

5 Experimentalteil

5.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Argon oder Stickstoff durchgeführt. Apparaturen wurden unter Vakuum ausgeheizt und mit Schutzgas gespült, Lösungsmittel nach den gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre mit getrockneten und inertgasgesättigten deuterierten Lösungsmitteln abgefüllt. Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diente der nicht vollständig deuterierte Anteil des Lösungsmittels als interner Standard, bei den ^{11}B -NMR-Spektren wurde $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als externer Standard verwendet. ^[68]

Verwendete NMR-Spektrometer:

NMR-Gerät	Kern	Frequenz	Operator/in
Bruker DRX 200	^1H	200.13 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	64.21 MHz	Frau D. Gutruf
	^{13}C	50.32 MHz	Herr G. Kohl Frau A. Eckert
Avance 300	^1H	300.13 MHz	Herr M. Walker
Bruker DRX 400	^1H	400.13 MHz	Herr M. Walker

UV-Spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Gerät Lambda 12 des Herstellers Perkin Elmer durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur der Firma Büchi in mit Schutzgas gespülten und abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt. Die Werte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden von Frau U. Gärtner, Frau C. Vetter und Herrn F. Liebscher an einem Heraeus C,H,N,O-Rapid vorgenommen.

Verwendete Massenspektrometer:

Massenspektrometer	Ionisierungsmethode	Operator
Varian MAT CH-7	EI, CI	Frau B. Termin, Frau D. Gutruf
Jeol JMS 700	FAB, LT-FAB	Herr N. Nieth
VG ZAB-2F	EI, HR-EI	Frau A. Seith
Finnigan TSG 700	EI, ESI	Frau A. Seith, Herr Dr. J. Gross
A VG 70-SE	FAB	Herr M. Walker
HP-5890 II (HP-5971 MSD)	GC-EI-MS	Frau A. Maier, Frau B. Bach, Herr A. Ziegler, Herr A. Weiß

Elektrochemische Messungen wurden von Frau D. Gutruf unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Dichlormethan-Lösungen mit 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ als Leitsalz, Silber-Arbeits Elektrode und Standard-Kalomel-Referenzelektrode.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Hans Pritzkow an einem Siemens-Stoe AED 2 Vierkreisdiffraktometer bzw. an einem Bruker AXS Smart 1000 CCD (Mo- K_α -Strahlung, ω -Scans, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS86) und die Verfeinerung mit SHELXL97 mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 .^[108] Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die R-Werte wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad \text{für alle Reflexe}$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{für beobachtete Reflexe } I > 2\sigma$$

5.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschriften hergestellt oder freundlicherweise von Mitarbeitern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

Bis(1-imidazolyl)dimethylsilan^[64]

2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorboran^[109]

4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol^[110]

Bis-1-imidazolymethan^[111]

Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan^[111]

Dimethylbromboran^[112]

Chlorboran^[113]

5,10,15,20-Tetra-*para*-tolyl-porphyrin (H₂TTP)^[78]

Dilithio-5,10,15,20-tetra-*para*-tolyl-porphyrin (Li₂TTP)^[81]

5,10,15,20-Tetra-*para*-chlorphenyl-porphyrin (H₂TpCIPP)^[78]

Dibortetrachlorid^[114]

Mg·C₁₄H₁₀(thf)₃ („Bogdanovic-Magnesium“)^[106]

Tetrakis[3,5-(bistrifluormethyl)phenyl]borat^[107]

5.3 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von tetramerem (1) und pentamerem 1-Imidazolyboran (2)^[115]

Ansatz:	0.38 g	(2.68 mmol)	1-Trimethylsilylimidazol
	3.10 ml	(2.76 mmol)	BH ₂ Cl-Lösung (0.89 M in THF)
	20 ml		THF

Die Edukte werden bei 0°C aus zwei Tropftrichtern innerhalb von einer Stunde synchron in THF getropft. Es wird weitere drei Stunden bei 0°C, anschließend über Nacht bei R.T. gerührt. Die entstandene Lösung wird im Vakuum auf 3 ml eingeeengt und über eine G3-Umkehrfritte mit 3 cm SiO₂ filtriert. Flüchtige Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen.

Die Säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt über SiO₂ (0.04-0.06 mesh, 15 h HV-getrocknet) als stationäre Phase in einer Trennsäule (2 cm x 28 cm) bei -25°C (Kryostat). Als Eluens dient eine Mischung aus Diethylether/Hexan im Verhältnis 1:1. Die Detektion erfolgt per DC (SiO₂) und Iodkammer sowie GC-MS-Analyse.

Die erste Fraktion enthält **1**, in der zweiten Fraktion liegt **2** zu 64 % angereichert neben **1** vor. Durch Sublimation an der Diffusionspumpe werden beide Fraktionen weiter gereinigt. Aus der ersten Fraktion wird bei 150°C und 10⁻⁴ mbar kristallines **1** erhalten; unter den selben Bedingungen kann **1** aus der zweiten Fraktion abgereichert werden, wodurch das Pentamere **2** in reiner Form zugänglich ist.

Tetrameres 1-Imidazolyboran (1):

Ausbeute: 107 mg (50 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 85°C

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.4 (br., 8H, BH₂), 7.00 (s, 8H, CH=CH), 7.29 (s, 4H, N=CH-N)

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 124.1 (CH=CH), 137.6 (N=CH-N)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.1 (t, ¹J_{B-H} = 99.3 Hz)

EI-MS: m/z (%): 319 (100) $[M-H]^+$, 239 (28) $[C_9H_{14}B_3N_6]^+$,
173 (34) $[C_6H_{12}B_3N_4]^+$, 159 (34) $[C_6H_9B_2N_4]^+$, 93
(34) $[C_3H_7B_2N_2]^+$.

HR EI-MS: $C_{12}H_{20}^{11}B_4N_8$
ber.: 319.2105; gef.: 319.2136; $\Delta m = 3.1$ mmu.

Pentameres 1-Imidazolyboran (2):

Ausbeute: 60 mg (28 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 95°C

1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.95$ (s, 8H, $\underline{CH=CH}$), 7.56 (s, 4H, N=CH-N)

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 124.6$ ($\underline{CH=CH}$), 140.0 (N=CH-N)

^{11}B -NMR (64.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -9.5$ (s)

EI-MS: m/z (%): 398 (100) $[M-H]^+$, 319 (33) $[C_{12}H_{19}B_4N_8]^+$,
173 (58) $[C_6H_{12}B_3N_4]^+$, 93 (90) $[C_3H_7B_2N_2]^+$.

Ergebnis: Die Darstellung von **1** und **2** gelingt in moderater Ausbeute.

Versuch 2: Darstellung von tetramerem 4,5-Dimethyl-1-imidazolyboran (**5**)

Ansatz:	3.02 g	(17.9 mmol)	4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol
	20.2 ml	(18.0 mmol)	BH_2Cl -Lösung (0.89 M in THF)
	170 ml		THF

4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol wird in 150 ml THF gelöst und bei 0°C vorgelegt. Die Chlorboranlösung wird mit THF auf ein Volumen von 40 ml verdünnt und innerhalb von vier Stunden zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei R.T. wird die entstandene Lösung auf 20 ml eingeeengt und über eine G3-Umkehrfritte, gefüllt mit drei Zentimeter SiO_2 , filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Da das Produkt Spuren von Nebenprodukten enthält, wird es durch Sublimation bei 200°C / 10^{-4} mbar gereinigt.

