

Abbildung 3. Schematische Energieprofile solvolytischer Austauschreaktionen in TFE. Obere Linie: Langsame Ionisation (konventionelle S_N1-Reaktion). Untere Linie: Geschwindigkeitsbestimmende Carbokation-Nucleophil-Kombination mit direkt beobachtbarer Zwischenstufe. – Ionenpaarung und Protonenübertragungsschritte sind nicht berücksichtigt.

könnte das Studium solcher Reaktionskaskaden eine neue Ära der Untersuchung solvolytischer Austauschreaktionen eröffnen. Weil nun Salz- und Solvens-Effekte für beide Reaktionsschritte getrennt studiert werden können, sollten sich viele Ungereimtheiten früherer Interpretationen von Mechanismen solvolytischer Austauschreaktionen beseitigen lassen.

Eingegangen am 5. Juli 2002 [Z19671]

- [1] a) C. K. Ingold, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1217–1221; b) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Cornell University, New York, **1969**.
- [2] *Carbonium Ions*, Vol. 1–5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Interscience, New York, **1968–1976**.
- [3] P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [4] a) X. Creary, *Advances in Carbocation Chemistry*, Vol. 1, JAI, Greenwich, CT, **1989**; b) J. M. Coxon, *Advances in Carbocation Chemistry*, Vol. 2, JAI, Greenwich, CT, **1995**.
- [5] a) Siehe die Kapitel „Carbocations“: R. A. Cox in *Organic Reaction Mechanisms* (Hrsg.: A. C. Knipe, W. E. Watts), Wiley, Chichester, **1985–2001**; b) A. Streitwieser, Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [6] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1328–1334.
- [7] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1393–1405.
- [8] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–957.
- [9] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500–9512.
- [10] R. A. McClelland, *Tetrahedron* **1996**, 52, 6823–6858.
- [11] J. P. Richard, T. L. Amyes, M. M. Toteva, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 981–988.
- [12] T. W. Bentley, G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, 17, 121–158.
- [13] D. N. Kevill in *Advances in Quantitative Structure-Property Relationships*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Charton), JAI, Greenwich, CT, **1996**, S. 81–115.
- [14] Zu Salzeffekten bei Solvolysereaktionen: D. J. Raber, J. M. Harris, P. von R. Schleyer in *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Szwarc), Wiley, New York, **1974**, S. 247–374.
- [15] C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron* **1988**, 44, 5761–5770.
- [16] C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3639–3641.
- [17] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6918–6928.

Umwandlung von *arachno*-Nonaboran in Azanonaboran: unerwartete Abspaltung eines fest eingebundenen Boratoms**

Mohamed E. El-Zaria,* Udo Dörfler,
Matthias Hofmann und Detlef Gabel

Das polyedrische Azanonaboran (RH₂N)B₈H₁₁NHR (R = iPr, **1**) ist durch Umsetzung des Dimethylsulfido-*arachno*-nonaborans 4-(Me₂S)B₉H₁₃ mit drei Äquivalenten eines primären Amins einfach zugänglich.^[1] Wie gezeigt wurde, verläuft die Reaktion stufenweise: Durch Ligandenaustausch bildet sich zunächst Amino-substituiertes 4-(RH₂N)B₉H₁₃, das mit weiterem Amin NH₂R¹ zur gemischten Spezies R¹H₂NB₈H₁₁NHR reagiert.^[1b] Diese Verbindungen erwiesen sich als Vorstufen für Azacarborane^[2] und Azametallaborane^[3] und kommen darüber hinaus für Anwendungen in der Bor-Neutroneneinfangtherapie infrage.^[4] Die Reaktion von (Me₂S)B₉H₁₃ zu (RH₂N)B₈H₁₁NHR umfasst die Abspaltung eines Boratoms und die Umlagerung des Clusters. Wir berichten hier über die Umwandlung von B-substituierten Nonaboranen in Azanonaborane. Anhand der Experimente können wir angeben, welches Boratom abgespalten wird, sowie einen Mechanismus für die Umlagerung des Clusters vorschlagen.

