

Neue Organoborane aus C_2B_2 -Bausteinen

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER ANDREAS ZIEGLER
AUS MANNHEIM

2000

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER ANDREAS ZIEGLER
AUS MANNHEIM
2000

Neue Organoborane aus C_2B_2 -Bausteinen

GUTACHTER: PROF. DR. WALTER SIEBERT
PROF. DR. ROLAND KRÄMER

Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.2001

Bei meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Walter Siebert, bedanke ich mich sehr herzlich für die Freiheit bei der Auswahl des bearbeiteten Themas, seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen.

Für Kirsten, Lucia-Leonnie
und meine Eltern

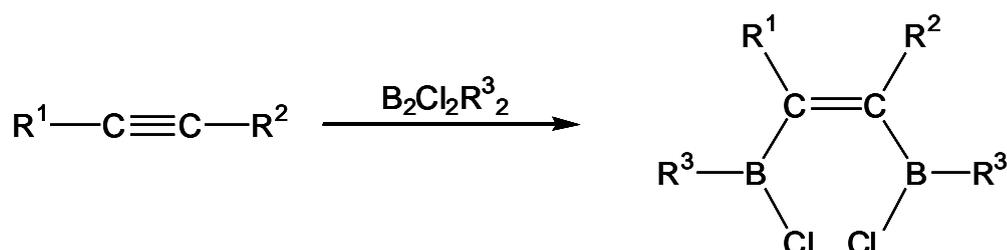
INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	6
3	BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	7
3.1	CYCLISCHE TETRABORYLMETHANE 13	7
3.1.1	Darstellung der Tetraborylmethan-Derivate 13a,b aus dem Boriran- ylidenboran 6a und Halogendiboranen(4)	7
3.1.2	Kristallstrukturanalyse von 13a	10
3.1.3	Umsetzungen von 6a mit Amino- und Organodiboran(4)-Verbindungen	12
3.1.4	Substitutions- und Reduktionsversuche von 13a zur Knüpfung von B–C-, B–H- und B–B-Bindungen.....	13
3.2	UMWANDLUNG VON 13a IN TRIBORYLMETHANE 16	16
3.2.1	Bildung und Eigenschaften der Triborylmethane 16a,b,c	16
3.2.2	Kristallstrukturanalysen von 16a,c	22
3.2.3	Weitere Reaktionen von 13a mit Verbindungen der 15. Gruppe.....	25
3.3	SPALTUNG VON 13a ZU 1-AZONIUM-2,4-DIBORETAN-3-IDEN (19a,b)	28
3.3.1	Homoaromatische Verbindungen.....	28
3.3.2	Darstellung und Eigenschaften von 19a,b	29
3.3.3	Kristallstrukturanalysen von 19a und 19b	35
3.4	DIBORYLMETHYLENBORANE 20	39
3.4.1	Synthese und Eigenschaften der zu 13 isomeren Diborylmethylen- borane 20b und 20c	39
3.4.2	Kristallstrukturanalysen von 20b und 20c	43
3.4.3	Versuche zum Aufbau aminosubstituierter Derivate von 20 und Um- setzungen von 20b mit Alkylierungs- und Hydrierungsreagentien.....	46
3.4.4	Umsetzungen von 20b zu sauerstoffsubstituierten Derivaten.....	50
3.5	SYNTHESE NEUER 1,1-DIBORYLETHENE 2	54
3.5.1	1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dipyrrolidinylboryl)ethen (2q).....	55

3.5.2	Synthese und Versuch der Reduktion von 1,1-Bis(trimethylsilyl)- 2,2-bis(chlorpyrrolidinylboryl)ethen (2r)	57
3.5.3	1,1-Dimethyl-2,2-Bis(diiodboryl)ethen (2s).....	60
3.6	BORIRANYLIDENBORAN-ADDUKTE 11	62
3.6.1	Synthese und Eigenschaften der Lewis-Basen Addukte 11e,g,h	63
3.6.2	Diskussion der Kristallstrukturanalysen von 11h und 11e	68
3.6.3	Reaktionen von 6a mit Cp*Ga (28) und Cp* ₂ Si (29).....	71
3.6.4	Aufbau von 11i aus 6a und N- <i>t</i> -Butylisocyanid (30).....	73
3.7	UMSETZUNGEN VON 6a MIT METALLCARBONYLEN	76
4	ZUSAMMENFASSUNG	79
5	EXPERIMENTELLER TEIL	84
5.1	ALLGEMEINES	84
5.2	BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	86
6	LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	116
7	LITERATURVERZEICHNIS	118
8	SPEKTRENANHANG	124
9	KRISTALLSTRUKTURDATEN	135

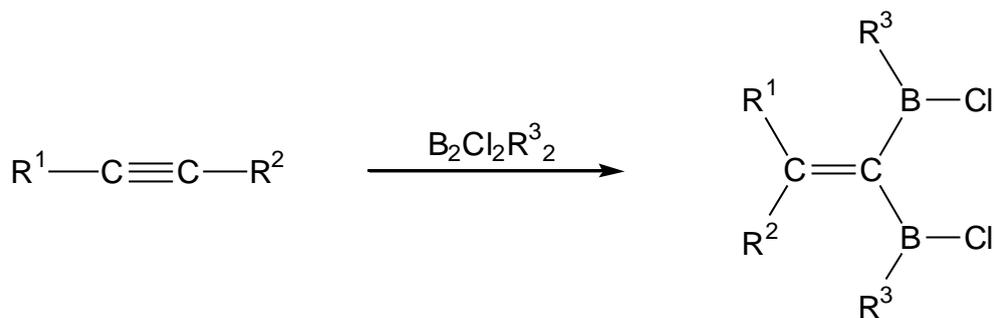
1 EINLEITUNG

Die ersten Umsetzungen von Alkinen mit Diboran(4)-Verbindungen wurden Ende der fünfziger und Mitte der sechziger Jahre in den Arbeitsgruppen von Schlesinger und Ritter untersucht.^[1,2] Man verwendete damals Acetylen und B_2Cl_4 und konnte nach einer 1,2-Addition **1a** in sehr guter Ausbeute isolieren. Im Jahre 1980 beschrieben Haubold et al. die Synthese von **1b**.^[3] Danach bearbeiteten die Arbeitsgruppen von Berndt und Siebert dieses Gebiet systematisch und gelangten zur Darstellung der Derivate **1c-g**.^[4,5] Diese Umsetzungen führen infolge der hohen Lewis-Acidität und der damit verbundenen hohen Reaktivität der Diborane(4) zu den neuen Verbindungen. Wird die Lewis-Acidität durch Stickstoff- oder Sauerstoffsubstituenten am Bor herabgesetzt, so können 1,2-Additionen an Alkine nur noch metallkatalysiert durchgeführt werden.^[6,7,8]



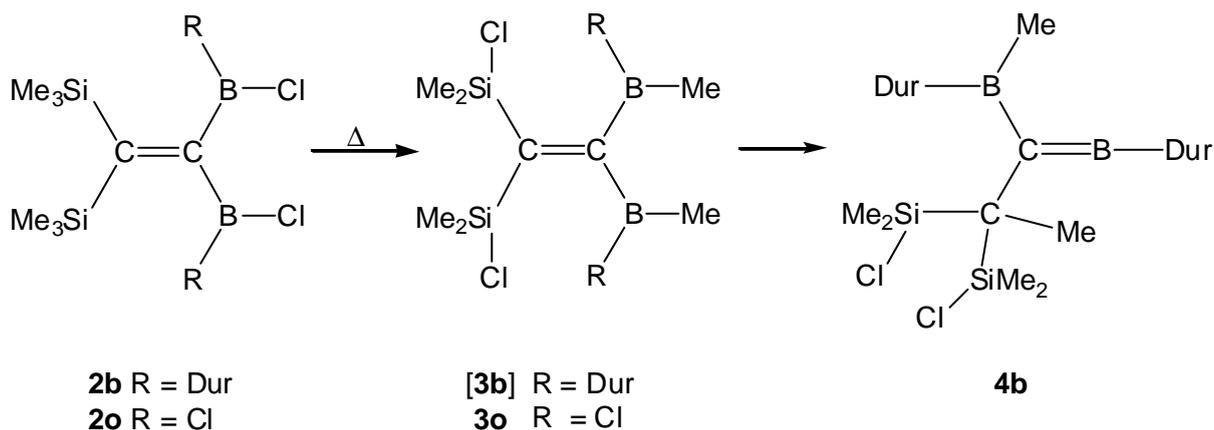
1	a	b	c	d	e	f	g
R^1	H	Me	H	Et	<i>t</i> Bu	Me	$CH(CH_2)_2$
R^2	H	Me	<i>t</i> Bu	Et	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	$CH(CH_2)_2$
R^3	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Dur

Durch Einsatz Silyl-substituierter Acetylene erhielten Berndt et al.^[9,10,11,12] andere Ergebnisse. Es erfolgt nunmehr eine 1,1-Addition von Diboran(4)-Verbindungen unter Wanderung der Trimethylsilylgruppe. Die systematische Kombination von Alkinen mit Diboranen(4) führte zu den Verbindungen **2a-n**. Das Derivat **2o** wurde von Hildenbrand aus Bis(trimethylsilyl)acetylen und B_2Cl_4 dargestellt.^[5]

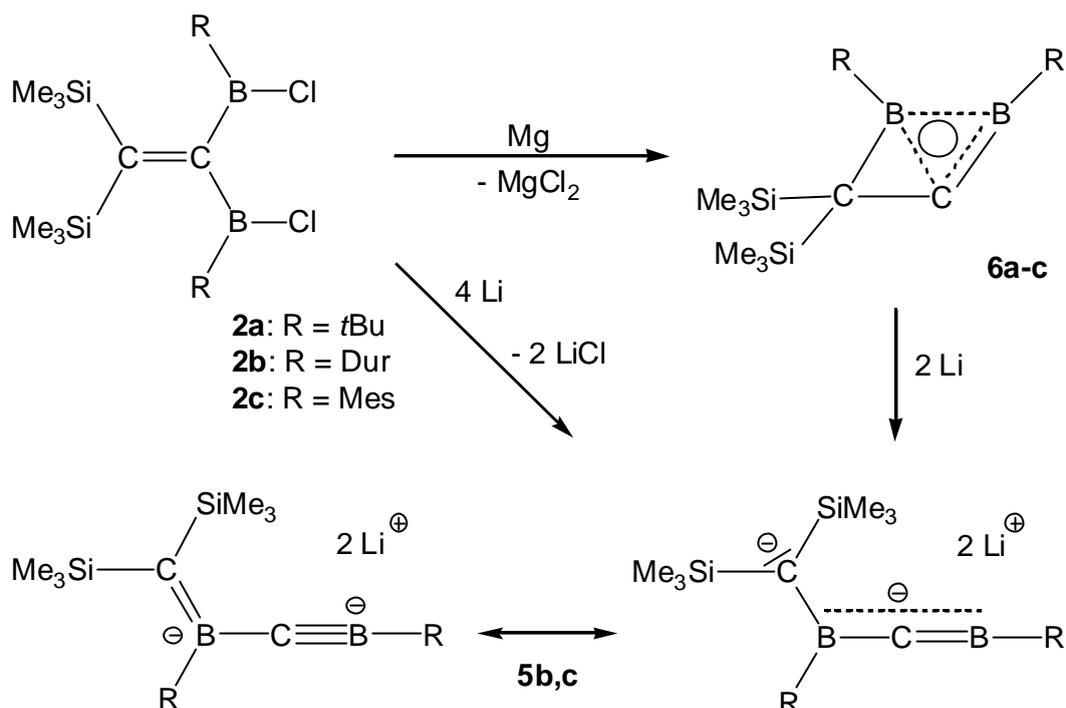


2	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si
R ²	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	C ₆ H ₅	CH ₂ tBu	C ₆ H ₅
R ³	tBu	Dur	Mes	Dur	NMe ₂	tBu	tBu	NMe ₂
2	i	j	k	l	m	n	o	
R ¹	Me ₃ Si	Mes	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Ar =
R ²	Me	Ar	Mes	C ₆ H ₅	Ar	Ar	Me ₃ Si	3,5-Di-
R ³	tBu	Dur	Mes	Mes	Mes	tBu	Cl	tbutyl- phenyl

Eine Besonderheit findet sich bei den 1,1-Diborylethenen **2b** und **2o**, da sie bei höheren Temperaturen in die Isomeren **3o**^[5] und **4b**^[13] umlagern. Die Isolierung der postulierten Zwischenstufe **[3b]** gelingt für R = Dur nicht.

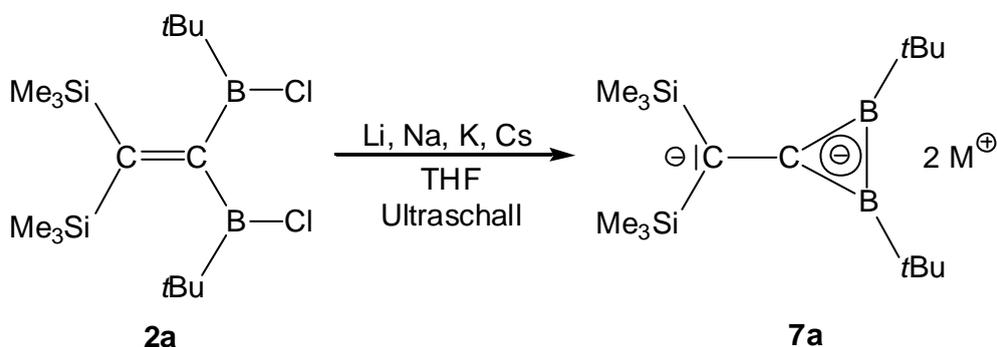


Die Reduktion von **2b,c** mit vier Äquivalenten Lithium führt zu den Borataalkinen **5b,c**, die sich auch durch Umsetzung von **6b,c** mit Lithium in Diethylether herstellen lassen.^[14] Bei der Verwendung von Magnesium als Reduktionsmittel isolierten Berndt et al. die Boriranylidborane **6a-c**.^[9,15]



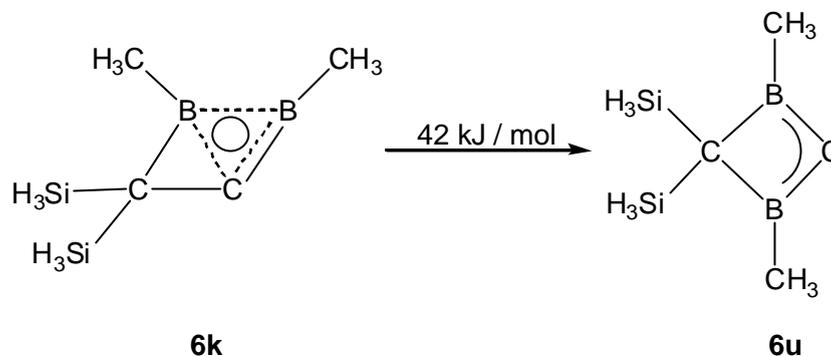
Diese weisen eine nichtklassische Struktur auf. Der Elektronenmangel an den Boratomen wird durch σ - und π -3z,2e-Bindungen unter Einbeziehung der benachbarten (C–B)- σ - und π -Elektronen ausgeglichen. Budzelaar und Schleyer^[16] sowie Frenking und Schaefer III^[17] haben die Konstitution der Boriranylidenborane schon vor der Kristallstrukturanalyse von **6b**^[9] berechnet.

Ein außergewöhnliches Verhalten zeigt sich bei der Reduktion von **2a** mit Alkalimetallen in THF unter Ultraschall. Hierbei isoliert man nicht das zu **5b,c** analoge Boratalkin **5a**, sondern das Dianion **7a**.^[18]

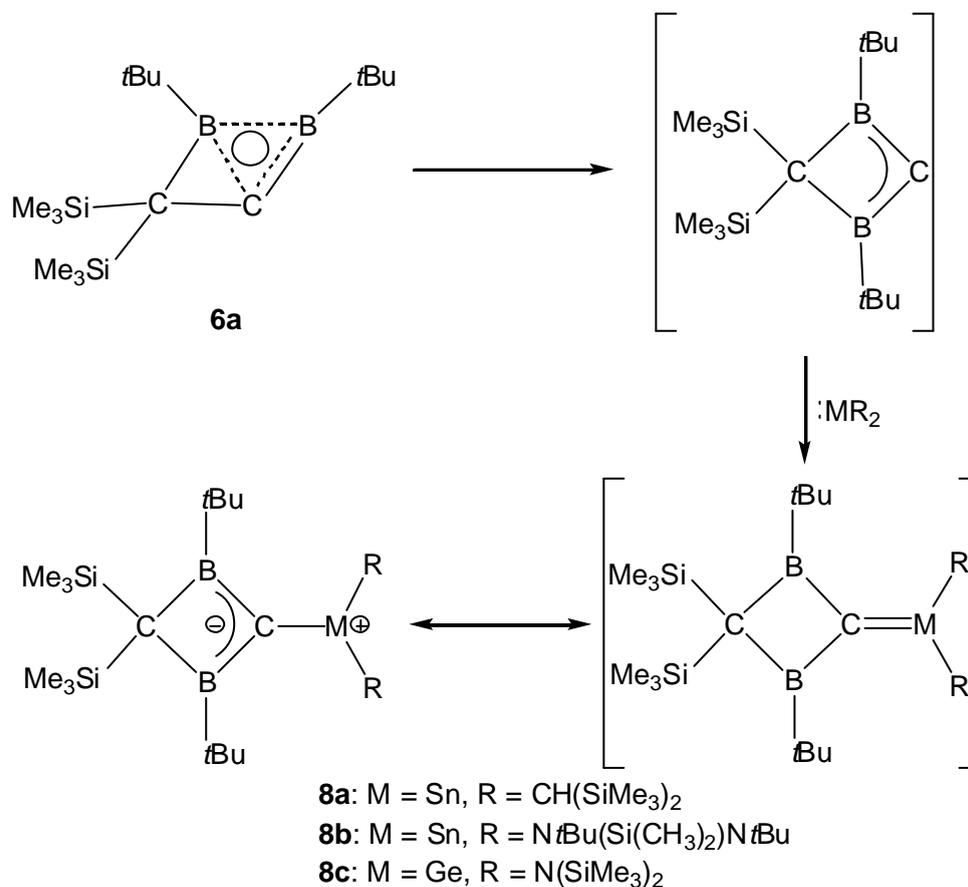


Die oben zitierten Rechnungen zu **6** ergeben außerdem, daß die Formulierung von **6u** als Carben für die Modellverbindung mit $\text{R}^1 = \text{SiH}_3$ und $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ein lokales Minimum darstellt, welches nur 42 kJ/mol energetisch höher liegt als die

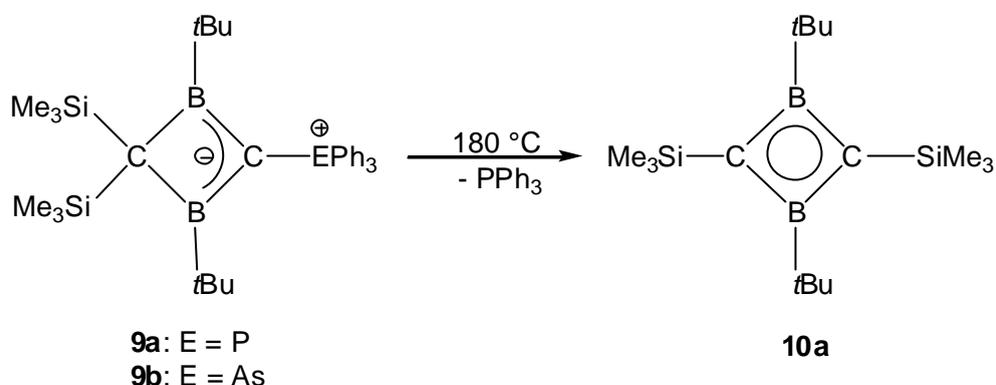
nichtklassische Struktur **6k**. Dieser geringe Energieunterschied ist als Folge der effektiven Stabilisierung durch die beiden Boratome zu erklären, die als σ -Donor und π -Akzeptor für das Carbenkohlenstoffatom fungieren.^[16,17]



Bei der Reaktion von **6a** mit Stannylene und Germylenen wird dieser geringe Energieunterschied ausgenutzt, um die Verbindungen **8a-c** aufzubauen.^[19] Sie sind aufgrund ihrer spektroskopischen Daten nicht als C=M-Doppelbindung-Systeme (M = Sn, Ge), sondern als Ylide zu beschreiben.

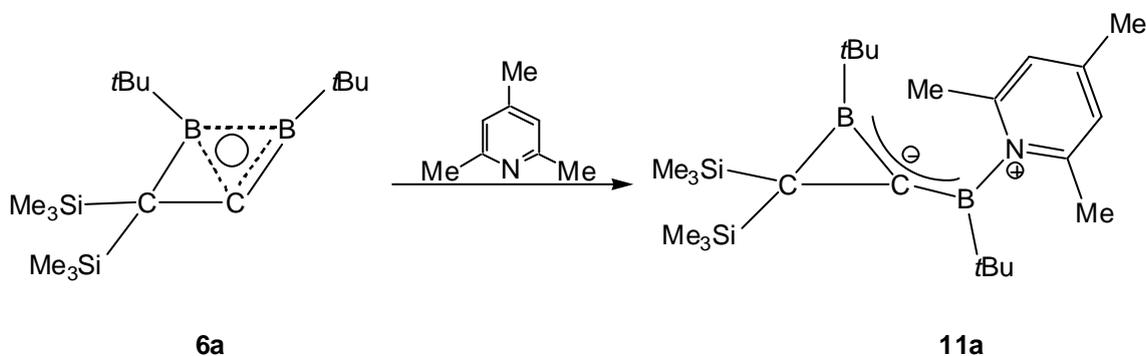


Durch Umsetzung von **6a** mit Triphenylphosphan und Triphenylarsan erhält man die ylidischen Verbindungen **9a,b**.^[20] Im Fall der Phosphorverbindung entsteht in 50% Ausbeute auch das 1,3-Dihydro-1,3-diboret **10a**, welches durch Erhitzen von **9a** quantitativ gewonnen wird.



1,3-Dihydro-1,3-diborete vom Typ **10** lassen sich auch durch Reduktion von 1,1-Diborylethenen **2** herstellen.^[21] Weiterhin gelingt ihre Synthese aus 1,2-Diborylethenen **1**^[4,5] sowie durch thermische Umlagerung des Boriranylidboranes **6a**^[5].