Ausbeute:	1.65 g (85 %) farbloser Feststoff
Schmelzpunkt:	120°C
Elementaranalyse:	C ₂₀ H ₃₆ B ₄ N ₈ (431.8)
	ber.: C 55.63 H 8.40 N 25.95
	gef.: C 54.62 H 8.53 N 25.19
¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 2.12 (s, 24H, CH ₃), 6.64 (s, 4H, C2-H)
¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 8.2 (s, CH ₃), 128.1 (s, C=C), 135.3 (s, N=C-N)
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂):	δ = -11.8 (s, br.).
EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 431 (55) [M-H] ⁺ , 337 (8) [C ₁₅ H ₂₉ B ₄ N ₆] ⁺ , 229 (60) [C ₁₀ H ₂₀ B ₃ N ₄] ⁺ , 216 (28) [C ₁₀ H ₁₈ N ₄ B ₂] ⁺ , 203 (12) [C ₁₀ H ₁₆ BN ₄] ⁺ , 121 (100) [C ₅ H ₁₁ B ₂ N ₂] ⁺ , 108 (29) [C ₅ H ₉ BN ₂] ⁺

Ergebnis: Die Darstellung von **5** gelingt in hoher Ausbeute.

Versuch 3: Umsetzung von 4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol mit Dimethylbromboran zu polymerem Dimethyl(4,5-dimethyl-1-imidazoly)boran (6)

Ansatz:	1.38 g	(8.20 mmol)	4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol
	0.99 g	(8.20 mmol)	Dimethylbromboran
	80 ml		Dichlormethan

Dimethylbromboran wird innerhalb 2.5 h bei 0°C zu einer Lösung aus 4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol in Dichlormethan getropft. Es bildet sich weißer Niederschlag, der auf der Lösung schwimmt. Der Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen.

EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 544 (2) [C ₂₈ H ₅₂ B ₄ N ₈] ⁺ , 529 (4) [C ₂₇ H ₄₉ B ₄ N ₈] ⁺ , 449 (5) [C ₂₃ H ₄₅ B ₄ N ₆] ⁺ , 313 (17) [C ₁₆ H ₃₂ B ₃ N ₄] ⁺ , 177 (35) [C ₉ H ₁₉ B ₂ N ₂] ⁺ , 136 (73) [C ₇ H ₁₄ BN ₂] ⁺ , 41 (100) [C ₂ H ₆ B] ⁺ .
---------------	---

Ergebnis: Es entstehen keine cyclischen Verbindungen, sondern polymeres **6**.

Versuch 4: Darstellung der cyclischen Diboroniumverbindung 8

Ansatz:	0.19 g	(0.91 mmol)	Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)- methan (7)
	0.23 g	(0.91 mmol)	Bortribromid
	140 ml		Dichlormethan

Die Edukte werden jeweils in 20 ml Dichlormethan gelöst und aus zwei Tropftrichtern innerhalb 45 min synchron zu 100 ml Dichlormethan getropft. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der Filtrückstand wird mehrmals mit Dichlormethan und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.13 g (32 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: > 260°C (Zersetzung)

¹H-NMR (200 MHz, D₆-DMSO): δ = 2.21 (s, 12H, CH₃), 2.23 (s, 12H, CH₃), 6.70 (s, 4H, CH₂), 9.38 (s, 4H, N=CH-N)

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₆-DMSO): δ = 8.0 (CH₃), 9.1 (CH₃), 55.7 (CH₂), 126.1 (CMe=CMe-N), 126.4 (CMe=CMe-N), 135.4 (N=CH-N)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, D₆-DMSO): δ = -12.3

FAB-MS: m/z (%): 749 (1) [M-H]⁺, 579 (11) [M-BBr₂]⁺

Ergebnis: Die Darstellung von **8** gelingt in moderater Ausbeute.

Versuch 5: Darstellung von Bis(3-boran-1-imidazolyl)dimethylsilan (10)

Ansatz:	1.93 g	(10.0 mmol)	Bis(1-imidazolyl)dimethylsilan
	20.5 ml	(20.5 mmol)	BH ₃ ·thf-Lösung (1.00 M in THF)
	60 ml		THF

Zu einer Lösung von Bis(1-imidazolyl)dimethylsilan in THF wird bei -78°C tropfenweise eine Lösung von BH₃·thf in THF getropft. Nach dem Auftauen auf R.T.

wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Pentan und Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Das Rohprodukt wird aus einer heißgesättigten THF-Lösung bei -20°C umkristallisiert. Durch mehrmaliges Einengen der Mutterlauge kann die Ausbeute optimiert werden.

Ausbeute:	1.77 g (80 %) farblose Würfel		
Schmelzpunkt:	160°C (Zersetzung)		
Elementaranalyse:	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}$ (220.0)		
	ber.:	C 43.68	H 8.25 N 25.47
	gef.:	C 43.73	H 8.22 N 25.38
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$):	$\delta = 1.11$ (s, 6H, CH_3), 2.17 (br., 6H, BH_3), 7.15 (s, 2H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H-N}$), 7.27 (s, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-N}$), 8.19 (s, 2H, $\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H-N}$)		
$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$):	$\delta = -5.9$ (CH_3), 119.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-N}$), 127.9 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H-N}$), 139.2 ($\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H-N}$)		
$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$):	$\delta = -21.5$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 91$ Hz)		

Ergebnis: Die Darstellung von **10** gelingt in hoher Ausbeute.

Versuch 6: Umsetzung von Bis(3-boran-1-imidazolyl)dimethylsilan (10**) mit *t*BuLi**

Ansatz:	66 mg	(0.30 mmol)	Bis(3-boran-1-imidazolyl)- dimethylsilan (10)
	0.36 ml	(0.61 mmol)	<i>t</i> BuLi (1.70 M in Pentan)
	8 ml		THF

Zu der auf -78°C gekühlten Lösung von **10** in THF wird eine Lösung aus *t*BuLi in Pentan getropft. Man lässt auftauen, rührt 30 min bei R.T. und entfernt anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Ausbeute: 70 mg farbloser Feststoff

- $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$):** $\delta = 2.28$ (br., 6H, BH_3), 6.66 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 7.18 (s, 1H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, D_8THF):** $\delta = 123.0, 123.2, 123.3, 126.9, 140.0, 151.2$
- $^{11}\text{B-NMR}$ (64.3MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$):** $\delta = -22.8$ (br.)

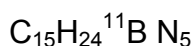
Ergebnis: Eine zweifache Deprotonierung von **10** gelingt nicht, stattdessen erfolgt nach einfacher Deprotonierung in C2-Position eine Wanderung der Silylgruppe zum Carbenkohlenstoffatom.

Versuch 7: Darstellung von Bis(1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylboran (11)

Ansatz:	5.25 g	(37.5 mmol)	1-Trimethylsilylimidazol
	4.10 g	(18.7 mmol)	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorboran
	100 ml		Dichlormethan

Bei -30°C wird zu einer Lösung aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorboran in Dichlormethan 1-Trimethylsilylimidazol gegeben. Nach zwei Stunden lässt man auftauen und entfernt das Lösungsmittel unter Vakuum. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen unter Vakuum bleibt das Produkt als farbloser Feststoff zurück.