B-substituierte B₁₀H₁₄-Derivate^[5] lassen sich in einem zweistufigen Prozess über 6,9-(Me₂S)₂B₁₀H₁₂-Zwischenstufen leicht in die entsprechenden *arachno*-Nonaborane überführen.^[6] Wir synthetisierten Ethyl-, Brom- und Deuteroderivate des Decaborans(**14**), die unter den Reaktionsbedingungen stabil sind (die Brom- und Ethylsubstituenten werden durch Et₃N nicht substituiert,^[6a] und beim Rückflusserhitzen von tetradeuteriertem (Me₂S)B₉H₁₃ mit Et₂NH in Benzol findet kein Deuteriumaustausch statt^[6c]). Folgende (Me₂S)B₉H₁₃-Cluster mit substituierten Boratomen wurden von uns hergestellt (Schema 1, Tabelle 1): Et an B² (**2**) oder B⁷ (**3**), Br an B² (**4**), B⁶ (**5**) oder B¹ (**6**), D an B¹, B², B³ und B⁷ (**7**). Die Positionen der Substituenten wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch eindeutig bestimmt.

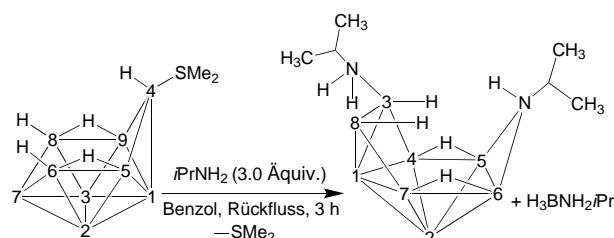
Die Substituenten am B₉-Cluster wurden nach Umsetzen mit Isopropylamin in den folgenden Positionen des B₈N-Clusters wiedergefunden (Schema 1, Tabelle 1): Et an B² (**2**) ⇒ B² (**8**), Et an B⁷ (**3**) ⇒ B⁶ (**9**); Br an B² (**4**) ⇒ B² (**10**), Br an B⁶ (**5**) ⇒ B⁷ (**11**), Br an B¹ (**6**) ⇒ bromfreier B₈N-Cluster **1**. Das 1,2,3,7-tetradeuterierte Nonaboran **7** reagierte entweder zum 2,4,6- oder zum 2,5,7-trideuterierten B₈N-Cluster **12**. Die Ergebnisse der NMR-Studien belegen zwar den Verlust eines

[*] M. E. El-Zaria, Dr. U. Dörfler, Prof. Dr. D. Gabel

Fachbereich Chemie
Universität Bremen
Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-2871
E-mail: marzok@uni-bremen.de

Dr. M. Hofmann
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.



Schema 1. Umsetzung der B_9 -Cluster **2–7** zu den B_8N -Clustern **1, 8–12**. Die Zuordnung der Formelnummern geht aus Tabelle 1 hervor. *exo*-ständige H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

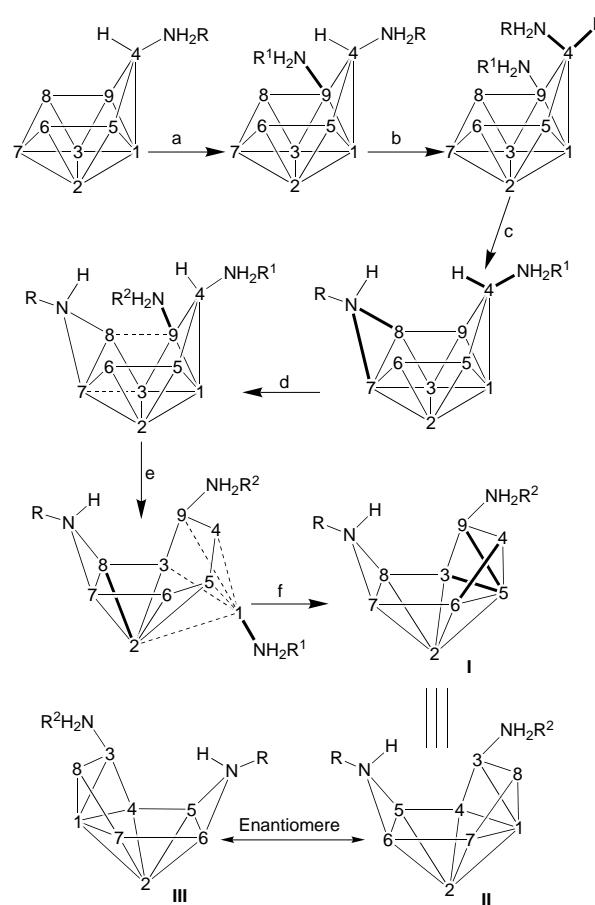
Tabelle 1. Position der Substituenten an den Boratomen der B_9 - und B_8N -Cluster (siehe Schema 1).

