cl}_5\text{O}_6$ (513.6) Ber. C 18.71 H 3.93 Al 15.76 B 8.42 Cl 34.51 B_C 2.81
Gef. C 19.03 H 4.10 Al 15.63 B 7.98 Cl 34.80 B_C 2.78
Molmasse 924 (kryoskop. in Benzol)

4ba* wird in analoger Weise aus **2a** mit **1b*** gewonnen; vgl. ^{17}O -Signale in Tab. 3.

4,6,10,12-Tetrabutyl-2,2,8,8,13-pentachlor-Derivat (**4ca**): Zu 3.92 g (29.4 mmol) **2a** in 25 ml Hexan gibt man unter Rühren mindestens 5.07 g (20.16 mmol) **1c**. **2a** geht in die gelbe Lösung. Im Vak. wird alles Leichtflüchtige (≤ 80 °C) (Hexan, **3ca**) abgezogen. Die zurückbleibenden 6.13 g (99.9%) braunes, rohes **4ca** werden in Pentan aufgenommen. Bei -78 °C gewinnt man 4.78 g (78%) gelbliches **4ca**, Schmp. 139–140 °C; DSC-Messung³²: Schmp. 107 °C (Zers.). Löslichkeiten bei ≈ 20 °C: 105 g **4ca** in 100 g Benzol, 45 g in 100 g Hexan. — DSC-Messung³²: Zwischen 57.9 und 87.9 °C exotherme Umwandlung im festen Zustand (Enthalpie = 16.1 J/g). — IR (KBr): 1590 (m), 1310 (s, br, vBO), 1060 (m, br), 810 (w), 690 (m) cm^{-1} . — Massenspektrum (70 eV): m/z 624 ($^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_5$, $\text{M}^+ < 10\%$ rel. Int.), 223 (58), 210 (Basispeak), 196 (28), 111 (25), 83 (21), 55 (80), 22 (27), 19 (30). — NMR-Daten vgl. Tab. 3.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Al}_3\text{B}_4\text{Cl}_5\text{O}_6$ (625.9) Ber. C 30.70 H 5.80 Al 12.93 B 6.91 Cl 28.32 B_C 2.30
Gef. C 30.96 H 6.03 Al 13.01 B 6.75 Cl 29.55 B_C 2.17
Molmasse 1120 (kryoskop. in Benzol)

2,2,8,8,13-Pentachlor-4,6,10,12-tetraphenyl-Derivat (**4da**): Zu 0.90 g (6.76 mmol) **2a** in ≈ 12 ml Octan gibt man 1.4 g (4.49 mmol) **1d** und erhitzt ≈ 10 h unter Rühren auf ≈ 100 °C. Vom braunen Niederschlag wird die Lösung von Dichlorphenylboran (**3da**) ($\delta^{11}\text{B} = 55.4$) abfiltriert. Man wäscht das braune Pulver mit ≈ 15 ml Hexan, trocknet es i. Vak. bei ≈ 20 °C und erhält 1.34 g (84%) rohes **4da**. Aus 200 ml Benzol wird umkristallisiert: 1.08 g (68%) farbloses würfelförmiges **4da**, Schmp. 252–253 °C, DSC-Messung³²: Schmp. 254 °C (scharf). Löslichkeiten bei ≈ 80 °C: ≈ 0.3 g **4da** in 100 g Benzol. **4da** ist hygroskopisch. — IR (Nujol): 1600 (s), 1220 (m, br), 1040 (m), 1010 (m), 810 (m) cm^{-1} . — Massenspektrum (70 eV): m/z 704 ($^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_5$, M^+ , Basispeak), 572 (rel. Int. 21%), 495 (23), 391 (50), 312 (61), 287 (68), 209 (40), 183 (55), 104 (38), 36 (30).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Al}_3\text{B}_4\text{Cl}_5\text{O}_6$ (705.9) Ber. C 40.84 H 2.86 Al 11.47 B 6.13 Cl 25.11 B_C 2.04
Gef. C 40.59³⁴ H 2.85³⁴ Al 12.05 B 6.05 Cl 25.12 B_C 1.86

4da für die Röntgenstrukturanalyse: Man erwärmt kristallisiertes **4da** 60 min auf 115–125 °C und läßt rasch abkühlen.