- Ausbeute:** 4.00 g (75 %) farbloser Feststoff
- Schmelzpunkt:** 122°C
- $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 1.15$ (s, 12H, CH_3), 1.60 (m, 4H, CH_2), 1.85 (m, 2H, CH_2), 7.04 (s, 2H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H-N}$), 7.13 (s, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-N}$), 7.79 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH-N}$)
- $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 17.6$ ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$), 32.2 (CH_3), 39.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 56.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 121.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-N}$), 131.4 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H-N}$), 142.8 ($\text{N}=\text{CH-N}$)
- $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 28.2$
- EI-MS:** m/z (%): 285 (2) $[\text{M}]^+$, 270 (1) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

HR EI-MS:ber.: 285.2125; gef.: 285.2111; $\Delta m = 1.4$ mmu**Ergebnis:** Die Darstellung von **11** gelingt in hoher Ausbeute.**Versuch 8: Umsetzung von **11** mit Methylierungs- und Silylierungsreagenzien**

Ansatz	11	Reagenz	LM	Bedingungen
A	0.88 g 2.81 mmol	2 eq MeI	30 ml CH ₂ Cl ₂	-78°C (1 h), R.T. (16 h)
B	0.69 g 2.41 mmol	2 eq Me ₃ OBF ₄	30 ml CH ₂ Cl ₂	R.T. (16 h), Filtration des Niederschlags
C	0.99 g 3.47 mmol	2 eq Me ₃ SiBr	40 ml Hexan/THF	in Hexan, R.T. (3.5 h) in THF, 75°C (2 h), R.T. (16 h)

Ergebnis: Aus Ansatz A wird **11** unverändert zurückgewonnen. Bei Ansatz B wird ein weißer Feststoff erhalten, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung die Zersetzung der Edukte anzeigt. Im Produkt des Ansatzes C können das Edukt **11** neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten detektiert werden.

Versuch 9: Darstellung von Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (12**)**

Ansatz: 1.97 g (11.7 mmol) 4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol
 1.28 g (5.90 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorboran
 50 ml Dichlormethan

Die Durchführung erfolgt analog der Darstellung von **11** (Versuch 7).

Ausbeute:	1.48 g (74 %) hellgelber Feststoff
Elementaranalyse:	C ₁₉ H ₃₂ BN ₅ (341.3)
	ber.: C 66.86 H 9.45 N 20.52
	gef.: C 65.52 H 9.37 N 20.09
¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 1.19 (s, 6H, CH ₃ (TMP)), 1.25 (s, 6H, CH ₃ [TMP]), 1.47 (s, 6H, CH ₃ [Im]), 1.55 (m, 2H, CH ₂), 1.83 (m, 4H, CH ₂), 2.08 (s, 6H, CH ₃ [Im]), 7.55 (s, 2H, N=CH-N)
¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 9.0 (CH ₃ [Im]), 12.9 (CH ₃ [Im]), 17.0 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 32.8 (CH ₃ [TMP]), 35.3 (CH ₃ [TMP]), 38.6 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 56.3 (C(CH ₃) ₂), 125.2 (CMe=CMe-N), 138.2 (CMe=CMe-N), 140.3 (N=CH-N)
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 28.5
EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 341 (31) [M] ⁺ , 326 (100) [M-CH ₃] ⁺ , 246 (47) [M-C ₅ H ₇ N ₂] ⁺ , 201 (2) [M-C ₉ H ₁₈ N] ⁺
HR EI-MS:	C ₁₉ H ₃₂ N ₅ ¹¹ B ber.: 341.2751; gef.: 341.2738; Δ <i>m</i> = 1.4 mmu

Ergebnis: Die Darstellung von **12** gelingt in hoher Ausbeute.

Versuch 10: Darstellung von Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (13)

Ansatz:	3.71 g	(13.0 mmol)	Bis(1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (11)
	2.54 g	(25.9 mmol)	Triethylboran
	60 ml		Dichlormethan

Triethylboran wird bei -78°C tropfenweise zu einer Lösung aus **11** in Dichlormethan gegeben. Man lässt auf R.T. erwärmen und rührt die Lösung über Nacht bei R.T.. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wird das Rohprodukt mehrmals mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan bei -20°C umkristallisiert.

Ausbeute:	3.06 g (49 %) blassgelber Feststoff
Schmelzpunkt:	114°C
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):	δ = 0.34 (q, 12H, CH ₂ CH ₃ , ³ J _{H-H} = 7 Hz), 0.61 (t, 18H, CH ₂ CH ₃ , ³ J _{H-H} = 7 Hz), 1.19 (s, 12H, CH ₃), 1.65 (m, 4H, CH ₂), 1.88 (m, 2H, CH ₂), 6.91 (s, 2H, CH=CH-N), 7.28 (s, 2H, CH=CH-N), 7.89 (s, 2H, N=CH-N)
¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃):	δ = 9.6 (CH ₂ CH ₃), 14.8 (br., CH ₂ CH ₃), 16.9 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 32.7 (CH ₃), 39.2 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 56.4 (C(CH ₃) ₂), 121.6 (CH=CH-N), 127.5 (CH=CH-N), 139.9 (N=CH-N)
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃):	δ = 28.2 (br., BN ₃), -0.8 (br., N-BE ₃)

Ergebnis: 13 wird in 49 % Ausbeute erhalten.

Versuch 11: Darstellung von Bis(3-triethylboran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (14)

Ansatz:	1.20 g	(3.52 mmol)	Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (12)
	0.71 g	(7.24 mmol)	Triethylboran
	60 ml		Dichlormethan

Die Durchführung erfolgt analog der Darstellung von **13**. Nach zweimaligem Umkristallisieren wird das Produkt in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Ausbeute:	1.08 g (57 %) farblose Würfel
Schmelzpunkt:	141°C
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):	δ = 0.41 (q, 12H, CH ₂ CH ₃ , ³ J _{H-H} = 7 Hz), 0.56 (t, 18H, CH ₂ CH ₃ , ³ J _{H-H} = 7 Hz), 1.15 (s, 6H, CH ₃), 1.35 (s, 6H, CH ₃), 1.48 (s, 6H, CH ₃), 1.56 (m, 2H, CH ₂), 1.89 (m, 4H, CH ₂), 2.22 (s, 6H, CH ₃), 7.73 (s, 2H, N=CH-N)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.5$ ($\text{CH}_3[\text{Im}]$), 9.7 (CH_2CH_3), 10.9 ($\text{CH}_3[\text{Im}]$), 13.5 (br., CH_2CH_3), 15.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.2 ($\text{CH}_3[\text{TMP}]$), 35.1 ($\text{CH}_3[\text{TMP}]$), 37.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 60.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 126.1 ($\text{CMe}=\text{CMe-N}$), 135.0 ($\text{CMe}=\text{CMe-N}$), 138.6 ($\text{N}=\text{CH-N}$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.7$ (br., BN_3), -0.9 (br., N-BEt_3)

EI-MS: m/z (%): 341 (66) $[\text{M}-2\text{BEt}_3]^+$, 326 (100) $[\text{M}-2\text{BEt}_3-\text{CH}_3]^+$

Ergebnis: **14** wird in 57 % Ausbeute erhalten.

Versuch 12: Umsetzungen von **13** mit $n\text{BuLi}$ und $t\text{BuLi}$

Ansatz:	0.28 g	(0.58 mmol)	Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (13)
	0.48 ml	(1.2 mmol)	$n\text{BuLi}$ (2.50 M in Hexan) (A)
	0.50 ml	(1.2 mmol)	$t\text{BuLi}$ (2.34 M in Pentan) (B)
	15 ml		THF

13 wird bei -78°C in THF vorgelegt und die entsprechende Base tropfenweise zugegeben. Nach dem Auftauen wird eine Stunde bei R.T. gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Aus Ansatz A wird ein gelbes Öl, aus Ansatz B ein gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ergebnis: Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren beider Reaktionsprodukte zeigen, dass eine Deprotonierung in 2,2'-Position nicht gelingt. Stattdessen erfolgt Zersetzung der Edukte zu nicht weiter charakterisierten Folgeprodukten.