B_9	Substituent	Position am B_9 -Cluster	Position am B_8N -Cluster	B_8N
2	Et	2	2	8
3	Et	7	6	9
4	Br	2	2	10
5	Br	6	7	11
6	Br	1	–	1
7	D	1, 2, 3, 7	2, 5, 7 oder 2, 4, 6	12

Deuteriumatoms (Tabelle 2), allerdings konnte die Position der drei übrigen Deuteriumatome (an B^2 , B^5 und B^7 oder an B^2 , B^4 und B^6) nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Boratome B^2 , B^3 , B^6 und B^7 des B_9 -Clusters nehmen demzufolge im B_8N -Cluster die Positionen B^2 , B^4 , B^7 bzw. B^6 ein, während das B^1 -Atom des B_9 -Clusters abgespalten wird (Schema 1). Anhand dieser Ergebnisse schlagen wir für die stufenweise Umlagerung des aminosubstituierten B_9 -Clusters folgenden Mechanismus vor (Schema 2):

a) In einem ersten Schritt addiert ein R^1NH_2 -Molekül an das B^9 - oder B^5 -Atom des Clusters $4-(RH_2N)B_9H_{13}$. Zwei Beobachtungen stützen diesen Vorschlag: 1) Bei der Reaktion von $4-(Me_2S)B_9H_{13}$ mit RNH_2 kann das Zwischenprodukt $5-(RH_2N)B_9H_{13}$ isoliert werden.^[7] 2) Beim



Schema 2. Umlagerung des Nonaboran-Clusters zum Azanonaboran-Cluster (**I**: ursprüngliche Nummerierung des B_9 -Clusters, **II** und **III**: Nummerierung des B_8N -Clusters nach IUPAC).^[10] Fette Linien markieren neu gebildete Bindungen, gestrichelte Linien gebrochene Bindungen.

Rückflusserhitzen von $5\text{-OMe-4-(}i\text{PrH}_2\text{N)}B_9H_{12}$ mit $i\text{PrNH}_2$ im Überschuss in Benzol wird keine Umsetzung beobachtet.

Tabelle 2. ^{11}B - und 1H -NMR-Daten ($CDCl_3$, 20 °C, 200 MHz) der B_8N -Cluster **1, 8–12**.^[a]

B_8N	B^1	B^2	B^3	B^4	B^5	B^6	B^7	B^8	$\mu\text{-H}(4,5)$ $\mu\text{-H}(6,7)$	NH
1	1.82 [2.57]	–55.61 [–0.65]	–21.46 [1.29]	–31.76 [0.86]	–11.11 [2.51]	–11.11 [2.51]	–33.41 [0.86]	–30.76 [0.55] [–0.64]	–2.04 [–1.99]	–1.56
8	2.94 [2.58]	–43.91 [–]	–20.06 [1.28]	–32.3 [0.84]	–9.88 [2.34]	–10.6 [2.49]	–31.65 [0.84]	–30.62 [0.56]	–1.9 [–1.75]	–1.55
9	0.76 [2.48]	–53.79 [–0.55]	–21.73 [1.26]	–31.67 [0.77]	–10.6 [2.21]	0.76 [–]	–32.91 [0.77]	–30.68 [0.52] [–0.55]	–2.24 [–1.89]	–1.36
10	3.46 [3.06]	–41.77 [–]	–20.58 [1.21]	–28.8 [1.25]	–10.08 [2.75]	–10.08 [2.86]	–28.8 [1.25]	–28.8 [0.73] [–0.41]	–1.34 [–1.34]	–1.34
11	12.06 [3.59]	–47.28 [–0.29]	–18.09 [1.18]	–28.77 [0.82]	–7.41 [2.70]	–4.72 [2.93]	–38.92 [–]	–23.25 [0.77] [–0.51]	–2.47 [–1.72]	–0.95
12	1.64 [2.49]	–55.64 [–]	–21.46 [1.36]	–32.53 [0.74] ^[b]	–10.65 [–] ^[c]	–11.14 [2.55] ^[c]	–31.82 [–] ^[b]	–30.65 [0.46]	–2.21 [–0.61]	–1.64