2,2,8,8,13-Pentabrom-4,6,10,12-tetraethyl-Derivat (**4bb**): Zur gerührten Suspension von 39.7 g (75 mmol) (**2b**)₂ in ≈ 60 ml Hexan gibt man mindestens 16.43 g (98 mmol) **1b**. Kurz nach dem Auflösen von (**2b**)₂ bildet sich eine untere braune, viskose Flüssigkeitsphase, die langsam auskristallisiert. Man filtriert die Hexan-Lösung mit **3bb** vom Rohprodukt ab und erhält nach Trocknen i. Vak. 25.96 g (72%) rohes **4bb**. Aus Hexan gewinnt man 24.16 g (67%) **4bb** als bräunliche Nadeln, Schmp. > 98 °C (Zers.), DSC-Messung³²: Schmp. 95 °C

(Zers.). Löslichkeiten bei $\approx 20^\circ\text{C}$: 18 g **4bb** in 100 g Benzol, 7.4 g in 100 g Hexan. An feuchter Luft wird **4bb** sofort flüssig. — IR (Benzol): 1460 (w), 1365 (m, ν_{BO}), 1295 (m), 1160 (s), 865 (m); (KBr): 655 [$\nu(\text{AlO})$], 470 [$\nu(\text{AlBr})$] cm^{-1} . — Massenspektrum (70 eV): m/z 732 ($^{11}\text{B}_4^{79}\text{Br}_5$; M^+ , <10% rel. Int.), 653 (Basispeak), 329 (30), 273 (39), 168 (32), 139 (42), 55 (44), 27 (34). — NMR-Daten vgl. Tab. 3.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Al}_3\text{B}_4\text{Br}_5\text{O}_6$ (735.9) Ber. C 13.06 H 2.74 Al 11.00 B 5.88 Br 54.29 B_C 1.96
Gef. C 13.11 H 2.83 Al 11.06 B 5.93 Br 54.22 B_C 1.68

$^{17/18}\text{O}$ -Angereichertes **4bb*** stellt man in analoger Weise aus (**2b**)₂ mit $^{17/18}\text{O}$ -angereichertem **1b*** her; vgl. ^{17}O -NMR-Spektrum in Tab. 3.

*Dimeres (Dichloraluminiumoxy)diethylboran*¹⁾ aus **1b** mit *dimerem Dichlorethylaluminium*: Man tropft zu 946.8 mg (3.73 mmol) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$)₂ in 5 ml Toluol bei -78°C unter Rühren 417 mg (2.48 mmol) **1b** und läßt langsam auf $\approx 20^\circ\text{C}$ erwärmen. Bei 1 Torr/ $\approx 20^\circ\text{C}$ wird alles Leichtflüchtige abgezogen. Aus 987.1 mg Rückstand lassen sich bei 0.001 Torr/ 60°C 114.4 mg (0.62 mmol) Produkt vom Schmp. 66°C ¹⁾ sublimieren; Rückstand: IR (Benzol): $\nu_{\text{AlOB}} = 1155 \text{ cm}^{-1}$. Im Destillat lassen sich Triethylboran ($\delta^{11}\text{B} = 90$) und wenig Chlor-diethyl-boran ($\delta^{11}\text{B} = 78$) nachweisen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 823-96-1 / **1b**: 3043-60-5 / **1c**: 7359-98-0 / **1d**: 3262-89-3 / **2a**: 7446-70-0 / **2b**: 7727-15-3 / **4aa**: 100111-82-8 / **4ba**: 100111-83-9 / **4ca**: 100111-84-0 / **4da**: 100111-85-1 / **4bb**: 100111-86-2