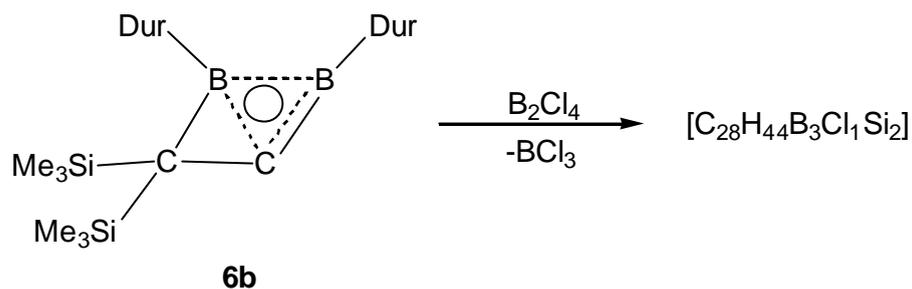
6a weist eine vielseitige, faszinierende Chemie auf. Es bildet zum Beispiel mit Lewis-Basen Addukte, bei denen die Base am trikoordinierten Boratom in **6a** angreift. Die negative Ladung in **11a** wird dabei, wie NMR-Daten belegen, über das BCB-Gerüst delokalisiert.^[22] Bei -100°C findet man in d^8 -THF Lösungen ein THF-Addukt des Boriranylidborans^[23], das bei höheren Temperaturen wieder in **6a** und d^8 -THF zerfällt.



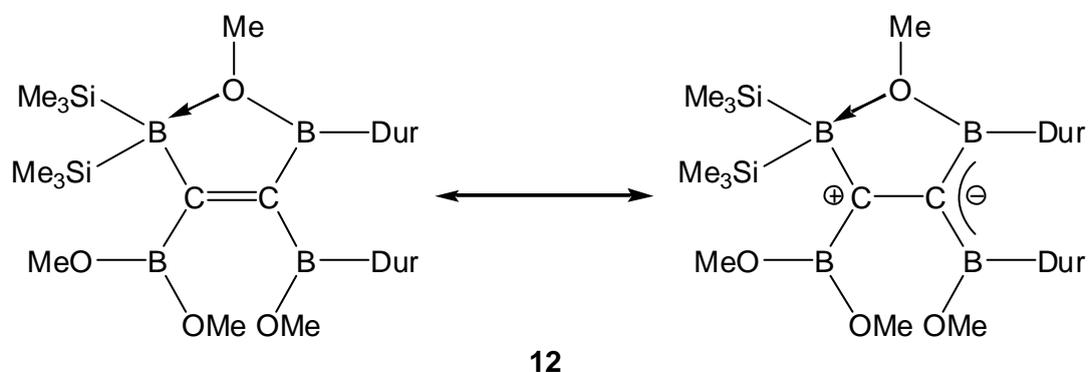
Mit Arduengo-Carbenen reagiert **6a** zu Lewis-Basen Addukten.^[24,25,26]

2 AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Reaktionsverhalten von Boriranylidenboranen **6** gegenüber Diboran(4)-Verbindungen untersucht werden. Erste Experimente hierzu wurden von Beez durchgeführt, der in seiner Dissertation über die Umsetzung von **6b** mit B_2Cl_4 berichtet.^[27] Es gelang ihm jedoch nicht, das aufgrund des Massenspektrums postulierte Produkt zu charakterisieren.



Ein weiterer Ansatz geht auf Berndt et al. zurück, die die Synthese von **12** aus **6b** und Tetramethoxydiboran(4) beschrieben.^[28]



Desweiteren soll die Reaktivität der mit B_2X_4 erhaltenen Verbindungen getestet werden. Ein besonderes Augenmerk richtet sich dabei auf die Substitution der Halogenatome, wodurch neue Verbindungsklassen entstehen könnten.

Weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Umsetzung von **6** mit Carbenen^[24-26] zu untersuchen, insbesondere sollen Lewis-Base-Addukte strukturell charakterisiert werden. Von Interesse sind auch Reaktionen, die zu Metallcarben-Komplexen von **6** führen.

3 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

3.1 CYCLISCHE TETRABORYLMETHANE 13

Hoffmann et al. sowie Schleyer et al. untersuchten durch theoretische Rechnungen die Möglichkeiten, ein planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom zu stabilisieren.^[29] Sie fanden dabei, daß elektropositive Substituenten, wie Lithium oder Bor die Energiedifferenz von 630 kJ / Mol zwischen der planaren und der tetraedrigen Anordnung verringern können. Dies beruht auf der Fähigkeit dieser Elemente, als σ -Donor und π -Akzeptor zu fungieren.



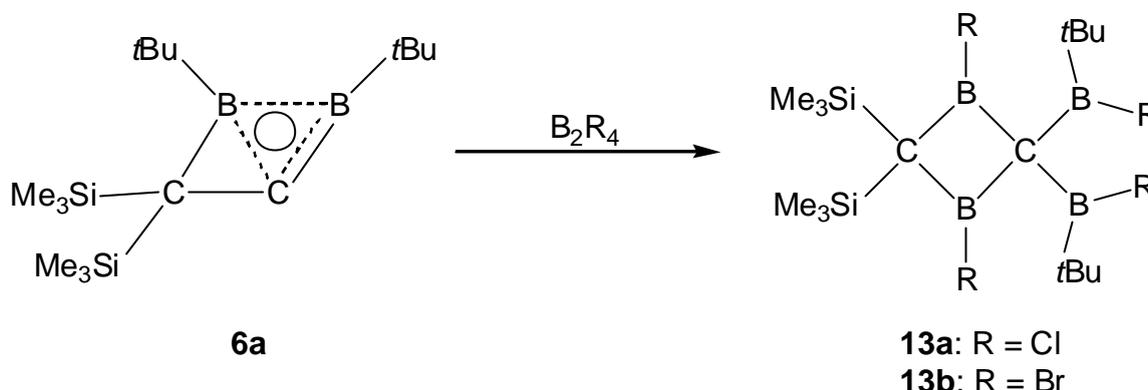
Abbildung 1. Tetraedrisches und planares Methan.

Das erste Tetraborylmethan-Derivat erhielten 1969 Stone et al. durch eine Cokondensationsreaktion von Kohlenstoff und Bortrichlorid.^[30] Die Charakterisierung des Produktes beschränkte sich auf massenspektrometrische Untersuchungen. Zur gleichen Zeit gelang der Arbeitsgruppe von Matteson die Synthese sauerstoffsubstituierter $[(RO)_2B]_4C$ -Derivate.^[31] Eine kürzlich angefertigte Kristallstrukturanalyse^[32] einer dieser Verbindungen (mit acht Methoxyresten an den Borzentren) bestätigte die erwartete tetraedrische Koordination des zentralen Kohlenstoffatoms.

3.1.1 Darstellung der Tetraborylmethan-Derivate 13a,b aus dem Boriranylidenboran 6a und Halogendiboranen(4)

Das Boriranylidenboran **6a** wird in Hexan vorgelegt und bei tiefen Temperaturen B_2Cl_4 aufkondensiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtiger Komponenten im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Hexan werden

farblose Kristalle von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(*t*butylchloroboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (**13a**) in 92 % Ausbeute erhalten.^[33]



Schema 1: Darstellung von **13a** und **13b**.

Die Konstitution von **13a,b** folgt aus den spektroskopischen Daten und wird durch eine Kristallstrukturanalyse von **13a** bewiesen. Die 1H -NMR-Spektren von **13a,b** zeigen zwei Singulets im Verhältnis 1:1. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird für die Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen eine Resonanz gefunden, für die *t*Butylgruppen erscheint ein scharfes Signal der Methylkohlenstoffatome und ein verbreiteter Peak der quartären Atome. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome CB_2 und CB_4 sind bei tiefen Temperaturen mit einem Hochfeldgerät zu detektieren. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt nur ein Signal bei 69 ppm für alle vier Borzentren auf. In Tabelle 1 sind die NMR-Daten aufgelistet.

Tabelle 1. NMR-Daten [ppm] von **13a,b** in $CDCl_3$.

	13a		13b	
	1H -NMR	^{13}C -NMR	1H -NMR	^{13}C -NMR*
$Si(CH_3)_3$	0.22 (s, 18H)	3.7	0.32 (s, 18H)	3.2
$C(CH_3)_3$	1.07 (s, 18H)	29.6	1.21 (s, 18H)	29.4
$C(CH_3)_3$		31 (br.)		32 (br.)
CB_2		58 (br.)		61 (br.)
CB_4		79 (br.)		86 (br.)
^{11}B -NMR	69		70	

* C_6D_6 wurde als LM verwendet

Im CI-Massenspektrum von **13a** wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 470$ mit einer Intensität von 6 % gefunden. Ein Vergleich des gefundenen mit dem berechneten Isotopenmuster zeigt eine gute Übereinstimmung. Als Basispeak tritt M^+Cl bei $m/z = 433$ auf, ein weiteres Fragmentation ist bei $m/z = 455$ (M^+CH_3) mit 13 % Intensität zu erkennen. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum des Fragmentions M^+Cl bestätigt das Vorliegen von **13a**. Der Molekülionenpeak wird nicht detektiert. Die Abweichung der gefundenen von der berechneten Masse beträgt $\Delta = 0.4$ mmu.

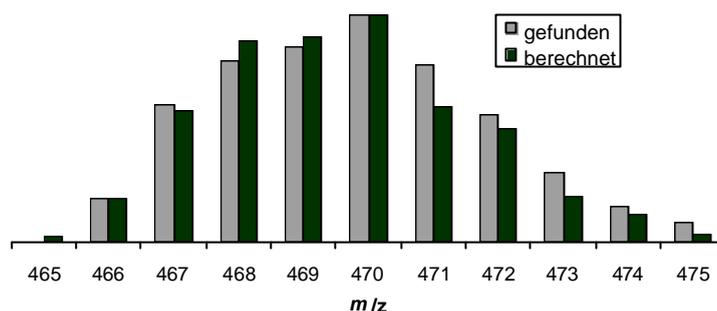


Abbildung 2. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **13a**.

Farbloses 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(butylbromboryl)-1,3-dibrom-1,3-diboretan (**13b**)^[33] erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie **13a** in 82 % Ausbeute. Diese Verbindung ist im Vergleich zu **13a** weniger stabil und neigt bei Raumtemperatur zur Braunfärbung und langsamer Zersetzung. Die NMR-Spektren von **13b** sind denen von **13a** sehr ähnlich (s. Tabelle 1).

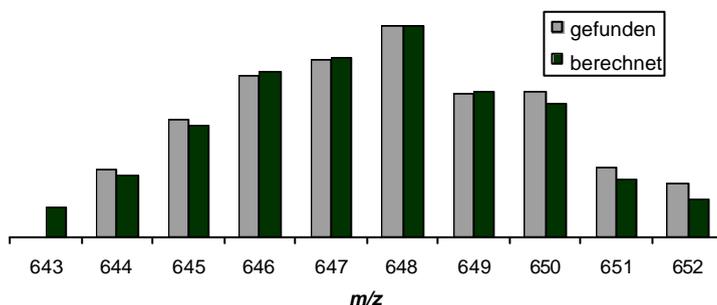
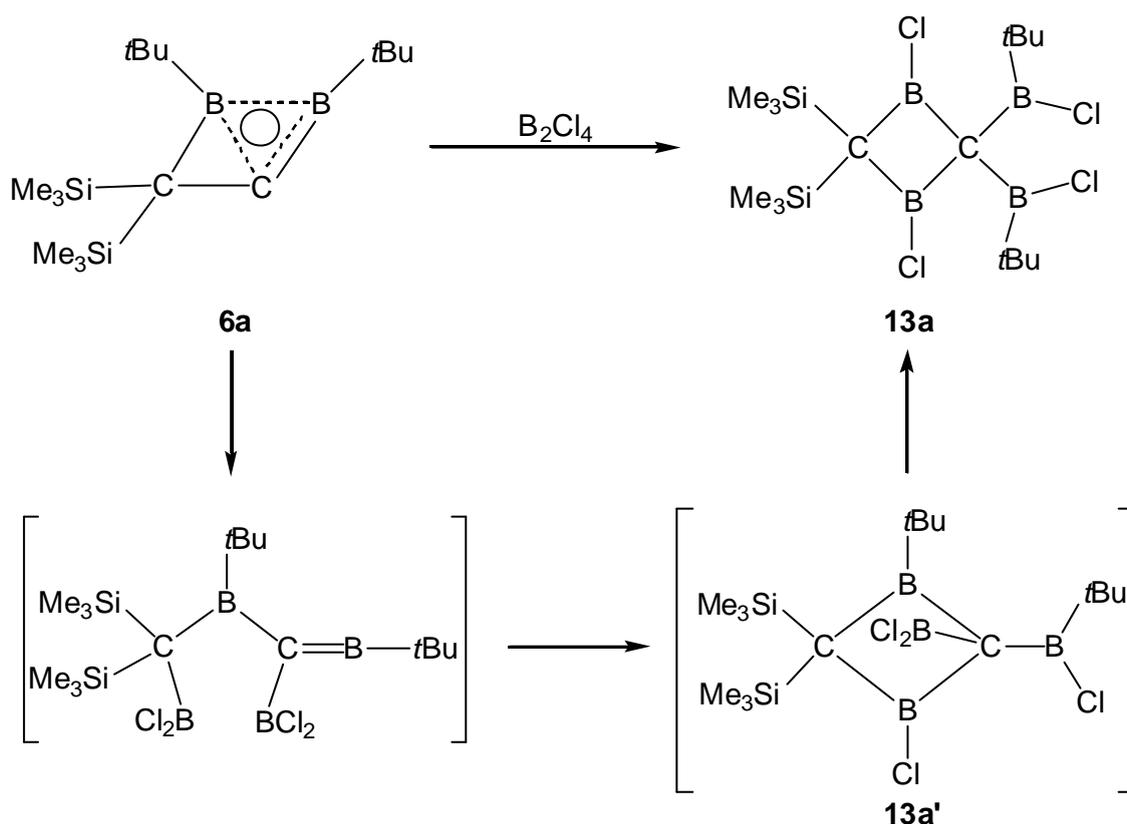


Abbildung 3. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **13b**.

Im CI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 648$ mit einer Intensität von 6 % detektiert, ein Isotopenvergleich zwischen den gefundenen und den berechneten Werten zeigt gute Übereinstimmung. Der Basispeak tritt bei $m/z =$

567 durch Abspaltung eines Bromatoms auf. Das Fragmentation bei $m/z = 633$ bildet sich durch den Verlust einer Methylgruppe.

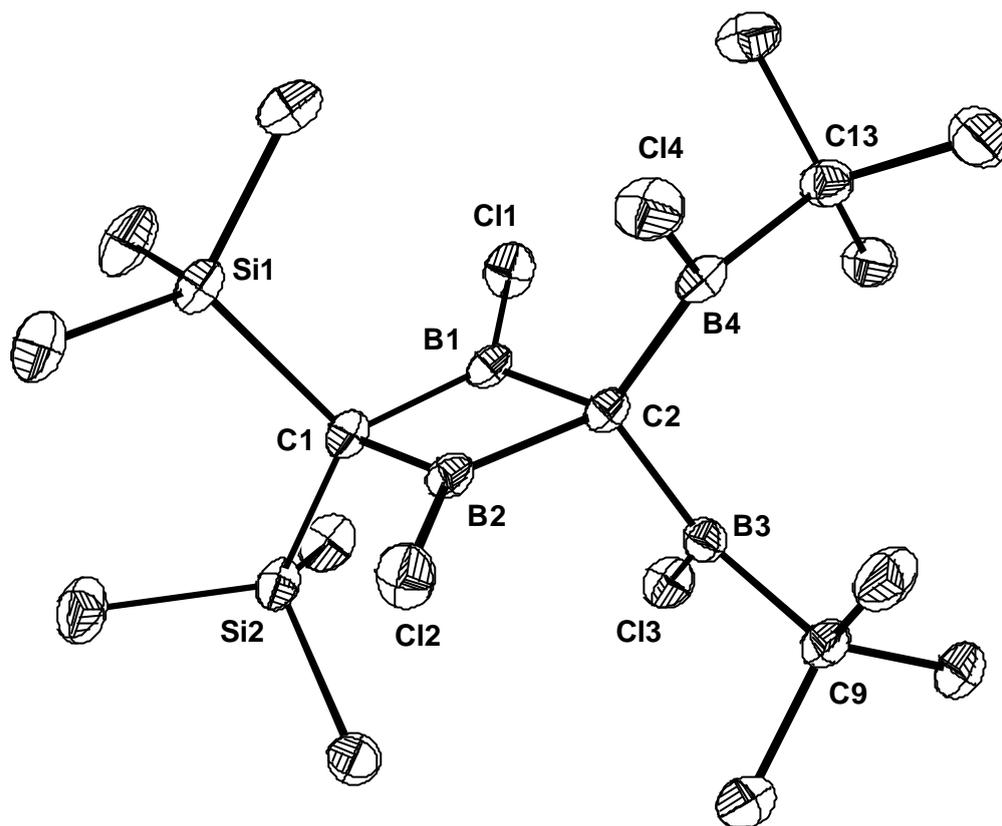
Als Mechanismus für die Entstehung von **13a** wird folgender Reaktionsablauf postuliert. Als erster Schritt findet eine Diborierung durch Spaltung der C–C-Bindung von **6a** statt. Eine nachfolgende intramolekulare Chloroborierung der C=B-Bindung sollte zu **13a'** führen, aus dem unter Spaltung der B–C-Bindung durch die Cl_2B -Gruppe der Vierring **13a** entsteht.



Schema 2: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **13a**.

3.1.2 Kristallstrukturanalyse von **13a**

Aus einer Lösung von **13a** in Hexan werden für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. **13a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a = 13.926(7) \text{ \AA}$, $b = 11.899(6) \text{ \AA}$, $c = 16.961(8)$, $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 112.75(2)^\circ$, $V = 2592(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Tabelle 2 und Tabelle 3 enthalten die wichtigsten Strukturdaten.

Abbildung 4. Molekülstruktur von **13a** im Kristall.Tabelle 2. Ausgewählte Abstände in **13a**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1–C1	1.555(3)	Si1–C1	1.912(2)
B1–C2	1.605(3)	Si2–C1	1.914(2)
B2–C1	1.547(3)	Cl1–B1	1.762(2)
B2–C2	1.606(3)	Cl2–B2	1.757(2)
B3–C2	1.575(2)	Cl3–B3	1.775(2)
B3–C9	1.579(3)	Cl4–B4	1.784(2)
B4–C2	1.573(3)	B1···B2	2.003(3)

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungs- und Faltungswinkel in **13a**.

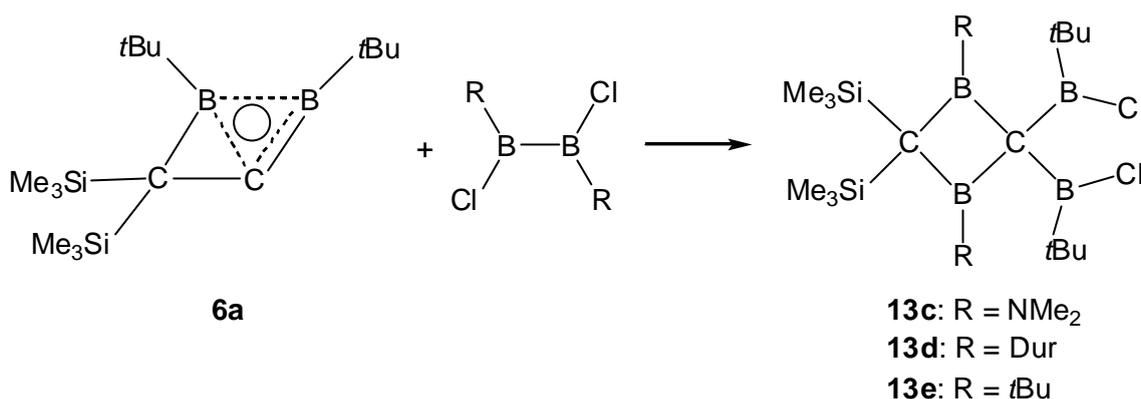
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1–B2–C2	101.2(1)	B1–C1–Si2	118.1(1)
C1–B1–C2	101.0(1)	B2–C1–Si2	116.8(1)
C1–B2–Cl2	129.7(1)	B2–C1–Si1	114.0(1)
B2–C1–B1	80.4(1)	B2–C2–B3	110.1(1)
B1–C2–B2	77.2(1)	B1–C2–B3	112.2(1)
Si1–C1–Si2	112.9(1)	B1–C2–B4	118.9(1)
B1–C1–Si1	111.0(1)	B2–C2–B4	113.4(1)
C1–B1–C2/C1–B2–C2	173.2	B1–C1–B2/B1–C2–B2	175.4

Im Kristall besitzt **13a** kein Symmetrieelement, es liegt in einer rautenförmigen Anordnung des zentralen Vierrings vor. Dessen große Faltungswinkel von 173.2° und 175.4° zwischen den Ebenen C1–B1–C2 und C1–B2–C2 bzw. den Ebenen B1–C1–B2 und B1–C2–B2 lassen den Ring fast planar werden. Die Bindungslängen C1–B1 und C1–B2 (1.555 und 1.547 Å) sind im Vergleich mit denen von C2–B1 und C2–B2 verkürzt. Eine Hyperkonjugation von C–Si-Bindungselektronen mit den Boratomen erklärt auch die Verlängerung der Abstände von C1 zu den Siliziumatomen Si1 und Si2 (1.912 und 1.914 Å). Für die Innenwinkel des Vierrings an den Boratomen findet man Werte von 101° und an den Kohlenstoffatomen von etwa 80°. In **13a** ist C2 tetraedrisch von vier Boratomen umgeben.

3.1.3 Umsetzungen von **6a** mit Amino- und Organodiboran(4)-Verbindungen

Nach der Darstellung von **13a,b** aus **6a** und Halogendiboranen(4) sollten auch andere Diboran(4)-Verbindungen für ähnliche Additionsreaktionen eingesetzt werden.

Erhitzen einer Hexan-Lösung von **6a** und 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) bewirkt keine Umsetzung, die Edukte werden vollständig zurückgewonnen.



Schema 3. Mögliche Reaktionen von **6a** mit weiteren Diboranen(4).