[a] Angaben in ppm, $\delta(^1H)$ in eckigen Klammern. Die Spektren wurden mit einem Bruker-DP-200-Spektrometer aufgenommen. [b], [c] Eine eindeutige Zuordnung der Deuteriumsubstituenten zu B^5 oder B^6 bzw. zu B^4 oder B^7 ist nicht möglich.

- b) Wie bereits beschrieben,^[8] wechselt der RNH_2 -Substituent an B^4 von der *exo*- in die *endo*-Position, möglicherweise unterstützt durch eine geschwächte $\text{B}^9\text{-B}^4$ -Bindung.
- c) Der RNH_2 -Substituent lagert sich von B^4 in eine Brückensposition über der $\text{B}^7\text{-B}^8$ -Bindung um. Die Beobachtung, dass **3** (Et an B^7) langsamer reagiert als **2** (Et an B^2), stützt diese Annahme. Die R^1NH_2 -Gruppe lagert sich von B^9 in die *exo*-Position an B^4 um.^[7] (Siehe auch Lit. [6b] für eine analoge Umlagerung.)
- d) Ein drittes Aminmolekül, R^2NH_2 , addiert an das B^9 -Atom.
- e) Die $\text{B}^8\text{-B}^9$ - und die $\text{B}^7\text{-B}^3$ -Bindungen brechen, und unter Diamond-Square-Diamond(DSD)-Umlagerung^[9] der Atome B^2 , B^3 , B^7 und B^8 bildet sich eine neue Bindung zwischen B^2 und B^8 .
- f) Nach Umlagerung der R^1NH_2 -Gruppe von der B^4 - in die B^1 -Position werden die $\text{B}^1\text{-NH}_2\text{R}^1$ -Einheit und zwei H-Atome abgespalten. Dass spezifisch das B^1 -Atom eliminiert wird, belegen die Umsetzungen des Deuterium-substituierten **7** und des Brom-substituierten **6**. Die Bildung der $\text{B}^5\text{-B}^3$, $\text{B}^5\text{-B}^9$ - und $\text{B}^6\text{-B}^4$ -Bindungen vervollständigt die Umlagerung zum Azanonaboran-Cluster.

Der Verbleib der Boratome B^1 , B^2 , B^6 und B^7 (aus den Experimenten mit Et- und Br-substituierten Clustern) sowie des Boratoms B^3 (aus dem Experiment mit einem tetradeutierierten Cluster) bildet die experimentelle Grundlage des vorgeschlagenen Mechanismus. Berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebungen sowie COSY- ^{11}B - und CW- ^1H - ^{11}B -NMR-Spektren belegen, dass der Ethylsubstituent im B_8N -Cluster **9** an B^6 geknüpft ist (gegenüberliegend dem *exo*-ständigen Liganden an B^3). Die Daten zeigen des Weiteren, dass das Bromatom an B^6 im B_9 -Cluster **5** im B_8N -Cluster **11** an B^7 und nicht an B^4 gebunden ist. Der Verbleib der Boratome B^5 , B^8 und B^9 wurde nicht aufgeklärt, aber der vorgeschlagene Mechanismus würde nur eine minimale Zahl an Bindungs-umlagerungen erfordern (eine DSD-Umlagerung und das Schließen des Clusters nach Abspaltung von B^1). Die Abspaltung des Boratoms B^1 , das sich *nicht* auf der offenen Seite des Cluster befindet, ist überraschend. Quantenchemische Rechnungen könnten Aufschluss darüber geben, ob die Umlagerung tatsächlich über den vorgeschlagenen Reaktionsweg verläuft, und Hinweise liefern zur relativen Stabilität der Intermediate, zur Herkunft der H-Atome, die zusammen mit B^1 abgespalten werden, und zu den Umlagerungen der übrigen H-Atome.