Versuch 13: Umsetzungen von 13 mit basischen Metallverbindungen

Ansatz	13	Reagenz	LM	Bedingungen
A	0.39 g 0.82 mmol	0.5 eq Ti(NMe ₂) ₄	10 ml Hexan	-78°C (3 h), R.T. (48 h)
B	0.34 g 0.71 mmol	1 eq Ni(OAc) ₂	20 ml DMSO	100°C (2.5 h)
C	1.10 g 2.29 mmol	0.5 eq Pd(OAc) ₂	20 ml THF	50°C (0.5 h)

Ergebnis: In allen Fällen tritt Zersetzung des Liganden unter Quarternisierung der Boratome ein. Bei Ansatz C findet eine Reduktion der eingesetzten Pd(II)-Verbindung zu elementarem Palladium statt, welches als schwarzes Metallpulver aus der Reaktionslösung ausfällt.

Versuch 14: Darstellung von Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)methan (16)

Ansatz: 1.40 g (9.46 mmol) Bis(1-imidazolyl)methan (**15**)
1.86 g (19.0 mmol) Triethylboran
50 ml THF

Bis(1-imidazolyl)methan wird bei -78°C in THF suspendiert und Triethylboran zugegeben. Man lässt langsam auftauen und rührt drei Stunden bei R.T., wodurch man eine klare Lösung erhält. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum erhält man ein gelbliches Öl, das bei -20°C zu einer kristallinen Masse erstarrt. Diese wird mehrmals mit Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.60 g (80 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 96°C

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.30 (q, 12H, CH₂CH₃, ³J_{H-H} = 7 Hz), 0.58 (t, 18H, CH₂CH₃, ³J_{H-H} = 7 Hz), 6.09 (s, 2H, CH₂), 7.06

	(s, 2H, CH=CH-N), 7.23 (s, 2H, CH=CH-N), 7.91 (s, 2H, N=CH-N)
¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 9.4 (CH ₂ CH ₃), 14.4 (br., CH ₂ CH ₃), 58.2 (CH ₂), 118.6 (CH=CH-N), 126.9 (CH=CH-N), 134.6 (N=CH-N)
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂):	δ = -1.6 (br.)
EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 148 (56) [M-2BEt ₃] ⁺ , 98 (6) [BEt ₃] ⁺ , 81 (100) [M-2BEt ₃ -Im]

Ergebnis: Die Darstellung von **16** gelingt in hoher Ausbeute.

Versuch 15: Umsetzung von Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)methan (16**) mit *n*BuLi**

Ansatz:	0.28 g	(0.82 mmol)	Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)methan (16)
	0.66 ml	(1.65 mmol)	<i>n</i> BuLi (2.50 M in Hexan)
	15 ml		THF

Bei -78°C wird zu einer Lösung aus **16** in THF tropfenweise *n*BuLi in Hexan getropft. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur und nach dem Auftauen weitere 30 min bei R.T. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute:	0.27 g eines braunen Öls
¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆):	δ = 0.71 (m, br., CH ₂ CH ₃), 1.00 (m, br., CH ₂ CH ₃) 5.78 (s, CH ₂), 6.68 (m, br.), 7.02 (s), 7.16 (s), 7.41 (s)
¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆):	δ = 10.7 (CH ₂ CH ₃), 11.8 (CH ₂ CH ₃), 15.8, 57.5 (CH ₂), 119.3, 125.3, 130.0, 136.5
¹¹B-NMR (64.2 MHz, C₆D₆):	δ = -16 (br.)

Ergebnis: Nach zweifacher Deprotonierung in 2,2'-Position kommt es zu einer Wanderung der BEt₃-Gruppen an die Carbenkohlenstoffatome. Die

Reaktion verläuft jedoch nicht glatt und das Umlagerungsprodukt kann nicht von Nebenprodukten befreit werden.

Versuch 16: Reaktion von Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)methan (16**) mit *n*BuLi und Cp₂TiCl₂**

Ansatz:	0.19 g	(0.56 mmol)	Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)-methan (16)
	0.45 ml	(1.12 mmol)	<i>n</i> BuLi (2.50 M in Hexan)
	0.14 g	(0.56 mmol)	Cp ₂ TiCl ₂
	40 ml		THF

Bei -78°C wird zu einer Lösung aus **16** in THF tropfenweise *n*BuLi in Hexan gegeben. Nach 20 min wird die Reaktionslösung zu einer Lösung aus Titanocendichlorid bei gleicher Temperatur kanüliert. Man lässt langsam auftauen und rührt 16 h bei R.T.. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ergebnis: Die Darstellung eines Dicarben-titanocenkomplexes gelingt nicht. Unter anderem wird ein ¹¹B-NMR-Signal bei -15.3 ppm detektiert, was zeigt, dass wiederum eine Umlagerung der BEt₃-Gruppen in C2,2'-Position stattfindet.

Versuch 17: Darstellung von Bis(3-boran-1-imidazolyl)methan (17**)**

Ansatz:	1.42 g	(9.58 mmol)	Bis-1-imidazolylmethan (15)
	19.2 ml	(19.20 mmol)	BH ₃ ·thf-Lösung (1.00 M in THF)
	50 ml		THF

Die Durchführung erfolgt analog der Darstellung der Triethylboranverbindung **16**, jedoch ist das Produkt in THF unlöslich und kann aus der Reaktionslösung abfiltriert werden. Mehrmaliges Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum liefert reines **17**.

Ausbeute: 1.65 g (98 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 2.10$ (br., 6H, BH_3), 6.32 (s, 2H, CH_2), 7.10 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 7.67 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 8.64 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 56.8$ (CH_2), 120.9 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 127.5 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 137.9 ($\text{N}=\text{CH}-\text{N}$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = -18$ (br.)

EI-MS: m/z (%): 161 (1) $[\text{M}-\text{BH}_3-\text{H}]^+$, 148 (16) $[\text{M}-2\text{BH}_3]^+$

Ergebnis: Die Darstellung von **17** gelingt quantitativ.

Versuch 18: Darstellung von Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (18)

Ansatz:	0.90 g	(4.41 mmol)	1,1'-Bis(4,5-dimethylimidazolyl)-methan (7)
	9.0 ml	(9.00 mmol)	BH_3 -Lösung (1.00 M in THF)
	40 ml		THF

Die Durchführung erfolgt analog der Darstellung von Bis(3-boran-1-imidazolyl)methan (**17**, Versuch 17)

Ausbeute: 0.98 g (97 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 193°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 2.03$ (s, 6H, CH_3), 2.10 (s, 6H, CH_3), 6.25 (s, 2H, CH_2), 8.49 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 8.9$ (CH_3), 9.9 (CH_3), 54.6 (CH_2), 125.1 ($\text{CMe}=\text{CMe}-\text{N}$), 131.4 ($\text{CMe}=\text{CMe}-\text{N}$), 137.2 ($\text{N}=\text{CH}-\text{N}$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = -20.3$ (br.)

EI-MS: m/z (%): 217 (11) $[\text{M}-\text{BH}_3-\text{H}]^+$, 204 (57) $[\text{M}-2\text{BH}_3]^+$, 109 (100) $[\text{M}-2\text{BH}_3-\text{Im}]^+$

Ergebnis: Die Darstellung von **18** gelingt quantitativ.

Versuch 19: Umsetzungen von 16 und 17 mit *t*BuLi und Methylodid

Ansatz	Bisimidazol	Reagenzien	LM	Bedingungen
A	0.24 g (0.70 mmol) 16	2.2 eq <i>t</i> BuLi 2.5 eq MeI	25 ml THF	-78°C (2 h), R.T. (2 h), -LM, Diethyletherextraktion
B	0.17 g (0.98 mmol) 17	2.2 eq <i>t</i> BuLi 2.5 eq MeI	25 ml THF	-78°C (2 h), R.T. (2 h)

Ergebnis: Bei beiden Ansätzen gelingt die Darstellung des gewünschten Produktes nicht. Es werden lediglich Zersetzungsprodukte erhalten, die nicht weiter charakterisiert werden.