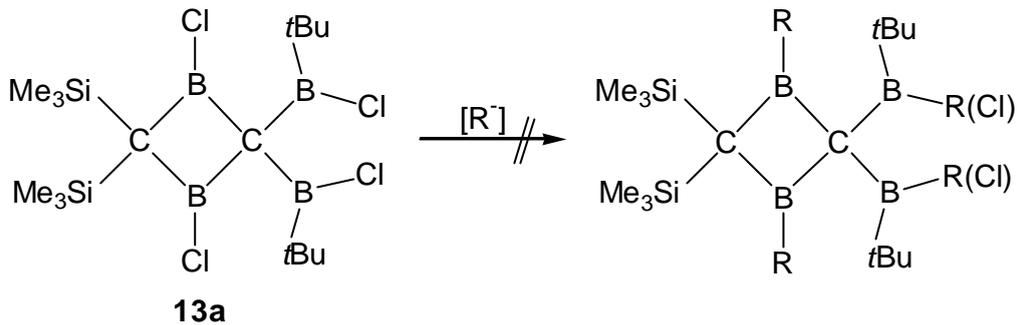
Mit 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran(4) als Reagenz wird bereits bei Raumtemperatur das Abreagieren der Edukte beobachtet. Das nach der Aufarbeitung erhaltene gelbe Öl erweist sich ¹¹B-NMR-spektroskopisch als eine Mischung von mehreren Produkten. Neben anderen Signalen treten Resonanzen bei 69 und 79 ppm auf, die im erwarteten Bereich für eine Verbindung mit der Struktur von **13d** liegen. Massenspektrometrische Messungen können allerdings das Entstehen von **13d** nicht bestätigen. Es werden weder der Molekülionenpeak von **13d** noch Fragmentionen gefunden. Bei der Umsetzung von **6a** mit 1,2-Dichlor-1,2-di*t*butyldiboran(4) zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung als Hauptsignale die Verschiebungen der Edukte sowie auch die erwarteten Resonanzen von **13e** bei 69 und 79 ppm. Zur Steigerung des Umsatzes wird drei Stunden auf 50°C erwärmt und erneut ein ¹¹B-NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt die Zersetzung der Edukte sowie die Bildung einer komplexen Mischung an, in der keine Signale von **13e** mehr gefunden werden.

Abschließend läßt sich sagen, daß die gewählten Diborane(4) nicht zur Darstellung weiterer Tetraborylmethane **13** geeignet sind.

3.1.4 Substitutions- und Reduktionsversuche von **13a** zur Knüpfung von B–C-, B–H- und B–B-Bindungen

Das aus *t*Butylboriranylidboran **6a** und B₂Cl₄ erhaltene 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis[(*t*butyl)chlorboryl]-1,3-dichlor-1,3-diboretan (**13a**) enthält vier B–Cl-Bindungen, die sich als reaktive Zentren für Substitutionsreaktionen zum Aufbau von B–C-Bindungen eignen sollten. Umsetzungen mit unterschiedlichen stöchiometrischen

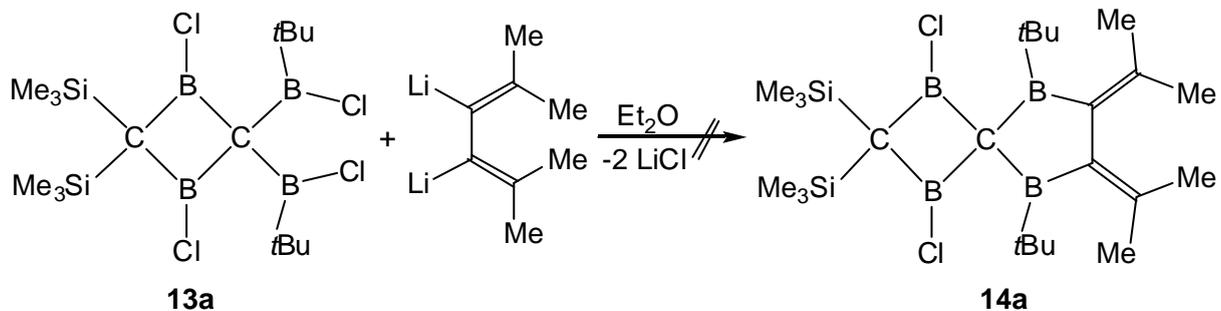
Verhältnissen der Alkylierungs- und Alkinylierungsmittel AlMe_3 , AlEt_3 , $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,



Schema 4. Umsetzungen von **13a** mit Alkylierungs- und Alkinylierungsmitteln.

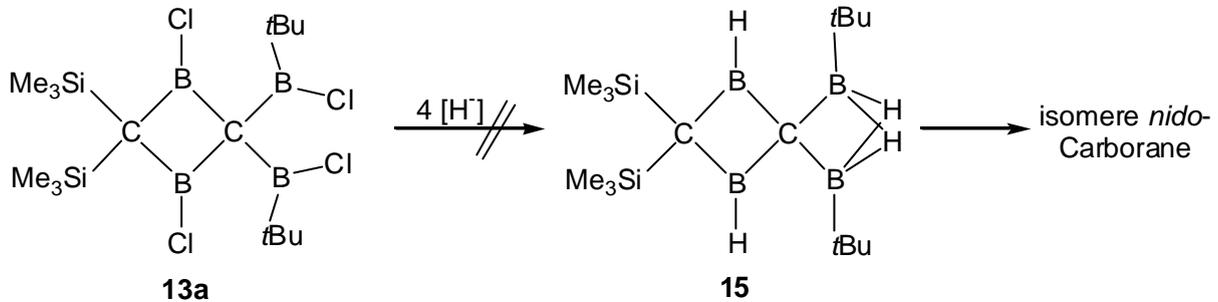
MeMgBr und $\text{LiCCSi}(\text{CH}_3)_3$ in Hexan und Diethylether ergeben selbst unter Rückflußbedingungen keine Umsetzung der Edukte, die quantitativ zurück erhalten werden. Als Begründung für diese nicht erwartete Inaktivität kann die starke sterische Hinderung von **13a** angeführt werden, die den Angriff der Alkylierungs- und Alkinylierungsmittel verhindert. Bei der Reaktion mit Methylolithium in Diethylether zeigt **13a** ein abweichendes Verhalten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Extrahieren des Rückstandes mit Hexan im zurückbleibenden Feststoff ein Signal bei 3 ppm detektiert, das für die Bildung von tetrakoordinierten Borzentren spricht. Eine Charakterisierung des erhaltenen Produktes gelingt jedoch nicht.

Ein weiteres Ziel stellt den Ringschluß von **13a** mit einem Äquivalent $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CLi}]_2$ dar. Die dabei gebildete Spiroverbindung **14a** würde sich sehr gut zum Aufbau von Carboranen durch Hydroborierung eignen. Leider gelingt die gewünschte Cyclisierung nicht. Es wird ein gelbes Öl erhalten, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum mit Werten bei 4, 43 und 57 ppm nur auf die Zersetzung von **13a** unter Bildung von tetrakoordinierten Borzentren und B–O-Bindungen hinweist.



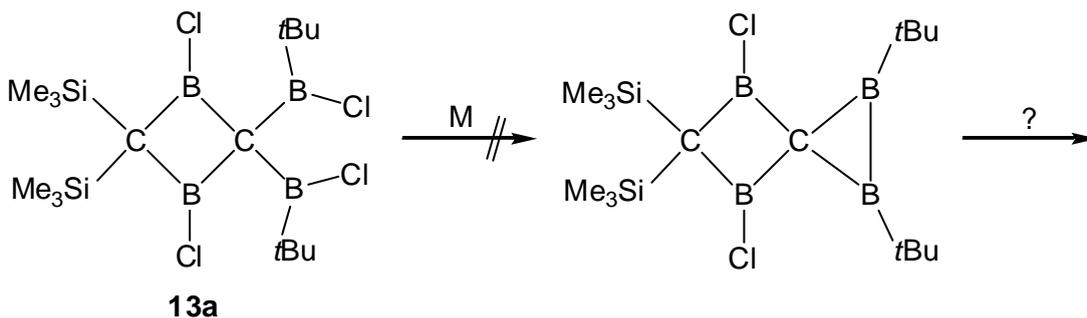
Schema 5. Versuch zur Darstellung von **14a**.

Umsetzungen von **13a** zur Darstellung von Verbindungen **15** mit B–H–B-Brücken werden mit Trimethyl- und Triethylsilan, Superdeuterid^[34] sowie Lithiumborhydrid in Hexan und Tetrahydrofuran durchgeführt. In fast allen Fällen findet keine Umwandlung der Edukte statt.



Schema 6. Umsetzungen von **13a** zur Knüpfung von B–H-Bindungen.

Eine Ausnahme bildet die Umsetzung von **13a** mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran. Nach drei Stunden Erhitzen, dem Entfernen des Lösungsmittels und Extrahieren des Produktes mit Hexan wird ein farbloses Öl isoliert, das im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei -23, -6, 18, 30, 51 und 58 ppm zeigt. Im Cl-Massenspektrum tritt der Basispeak bei $m/z = 357$ mit einer Isotopenverteilung auf, die einer Summenformel $C_{16}H_{41}B_3Cl_1Si_2$ entspricht. Die Vorhersage einer möglichen Konstitution der entstandenen Verbindung, die aufgrund der ¹¹B-NMR-Daten nicht als Reinsubstanz vorliegt, gelingt nicht.



Schema 7. Versuche zur reduktiven Enthalogenerung von **13a**.

Auch Versuche **13a** reduktiv zu enthalogenieren sind nicht erfolgreich verlaufen. Das Auftreten des postulierten Dreirings, welcher sich durch Umlagerung stabilisieren könnte, wird nicht beobachtet. Mit Bogdanovic-Magnesium^[35] in Diethylether und Natrium / Kalium-Legierung bei 70°C in Hexan wird keine Umsetzung beobachtet.

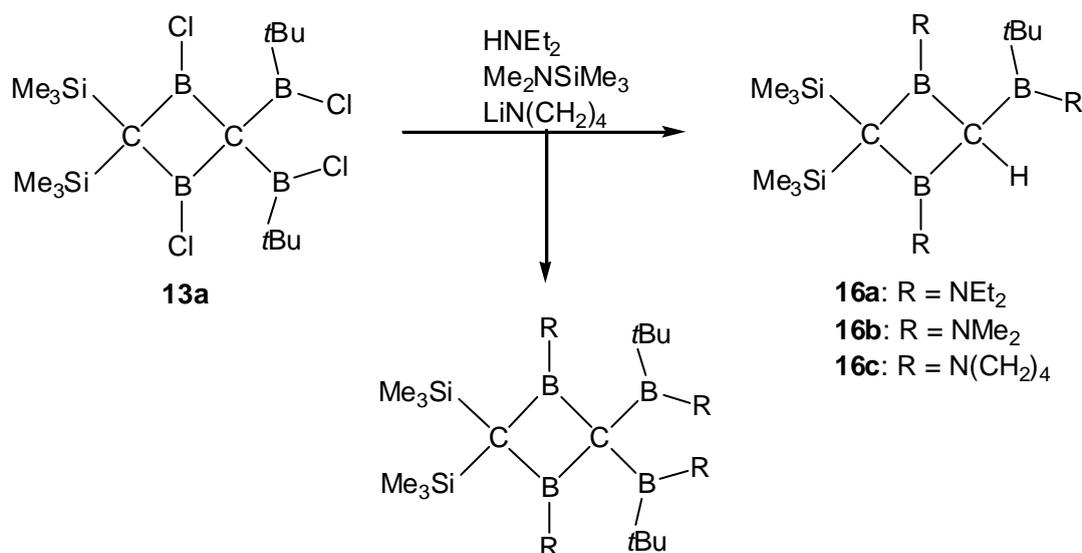
Die Natrium / Kalium-Legierung reagiert aber in Toluol bei höheren Temperaturen mit **13a**. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man nur eine Resonanz bei $\delta = 1$. Die weiteren NMR und die massenspektrometrischen Daten geben keine Information über die Konstitution der entstandenen Verbindung. Wenn **13a** mit Lithiumpulver in Tetrahydrofuran unter Ultraschall umgesetzt wird, treten im ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Signal bei 2 ppm zwei weitere Peaks bei 32 und 57 ppm auf, die durch lösungsmittelbedingte Zersetzungsprodukte von **13a** erklärbar sind. Die Reduktion scheiterte vermutlich an der geringen Reaktivität von **13a**.

3.2 UMWANDLUNG VON **13a** IN TRIBORYLMETHANE **16**

Nachdem die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Substitutionsversuche fehlschlagen, werden nun Komponenten eingesetzt, die zum Aufbau von B–N-Bindungen geeignet sind. In der Literatur wurden noch keine stickstoffsubstituierten Tetraborolmethan-Derivate beschrieben. Deshalb soll nun untersucht werden, ob **13a** sich als Vorstufe für die Darstellung von Aminoborylmethanen eignet.

3.2.1 Bildung und Eigenschaften der Triborylmethane **16a,b,c**

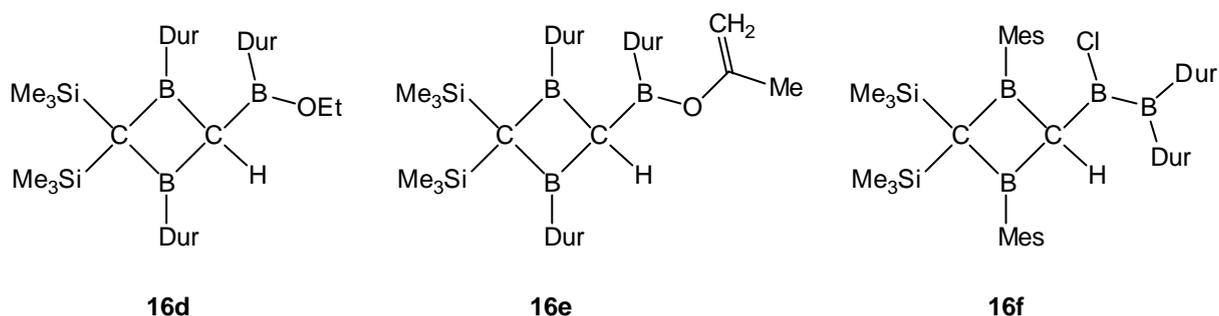
In der Umsetzung von **13a** mit acht Äquivalenten Diethylamin in Hexan wird nach dem Entfernen der entstandenen Salze und Einengen des Filtrats farbloses 2,2-



Schema 8. Darstellung von **16a,b,c**.

Bis(trimethylsilyl)-4-(*t*-butyldiethylaminoboryl)-1,3-bis(diethylamino)-1,3-diboretan (**16a**) in 42 % Ausbeute erhalten.^[33] Es gelingt also nicht ein vierfach aminosubstituiertes Tetraborolmethan zu realisieren. Möglicherweise ist dies mit der sterischen Hinderung zu begründen, die zu groß ist, um den vierten voluminösen Rest am zentralen Kohlenstoffzentrum zu belassen. Eine C–B-Bindung bricht auf und die freie Koordinationsstelle wird durch ein Wasserstoffatom abgesättigt.

Cyclische Triborylmethane sind in der Literatur von Berndt et al. beschrieben worden.^[14,36,37] Die Verbindungen **16d** und **16e** entstehen dabei durch Addition von



Ethanol bzw. Aceton an 1,3-Diduryl-2-duryl-borandiyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan; **16f** wird aus 1,3-Dimesityl-2-(didurylboryl)borandiyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan und Chlorwasserstoff gebildet.^[14]

Das ¹H-NMR-Spektrum von **16a** zeigt je ein Singulett für Trimethylsilyl- und *t*-Butylprotonen. Für die Methylprotonen der Ethylgruppen detektiert man drei Triplets. Die Methylenprotonen der Aminosubstituenten des Rings erscheinen als ABX₃-System, welches durch das prochirale Ringkohlenstoffatom erzeugt wird. Die beiden CH₂-Einheiten am Stickstoff des exocyclischen Borzentrums bilden je ein Quartett, und das Methinproton des zentralen Kohlenstoffzentrums liefert ein Singulett, dessen Zuordnung durch die Aufnahme eines zweidimensionalen ¹H-¹³C-COSY-NMR-Spektrums gelingt. Da im ¹¹B-NMR-Spektrum für die drei Atome nur eine Resonanz bei 45 ppm auftritt, sollten die Umgebungen der Borzentren sehr ähnlich sein. Das ¹³C-NMR zeigt für die Trimethylsilylkohlenstoffatome zwei Signale, für die *t*-Butylgruppierung je eine Resonanz der Methylkohlenstoffatome und ein Signal für das quartäre Kohlenstoffatom. Die Ethyleinheiten der Aminogruppen ergeben für die Methyl- drei und für die Methylengruppen vier Resonanzen. Eine Zuordnung der beiden mehrfach borgebundenen Kohlenstoffatome ist nur bei niedriger Temperatur auf einem

Spektrometer mit hoher Feldstärke möglich. In Tabelle 4 sind die NMR-Daten zusammengefaßt.

Tabelle 4. NMR-Daten [ppm] von **16a** in $CDCl_3$.

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Si(CH₃)₃	0.3 (s, 9H)	3.2	
	0.10 (s, 9H)	4.9	
B₃CH	0.37 (s, 1H)	28 (br.)	
NCH₂CH₃	0.89 (t, 3H)	13.2*	
	0.97 (t, 9H)	14.2*	
	1.04 (t, 6H)	14.3*	
C(CH₃)₃	0.98 (s, 9H)	31.2	
NCH₂CH₃	2.71 (q, 2H)	39.3*	
	2.95 (dq, 2H)	40.9*	
	3.05-3.25 (m, 4H)	41.0*	
	3.22 (q, 2H)	44.5*	
	3.34 (dq, 2H)		
C(CH₃)₃		22 (br.)	
CB₂		18 (br.)	
B			45

* untereinander nicht zugeordnet

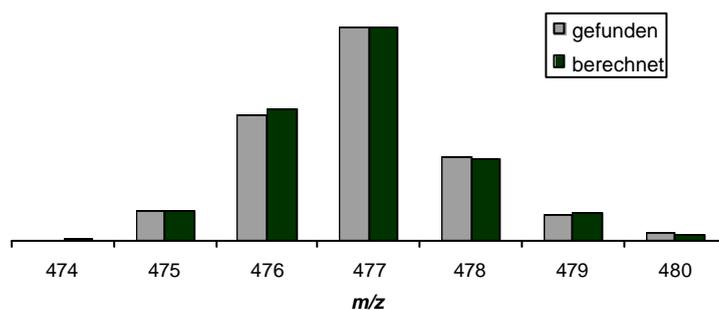


Abbildung 5. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **16a**.

Das CI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 477$ mit einer Intensität von 5 %. Das gefundene Isotopenmuster deckt sich nahezu mit dem berechneten. Der Basispeak bei $m/z = 420$ entsteht durch die Abspaltung der t Butyleinheit von **16a**. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **16a**. Die Abweichung der gefundenen von der berechneten Masse beträgt 3.3 mmu.

Die Reaktion von **13a** mit vier Äquivalenten Dimethylaminotrimethylsilan in Toluol führt nach zwei Tagen Refluxieren und dem Entfernen aller flüchtiger Komponenten im Vakuum zu einem orangefarbenen Feststoff, der im Diffusionspumpenvakuum sublimiert wird. **16b**^[33] entsteht als gelber Feststoff in mäßiger Ausbeute.

Der Bildungsmechanismus für **16a** sollte auch das Entstehen von **16b** erklären. Ein Problem bei der Betrachtung ist, daß nur im Fall von **16a** Wasserstoffatome durch das als Edukt verwendete Amin zur Verfügung stehen. Deshalb wird im ersten Schritt das Entstehen des Tetraborylmethans postuliert, welches aber nicht isoliert werden kann, da es sich durch die Abspaltung von 1-Dimethylamino-2,2-dimethylboriran und Wanderung des freiwerdenden Wasserstoffatoms der ehemaligen t Butylgruppe stabilisiert. Ein

Tabelle 5. NMR-Daten [ppm] von **16b** in $CDCl_3$.

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Si(CH₃)₃	0.02 (s, 9H)	3.1	
	0.06 (s, 9H)	4.7	
B₃CH	0.30 (s, 1H)	28 (br.)	
NCH₃	2.41 (s, 3H)	40.4*	
	2.64 (s, 6H)	40.5*	
	2.77 (s, 6H)	41.7*	
	2.80 (s, 3H)	44.5*	
C(CH₃)₃	0.97 (s, 9H)	31.2	
C(CH₃)₃		23 (br.)	
CB₂		21 (br.)	
B			45

* untereinander nicht zugeordnet

entsprechender Hinweis konnte bei einer ^{11}B -NMR-Kontrolle der im Vakuum entfernten Komponenten gefunden werden.^[38]

Die ^{11}B -NMR-Verschiebung von **16b** ist mit der bei **16a** gefundenen identisch. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen für die Protonen der Trimethylsilylgruppen zwei Singulets, ein weiteres Singulett wird der tButyleinheit zugeordnet. Das Methinproton erzeugt ein Singulett. Für die Wasserstoffatome der Aminosubstituenten treten insgesamt vier Singulets auf, von denen zwei zu den exocyclischen Methylaminoborylgruppen gehören. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die Kohlenstoffatome der Trimethylsilyl- und tButylgruppen insgesamt drei Signale auf. Für die Methylsubstituenten der Aminoeinheiten werden vier Resonanzen detektiert. Alle borgebundenen Kohlenstoffatome können zugeordnet werden. Eine Zusammenstellung der NMR-Daten findet sich in Tabelle 5. Ein von **16b** aufgenommenes CI-Massenspektrum zeigt den $\text{M}^+ + 1$ -Peak bei $m/z = 394$ als Basispeak. Dessen Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten gut überein. Als Fragmentationen werden $m/z = 378$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) mit einer Intensität von 18 % und $m/z = 336$ ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$) mit einer Intensität von 23 % detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt die Bildung von **16b**. Es wird eine Abweichung von 1.5 mmu zwischen der gefundenen und der kalkulierten Masse des $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Fragmentes gefunden. Der Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dieser bei der angewendeten Ionisierungsmethode nicht im Spektrum erscheint.

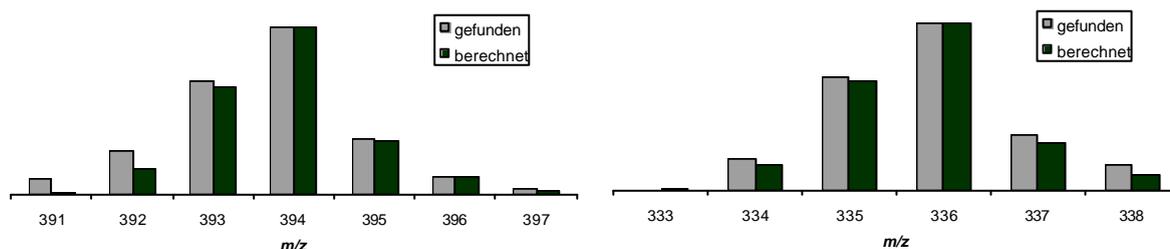


Abbildung 6. Berechnete und gefundene Isotopenmuster für **16b**.