- ¹⁾ 71. Mitteilung über Borverbindungen; 70. Mittel.: R. Köster, Y.-H. Tsay, C. Krüger und J. Serwatowski, Chem. Ber. **119**, 1174 (1986).
- ²⁾ Röntgenstrukturanalyse von **4da** (1983): Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51617, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁾ Jetzige Adresse: Chemische Fakultät, Politechnika Warszawska, 00-664 Warschau, Polen.
- ⁴⁾ P. A. McCusker und L. J. Glunz, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4253 (1955).
- ⁵⁾ J. C. Perrine und R. N. Keller, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1823 (1958).
- ⁶⁾ R. N. Keller und E. M. Van der Wall, Adv. Chem. Ser. **32**, 221 (1961).
- ⁷⁾ R. Köster, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3a, S. 745, Thieme Stuttgart 1982.
- ⁸⁾ ^{17}O -NMR-Daten mit ^{17}O -angereicherten Präparaten (vgl. S. 1311): R. Benn und A. Rufinska, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁹⁾ ^{11}B -NMR-Daten: R. Benn und R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁰⁾ ^{27}Al -NMR-Daten: 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.
- ¹¹⁾ A. A. Zhdanov, K. A. Andrianov und A. A. Bogdanova, Izv. Akad. Nauk SSSR **1961**, 1261; engl. 1172 [Chem. Abstr. **56**, 1472 (1962)].
- ¹²⁾ C. Ercolani, A. Camilli und G. Sartori, J. Chem. Soc. A **1966**, 606.
- ¹³⁾ M. Bonamico und G. Dessy, J. Chem. Soc. A **1968**, 291.
- ¹⁴⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁵⁾ IR-Daten: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁶⁾ ^1H -NMR-Daten: R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁷⁾ R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen und C. Krüger, Angew. Chem. **95**, 808 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 779 (1983).
- ¹⁸⁾ Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3397 (1972).

- ¹⁹⁾ Verwendete Computer-Programme waren: TRACER von *Lawton* und *Jacobson* für Zell-Reduktion; *Sheldricks* SHELX-76 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLS-Programmes von *Hirshfeld*, *Coppens*, *Leiserowitz* und *Rabinovich* für die abschließende Verfeinerung; *Davis'* DAESD 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.
- ²⁰⁾ Lit.⁷⁾, S. 816.
- ²¹⁾ R. Köster und Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 70 (1967).
- ²²⁾ Lit.⁷⁾, S. 836.
- ²³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- ²⁴⁾ R. Köster, P. Binger und W. V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **3**, 359 (1973); vgl. Lit.⁷⁾, S. 147f.
- ²⁵⁾ J. Goubeau und H. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **267**, 1 (1951); W. V. Dahlhoff und R. Köster, *J. Org. Chem.* **42**, 3151 (1977); vgl. Lit.⁷⁾, S. 848.
- ²⁶⁾ R. Köster, G. Seidel und J. Serwatowski, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht (1982/1983).
- ²⁷⁾ R. Köster und W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 54.
- ²⁸⁾ W. Fenzl und R. Köster, *Inorg. Synth.* **22**, 188 (1983); vgl. Lit.⁷⁾, S. 814.
- ²⁹⁾ R. Köster und P. Idelmann, unveröffentlicht, Mülheim an der Ruhr 1981; vgl. Lit.⁷⁾, S. 838.
- ³⁰⁾ M. Kumada, M. Ishikawa und K. Yoshida, *Mem. Fac. Eng., Osaka Univ.* **3**, 201 (1962) [*Chem. Abstr.* **57**, 2238 (1962)]; vgl. Lit.⁷⁾, S. 834.
- ³¹⁾ Lit.⁷⁾, S. 838–839.
- ³²⁾ DSC-Messungen: W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³³⁾ Trotz ≈ 3 h Erhitzens in siedendem Toluol wird mit $(\text{H}_3\text{C})_3\text{NO}$ der B_C-Wert nicht quantitativ erfaßt.
- ³⁴⁾ Verbrennung in Gegenwart von V₂O₅.

[229/85]