Versuch 20: NMR-Untersuchung der Umsetzung von Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (18**) mit *n*BuLi**

Ansatz: 20 mg (0.09 mmol) Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (**18**)
0.08 ml (0.20 mmol) *n*BuLi (2.50 M in Hexan)
1 ml D₈-THF

In einem NMR-Röhrchen mit Teflonverschluß wird die *n*BuLi-Lösung unter Vakuum vom Hexan befreit. Bei -78°C werden **18** und das vorgekühlte THF zugegeben. Die Reaktionslösung wird geschüttelt und sofort bei -78°C NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200 MHz, D₈-THF): δ = -1.21 (br.), -0.23 (br.), 0.82 (br.), 1.18 (br.), (BuH und BuLi), 1.71 (s, CH₃), 1.84 (s, CH₃), 5.93 (s, CH₂)

¹³C-NMR (200 MHz, D₈-THF): δ = 10.2, 10.4 (jeweils CH₃), 14.3, 33.6, 35.3, 35.5, 36.9 (BuH und BuLi), 120.5 (C̄Me=CMe-N), 129.3 (CMe=C̄Me-N), 198 (br., N=CH-N)

Ergebnis: Eine zweifache Deprotonierung von **18** zum Dicarben gelingt. Das Reaktionsprodukt ist in Lösung bei -78°C stabil und kann NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Versuch 21: Reaktionen von **17** und **18** mit *n*BuLi und Metallhalogeniden

Allgemeine Vorgehensweise:

Das Bisimidazolymethan wird bei -78°C in THF vorgelegt und mit zwei Äquivalenten *n*BuLi in Hexan versetzt. Parallel wird eine Lösung von 0.5 Äquivalenten des entsprechenden Metallhalogenids (TiCl_4 / ZrCl_4 / $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ / $\text{NbCl}_4(\text{thf})_2$ / CrCl_2) in THF vorbereitet und ebenfalls auf -78°C gekühlt. Nach 15 min wird die Dicarbenlösung zu der Metallhalogenidlösung kanüliert. Man lässt die Reaktionsmischung langsam erwärmen und rührt weitere zwei Stunden bei R.T.. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die erhaltenen Produkte NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Bei keinem der beschriebenen Ansätze kann der gewünschte Metallkomplex nachgewiesen werden. Es wird entweder keine Reaktion oder eine unkontrollierte Zersetzung des Liganden beobachtet.

Versuch 22: Umsetzung von **17** und **18** mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$

Ansatz A:	0.20 g	(1.14 mmol)	Bis(3-boran-1-imidazolyl)methan (17)
	0.13 g	(0.57 mmol)	$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$
	10 ml		THF
Ansatz B:	0.20 g	(0.84 mmol)	Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (18)
	0.10 g	(0.44 mmol)	$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$
	15 ml		THF

Eine Lösung des Bisimidazolymethans in THF wird bei -78°C mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ versetzt. Während die Reaktionslösung auftaut, wird ein leichter Unterdruck angelegt, wodurch

das Lösungsmittel sowie gebildetes Dimethylamin langsam verdampfen. Nach 2.5 h ist die Reaktionsmischung vollständig aufgetaut und alle flüchtigen Bestandteile sind entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan gewaschen und nach dem Trocknen NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: In beiden Reaktionsprodukten liegen die Ausgangsverbindungen **17** und **18** unverändert vor.

Versuch 23: Darstellung von Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl-2-yliden)-methan-dicyclopentadienyltitan (21**)**

Ansatz:	0.22 g	(0.95 mmol)	Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (18)
	0.8 ml	(2.00 mmol)	<i>n</i> BuLi (2.50 M in Hexan)
	0.25 g	(1.00 mmol)	Cp ₂ TiCl ₂
	40 ml		THF

Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (**18**) wird in 30 ml THF gelöst und bei -78°C mit *n*BuLi versetzt. Das dabei gebildete Dicarbenoid **20** wird nach 30 min *in situ* zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus Titanocendichlorid in 10 ml THF kanüliert. Man lässt die Reaktionslösung innerhalb vier Stunden auftauen, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den erhaltenen Rückstand mehrmals mit Hexan.

Ausbeute: 0.29 g (75 %) tiefroter, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, D₆-DMSO): δ = 2.02 (s, 6H, CH₃), 2.10 (s, 6H, CH₃), 6.08 und 6.31 (br., 2H, CH₂), 6.45 (s, 5H, C₅H₅), 6.53 (s, 5H, C₅H₅)

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₆-DMSO): δ = 8.9 (CH₃), 9.9 (CH₃), 42.1 (CH₂), 109.9 (C₅H₅), 111.8 (C₅H₅), 132.9 (CMe=CMe-N), 134.1 (CMe=CMe-N)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, D₆-DMSO): δ = -22 (br.)

EI-MS: m/z (%): 407 (2) $[M-H]^+$, 395 (58) $[M-BH_2]^+$
HR-EI-MS: $C_{21}H_{29}N_4^{11}B_2Ti$ $[M-H]^+$
 ber.: 407.2058; gef.: 407.2079; $\Delta m = 2.1$ mmu

Ergebnis: Die Darstellung des Dicarbenytitanocenkomplexes **21** gelingt in guter Ausbeute.

Versuch 24: Darstellung von Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl-2-yliden)-methan-dicyclopentadienylzirkonium (22)

Ansatz:	0.17 g	(0.73 mmol)	Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (18)
	0.6 ml	(1.50 mmol)	<i>n</i> BuLi (2.50 M in Hexan)
	0.22 g	(0.75 mmol)	Cp_2ZrCl_2
	20 ml		THF

Die Darstellung des Zirkonkomplexes erfolgt analog der Synthese von **21**

Ausbeute: 0.26 g (79 %) farbloser Feststoff
Schmelzpunkt: 165°C (Zersetzung)
 1H -NMR (200 MHz, D_6 -DMSO): $\delta = 2.08$ (s, 6H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 5.47 (s, 2H, CH_2), 6.27 (s, 10H, C_5H_5)
 ^{13}C -NMR (50.3 MHz, D_6 -DMSO): $\delta = 9.2$ (CH_3), 9.3 (CH_3), 57.4 (CH_2), 110.8 (C_5H_5), 124.7 ($\underline{C}Me=CMe-N$), 131.9 ($CMe=\underline{C}Me-N$), 173.6 ($N=C-N$)
 ^{11}B -NMR (64.2 MHz, D_6 -DMSO): $\delta = -17.8, -20.9$
EI-MS: m/z (%): 447 (39) $[M-3H]^+$, 384 (100) $[M-Cp-H]^+$, 220 (34) $[Cp_2Zr]^+$, 217 (62) $[M-Cp_2Zr-BH_3]^+$

Ergebnis: Die Darstellung des Dicarbenzirconocenkomplexes **22** gelingt in guter Ausbeute.

Versuch 25: Reaktion von Dilithio-tetra-*para*-tolylporphyrin (Li₂TTP) mit B₂Cl₄ zu Cl₂B₂TTP·Tol (23a)

Ansatz:	0.94 g	(1.38 mmol)	Li ₂ TTP
	0.29 g	(1.77 mmol)	B ₂ Cl ₄
	80 ml		Hexan

Zu einer Suspension von Li₂TTP in Hexan wird bei –100°C (Ethanol/N₂(fl)-Kühlung) B₂Cl₄ kondensiert. Nach dreistündigem Rühren lässt man auftauen und rührt weitere 12 h bei R.T.. Das gebildete schwarze Pulver wird vom Lösungsmittel abfiltriert und zur Trennung vom LiCl mit Toluol extrahiert. Das Produkt enthält ein Äquivalent Toluol, das sich auch unter Hochvakuum nicht entfernen lässt.