Beim Versuch zwei der vier Chloratome von **13a** durch Pyrrolidinideinheiten zu ersetzen, erfolgt in der Reaktion von **13a** mit Lithiumpyrrolidinid in Hexan überraschenderweise ebenfalls die Bildung eines Triborylmethans. **16c**^[33] wird durch Kristallisation aus Toluol als orangefarbener Feststoff isoliert, dessen ^{11}B -NMR-Verschiebung mit 44 ppm für alle drei Boratome im Bereich der schon beschriebenen

Verbindungen **16a,b** liegt. Das Protonenspektrum zeigt drei Singuletts für die

Tabelle 6. NMR-Daten [ppm] von **16c** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
$Si(CH_3)_3$	0.28 (s, 9H)	3.7	
	0.34 (s, 9H)	5.0	
B_3CH	n. b.	n. b.	
NCH_2CH_2	1.52 (m, 12H)	24.1, 25.7, 27.0, 28.9*	
$C(CH_3)_3$	1.24 (s, 9H)	31.0	
$C(CH_3)_3$		n. b.	
NCH_2CH_2	2.76-3.52 (m, 12H)	44.3, 48.8, 50.0, 52.3*	
CB_2		n. b.	
B			44

* untereinander nicht zugeordnet

Trimethylsilylgruppen und die t Butylwasserstoffzentren. Die Methylenprotonen der Aminosubstituenten ergeben Multipletts. Eine Resonanz des Methinwasserstoffatoms kann nicht detektiert werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt jede Trimethylsilylgruppe ein Signal. Von den zwei unterschiedlichen Sorten von Kohlenstoffatomen der t Butyleinheit wird nur das der Methylgruppen detektiert. Die Methylenkohlenstoffzentren der Aminosubstituenten

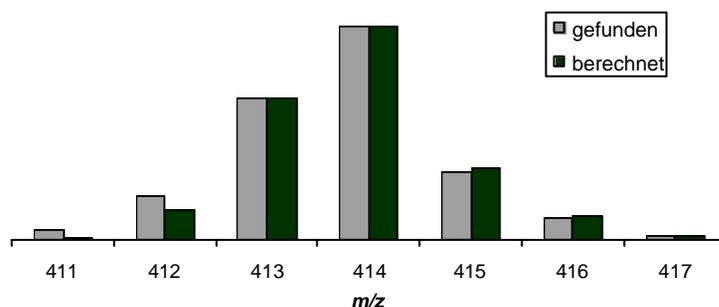


Abbildung 7. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **16c**.

erscheinen in zwei Gruppen zu je vier Resonanzen. Signale für borgebundene Kohlenstoffatome werden nicht beobachtet.

Das EI-Massenspektrum von **16c** zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 471$ mit einer Intensität von einem Prozent. Aufgrund der sehr geringen Intensität dieses Signals beinhaltet Abbildung 7 den Isotopenvergleich für das Fragmentation $m/z = 414$ ($M^+ - C(CH_3)_3$), das den Basispeak im Spektrum darstellt. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt das Vorliegen von **16c**. Die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Masse beträgt 2.1 mmu.

3.2.2 Kristallstrukturanalysen von **16a,c**

Aus einer Lösung von **16a** in Hexan konnten für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **16a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a = 12.1986(6)$ Å, $b = 16.0124(8)$ Å, $c = 16.9864(8)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 107.725(1)^\circ$, $V = 3160.4(3)$ Å³ und $Z = 4$. Tabelle 7 und Tabelle 8 zeigen eine Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten.

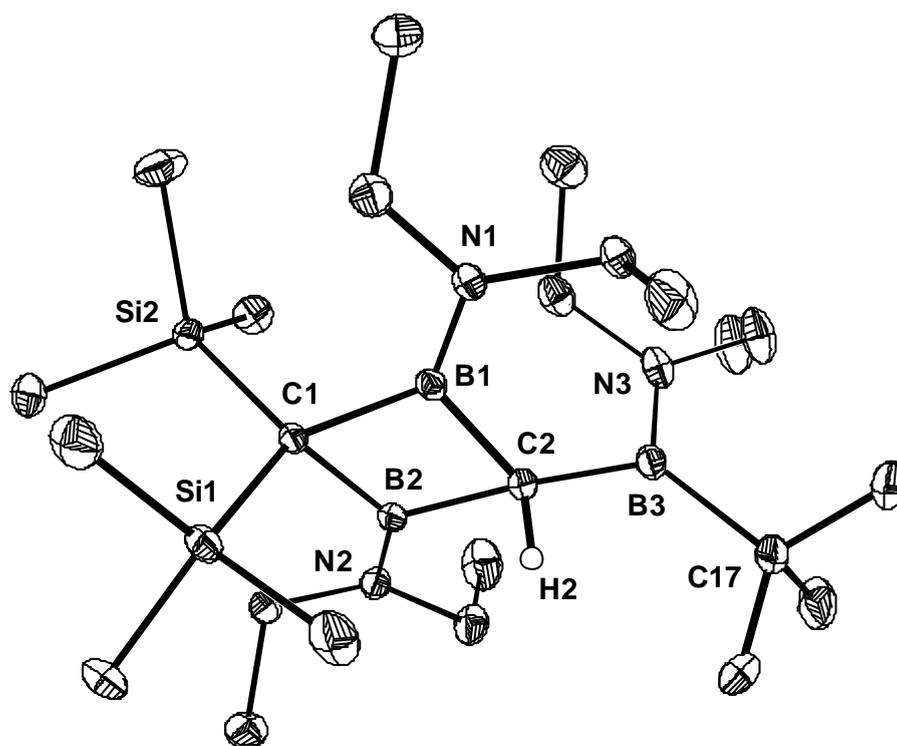


Abbildung 8. Struktur von **16a** im Kristall.

Tabelle 7. Ausgewählte Abstände in **16a**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1–C1	1.622(2)	Si1–C1	1.881(1)
B1–C2	1.600(2)	Si2–C1	1.882(1)
B2–C1	1.621(2)	B1–N1	1.400(2)
B2–C2	1.599(2)	B2–N2	1.397(2)
C2–H2	1.04(2)	B3–N3	1.414(2)
B3–C2	1.581(2)	B1···B2	2.073(2)

Der Kristallstrukturanalyse zufolge liegt ein gefalteter Vierring vor, dessen Faltungswinkel zwischen den Ebenen C1–B1–C2 und C1–B2–C2 bzw. den Ebenen B1–C1–B2 und B1–C2–B2 166.7° bzw. 168.7° betragen. Somit ist die Abwinkelung des Vierrings im Vergleich mit der Struktur von **13a** deutlich größer. Die Bindungsabstände B1–C1 und B2–C1 sind mit durchschnittlich 1.622 Å um 0.071 Å länger als die vergleichbaren Bindungen in **13a**. Durch die zusätzlich gefundenen

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungs- und Faltungswinkel in **16a**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1–B2–C2	99.3(1)	N2–B2–B1	175.8(1)
C1–B1–C2	99.2(1)	N1–B1–B2	175.8(1)
B1–C2–H2	100.6(9)	B2–C1–Si1	108.4(1)
B2–C1–B1	79.5(1)	B2–C2–B3	129.6(1)
B1–C2–B2	80.8(1)	B1–C2–B3	129.8(1)
Si1–C1–Si2	114.4(1)	B2–C2–H2	100.7(9)
B1–C1–Si2	121.3(1)	N2–B2–C1	132.2(1)
C1–B1–C2/C1–B2–C2	166.7	B1–C1–B2/B1–C2–B2	168.7

kürzeren C1–Si1 und C1–Si2 Abstände wird deutlich, daß in **16a** keine Hyperkonjugation unter Beteiligung der C–Si-Bindung im Molekül vorliegt. Diese Beobachtung machte auch Allwohn bei seiner Verbindung **16d**.^[39] Die Längen der exocyclischen

B–N-Bindungen deuten auf π -Wechselwirkungen im Bereich von Aminoboranen, wie zum Beispiel dem $(i\text{Pr}_2\text{NB})_4^{[40]}$, hin. Die Stickstoffatome N1 und N2 sind mit 4.2° leicht zu den Ebenen C1–B1–C2 und C1–B2–C2 geneigt.

Von **16c** gelang es, aus einer Toluollösung für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. **16c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 21.0269(4) \text{ \AA}$, $b = 17.5429(3) \text{ \AA}$, $c = 17.0373(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 108.683(1)^\circ$, $V = 5953.1(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$.

Die Kristallstruktur von **16c** zeigt, wie bei **16a**, eine rautenförmige Anordnung des 1,3-Diboretanrings. Auffällig sind hierbei die deutlich kleineren Faltungswinkel zwischen den Ebenen. Die Neigungswinkel der exocyclischen Stickstoff-

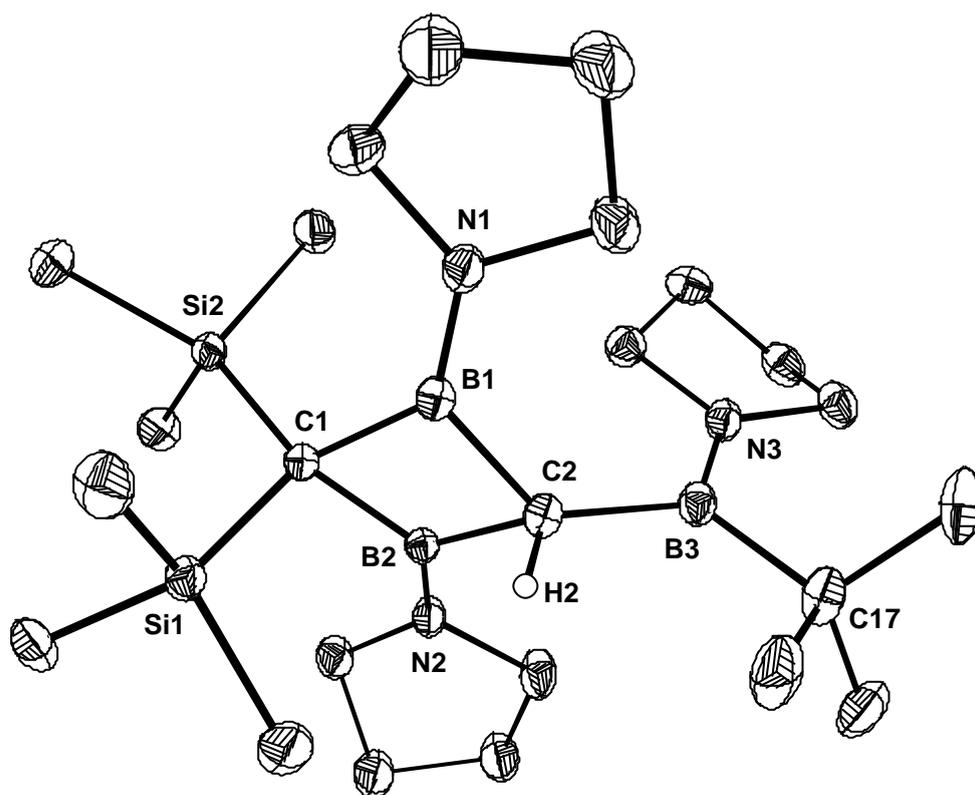


Abbildung 9. Struktur von **16c** im Kristall.

atome N1 und N2 sind im Vergleich zu **16a** vergrößert. Eine signifikant stärkere Ausprägung des Doppelbindungscharakters dieser Stickstoffzentren zeigt sich in den um durchschnittlich 0.01 \AA kürzeren B–N-Abständen. Die Innenwinkel des 1,3-Diboretanrings entsprechen jenen in **13a** und **16a**.

Tabelle 9. Ausgewählte Abstände in **16c**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1–C1	1.622(3)	Si1–C1	1.875(2)
B1–C2	1.593(3)	Si2–C1	1.879(2)
B2–C1	1.614(3)	B1–N1	1.387(3)
B2–C2	1.597(3)	B2–N2	1.389(3)
B3–C17	1.629(3)	B3–N3	1.405(3)
B3–C2	1.568(3)	B1···B2	2.039(3)

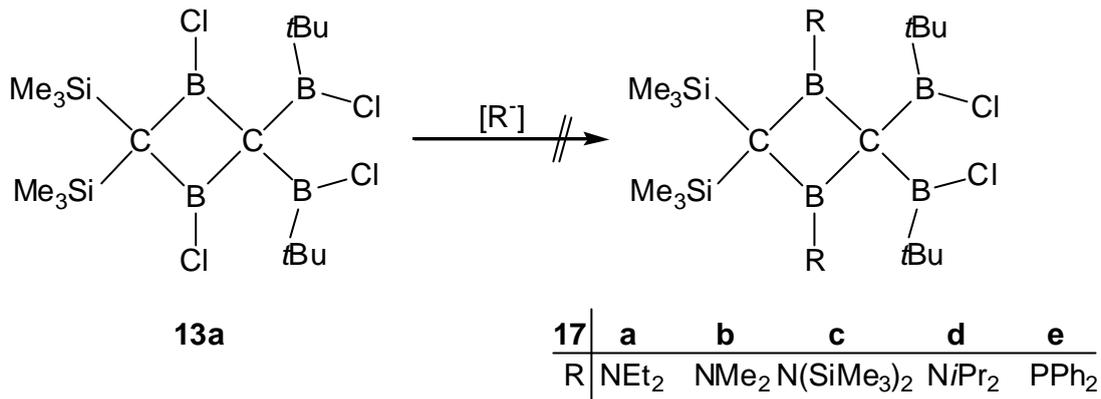
Tabelle 10. Ausgewählte Bindungs- und Faltungswinkel in **16c**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1–B2–C2	99.4(2)	N2–B2–B1	169.2(2)
C1–B1–C2	99.2(2)	N1–B1–B2	165.3(2)
B2–C1–B1	78.1(2)	B2–C1–Si1	109.8(1)
B1–C2–B2	79.4(2)	B2–C2–B3	129.2(2)
Si1–C1–Si2	113.8(1)	B1–C2–B3	129.7(2)
B1–C1–Si2	117.9(2)	N2–B2–C1	133.8(2)
C1–B1–C2/C1–B2–C2	157.2	B1–C1–B2/B1–C2–B2	161.0

3.2.3 Weitere Reaktionen von **13a** mit Verbindungen der 15. Gruppe

Nach der Darstellung von **16a-c** werden auch andere Reagentien der 15. Gruppe mit **13a** umgesetzt. Ziel ist die Synthese von Molekülen der Konstitution **17**, die noch zwei Chloratome besitzen und somit eine Folgechemie zulassen. Es wird eine Substitution am Ring erwartet, da die Chlorsubstituenten der exocyclischen Borylgruppen sterisch stärker gehindert sind.

Umsetzungen von **13a** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, Lithiumdimethylamid, Diisopropylamin und Lithiumdiphenylphosphanid in Hexan und Tetrahydrofuran führen selbst unter Rückflußbedingungen zu keiner Reaktion. Erklärbar ist dies wohl mit der



Schema 9. Geplanter Aufbau von zweifach chlosubstituierten Molekülen **17**.

Größe der angreifenden Teilchen, die nicht in die Nähe des sterisch stark abgeschirmten **13a** kommen, um eine Reaktion in Gang zu bringen. Bei Pyrrol als Aminierungsreagenz beobachtet man die Bildung eines nicht weiter charakterisierten Polymers. Dies liegt wohl im Reaktionsverhalten des Pyrrols begründet, welches im protischen Milieu polymerisiert.^[41] Die Bedingungen sind hierfür durch das Freiwerden von Chlorwasserstoff gegeben.

Syntheseversuche, bei denen eine Mischung zwischen einem sekundären und einem tertiären Amin zum Einsatz kommen, werden in der Literatur beschrieben.^[42] Diese Vorgehensweise zeichnet sich dadurch aus, daß nur das sekundäre Amin zur B–Cl-Bindungsspaltung in der Lage ist, und das tertiäre Amin den entstandenen Chlorwasserstoff als Ammoniumsalz bindet. Es wird eine Mischung aus Diethyl- und Triethylamin in Hexan eingesetzt, ohne daß das gewünschte Produkt **17a** entsteht. Vielmehr gibt es Hinweise, daß wieder **16a** und andere nicht charakterisierte Verbindungen entstanden sind.

Wenn **13a** mit einem Überschuß an Diphenylphosphan in Hexan umgesetzt wird, fällt ein farbloses Öl an, welches laut den bei 7 und 69 ppm gefundenen ¹¹B-NMR-Signalen aus einer Mischung des Eduktes **13a** und einem Addukt des Phosphans unbekannter Zusammensetzung besteht. Im Cl-Massenspektrum werden aber keine Fragmentationen detektiert, die man einem solchen Addukt zuordnen könnte. Die Umsetzung von **13a** mit zwei Äquivalenten Dimethylaminotrimethylsilan bei 110°C in Toluol führt ebenfalls nicht zu **17**, sondern zu einer Mischung aus dem Edukt **13a** und der Verbindung **18b**.

Im ¹H-NMR-Spektrum liegen insgesamt fünf Singulets für **18b** vor, von denen je zwei



Schema 10. Umsetzung von **13a** mit zwei Äquivalenten Dimethylaminotrimethylsilan.

den Protonen der Trimethylsilyl- und der Dimethylaminogruppen sowie ein Signal der *t*Butyleinheit zugeordnet werden. Das Methinwasserstoffatom liefert ebenfalls ein Singulett. Ein von **18b** aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 44 und 69 ppm. Von den fünf Resonanzen des ^{13}C -NMR-Spektrums gehören jeweils zwei zu den Trimethylsilyl- und Dimethylamino-Kohlenstoffatomen. Das fünfte Signal wird den Methylgruppen des *t*Butylsubstituenten zugeordnet. Die Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoffatome werden im erwarteten Bereich zwischen 20 und 30 ppm gefunden.

Tabelle 11. NMR-Daten [ppm] von **18b** in CDCl_3 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Si(CH₃)₃	0.02 (s, 9H)	4.1	
	0.16 (s, 9H)	5.5	
B₃CH	0.42 (s, 1H)	28 (br.)	
C(CH₃)₃	1.03 (s, 9H)	35.7	
C(CH₃)₃		27.4	
NCH₃	2.66 (s, 6H)	41.9	
	2.80 (s, 6H)	42.4	
CB₂		22 (br.)	
B			44, 69

Im CI-Massenspektrum tritt kein Moleküllionenpeak von **18b** auf. Dessen massen-
höchstes Fragmentation erscheint bei $m/z = 369$ ($M^+ - CH_3$) mit einer Intensität von 13
%. Das berechnete stimmt mit dem gefundenen Isotopenmuster nur mäßig überein.
Ein weiteres Fragmentation taucht bei $m/z = 325$ ($M^+ - CH_3, -N(CH_3)_2$) auf.

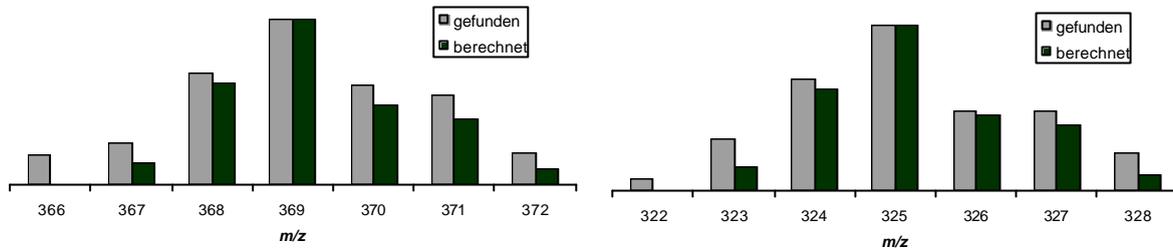
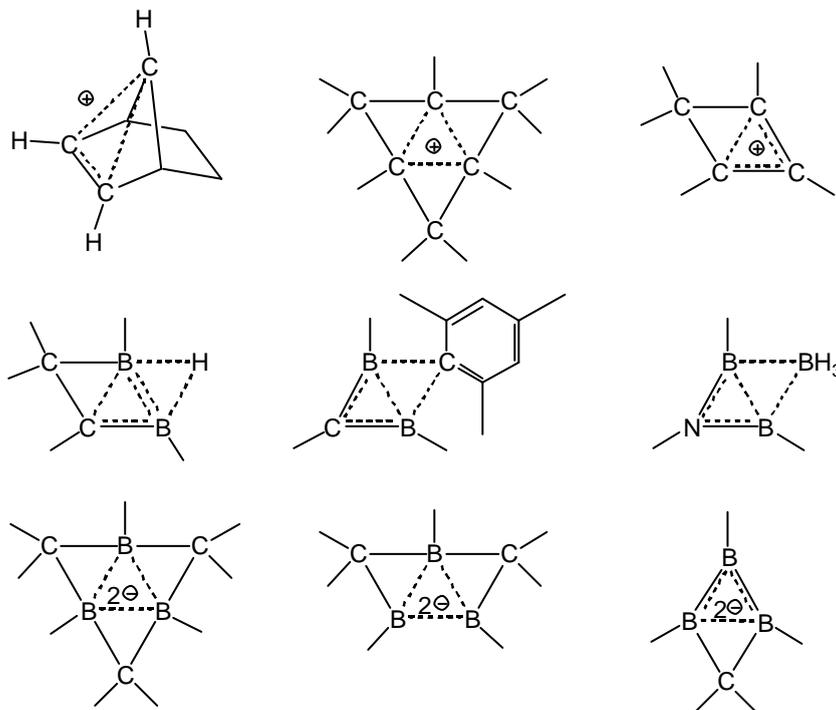


Abbildung 10. Berechnete und gefundene Isotopenmuster von Fragmentationen von **18b**.