Experimentelles

1, 8–12: Bei Raumtemperatur wurde Isopropylamin (0.1 g, 1.74 mmol) zu einer Lösung von $(\text{Me}_2\text{S})\text{B}_9\text{H}_{13}$ in 10 mL wasserfreiem Benzol (0.1 g) gegeben und das Reaktionsgemisch 3 h zum Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. **8** und **9** wurden durch Dünnschichtchromatographie mit CH_2Cl_2 als Eluens gereinigt ($R_f = 0.31$). Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in CHCl_3 /Hexan (1:3) bei -20°C gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat eingeengt. **1** (DCI): m/z (%) 214 (95) [M^+], **8**, **9** (EI, 750 eV, 200 °C): m/z (%) 242 (24) [M^+], **10**, **11** (EI, 750 eV, 200 °C): m/z (%) 293 (18) [M^+], **12** (FAB $^+$): m/z (%) 217 (100) [M^+].

Eingegangen am 30. April 2002,
veränderte Fassung am 2. September 2002 [Z19208]

- [1] B. M. Graybill, A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 626–631; b) U. Dörfler, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2547–2550.
- [2] U. Dörfler, D. L. Ormsby, R. Greatrex, J. D. Kennedy, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 268–273.
- [3] a) U. Dörfler, J. D. Kennedy, L. Barton, C. M. Collins, N. P. Rath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 707–708; b) U. Dörfler, P. A. Salter, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 947–958.
- [4] a) M. E. El-Zaria, U. Dörfler, D. Gabel, *J. Med. Chem.*, im Druck; b) C. Bauer, U. Dörfler, D. Gabel, *Eur. J. Med. Chem.*, im Druck.
- [5] a) N. J. Blay, I. Dunstan, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1960**, 430–433; b) J. A. Dopke, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4896–4897; c) R. F. Sprecher, B. E. Aufderheide, G. W. Luther III, J. C. Carles, *J. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4404–4410.
- [6] a) T. L. Heying, C. Naar-Colin, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 282–285; b) H. Beall, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1420–1422; c) G. M. Bodner, F. R. Scholer, L. J. Todd, L. E. Senor, J. C. Carter, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 942–945.
- [7] L. F. K. Callaghan, U. Dörfler, D. T. McGrath, M. Thornton-Pett, D. J. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 441–444.
- [8] a) X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1573–1575; b) J. Müller, P. Paetzold, U. Englert, J. Rumsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 97–102.
- [9] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 231–232.
- [10] G. J. Leigh in *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell, Oxford, **1990**, S. 217–225.

Katalyse in fluorigen Zweiphasensystemen ohne perfluorierte Lösungsmittel: Anwendung auf Pd-vermittelte Suzuki- und Sonogashira-Kupplungen**

Carl Christoph Tzschucke, Christian Markert,
Heiko Glatz und Willi Bannwarth*

Einfache Handhabung, leichte Rückgewinnung und potenzielle Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren sind bei katalytischen Reaktionen nach wie vor von großer Bedeutung. Eine verbreitete Lösung dieses Problems sind immobilisierte Katalysatoren. Die Immobilisierung lässt sich durch kovalente Anknüpfung an organische Polymere oder anorganische Träger erreichen.^[1] Alternativ können Katalysatoren an Kieselgel^[2–4] oder Umkehrphasen-Kieselgel adsorbiert werden.^[5] In einigen Fällen beeinflusst die Immobilisierung dabei die Katalysatorstabilität positiv.^[6,7] Ein wesentlicher Vorteil derartiger trägergebundener Katalysatoren ist, dass sie durch Filtrieren oder Dekantieren leicht vom Reaktionsprodukt getrennt werden können. Im Idealfall sollten Produkte erhalten werden, die keine oder nur geringe Verunreinigungen durch Übergangsmetalle aufweisen, sodass keine zusätzlichen Reinigungsschritte nötig wären. Dies ist insbe-

[*] Prof. Dr. W. Bannwarth, Dipl.-Chem. C. C. Tzschucke,
Dipl.-Chem. C. Markert, Dipl.-Chem. H. Glatz
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-8705
E-mail: willi.bannwarth@organik.chemie.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch Fluka (Buchs, CH) unterstützt.