Ausbeute:	0.94 g (80 %) sehr feuchtigkeitsempfindliches, tiefviolettes Pulver
Schmelzpunkt:	> 300°C (keine der in Folgenden beschriebenen Porphyrinverbindungen schmilzt unter 300°C. Aufgrund der dunklen Farbe kann eine Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen nicht ausgeschlossen werden)
¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 2.71 (s, 6H, CH ₃), 2.76 (s, 6H, CH ₃), 7.62 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>meta</i>), 7.71 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>meta</i>), 8.14 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>ortho</i>), 8.22 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>ortho</i>), 9.16 (AB-q, 8H, β-pyrrolisch)
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂):	δ = –12 (br.)
LT-FAB-MS (Toluol):	<i>m/z</i> (%): 760 (1) [M] ⁺ , 725 (7) [M–Cl] ⁺ , 690 (3) [M–2Cl] ⁺ , 671 (4) [M–2B–2Cl+H] ⁺
UV/Vis (CH₂Cl₂):	λ _{max} (lg ε) = 370 (3.78), 425 (4.86), 559 (3.60), 605 (3.70) nm

Ergebnis: Die Darstellung von **23a** gelingt in hoher Ausbeute.

Versuch 26: Reaktion von H₂TTP mit B₂Cl₄ zu Cl₂B₂TTP·Tol (23a)

Ansatz:	0.57 g	(0.85 mmol)	H ₂ TTP
	0.16 g	(0.95 mmol)	B ₂ Cl ₄
	20 ml		Hexan

Die Durchführung erfolgt analog der Reaktion mit Li₂TTP. Durch Extraktion mit Toluol wird vom gebildeten H₄TTPCl₂ abgetrennt. Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von Cl₂B₂TTP·Tol (**23a**) aus Versuch 25.

Ausbeute: 0.33 g (46 % bezogen auf eingesetztes H₂TTP)

Ergebnis: Die Darstellung von **23a** gelingt in 46 % Ausbeute. Die Umsetzung stellt eine Alternative zu Versuch 25 dar, eine Lithiierung des Porphyrins muss nicht durchgeführt werden.

Versuch 27: Reaktion von H₂TpCIPP mit B₂Cl₄ zu Cl₂B₂TpCIPP·Tol (23b)

Ansatz:	2.16 g	(2.88 mmol)	H ₂ TpCIPP
	0.47 g	(2.88 mmol)	B ₂ Cl ₄
	120 ml		Hexan

Die Durchführung erfolgt analog Versuch 25.

Ausbeute: 0.95 g (34 % bezogen auf eingesetztes H₂TpCIPP)

Schmelzpunkt: > 300°C

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.74 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, *meta*), 7.83 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, *meta*), 8.14 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, *ortho*), 8.22 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, *ortho*), 9.10 (AB-q, 8H, β-pyrrolisch)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = -14 (br.)

FAB-MS (NPOE): *m/z* (%): 807 (5) [M-Cl]⁺, 788 (4) [M-2Cl+O]⁺, 753 (5) [M-2Cl-2B+2H]⁺

Ergebnis: Die Darstellung von **23b** gelingt in 34 % Ausbeute. Das Produkt enthält zwei Äquivalente Toluol, die sich auch im Hochvakuum nicht entfernen lassen, und etwa 20 % H_2TpCIPP , das durch die Toluolextraktion nicht vom Produkt abgetrennt werden kann.

Versuch 28: Versuche zur Substitution der Chloratome in $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ (23a**)**

Ansatz	23a	Reagenz	LM	Bedingungen
A	0.27 g 0.32 mmol	2.3 eq $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me}_3)_2$	10 ml Hexan	-78°C (1 h), R.T. (16 h)
B	0.16 g 0.19 mmol	2 eq <i>t</i> BuLi	10 ml Pentan	-78°C (1 h), R.T. (16 h)
C	0.58 g 0.68 mmol	2 eq MeLi	30 ml Hexan	-78°C (1 h), R.T. (16 h), Filtration, Toluolextraktion des Rückstands
D	0.12 g 0.14 mmol	2 eq <i>t</i> BuCClLi	30 ml Toluol	-78°C (1 h), R.T. (16 h) 50°C (0.5 h)
E	0.25 g 0.29 mmol	2 eq NaBH_4	30 ml Toluol	R.T. (16 h), Filtration, Trocknen des Filtrats
F	0.08 g 0.09 mmol	24 eq SbF_3	15 ml Toluol	R.T. (16 h), Filtration, Trocknen des Filtrats
G	0.13 g 0.15 mmol	1 eq $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OLi}$	25 ml Toluol	-78°C (1 h), R.T. (4 h), Filtration, Trocknen des Filtrats
H	0.22 g 0.26 mmol	2 eq $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	25 ml Toluol	-78°C (1 h), R.T. (4 h), Filtration, Trocknen des Filtrats

23a wird im jeweiligen Lösungsmittel vorgelegt und das Substitutionsreagenz zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und die erhaltenen Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Ansatz A liefert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben unveränderten Eduktsignalen weitere Signale, die jedoch nicht dem gewünschten Produkt zugeordnet werden können. Die Ansätze B, D, E und G führen zur vollständigen Zersetzung der Edukte. Aus dem Ansatz H werden nur Eduktsignale detektiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ansatz C zeigt neben den Eduktsignalen eine Resonanz bei -6.3 ppm, was auf die Koordination einer Methylgruppe an ein Boratom schließen lässt, jedoch ist die Reaktion unvollständig und es können keine Produkte isoliert werden.

Ansatz F:

Ausbeute: 0.05 g (69 %) tiefviolettes $\text{F}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (**24**)
Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$
 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.63$ (s, 6H, CH_3), 2.68 (s, 6H, CH_3), 7.54 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, *meta*), 7.62 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, *meta*), 8.07 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, *ortho*), 8.12 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, *ortho*), 9.03 (AB-q, 8H, β -pyrrolisch)
 $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.3$
FAB-MS (NPOE): m/z (%): 744 (10) $[\text{M}+\text{O}]^+$, 725 (9) $[\text{M}-\text{F}+\text{O}]^+$

Ergebnis: Durch Halogenaustausch wird **24** in 69 % Ausbeute erhalten.

Versuch 29: Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (**25**)

Ansatz:	0.26 g	(0.31 mmol)	$\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ (23a)
	0.21 g	(0.31 mmol)	H_2TTP
	34 mg	(0.31 mmol)	Brenzcatechin
	30 ml		Toluol

Eine Mischung aus $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ und H_2TTP wird in Toluol gelöst und bei -78°C mit Brenzcatechin versetzt. Nach dem Auftauen wird unlösliches H_4TTPCl_2 abfiltriert. Vom Filtrat werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Hexan gewaschen.

Ausbeute:	98 mg (40 %) schwarzer Feststoff
Schmelzpunkt:	> 300°C
¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂):	δ = 2.68 (s, 6H, CH ₃), 2.69 (s, 6H, CH ₃), 4.15 (m, 2H, <i>ortho</i> _{cat}), 5.43 (m, 2H, <i>meta</i> _{cat}), 7.48 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.8 Hz, <i>meta</i>), 7.58 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>meta</i>), 8.10 (d, br, 8H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>ortho</i>), 9.10 (AB-q, 8H, β-pyrrolisch)
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CD₂Cl₂):	δ = -15 (br.)
FAB-MS (NPOE):	<i>m/z</i> (%): 798 (10) [M] ⁺ , 690 (18) [M-C ₆ H ₄ O ₂] ⁺ , 671 (40) [M-C ₆ H ₄ O ₂ B ₂ +H] ⁺
UV/Vis (CH₂Cl₂):	λ _{max} (lg ε) = 370 (3.71), 419 (5.12), 516 (4.23) nm

Ergebnis: Die Darstellung von **25** gelingt in moderater Ausbeute.