3.3 SPALTUNG VON **13a** ZU 1-AZONIUM-2,4-DIBORETAN-3-IDEN (**19a,b**)

3.3.1 Homoaromatische Verbindungen

Das Konzept der Homoaromatizität wurde in den Jahren 1956-1962 für das

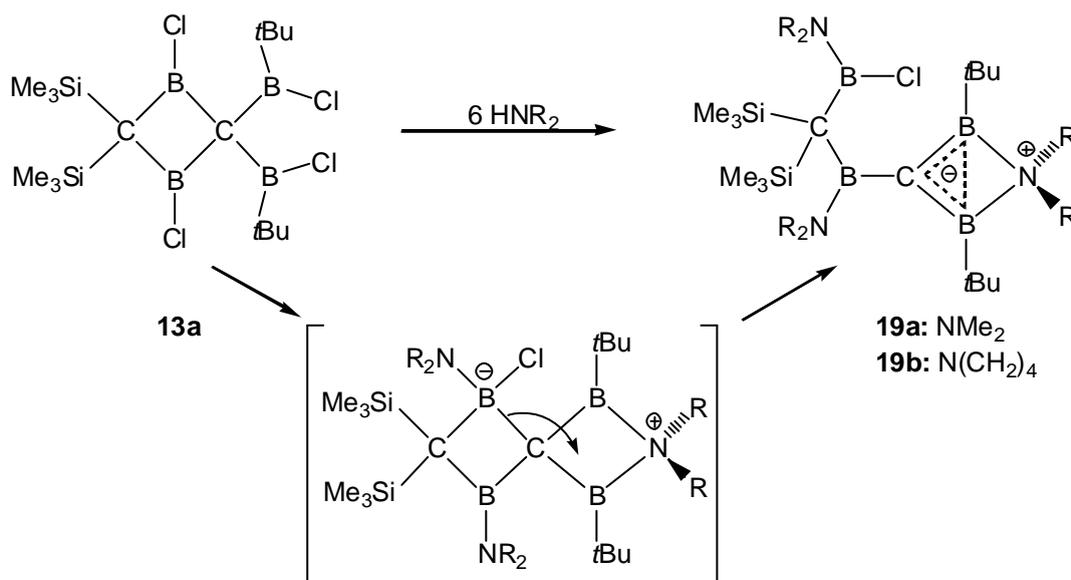


Beispiele für klassische und nichtklassische Homoaromaten.

Bishomocyclopropenylkation^[43], das Trishomocyclopropenylkation^[44] und das Homocyclopropenylkation^[45] entwickelt. Synthesen der isoelektronischen Bishomo- und Trishomoborirane sind von Berndt^[46] und Siebert^[47] beschrieben worden. Das Homoboriran als noch fehlendes Glied in der Kette konnte bis jetzt nicht experimentell erhalten, sondern nur theoretisch^[48] betrachtet werden. Kürzlich gelang die Erweiterung der Klasse der Homoaromaten, die klassische Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen zu den Brückenatomen besitzen, durch eine neue Gruppe von Verbindungen, bei der die Brückenatome durch Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen an das homoaromatische Gerüst fixiert sind. Hierbei können Wasserstoff-, Kohlenstoff- oder Boratome als nichtklassische Homobrücken fungieren.^[49,50]

3.3.2 Darstellung und Eigenschaften von 19a,b

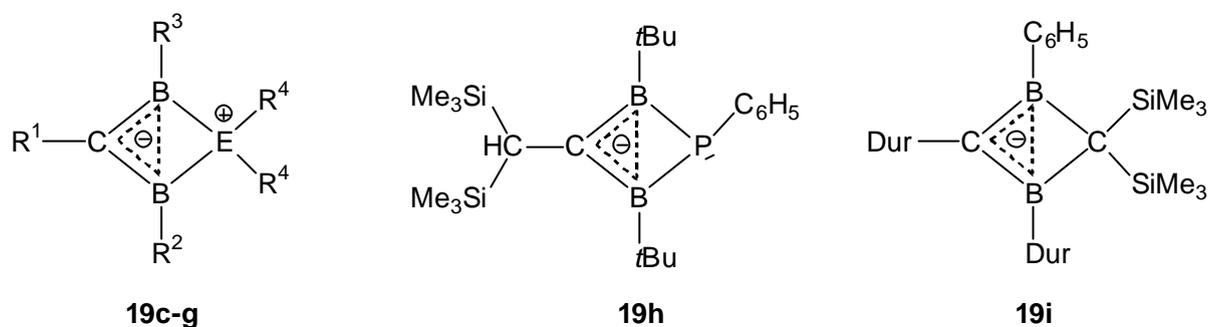
Die Reaktion von **13a** mit einem Überschuß an Dimethylamin in Hexan führt weder zum erwarteten Triborylmethan **16b** noch zur Bildung eines Tetraborylmethan-Derivats **13**. Vielmehr wird nach Abfiltrieren der ausgefallenen Salze und Umkristallisieren des entstandenen Feststoffs aus Toluol das kristalline, homoaromatische 3-[1-Dimethylamino-3-chloro-3-dimethylamino-2,2-bis(trimethylsilyl)1,3-diboraprop-1-yl]-1-dimethylazonium-2,4-di-*t*-butyl-2,4-diboretan-3-id (**19a**) in 68



Schema 11. Darstellung von **19a,b**.

% Ausbeute erhalten.^[51] Triebkraft der dabei ablaufenden Ringöffnung ist wahrscheinlich die Ausbildung des homoaromatischen Systems.

In den Arbeitsgruppen von Berndt und Siebert sind weitere monohomoaromatische Verbindungen des Typs **19** mit Heteroatomen in den Brückenpositionen synthetisiert worden.^[51] Es handelt sich hierbei entweder um Phosphor- oder Arsenatome, die an Stelle von Stickstoff in **19a,b** die Heterobrücke bilden. Die erwähnten Verbindungen liegen als Zwitterionen vor; im Fall von **19g** ist auch eine Abspaltung eines Substituenten vom Phosphor möglich, wodurch die anionische Gruppierung **19h** entsteht. In Tabelle 12 sind die erwähnten Moleküle **19c-h** und das schon literaturbekannte, kohlenstoffverbrückte **19i**^[52] aufgeführt.



19	c	d	e	f	g
R ¹	CH ₂ tBu	CH ₂ tBu	CH(SiMe ₃) ₂	CH(SiMe ₃) ₂	CH(SiMe ₃) ₂
R ²	Cl	Cl	Dur	tBu	tBu
R ³	P(SiMe ₃) ₂	Cl	Dur	tBu	tBu
R ⁴	SiMe ₃	SiMe ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
E	P	P	P	As	P

Tabelle 12. Monohomoaromaten **19c-i**.

Bei Raumtemperatur ist die freie Drehbarkeit in **19a** stark eingeschränkt, so daß das ¹H-NMR-Spektrum zwei verschiedene Verschiebungen für jede erwartete Resonanz zeigt. Man erkennt für die Trimethylsilylgruppen vier Singulets und für die Protonen der tButylgruppen zwei. Zwölf weitere Signale werden den Methylwasserstoffatomen der Aminosubstituenten zugeordnet.

Leichtes Erwärmen der Probe auf 313 K führt dazu, daß alle Substituenten freie

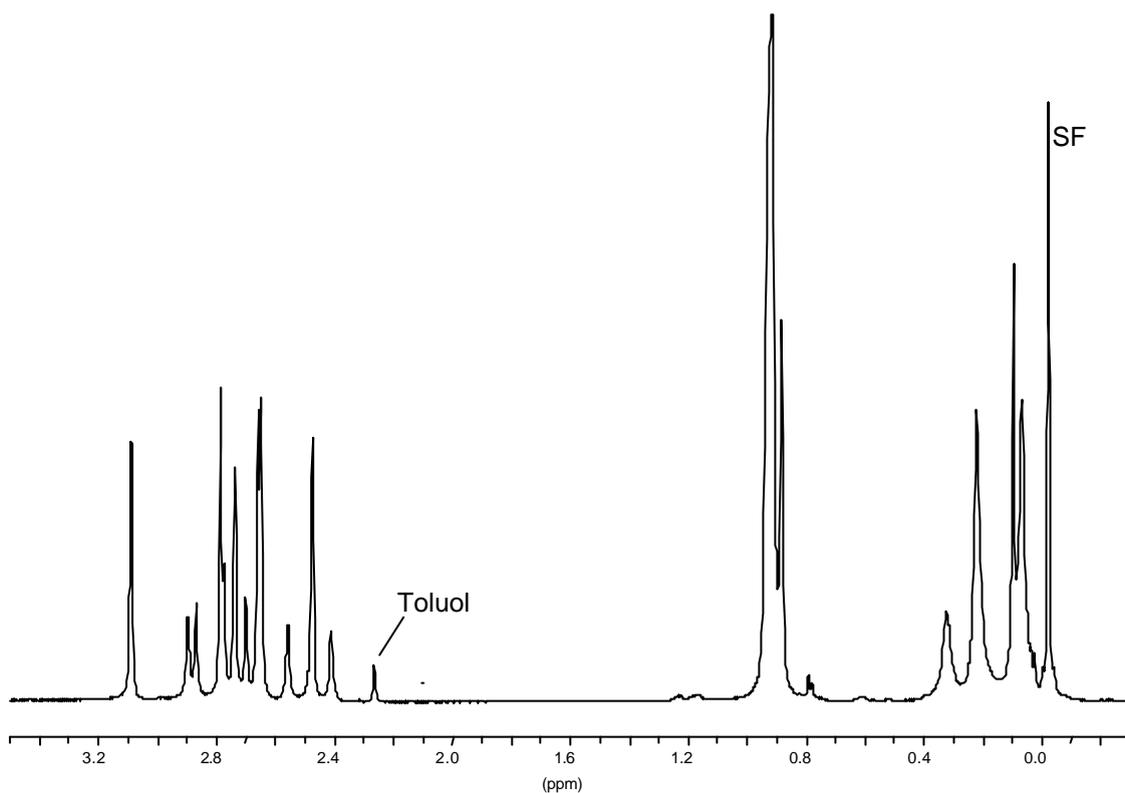


Abbildung 11. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19a** bei 298 K in CDCl_3 .

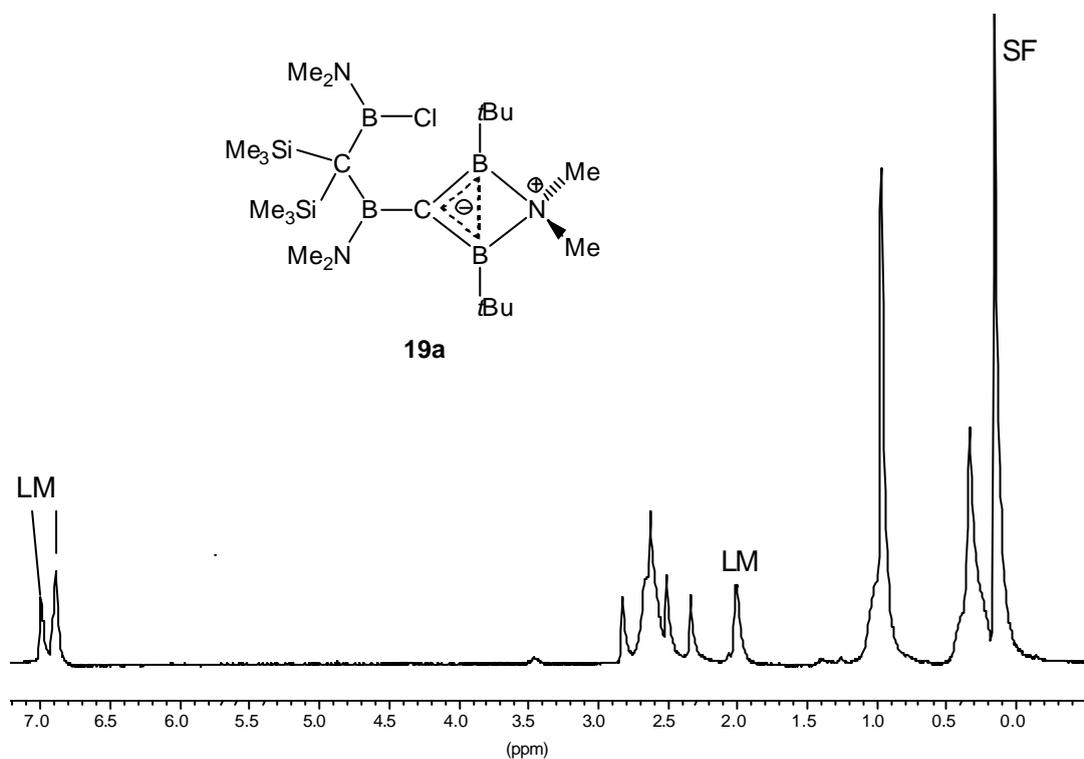


Abbildung 12. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19a** bei 313 K in C_7D_8 .

Drehbarkeit erlangen. Ein bei dieser Temperatur aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nun die erwartete Anzahl von sieben Signalen (der Dimethylaminosubstituent am exocyclischen Boratom ergibt nur ein Signal). Gleichzeitig tritt eine Verbreiterung der Resonanzen auf.

Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum weist zwei Signale im Verhältnis 3:1 auf. Bei einer Verschiebung von 37 ppm treten das chloresubstituierte Boratom und die beiden Borzentren des Rings in Resonanz. Der auffällige Hochfeldshift der letztgenannten Atome zeigt den Einfluß der Dreizentren-Zweielektronen-Bindung. Ähnliche Verschiebungen im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ergeben auch die in Tabelle 12 aufgelisteten Homoaromaten.^[51,52] Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird ebenfalls eine eingeschränkte freie Drehbarkeit und damit eine Verdoppelung des Signalsatzes beobachtet. Für die Trimethylsilyl- und die t Butylgruppen erscheinen jeweils vier Resonanzen. Die Dimethylamino-Kohlenstoffatome liefern sechs Signale, von denen eines auffällig hochfeldverschoben ist. Dieses Phänomen dürfte mit der besonderen Umgebung der Methylgruppen der verbrückenden Aminogruppe zusammenhängen. Der stark entschirmte Wert des CB_3 -Kohlenstoffatoms bei 151 ppm zeugt von cyclischer Delokalisierung der π -Elektronen wie in **19e-i**^[51] oder von einem Diboriranid^[18,53]

Tabelle 13. NMR-Daten [ppm] von **19a** in CDCl_3 und C_7D_8 .

	$^1\text{H-NMR}$ 298 K	$^1\text{H-NMR}$ 313 K	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.14, 0.17, 0.29, 0.39 je s	0.41 (s, 18H)	2.0, 4.9, 6.8, 7.3	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.95, 0.98 je s	1.04 (s, 18H)	30.0, 30.6, 30.8, 32.2	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$			22 (br.)	
NCH_3	2.48, 2.55, 2.63, 2.72, 2.73, 2.77, 2.81, 2.85, 2.86, 2.94, 2.97, 3.16 je s*	2.48 (s, 3H)* 2.58 (s, 3H)* 2.70 (s, 6H)* 2.73 (s, 3H)* 2.90 (s, 3H)*	41.3, 42.7, 44.4, 44.6, 45.0, 58.1*	
CB_2			52 (br.)	
CB_3			151 (br.)	
B				37, 43

* untereinander nicht zugeordnet

($\delta_{\text{BCB}} = 147.8$ ppm). Die NMR-Daten sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Ein von **19a** aufgenommenes CI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 495$ mit einer Intensität von 23 %. Die berechnete Isotopenverteilung stimmt dabei gut mit der gefundenen überein. Als Fragmentationen sieht man bei $m/z = 480$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) mit 37 % Intensität sowie bei $m/z = 451$ ($\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$) mit 29 % und bei $m/z = 438$ ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$) mit 44 % Intensität. Der Basispeak wird bei $m/z = 460$ durch Chlorabspaltung gebildet. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt das Entstehen von **19a** ebenfalls. Der Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Masse des Fragmentations $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ beträgt 1.2 mmu. Ein Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dieser bei der verwendeten Ionisierungsmethode im Spektrum nicht erscheint.

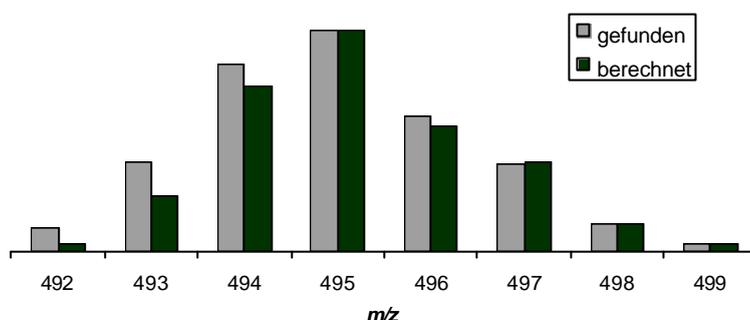


Abbildung 13. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **19a**.

Die Verbindung **19b** wird ebenfalls aus **13a** in Hexan dargestellt. Als Amin kommt diesmal Pyrrolidin zum Einsatz. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Niederschlags und dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man **19b** als orangefarbenen Feststoff in 58 % Ausbeute, der aus Toluol umkristallisiert wird. Wie bei **19a** treten im ^{11}B -NMR-Spektrum wieder zwei Signale im Verhältnis 3:1 auf, diesmal hat jedoch die mehr tieffeldverschobene Resonanz die höhere Intensität. Diese Verschiebung wird den drei NBC_2 -Borzentren zugeordnet. Das verbleibende Signal gehört zur chloresubstituierten Borylgruppe. In **19b** ist die freie Drehbarkeit der Substituenten bei Raumtemperatur eingeschränkt. Als Folge davon ergeben sich im ^1H -NMR-Spektrum wiederum vier Signale für die Trimethylsilylgruppen. Die Protonen der t Butyleinheiten erzeugen allerdings nur drei Singuletts, da zwei der Resonanzen zusammenfallen. Für die Methylenprotonen sieht man ein Multipllett bei 1.56 ppm. Die zum Stickstoff benachbarten Methylenwasserstoffatome ergeben überlagernde

Multipletts. Ein Erwärmen der Probe von **19b** auf bis zu 358 K führt leider nicht zur ungehinderten Drehbarkeit, deshalb tritt keine Vereinfachung der Spektren auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls sehr unübersichtlich. Für die Trimethylsilyl- und die Methylgruppen der tButyleinheiten sieht man die gleiche Anzahl an Resonanzen wie schon im Protonenspektrum. Die Methylenkohlenstoffatome ergeben insgesamt 19 Signale, von denen eines wieder sehr stark tieffeldverschoben auftritt. Eine Zuordnung der borgebundenen Kohlenstoffatome ist ebenfalls möglich. Tabelle 14 listet die Zusammenstellung der NMR-Werte auf.

Tabelle 14. NMR-Daten [ppm] von **19b** in C_6D_6 und C_7D_8 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.23 , 0.29, 0.37, 0.59 je s	3.7, 5.1, 6.5, 6.6	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.09, 1.10, 1.19 je s	29.7, 30.4, 31.1	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		22 (br.)	
NCH_2CH_2	1.56 m	24.2, 24.7, 25.2, 25.7, 25.8, 26.2, 26.9, 27.1, 27.2, 28.0*	
NCH_2	2.96-3.74 m	48.9, 49.8, 50.1, 50.3, 50.4, 50.9, 51.1, 52.4, 68.5*	
CB_2		46 (br.)	
CB_3		153 (br.)	
B			35, 44

* untereinander nicht abgesichert

Im CI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak von **19b** bei $m/z = 594$ mit einer Intensität von einem Prozent beobachtet. Das gefundene Isotopenmuster stimmt dabei gut mit dem berechneten überein. Als Fragmentationen treten $m/z = 539$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$) und $m/z = 518$ ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$) auf, der Basispeak wird bei $m/z = 473$ gefunden. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **19b**. Der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Masse beträgt 2.0 mmu.

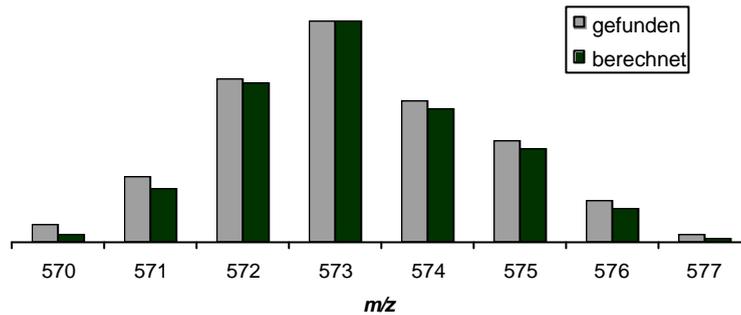


Abbildung 14. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **19b**.

3.3.3 Kristallstrukturanalysen von **19a** und **19b**

Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle werden bei -80°C aus einer Toluollösung erhalten. **19a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 10.0555(3) \text{ \AA}$, $b = 10.8553(3) \text{ \AA}$, $c = 16.2028(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.395(2)^{\circ}$, $\beta = 92.056(3)^{\circ}$, $\gamma = 113.043(2)^{\circ}$, $V = 1539.72(7) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 15 und Tabelle 16 zusammengestellt.

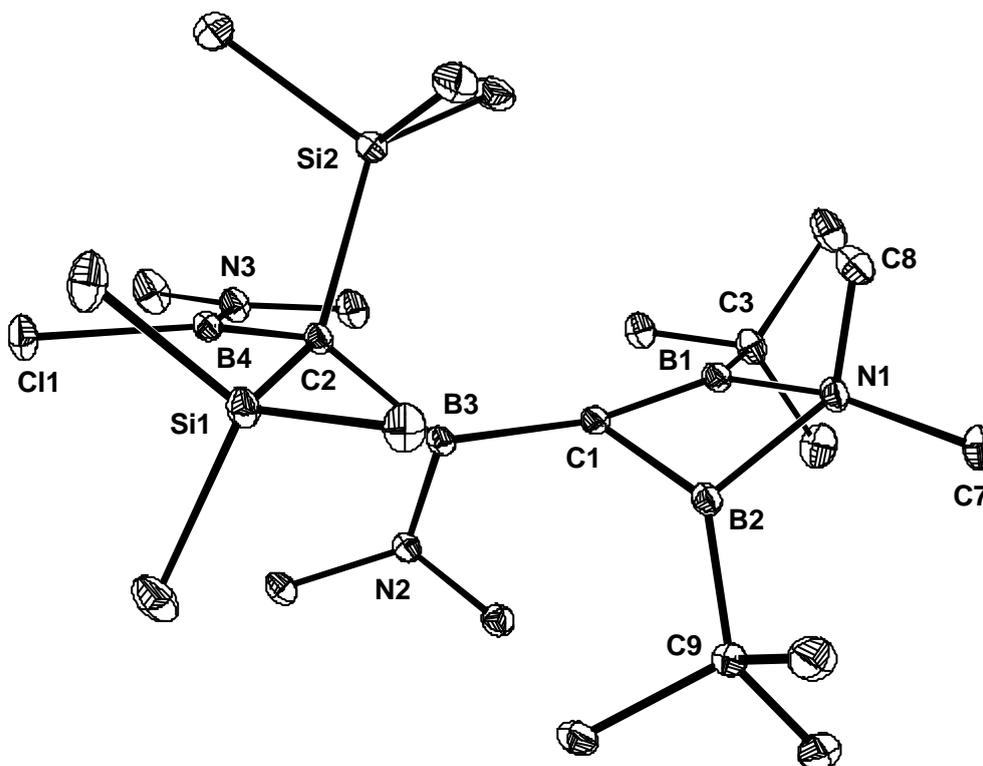


Abbildung 15 Struktur von **19a** im Kristall.

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungsabstände in **19a**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1–C1	1.489(2)	B4–Cl1	1.833(2)
B2–C1	1.497(2)	B3–N2	1.423(2)
B2–N1	1.590(2)	B4–N3	1.399(2)
B1–N1	1.596(2)	Si1–C2	1.926(1)
B3–C1	1.564(2)	Si2–C2	1.926(1)
B2–C9	1.606(2)	B3–C2	1.644(2)
B1–C3	1.608(2)	B1···B2	1.895(2)

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungs- und Faltungswinkel in **19a**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1–B2–N1	98.2(1)	N3–B4–Cl1	113.1(1)
C1–B1–N1	98.3(1)	Si2–C2–B4	101.8(1)
B2–C1–B1	78.8(1)	Si1–C2–B4	112.6(1)
B1–N1–B2	73.0(1)	Si1–C2–B3	107.0(1)
Si1–C2–Si2	105.9(6)	Si2–C2–B3	116.0(1)
C1–B3–C2	122.7(1)	N2–B3–C1	117.9(1)
C1–B1–N1/C1–B2–N1	139.5	B1–C1–B2/B1–N1–B2	147.1
C9 zu C1–B2–N1	168.3	C3 zu C1–B2–N1	166.9
B3 zu C1–B1–B2	163.9		

Die Struktur von **19a** besitzt als zentrales Element wieder den rautenförmigen Vierring, dessen Faltungswinkel zwischen den Ebenen C1–B1–N1 und C1–B2–N1 bzw. B1–C1–B2 und B1–N1–B2 mit 139.5° bzw. 147.1° sehr klein sind. Ein Vergleich der Faltung entlang des B1–B2-Vektors mit den gefundenen Werten bei **19i** (147.9°)^[52] und 2 π -Homoarenen (142.7, 143.6, 148.5°)^[54] zeigen eine gute Übereinstimmung. Der B1–B2-Abstand ist mit 1.895 Å deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände (2.073, 2.039 Å) der 1,3-Diborete **16a,c**. Der gefundene Wert in **19i** liegt mit 1.792 Å^[52] noch unter dem in **19a**. In beiden Verbindungen wird

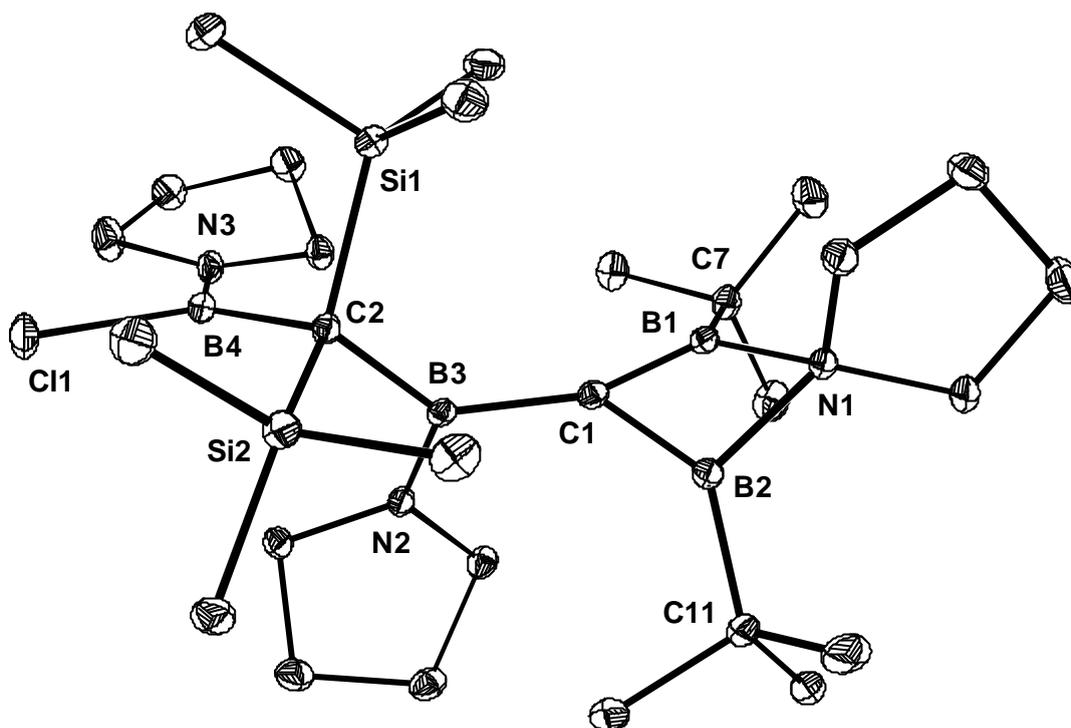
aufgrund des B1–B2-Abstandes und den sehr kurzen Bindungslängen für B1–C1 und B2–C1 (**19a**: 1.489, 1.497 Å; **19i**: 1.484, 1.482 Å^[52]) eine partielle Bindung zwischen den Boratomen formuliert. Auffällig sind in der Struktur von **19a** die unterschiedlich langen Bindungen im Vierring. Man stellt fest, daß einer langen stets eine kurze Bindung folgt und sich somit die jeweiligen B–C- und B–N-Abstände nicht vollständig entsprechen. Die quartären Kohlenstoffatome C3 und C9 der *t*-Butylgruppen verfügen über eine durchschnittliche Abwinkelung aus den C–B–N-Ebenen von 12.4°. Erklärt wird dies durch die partielle B1–B2-Bindung und die darin begründete Vierfachkoordination der Borzentren. B3 zeigt ebenfalls aufgrund der Delokalisierung der π -Elektronen eine deutliche Abwinkelung von 16.1° zur B1–C1–B2-Ebene.

Auch von **19b** gelingt es, bei -80°C Kristalle aus einer Toluollösung zu gewinnen, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **19b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 9.9457(2)$ Å, $b = 11.8233(2)$ Å, $c = 15.9490(3)$ Å, $\alpha = 86.130(1)^\circ$, $\beta = 81.931(1)^\circ$, $\gamma = 66.832(1)^\circ$, $V = 1706.99(6)$ Å³ und $Z = 2$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungsabstände in **19b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1–C1	1.489(2)	B4–Cl1	1.825(1)
B2–C1	1.487(2)	B3–N2	1.420(2)
B2–N1	1.594(2)	B4–N3	1.393(2)
B1–N1	1.595(2)	Si1–C2	1.929(1)
B3–C1	1.562(2)	Si2–C2	1.922(1)
B2–C7	1.606(2)	B3–C2	1.640(2)
B1–C11	1.600(2)	B1···B2	1.875(2)

Die Kristallstrukturanalyse von **19b** zeigt große Ähnlichkeiten mit der von **19a**. Auffällig ist jedoch, daß die Bindungslängen des rautenförmigen Vierrings diesmal für die C–B- und die B–N-Abstände einheitlich (1.489, 1.487 Å und 1.594, 1.595 Å) sind.

Abbildung 16. Struktur von **19b** im Kristall.Tabelle 18. Ausgewählte Bindungs- und Faltungswinkel in **19b**.

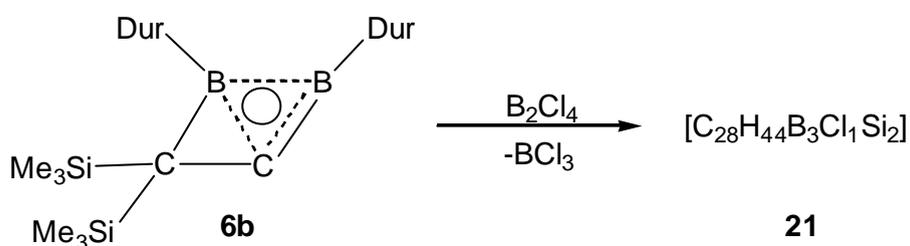
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1–B2–N1	98.2(1)	N3–B4–Cl1	112.0(1)
C1–B1–N1	98.1(1)	Si2–C2–B4	113.0(1)
B2–C1–B1	78.1(1)	Si1–C2–B4	101.5(1)
B1–N1–B2	72.0(1)	Si1–C2–B3	116.8(1)
Si1–C2–Si2	106.7(6)	Si2–C2–B3	106.8(1)
C1–B3–C2	122.5(1)	N2–B3–C1	118.9(1)
C1–B1–N1/C1–B2–N1	136.2	B1–C1–B2/B1–N1–B2	144.6
C11 zu C1–B2–N1	166.9	C7 zu C1–B2–N1	167.1
B3 zu C1–B1–B2	165.6		

Die gefundenen und berechneten Werte stimmen auch sehr gut mit Berechnungen überein. Letztere wurden für eine Modellverbindung angefertigt.^[51] Die kalkulierten Bindungsabstände liegen bei 1.462 Å für die C–B- und bei 1.583 Å für die B–N-Bindungen. Der transannulare B1–B2-Abstand ist im Vergleich zu **19a** mit 1.875 Å

etwas kürzer und weicht folglich vom berechneten Wert von 1.931 Å stärker ab. Der Vierring weist eine um etwa 3° kleinere Faltung als **19a** auf.

3.4 DIBORYLMETHYLENBORANE 20

Im folgendem Kapitel wird noch einmal die in der Aufgabenstellung vorgestellte Umsetzung von Beez^[27] aufgegriffen, der das Boriranylidenboran **6b** mit einem Äquivalent B_2Cl_4 bei tiefen Temperaturen in Hexan zur Reaktion brachte. Er beschrieb die Bildung eines Niederschlags beim Erwärmen auf Raumtemperatur, den



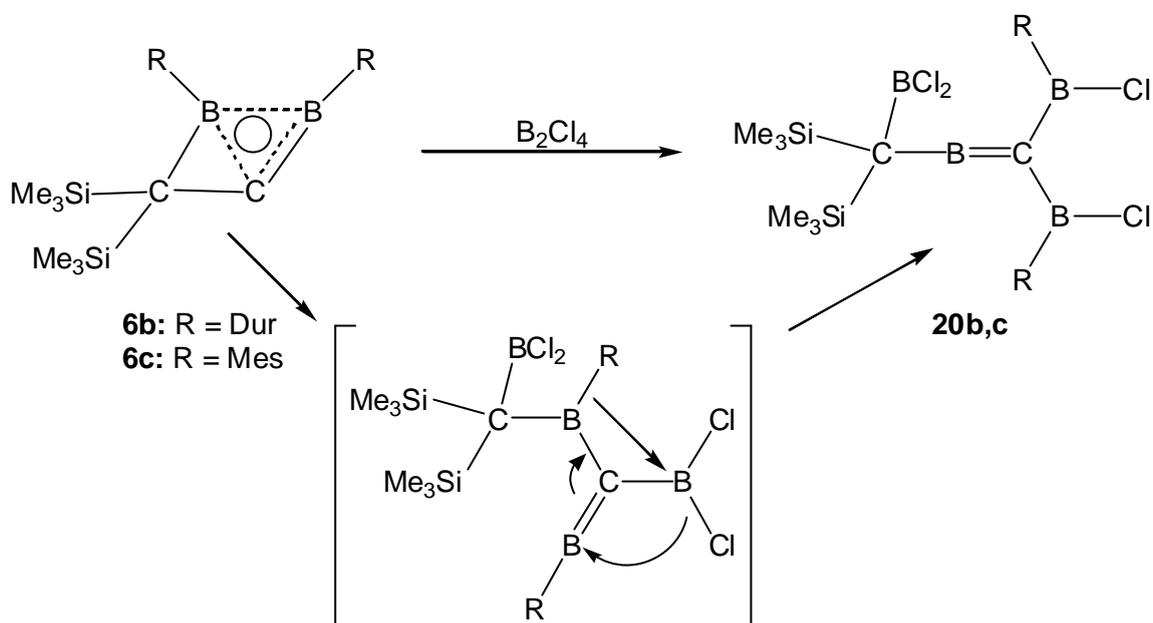
Schema 12. Von Beez postulierte Reaktion von **6b** mit B_2Cl_4 .

er nicht abtrennte, stattdessen entfernte er alle flüchtigen Komponenten im Vakuum und destillierte den roten Rückstand. Aufgrund von ^{11}B -NMR-Daten und einem EI-Massenspektrum postulierte er die Bildung von **21**. Genauere Aussagen konnte er nicht treffen, da aufgrund des Vorliegens nicht identifizierter Nebenprodukte keine verwertbaren 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten wurden.

3.4.1 Synthese und Eigenschaften der zu 13 isomeren Diborylmethylenborane 20b und 20c

Die Reaktion von **6b** mit B_2Cl_4 in Hexan wird wie oben beschrieben durchgeführt, aber die Aufarbeitung der erhaltenen Produkte verändert. Anstatt das Lösungsmittel zu entfernen, wird der entstandene Niederschlag abfiltriert. ^{11}B -NMR-Spektren sowohl vom Feststoff als auch vom roten Filtrat zeigen, daß sich im Niederschlag wie in der Lösung hauptsächlich das Diborylmethylenboran **20b**^[33] befindet. Den ausgefallenen Feststoff wäscht man mit Hexan und erhält 1,1-Bis(chlordurylboryl)-

[bis(trimethylsilyl)(dichlorboryl)methyl]methylenboran (**20b**) als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 50 %.



Schema 13. Darstellung von **20b,c**.

Der postulierte Mechanismus für die Bildung von **20b,c** folgt im ersten Schritt dem schon für die Reaktion von **6a** mit B_2Cl_4 beschriebenen Weg und beginnt mit der Spaltung der C–C-Bindung. Da die Arylgruppen im Gegensatz zu den *t*-Butylresten wandern können, führt die in Schema 13 gezeigte, wahrscheinlich konzertiert verlaufende Umlagerung zu **20b,c**.

Das 1H -NMR-Spektrum von **20b** besteht aus vier Singulets, von denen eines den Trimethylsilylprotonen und zwei weitere den Methylgruppen der Durylreste zugeordnet werden. Die verbleibende Resonanz gehört zu den zwei aromatischen Wasserstoffatomen von **20b**. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt nur ein Signal auf, das bei sehr feldstarken Geräten in zwei Verschiebungen von 54 und 62 ppm im Verhältnis 1:1 aufspaltet. Das mehr entschirmte Signal wird den zwei äquivalenten Boratomen zugeordnet, die beiden anderen Boratome gehen bei gleichem Feld in Resonanz. Ein von **20b** aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt für die Trimethylsilylgruppen ein Signal und für die Methylkohlenstoffatome zwei weitere. Im Aromatenbereich werden wie erwartet vier Resonanzen der *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome gefunden. Signale für die beiden mehrfach borgebundenen C-Atome lassen sich erst

bei tiefen Temperaturen mit einem Spektrometer hoher Feldstärke detektieren. Tabelle 19 zeigt eine Übersicht der NMR-Werte.

Tabelle 19. NMR-Daten [ppm] von **20b** in $CDCl_3$.

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
$Si(CH_3)_3$	0.65 (s, 18H)	2.7	
<i>m</i> -Duryl- CH_3	1.91 (s, 12H)	19.5*	
<i>o</i> -Duryl- CH_3	1.94 (s, 12H)	18.9*	
Duryl- H	6.54 (s, 2H)		
C_{Aryl}		130.8*, 131.4*, 132.2*, 142 (br.)	
CB_2		44 (br.) ^a	
CB_3		95 (br.) ^a	
B			54, 62

^a in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel aufgenommen

* untereinander nicht abgesichert

Im EI-Massenspektrum von **20b** tritt der Molekülionenpeak bei $m/z = 622$ mit einer Intensität von 44 % auf. Das berechnete Isotopenmuster stimmt dabei gut mit dem gefundenen überein. Das Fragmentation bei $m/z = 512$ mit einer Intensität von 76 % entsteht durch die Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Ein weiterer Peak erscheint

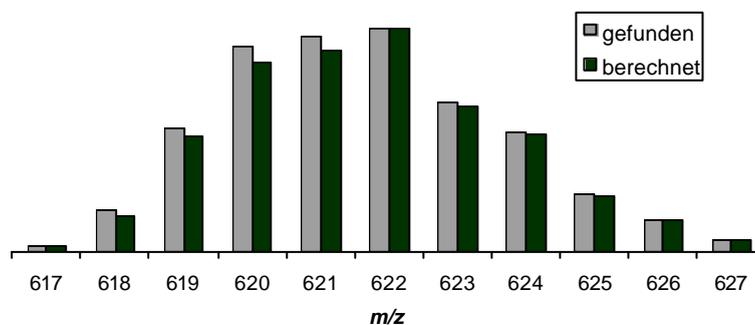


Abbildung 17. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **20b**.

bei $m/z = 607$ (M^+-CH_3) mit 7 % Intensität. Der Basispeak wird bei $m/z = 134$ ($C_{10}H_{14}$) detektiert. Ein angefertigtes hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **20b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 2.7 mmu abweicht.

Wie bei der Synthese von **20b** beschrieben, wird die Umsetzung des Boriran-ylidenborans **6c** mit B_2Cl_4 in Hexan durchgeführt, wobei kein Feststoff abgeschieden wird, da **20c** sich schon in wenig Hexan löst. Zur Aufarbeitung von **20c** wird die Reaktionsmischung eingeengt und bei $-20^\circ C$ für 15 Stunden belassen. Dabei fallen gelbe Kristalle aus, die von der Lösung abfiltriert werden. Kristallines 1,1-Bis(chlor-mesitylboryl)[bis(trimethylsilyl)(dichlorboryl)methyl]methylenboran (**20c**)^[33] wird in einer Ausbeute von 33 % erhalten.

Die NMR-Spektren von **20c** entsprechen denen von **20b**. Auch hier zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein breites Signal bei 60 ppm. Bei $60^\circ C$ wird dieses jedoch auf-

Tabelle 20. NMR-Daten [ppm] von **20c** in $CDCl_3$.

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Si(CH ₃) ₃	0.61 (s, 18H)	3.2	
<i>p</i> -Mesityl-CH ₃	2.11 (s, 6H)	22.0	
<i>o</i> -Mesityl-CH ₃	2.03 (s, 12H)	23.2	
Mesityl-H	6.35 (s, 4H)		
C _{Aryl}		126.8, 136.5*, 137.5*, 140 (br.)	
CB ₂		45 (br.)	
CB ₃		96 (br.)	
B			54, 62 ^a

^a in C_7D_8 als Lösungsmittel aufgenommen

* untereinander nicht abgesichert

grund der langsameren Spin-Gitter-Relaxation, die zur Verringerung der Linienbreite führt, in zwei getrennte Resonanzen aufgespalten, die bei 57 und 65 ppm in einem Verhältnis von 1:1 auftreten. Eine Zusammenstellung aller NMR-Daten von **20c** findet sich in Tabelle 20.

Mit einer Intensität von 20 % tritt im CI-Massenspektrum von **20c** der Molekülionenpeak bei $m/z = 594$ auf, dessen berechnetes Isotopenmuster Übereinstimmung mit dem gefundenen zeigt. Mit einer Intensität von 60 % wird bei $m/z = 557$ ein Fragmentation beobachtet, welches durch die Abspaltung von Chlor entsteht. Der Basispeak bei $m/z = 485$ bildet sich durch den Verlust von Trimethylchlorsilan. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von **20c** zeigt eine geringe Diskrepanz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse (0.7 mmu).

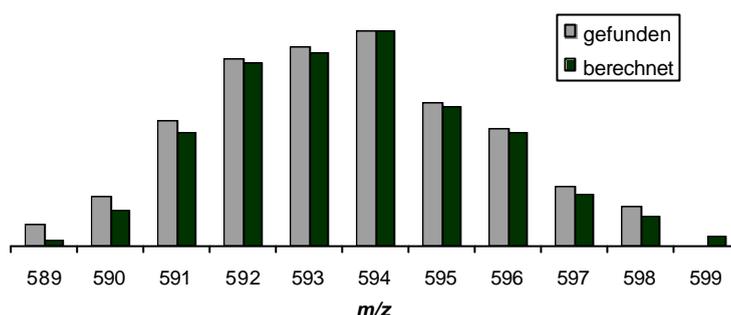
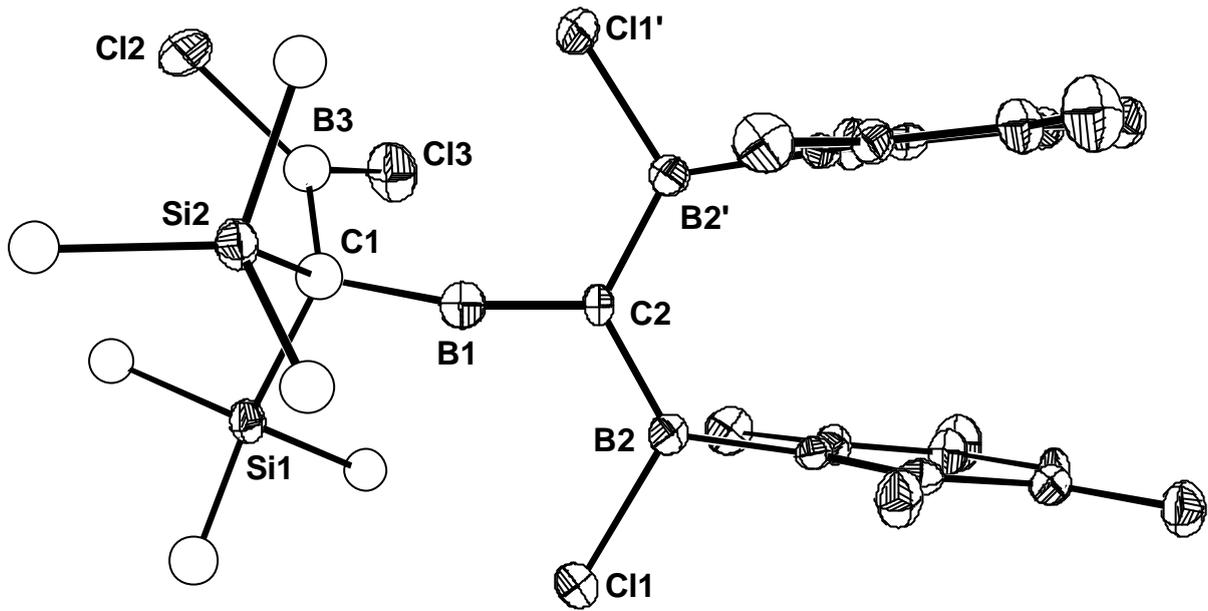


Abbildung 18. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **20c**.