Versuch 30: Darstellung von *n*Bu₂B₂TTP (**26**)

Ansatz:	0.30 g	(0.35 mmol)	Cl ₂ B ₂ TTP·Tol (23a)
	0.3 ml	(0.75 mmol)	<i>n</i> BuLi (2.50 M in Hexan)
	20 ml		Hexan

Zu einer Suspension von Cl₂B₂TTP·Tol (**23a**) in Hexan wird bei -78°C *n*BuLi getropft. Nach dem Auftauen und 16 h Rühren bei R.T. wird filtriert, der Filtrerrückstand mit Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Das Produkt wird durch Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhalten.

Ausbeute:	0.20 g (71 %) olivgrüner Feststoff
Schmelzpunkt:	> 300°C
¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂):	δ = -5.70 (m, 4H, CH ₂), -3.47 (m, 4H, CH ₂), -1.13 (m, 4H, CH ₂), -0.56 (t, 6H, ³ J _{H-H} = 7.3 Hz, CH ₃), 2.63 (s, 6H, CH ₃), 2.67 (s, 6H, CH ₃), 7.47 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.4 Hz, <i>meta</i>), 7.58 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.9 Hz, <i>meta</i>), 7.93 (d, 4H, ³ J _{H-H} = 7.4 Hz, <i>ortho</i>), 7.99 (d,

4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, *ortho*), 8.34 (AB-q, 8H, β -pyrrolisch)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6$ (br.)

LT-FAB-MS (Toluol): m/z (%): 804 (3) $[\text{M}]^+$, 747 (7) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 690 (15) $[\text{M}-2(\text{C}_4\text{H}_9)]^+$

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 419 (5.28), 443 (4.92), 517 (4.12), 553 (4.00) nm

Ergebnis: Die Darstellung von **26** gelingt in guter Ausbeute.

Versuch 31: Umsetzungen von H_2TTP und Li_2TTP mit Halogenboranen

Porphyrin	Borhalogenid	LM	Ausbeute	Produkt
0.45 g (0.66 mmol) Li_2TTP	0.25 g (1.76 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	25 ml Toluol	0.38 g Gemisch	$(\text{F}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (27) H_2TTP
0.28 g (0.41 mmol) Li_2TTP	1.00g (8.53 mmol) BCl_3	80 ml Hexan	0.32 g 95 %	$(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (28)
0.29 g (0.42 mmol) Li_2TTP	0.42 g (1.66 mmol) BBr_3	40 ml Toluol	0.13 g Gemisch	$(\text{Br}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (29) $\text{Br}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (31)
0.40 g (0.58 mmol) Li_2TTP	0.48 g (1.23 mmol) BI_3	60ml Pentan	0.35 g 64 %	$\text{I}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (32)
1.58 g (2.35 mmol) H_2TTP	1.55 g (13.2 mmol) BCl_3	50 ml Pentan	0.36 g 18 %	$(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (28)
0.65 g (0.97 mmol) H_2TTP	0.50 g (2.00 mmol) BBr_3	20 ml Hexan	0.18 g Gemisch	$(\text{Br}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (29) $\text{Br}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (31)

Das Porphyrin wird in dem entsprechenden Lösungsmittel bei -78°C vorgelegt. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und BI_3 werden in flüssiger beziehungsweise fester Form zugegeben, BCl_3 und BBr_3 werden zuvor mehrmals entgast und unter Vakuum auf die Reaktionslösung kondensiert. Es wird zwei Stunden bei -78°C , nach dem Auftauen weitere 16 h bei R.T. gerührt. Bei Reaktionsführung in Toluol wird von unlöslichen

Bestandteilen abfiltriert und überschüssiges Borhalogenid sowie das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand des Filtrats wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei Reaktionsführung in aliphatischen Lösungsmitteln wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, der Filtrerrückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert. Die Produkte werden durch das Entfernen des Lösungsmittels aus dem Extrakt erhalten.

Bei allen Produkten handelt es sich um dunkelblau-violette, sehr hydrolyseempfindliche Feststoffe, die in Toluol und halogenierten Kohlenwasserstoffen grüne Lösungen bilden. Alle Produkte enthalten ein Äquivalent Toluol, das nicht im Hochvakuum oder durch waschen mit Hexan entfernt werden kann.

NMR-Daten von **27-29** (CD_2Cl_2 ; 1H -NMR bei 200.13 MHz, ^{11}B -NMR bei 64.2 MHz)

1H -NMR	27	28	29
CH ₃	2.71 (s, 6H) 2.76 (s, 6H)	2.65 (s, 6H) 2.74 (s, 6H)	2.65 (s, 6H) 2.76 (s, 6H)
H _{meta}	7.62 (d, 8H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz)	7.63 (d, 8H, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz)	7.65 (d, 8H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz)
H _{ortho}	8.10 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz)	8.45 (d, 8H, $^3J_{H-H} = 7.9$ Hz)	8.17 (d, 8H, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz)
CH _{pyrrol}	8.13 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz)		
	8.42 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 4.8$ Hz)	9.11 (m, br., 4H)	9.11 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 4.9$ Hz)
	8.64 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 4.8$ Hz)	9.45 (m, br., 4H)	9.47 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 4.9$ Hz)
^{11}B -NMR	-4.0	5.6	15.7

NMR-Daten von **31**, **32** (CD_2Cl_2 ; 1H -NMR bei 200.13 MHz, ^{11}B -NMR bei 64.2 MHz)

1H -NMR	31	32
CH ₃	2.71 (s, 6H) 2.79 (s, 6H)	2.66 (s, 6H) 2.72 (s, 6H)
H _{meta}	7.73 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz) 7.81 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz)	7.64 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz) 7.72 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz)
H _{ortho}	8.28 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.9$ Hz) 8.34 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz)	8.19 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.9$ Hz) 8.26 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 7.9$ Hz)
CH _{pyrrol}	9.33 (AB-q, 8H)	9.61 (AB-q, 8H)
^{11}B -NMR	-17.8	-13.3

Schmelzpunkte: > 300°C

FAB-MS (NBA): (F_2B)₂TTP (**27**), m/z 766 (2) [M]⁺, 744 (7) [M-2F+O]⁺, 725 (9) [M-3F+O]⁺

HR-FAB-MS: (F_2B)₂TTP (**27**): C₄₈H₃₆¹¹B₂F₄N₄

ber.: 766.3062; gef.: 766.3062; $\Delta m = 0.0$ mmu.

FAB-MS, LT-FAB-MS: Für die Verbindungen **28**, **29**, **31** und **32** wird der Molekülpeak nicht detektiert. Der Einfluss von Luftfeuchtigkeit bei der Probenvorbereitung führt zur Hydrolyse. Detektiert werden die Ionen bei m/z 723 [O₂B₂TTP+H]⁺, 706 [OB₂TTP]⁺, 690 [B₂TTP]⁺, 671 [H₃TTP]⁺

UV/VIS: Unter den für die Messungen notwendigen hohen Verdünnungen führen Feuchtigkeitsspuren zur vollständigen Hydrolyse der Verbindungen.

Ergebnis: Es gelingt die Darstellung der Diborylporphyrine **27-29**. Das Bromderivat **29** liegt aufgrund partieller reduktiver Eliminierung im Gemisch mit der Diboran(4)-Verbindung **31** vor. Das Bis(diiodboryl)derivat kann nicht isoliert werden, stattdessen erfolgt eine vollständige Umwandlung zur Diboran(4)-Verbindung **32**.