3.4.2 Kristallstrukturanalysen von **20b** und **20c**

Von **20b** werden aus einer Hexanlösung bei -20°C Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Die hohe Flexibilität der Substituenten an C1 ermöglicht eine statistische Anordnung dieser Gruppen im Kristall. Die daraus resultierende Fehlordnung führt dazu, daß die kristallographisch erhaltenen Daten zwar die Angabe von Bindungslängen und Bindungswinkeln zulassen, eine Diskussion der Bindungsverhältnisse in **20b** aber nicht sinnvoll ist, sondern sich auf das im Folgenden beschriebene Derivat **20c** beschränkt.

20b kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe F2dd. Die Elementarzelle besitzt die Parameter $a = 14.000(3) \text{ \AA}$, $b = 15.490(6) \text{ \AA}$, $c = 31.590(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^{\circ}$, $V = 6851(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Abbildung 19. Struktur von **20b** im Kristall.Tabelle 21. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **20b**.

Bindung	Abstand [\AA]	Bindung	Winkel [$^\circ$]
B1–C1	1.496(15)	C2–B1–C1	168.2(6)
B1–C2	1.385(14)	B1–C2–B2	118.2(4)
B2–C2	1.508(8)	B1–C1–B3	111.6(10)
B2–Cl1	1.805(8)	B1–C1–Si1	109.4(9)
C1–B3	1.558(22)	B1–C1–Si2	102.9(9)
C1–Si2	1.988(18)	B2–C2–B2'	123.6(8)
C1–Si1	1.956(16)		
B3–Cl2	1.763(17)		
B3–Cl3	1.725(18)		

Aus einer Hexanlösung werden bei -20°C für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle von **20c** erhalten. Diese weisen infolge der leichten Drehbarkeit der Trimethylsilylgruppen eine Fehlordnung auf. **20c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, die Elementarzelle hat die Parameter $a = 15.702(1) \text{ \AA}$, $b = 14.737(1) \text{ \AA}$, $c =$

15.212(1) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112.175(1)^\circ$, $V = 112.175(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

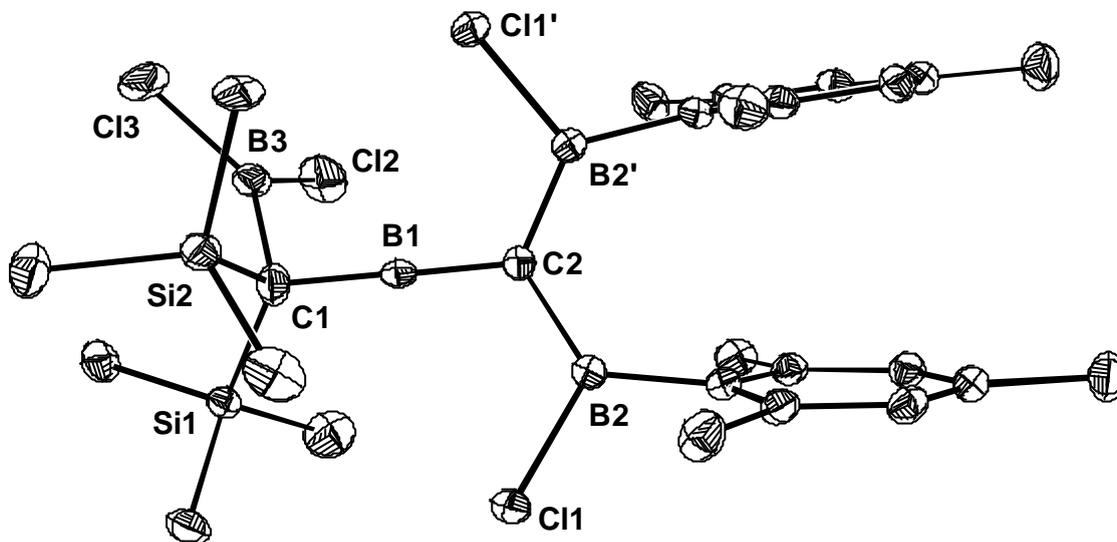


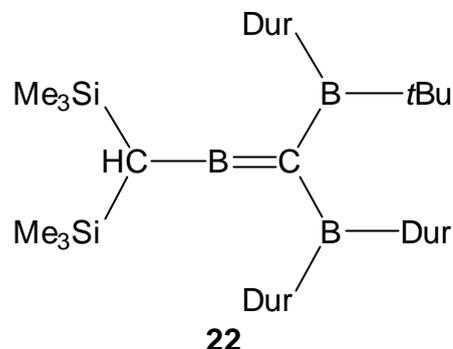
Abbildung 20. Struktur von **20c** im Kristall.

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **20c**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1–C1	1.472(4)	C2–B1–C1	180.0
B1–C2	1.416(4)	B1–C2–B2	117.5(1)
B2–C2	1.523(2)	B1–C1–B3	101.0(1)
B2–Cl1	1.818(2)	B1–C1–Si1	117.4(1)
C1–B3	1.732(4)	B1–C1–Si2	105.6(1)
C1–Si2	1.878(1)	B2–C2–B2'	125.1(2)
C1–Si1	1.905(1)		
B3–Cl2	1.766(6)		
B3–Cl3	1.758(5)		

Das markanteste Strukturmerkmal von **20c** ist das lineare C1–B1=C2-Gerüst. Die Bindungslänge C1–B1 liegt mit 1.472 Å im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, wohingegen B1=C2 mit 1.416 Å als Doppelbindung interpretiert wird.

Für den Abstand zwischen C1 und B3 tritt ein sehr großer Wert von 1.732 Å auf. Auffällig ist auch der sehr kleine Winkel B1–C1–B3 (101.0°), der eine starke Abweichung vom normalen Tetraederwinkel aufweist. Diese beiden Beobachtungen und der kurze Abstand C1–B1 lassen den Schluß zu, daß es sich hierbei um eine Hyperkonjugation zwischen der C1–B3 σ -Bindung und dem leeren p-Orbital von B1 handelt. Ein ähnliches Phänomen finden auch Berndt et al. in der Verbindung **22**^[55,56] vor, deren Bindungslängen C1–B1 und C1=B2 (1.47 und 1.40 Å) sehr gut mit denen von **20c** übereinstimmen. In **22** wird die Hyperkonjugation durch eine der beiden äquivalenten Trimethylsilyleinheiten vollzogen. Solche Wechselwirkungen mit Elektronenmangelzentren sind bei Carbokationen wohlbekannt.^[57]

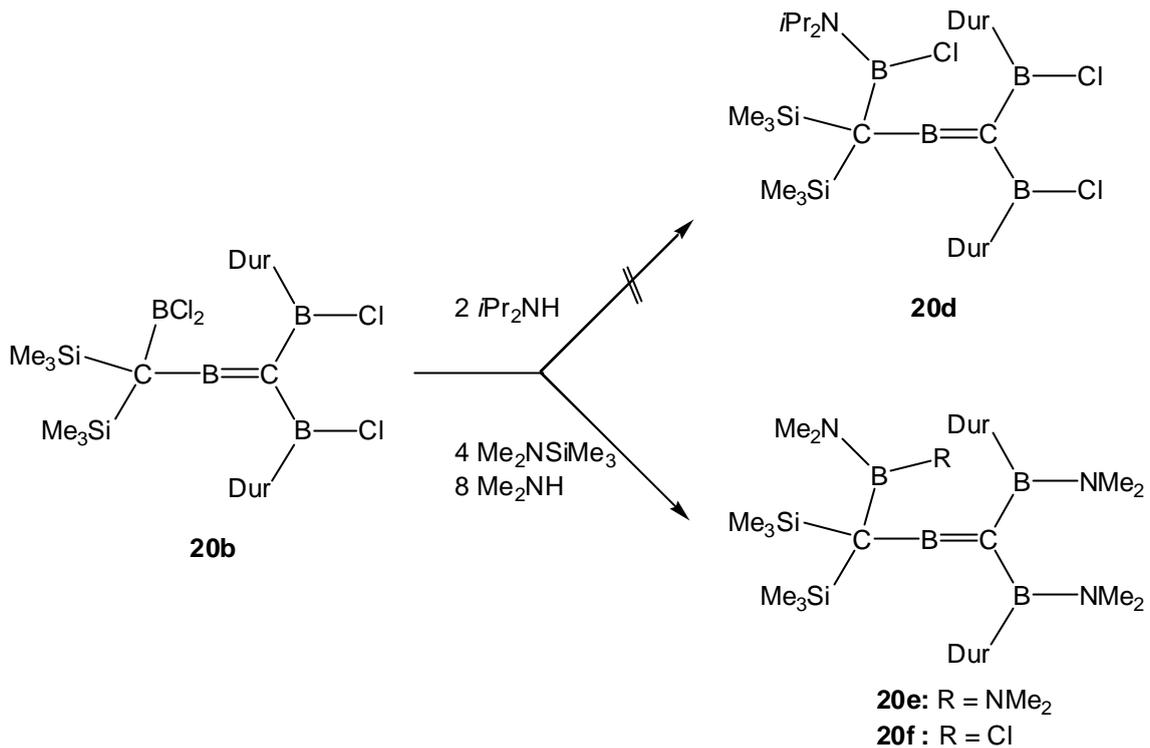


3.4.3 Versuche zum Aufbau aminosubstituierter Derivate von **20** und Umsetzungen von **20b** mit Alkylierungs- und Hydrierungsreagentien

Da die Reaktionen des Tetraborylmethans **13a** mit Aminen bzw. Amidüberträgern zu interessanten neuen Molekülen führen, sollen ähnliche Umsetzungen mit dem isomeren Diborylmethylenboran **20b** durchgeführt werden. Ziel ist es dabei, die Chlorsubstituenten entweder vollständig wie in **20e** oder durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Amine nur teilweise wie in **20d** zu ersetzen.

Es gelingt jedoch weder mit Diisopropylamin in Toluol noch mit Dimethylaminotrimethylsilan in Toluol oder Methylenchlorid ein definiertes Produkt zu isolieren. Die Daten der spektrometrischen und spektroskopischen Untersuchungen zeigen lediglich die Zersetzung des eingesetzten Diborylmethylenborans **20b** an. Bei der Reaktion mit Dimethylamin werden Hinweise auf das Entstehen von **20f** erhalten, bei dem nur drei der vier Chloratome ersetzt sind. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei 40 ppm gefunden, welches im erwarteten Bereich für **20f** liegt.

Ein angefertigtes CI-Massenspektrum zeigt eine Mischung des Molekülionenpeaks



Schema 14. Umsetzungen von **20b** mit Aminen und Amidüberträgern.

von **20f** und dessen protonierter Form bei $m/z = 648$ mit einer Intensität von 17 %. Aus einem Teil des Ansatzes kristallisiert im Kühlschrank, das durch geringe Feuchtigkeitsspuren entstandene Boroxin **23a** aus. Ein davon aufgenommenes EI-Massenspektrum zeigt mit einer Intensität von 26 % den Molekülionenpeak bei $m/z = 575$. Der Vergleich zwischen der gefundenen und der berechneten Isotopenverteilung stimmt gut überein. Durch Abspaltung von Durol entsteht bei m/z

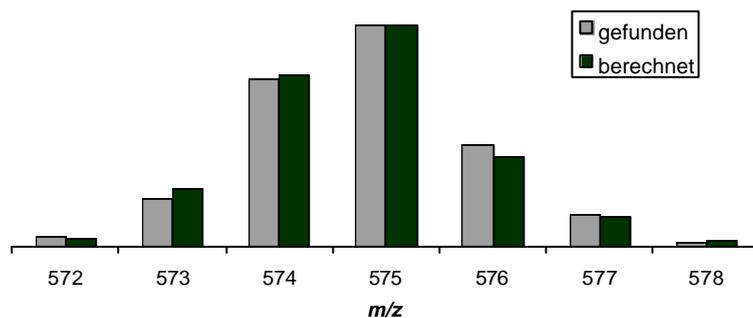
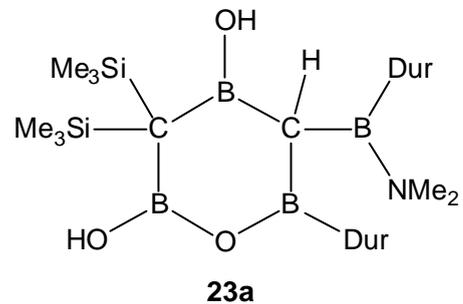


Abbildung 21. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **23a**.

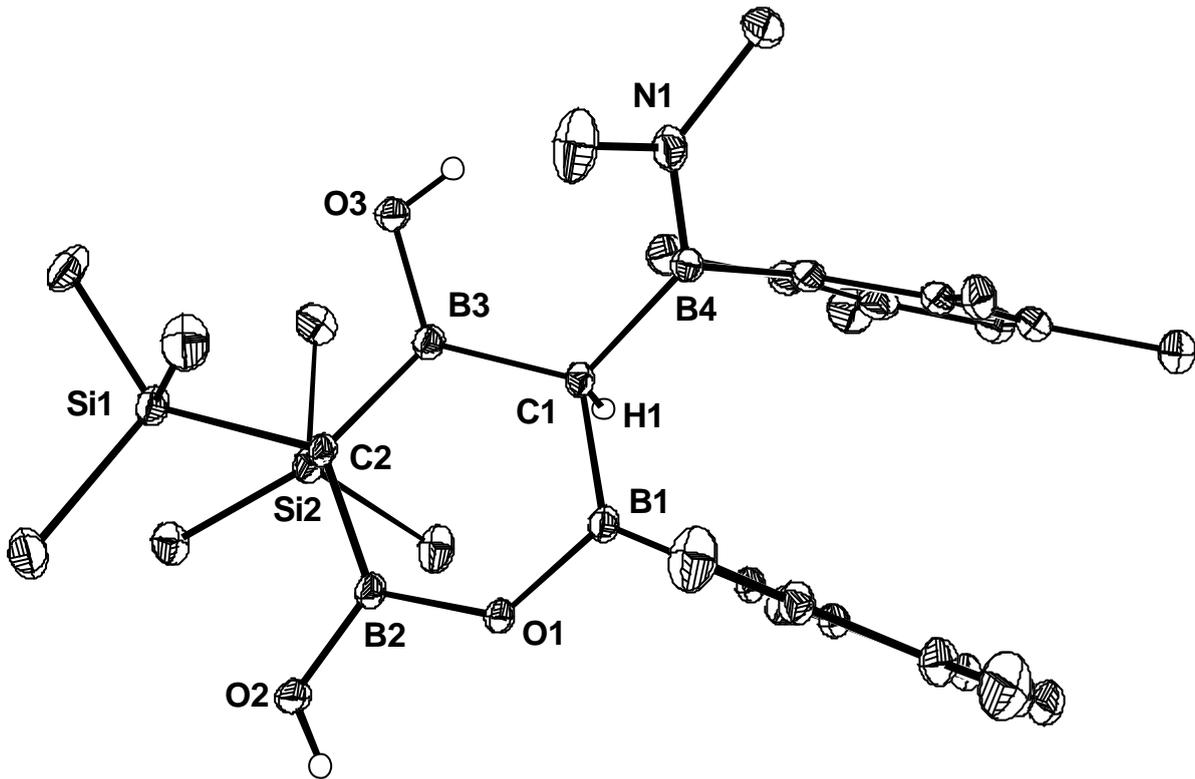
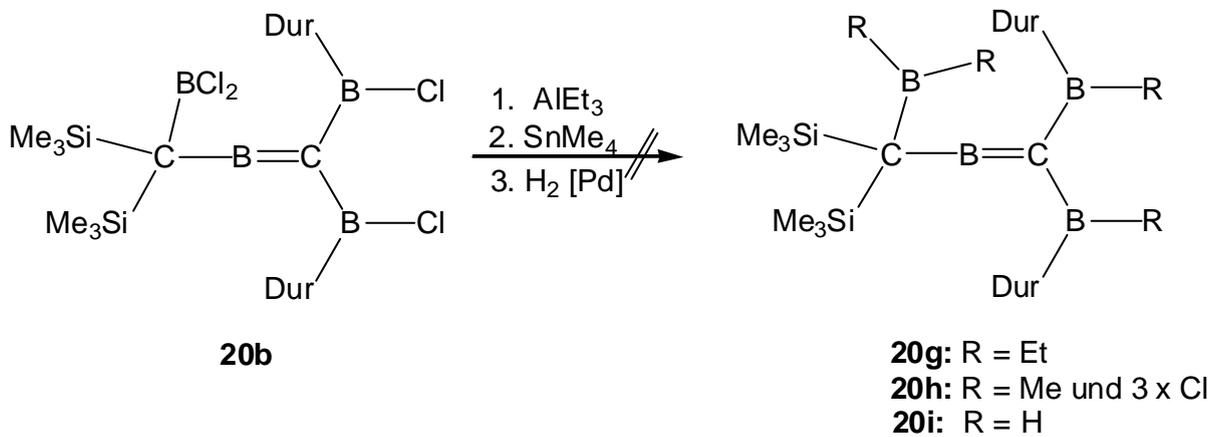
= 441 ein Fragmention, das eine Intensität von 23 % besitzt. Der Basispeak tritt bei $m/z = 426$ auf, er wird durch eine Methylabspaltung vom vorher beschriebenen Fragmention gebildet.

Die von **23a** erhaltenen Kristalle sind für eine Strukturuntersuchung geeignet. **23a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 9.1044(3) \text{ \AA}$, $b = 13.4786(5) \text{ \AA}$, $c = 15.7609(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.705(3)^\circ$, $\beta = 105.186(2)^\circ$, $\gamma = 109.728(2)^\circ$, $V = 1746.16(11) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 23 zusammengefaßt.

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **23a**.

Bindung	Abstand [\AA]	Bindung	Winkel [$^\circ$]
B1–C1	1.533(7)	C2–B1–C1	168.2(6)
B3–C1	1.578(3)	B1–C1–B3	112.8(3)
B4–C1	1.602(3)	B1–O1–B2	127.1(2)
B4–N1	1.418(3)	B2–C2–B3	111.4(1)
B3–C2	1.573(3)	B2–C2–Si1	110.2(1)
B2–C2	1.571(3)	B2–C2–Si2	103.5(1)
C2–Si1	1.901(2)	B3–C2–Si1	109.4(1)
B2–O1	1.404(2)	B3–C2–Si2	109.7(1)
B1–O1	1.380(2)		
B2–O2	1.347(2)		
B3–O3	1.372(2)		

In der Kristallstruktur des Boroxins **23a** finden sich keine besonderen Auffälligkeiten. Der an das Boratom B1 gebundene Durylrest steht mit 86.3° fast senkrecht zum zentralen Sechsring. Die beobachteten Bindungsabstände und Bindungswinkel liegen im normalen Bereich für entsprechende Boroxine. Nach den wenig erfolgreichen Umsetzungen zur Aminierung von **20b** werden Versuche zur Alkylierung bzw. katalytischen Hydrierung durchgeführt.

Abbildung 22. Struktur von **23a** im Kristall.Schema 15. Alkylierungs- und Hydrierungsversuche an **20b**.

Die dazu untersuchten Reaktionen mit Triethylaluminium, Tetramethylzinn und Wasserstoff unter Palladium-Aktivkohle-Katalyse zeigen in allen Fällen ausschließlich die Zersetzung des Eduktes **20b** an.

3.4.4 Umsetzungen von **20b** zu sauerstoffsubstituierten Derivaten

Nachdem die beschriebenen Versuche zum Aufbau neuer Derivate von **20** bisher fehlschlagen, sollte geklärt werden, ob die Knüpfung von B–O-Bindungen möglich ist. Als Reagenz findet dabei Hexamethyldisiloxan Verwendung, das bei tiefen Temperaturen zu einer Lösung von **20b** in Methylenechlorid getropft wird. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fällt ein beiger, pulveriger Feststoff an.

Im EI-Massenspektrum tritt aber nicht die erwartete Masse, sondern einen Molekulationenpeak bei $m/z = 548$ mit einer Intensität von 23 % auf. Diese Masse entspricht einem Molekül, das durch kompletten Austausch aller Chlorreste gegen Hydroxylgruppen entsteht. Der Vergleich des berechneten Isotopenmusters von **20j** stimmt mit dem gefundenen recht gut überein. Verantwortlich für die Bildung von **20j** ist offensichtlich das Hexamethyldisiloxan, das Me_3SiOH oder Wasserspuren enthält, die mit dem Edukt **20b** reagieren. Ein Kontrollexperiment mit getrocknetem Hexamethyldisiloxan führte zu keiner Umsetzung.

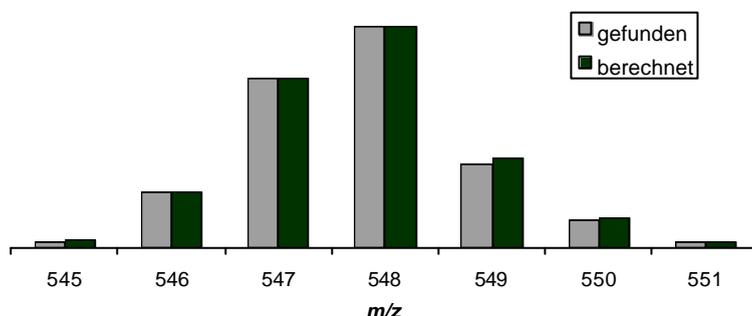
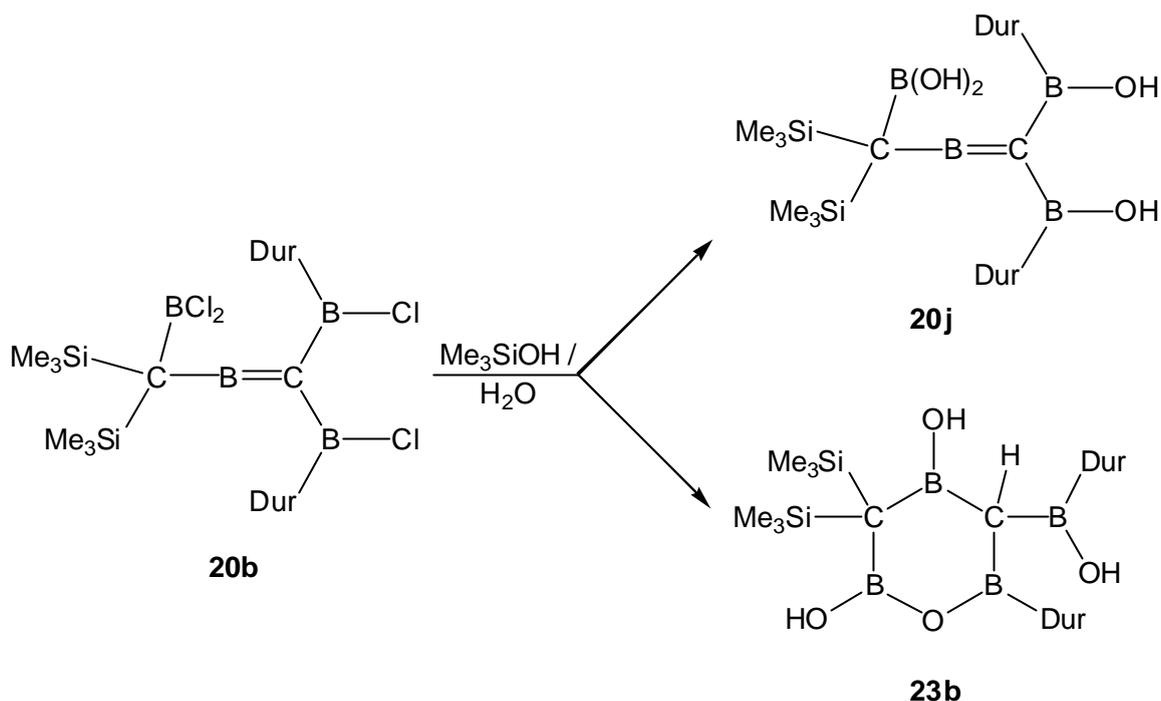


Abbildung 23. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **20j**.