Versuch 32: Darstellung von Cl₂B₂TTP (23a) durch Entchlorierung von (Cl₂B)₂TTP (28)

Ansatz:	0.14 g	(0.17 mmol)	(Cl ₂ B) ₂ TTP·Tol (28)
	0.5 ml		NaK _{2.8}
	20 ml		Toluol

28 wird bei –78°C in Toluol mit NaK_{2.8} versetzt. Man lässt innerhalb von drei Stunden auftauen und rührt eine weitere Stunde bei R.T.. Die Reaktionsmischung wird erneut auf –78°C gekühlt, um von überschüssiger Natrium-Kalium-Legierung abzufiltrieren, die bei dieser Temperatur erstarrt. Das Produkt wird durch Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhalten. Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen des Produkts aus Versuch 25.

Ausbeute: 39 mg (39 %) Cl₂B₂TTP·Tol (**23a**)

Ergebnis: Die Darstellung von **23a** gelingt in moderater Ausbeute. Diese alternative Route ermöglicht die Synthese von **23a** ausgehend von BCl₃ anstelle von B₂Cl₄.

Versuch 33: Darstellung von nBu₂B₂TTP (26) durch Umsetzung von (Cl₂B)₂TTP (28) mit nBuLi

Ansatz:	0.18 g	(0.22 mmol)	(Cl ₂ B) ₂ TTP·Tol (28)
	0.35 ml	(0.88 mmol)	nBuLi (2.50 M in Hexan)
	25 ml		Hexan

Eine Suspension von **28** in Hexan wird bei –78°C mit vier Äquivalenten nBuLi versetzt. Nach einer Stunde rühren lässt man auf R.T. auftauen, rührt zwei weitere Stunden und filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Durch Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat wird das Produkt erhalten.

Ergebnis: Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von $n\text{Bu}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (**26**) aus Versuch 30 überein, die Identität der Verbindung wird durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Das Produkt liegt im Gemisch mit nicht identifizierten Produkten vor, die vollständige Isolierung von **26** gelingt nicht.

Versuch 34: Partielle Hydrolyse von $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (28**) und $(\text{Br}_2\text{B})_2\text{TTP}$ (**29**) zu $(\text{Cl}_3\text{B}\leftarrow\text{O-B})_2\text{TTP}$ (**33**) und $(\text{Br}_3\text{B}\leftarrow\text{O-B})_2\text{TTP}$ (**34**)**

Ansatz A:	38 mg	(56 μmol)	$(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ (28)
	30 mg	(56 μmol)	H_2O (1.54 M in THF)
	10 ml		Toluol
Ansatz B:	85 mg	(84 μmol)	$(\text{Br}_2\text{B})_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ (29)
	55 mg	(84 μmol)	H_2O (1.54 M in THF)
	10 ml		Toluol

Die Lösungen von **28** und **29** in Toluol werden bei R.T. unter Rühren mit H_2O in THF versetzt. Nach einer Minute wird das Auftreten eines blau-grünen Niederschlags von H_4TTPCl_2 beziehungsweise H_4TTPBr_2 beobachtet. Dieser wird nach 30 min abfiltriert, vom Filtrat werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute:	21 mg 33 (48 % bezogen auf eingesetztes 28)
	45 mg 34 (44 % bezogen auf eingesetztes 29)
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):	δ (33) = 2.69 (s, 6H, CH_3), 2.76 (s, 6H, CH_3), 7.56 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, <i>meta</i>), 7.70 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, <i>meta</i>), 8.20 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, <i>ortho</i>), 8.29 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, <i>ortho</i>), 9.09 (AB-q, 8H, β -pyrrolisch)
	δ (34) = 2.69 (s, 6H, CH_3), 2.76 (s, 6H, CH_3), 7.56 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, <i>meta</i>), 7.71 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, <i>meta</i>), 8.22 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, <i>ortho</i>),

8.32 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, *ortho*), 9.12 (AB-q, 8H, β -pyrrolisch)

Ergebnis: Die Darstellung von **33** und **34** gelingt in 48 und 44 % Ausbeute.

Versuch 35: Reduktive Dehalogenierung von $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ (23a**) zu B_2TTP (**35**)**

Ansatz	23a	Reagenz	LM	Bedingungen
A	0.16 g 0.19 mmol	0.7 ml (exc) $\text{NaK}_{2.8}$	30 ml Toluol	Rühren bei R.T.
B	0.27 g 0.32 mmol	0.17 g (exc) Li	30 ml Toluol	Rühren bei R.T.
C	0.12 g 0.14 mmol	0.10 g (exc) C_8K	20 ml Toluol	Rühren bei R.T.
D	0.24 g 0.28 mmol	0.13 g (1.1 eq) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mg}(\text{thf})_3$	20 ml THF	Rühren bei -30°C

Ergebnis: Bei den Ansätzen A-C werden nach kurzen Reaktionszeiten (Stunden) nur die Signale der Ausgangsverbindung **23a** im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. Nach längeren Reaktionszeiten (Tage) können lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Ansatz D:

Die Reaktion ist nach 30 min beendet, es wird ein Farbumschlag von braungrün nach rotbraun beobachtet. Das gebildete MgCl_2 wird abfiltriert und das Filtrat von flüchtigen Bestandteilen unter Vakuum befreit. Ein Großteil des Anthracens kann durch Sublimation bei $50^\circ\text{C} / 10^{-4}$ mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden, jedoch wird eine teilweise Zersetzung von **35** beobachtet. Die Verbindung zersetzt sich langsam in Lösung, unter Luftzutritt schlagartig.

Ausbeute: 0.13 g (60 %) schwarzes B_2TTP (**35**)

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.51$ (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, β -pyrrolisch), 1.05 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, β -pyrrolisch), 1.62 (s, 6H, CH_3), 1.64 (s, 6H, CH_3), 5.69 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *ortho*), 5.84 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *ortho*), 6.27 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *meta*), 6.38 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *meta*)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -18$

Ergebnis: Die Darstellung von **35** gelingt durch Reduktion mit $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mg}(\text{thf})_3$.

Versuch 36: Experimente zur Chloridionenabstraktion von $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}\cdot\text{Tol}$ (**23a**)

Ansatz	23a	Reagenz	LM	Bedingungen
A	0.23 g (0.27 mmol)	0.20 g TIPF_6 (0.57 mmol)	30 ml Toluol	40 h Rühren bei R.T.
B	0.14 g (0.16 mmol)	0.12 g NaBPh_4 (0.34 mmol)	18 ml CH_2Cl_2	12 h Rühren bei R.T.
C	0.03 g (35.1 μmol)	0.06 g NaBAr_F (67,7 μmol)	5 ml CH_2Cl_2	10 min Rühren bei R.T.

Ergebnis: Bei Ansatz A liegt **23a** nach der Umsetzung unverändert vor. Ansatz B führt zur Zersetzung von **23a** zu nicht weiter identifizierten Folgeprodukten.

Ansatz C:

Nach 10 min Reaktionszeit wird von gebildetem NaCl abfiltriert. Das Produkt wird durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhalten.

Ausbeute: 80 mg (94 %) grünes $[\text{B}_2\text{TTP}][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]_2$ (**36**)

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.70$ (s, 6H, CH_3), 2.75 (s, 6H, CH_3), 7.36 (s, 8H, *para*-H $[\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$), 7.57 (s, 16H, *ortho*-H $[\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$),

7.65 (d, br., 4H, *meta*), 7.73 (d, br. 4H, *meta*), 8.20
(m, br. 8H, *ortho*), 9.52 (AB-q, 8H, β -pyrrolisch)

^{11}B -NMR (64.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.8$ (B(Ar_F)₄)

LT-FAB-MS (Toluol): m/z (%): 707 (100) [M+O+H]⁺, 691 (60) [M+H]⁺, 671
(5) [M-2B+H]⁺

Ergebnis: Die Darstellung von **36** gelingt in hoher Ausbeute.