Bei $m/z = 414$ wird mit einer Intensität von 13 % ein durch die Abspaltung von Durol entstandenes Fragmention detektiert. Der Basispeak bei $m/z = 399$ bildet sich durch weitere Subtraktion einer Methylgruppe. Von der Verbindung wird ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum aufgenommen, das zwischen der berechneten und der gefundenen Masse eine Abweichung von 0.7 mmu aufweist.

Wie in Schema 16 dargestellt ist, können zwei mögliche Produkte entstehen: Das Diborylmethylenboran **20j** oder das Boroxin **23b**, welche die gleiche Summenformel



Schema 16. Reaktion von **20b** mit feuchtem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.

besitzen. Letzteres bildet sich analog zu **23a** durch Addition von Wasser an die B=C-Bindung und Substitution der Chloratome mit anschließender Kondensation zum Sechsring. Die gemessenen ^{11}B -NMR-Spektren, die zwei breite Signale bei 49 und 32 ppm zeigen, geben ebenfalls keinen Aufschluß, welches der beiden Produkte entstanden ist. Das ^1H -NMR-Spektrum erweist sich dagegen als hilfreich. Hier erkennt man zwei Resonanzen der Trimethylsilylgruppen und nur ein einziges Signal für die Methylreste der beiden Durylsubstituenten. Auch die aromatischen Protonen ergeben nur ein Signal. Im ^{13}C -NMR-Spektrum stellt sich ein ähnliches Bild dar. Es erscheinen zwei Signale für die Trimethylsilylkohlenstoffatome, sechs Signale der aromatischen Kohlenstoffzentren und nur eine Resonanz, die den Methylgruppen der Durylreste zuzuordnen ist. Aufgrund der Äquivalenz der Durylsubstituenten in **20j**, welche sich in den NMR-Spektren widerspiegelt und des Fehlens des Boroxinmethinprotons kann auf die Entstehung der Verbindung **20j** geschlossen werden. Eine genaue Aussage ist wegen fehlender NMR-Werte der borgebundenen Kohlenstoffatome leider nicht möglich.

In einem weiteren Experiment reagiert **20b** mit einer Lösung von absolutem Methanol in Methylenchlorid. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man wie in der vorher beschriebenen Reaktion einen beigen Feststoff in hoher Ausbeute.

Tabelle 24. NMR-Daten [ppm] von **20j** in $CDCl_3$.

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Si(CH ₃) ₃	0.25 (s, 9H)	3.1	
	0.35 (s, 9H)	3.6	
OH	1.23 (s, 4H)		
o- u. m-Duryl-CH ₃	2.18 (s, 24H)	19.1	
Duryl-H	6.89 (s, 2H)		
C _{Aryl}		131.0*, 132.0*, 132.9*, 137.7*, 139.0*, 140 (br.)	
CB ₂		n. b.	
CB ₃		n. b.	
B			32, 49

* untereinander nicht abgesichert

Ein davon aufgenommenes EI-Massenspektrum beinhaltet eine Mischung zwischen dem Moleküllionenpeak und M^+-1 bei $m/z = 575$ mit einer Intensität von 16 %. Diese gefundene Masse paßt nicht zu der erwarteten Zusammensetzung eines Moleküls,

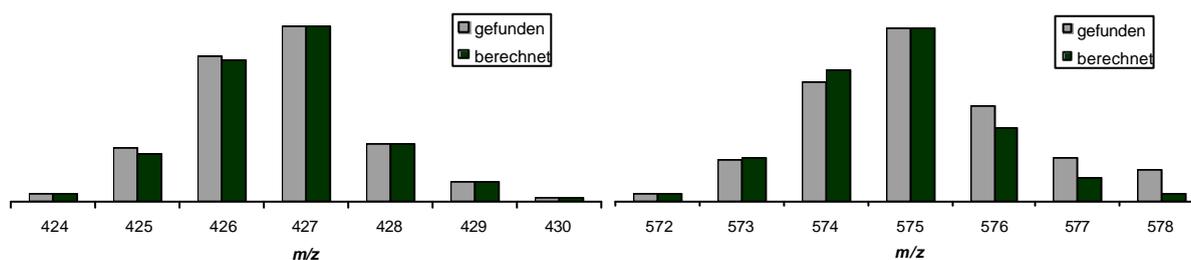
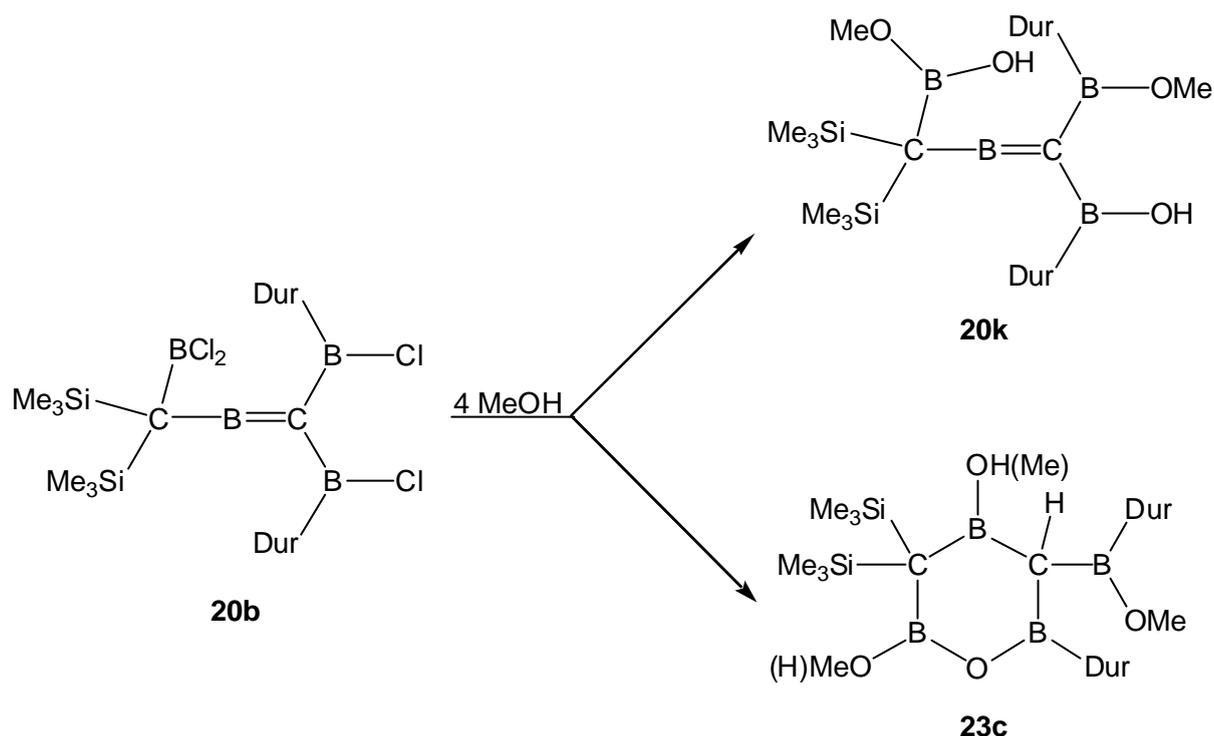


Abbildung 24. Berechnete und gefundene Isotopenmuster des Produktes der Reaktion von **20b** mit Methanol.

das vier Methoxygruppen besitzt, sondern sie entspricht einer Verbindung mit zwei Methoxy- und zwei Hydroxyresten. Der Basispeak bei $m/z = 427$ entsteht durch die Abspaltung von Durol und einer Methylgruppe.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei 33 und 51 ppm beobachtet. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen für die Trimethylsilylgruppen und vier für die

Methylgruppen der Durylsubstituenten. Die aromatischen Protonen ergeben wie die beiden Methoxyreste zwei Singulets. Eine Resonanz eines möglichen Methinwasserstoffatoms ist nicht zuzuordnen. Ein ähnliches Bild stellt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum dar. Hier erzeugen die Trimethylsilylgruppen zwei Signale, ebenso wie die beiden Methoxykohlenstoffatome. Vier Resonanzen für die Methylgruppen am Durool und acht Signale im Aromatenbereich treten im Spektrum auf. Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoffzentren werden nicht detektiert.



Schema 17. Reaktion von **20b** mit Methanol.

Die Frage, warum eine gemischt substituierte Verbindung generiert wird, läßt sich nicht eindeutig beantworten. Wasserspuren im Methanol können ausgeschlossen werden, da ein Kontrollversuch mit nochmals frisch absolutiertem Methanol, die gleichen Ergebnisse bringt. Wie schon in der vorangegangenen Reaktion ist auch hier nicht geklärt, ob es sich bei dem isolierten Produkt um das Diborylmethylenboran **20k** oder um das Boroxin **23c** handelt.

Die unterschiedlichen Verschiebungen der Duryl- und der Methoxygruppen deuten bei diesem Experiment darauf hin, daß es sich bei der erhaltenen Verbindung wahrscheinlich um **23c** handelt. Die nicht identifizierte Resonanz eines Methinwasserstoffatoms kann diese Aussage aber nicht stützen. Eine Klärung sollte eine

Kristallstrukturanalyse bzw. ein Auffinden der borgebundenen Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum bringen.

Tabelle 25. NMR-Daten [ppm] von **23c** in CDCl_3 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.11 (s, 9H)	2.7	
	0.21 (s, 9H)	3.1	
OH	1.32 (s, 2H)		
<i>o</i> - u. <i>m</i> -Duryl- CH_3	2.00*, 2.03*, 2.14*, 2.18* (je s, je 6H)	17.3*, 19.3*, 19.8*, 20.2*	
Duryl-H	6.81, 6.86 (je s, je 1H)		
C_{Aryl}		131.1*, 131.6*, 132.4*, 133.3*, 133.5*, 133.9*, 134.9*	
OCH_3	3.46, 3.73 (je s, je 3H)	50.8, 55.0	
CB_2		n. b.	
CB_3		n. b.	
B			33, 51

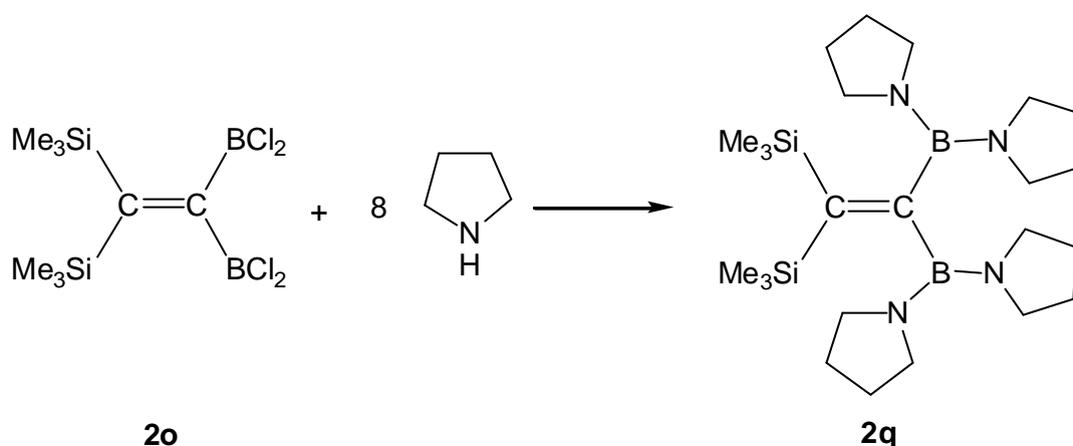
* untereinander nicht abgesichert

3.5 SYNTHESE NEUER 1,1-DIBORYLETHENE 2

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit ist die Synthese neuer aminosubstituierter 1,1-Diborylethene **2** ausgehend von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dichlorboryl)ethen (**2o**). Reaktionen dieser Art sind bekannt und wurden im Arbeitskreis Siebert bereits von Hildenbrand^[5,58] und Hornbach^[5,59] durchgeführt. Sie konnten dabei die Verbindungen 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(chlordimethylaminoboryl)ethen (**2e**)^[60] und 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(chlordiisopropylaminoboryl)ethen (**2p**) darstellen.

3.5.1 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dipyrrolidinylboryl)ethen (**2q**)

Zur Synthese des vollständig aminosubstituierten **2q** wird von **2o** ausgegangen, das in Hexan bei tiefer Temperatur mit acht Äquivalenten Pyrrolidin umgesetzt wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Erhitzen zur Vervollständigung der Reaktion wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Den zurückbleibenden Feststoff nimmt man in wenig Hexan auf und erhält bei -80°C farblose Kristalle von **2q** in 72 % Ausbeute.



Schema 18. Darstellung von **2q**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten ein Singulett der Trimethylsilylgruppen und zwei Multiplets, die zu den Methylenprotonen gehören, auf. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum

Tabelle 26. NMR-Daten [ppm] von **2q** in CDCl_3 .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.06 (s, 18H)	2.4	
NCH_2CH_2	1.60 (m, 16H)	26.7	
NCH_2CH_2	3.07-3.27 (m, 16H)	49.5	
CB_2		180 (br.)	
CSi_2		163.5	
B			30

enthält nur ein scharfes Signal bei 30 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden fünf Resonanzen beobachtet, die den Trimethylgruppen, den beiden olefinischen Kohlenstoffatomen und den zwei unterschiedlichen Methylengruppen des Pyrrolidins zugeordnet werden. In einem von **2q** angefertigtem CI-Massenspektrum wird bei $m/z = 473$ eine 70:30 Mischung zwischen dem Molekülionenpeak und $M^+ + 1$ mit einer Intensität von 47 % beobachtet. Ein Fragmentation bei $m/z = 457$ mit einer Intensität von 10 % entsteht durch die Abspaltung einer Methylgruppe. Der Basispeak bei $m/z = 403$ bildet sich durch den Verlust von $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$.

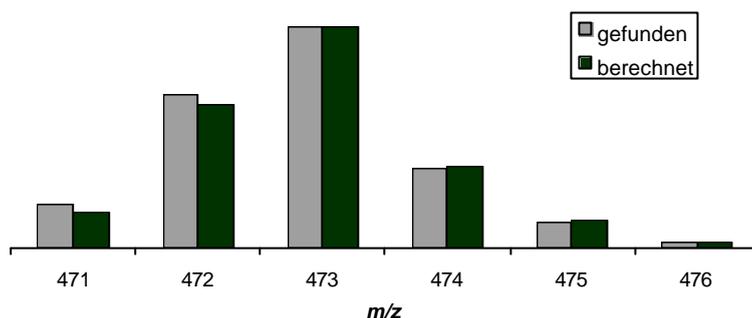


Abbildung 25. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **2q**.

Es gelingt Kristalle von **2q** zu erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **2q** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle hat die

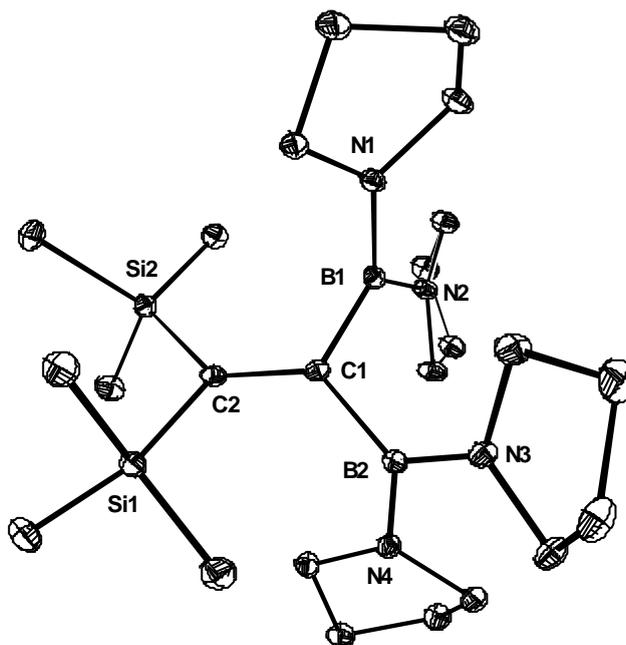


Abbildung 26. Struktur von **2q** im Kristall.

Parameter $a = 17.675(2) \text{ \AA}$, $b = 9.770(1) \text{ \AA}$, $c = 17.928(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 115.503(2)^\circ$, $V = 2794.2(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Tabelle 27. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **2q**.

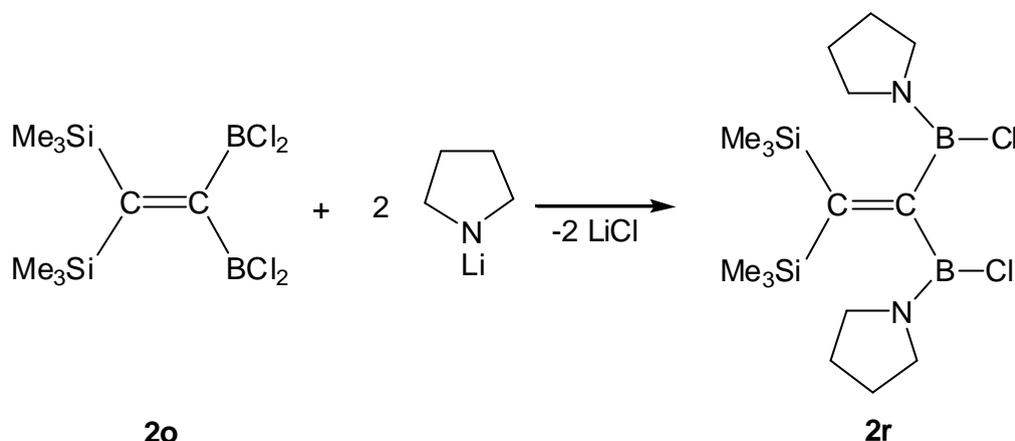
Bindung	Abstand [\AA]	Bindung	Winkel [$^\circ$]
C1–C2	1.370(2)	Si1–C2–Si2	116.3(1)
B1–C1	1.605(2)	B1–C1–B2	112.0(1)
B2–C1	1.604(2)	N1–B1–N2	119.7(2)
B1–N1	1.435(2)	N3–B2–N4	118.9(2)
B1–N2	1.420(2)	B–C1–C2–Si	\emptyset 27.6
B2–N3	1.424(2)	C2–C1–B1–N1	66.8
B2–N4	1.438(2)	C2–C1–B2–N3	121.0
C2–Si1	1.893(2)		
C2–Si2	1.885(2)		

2q besitzt als zentrale Einheit eine Doppelbindung zwischen C1 und C2, deren Abstand 1.370 \AA beträgt. Die Bindungsaufweitung ist eine Folge der schlechten Überlappung der p-Orbitale, die aus der Verdrillung der Si1–C2–Si2-Ebene zur B1–C1–B2-Ebene ($\emptyset 27.6^\circ$) resultiert. Die Abstände B1–C1 und B2–C1 liegen im erwarteten Bereich für Bor-Kohlenstoff-Bindungen. Beide Boratome sind fast ideal trigonal planar umgeben und zeigen in den unterschiedlichen Bindungslängen zu den jeweiligen Stickstoffatomen eine ungleiche π -Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoff- mit den leeren p-Orbitalen an den Boratomen.

3.5.2 Synthese und Versuch der Reduktion von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(chlorpyrrolidinylboryl)ethen (**2r**)

Die Reaktion von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dichlorboryl)ethen **2o** mit einer in situ hergestellten Suspension von Lithiumpyrrolidinid in Hexan führt nach einem Tag

Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffs und Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im Vakuum zu einem farblosen Pulver in 85 % Ausbeute, das als 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(chlorpyrrolidinylboryl)ethen (**2r**) identifiziert wird.



Schema 19. Darstellung von **2r**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird die Verschiebung von **2r** bei 34 ppm gefunden, einem Wert, der denen von **2e**^[9,58] und **2p**^[59] (jeweils 35 ppm) entspricht. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die beiden Trimethylsilylgruppen lediglich ein Signal, und die Methylenprotonen ergeben jeweils Multipletts. Ein von **2r** aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum enthält insgesamt sieben Resonanzen, von denen eine den Trimethylsilylgruppen, zwei den Methylengruppen am Stickstoff und zwei weitere den anderen Methylengruppen zugeordnet werden. Für die beiden olefinischen Kohlenstoffatome tritt jeweils ein Signal auf. Von diesen beiden ist eines infolge zweier Bin-

Tabelle 28. NMR-Daten [ppm] von **2r** in CDCl_3 und C_6D_6 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR*	^{11}B -NMR
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.12 (s, 18H)	2.1	
NCH_2CH_2	1.75 (m, 8H)	25.3, 26.4	
NCH_2CH_2	3.00-3.60 (m, 8H)	48.8, 50.0	
CB_2		180 (br.)	
CSi_2		161.1	
B			34

* C_6D_6 als Lösungsmittel

dungen zu Boratomen stark verbreitert. Seine Verschiebung von 180 ppm stimmt exakt mit der für **2p**^[59] beobachteten überein.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 402$ mit einer Intensität von 2 % beobachtet. Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen sehr gut überein. Ein Fragmention tritt bei $m/z = 387$ ($M^+ - \text{CH}_3$) mit einer Intensität von 1 % auf. Der Basispeak bei $m/z = 73$ gehört zum Trimethylsilylkation. Von **2r** wird ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum aufgenommen. Der Vergleich der berechneten mit der gefundenen Masse weist eine geringe Differenz von 0.1 mmu auf und bestätigt das Entstehen von **2r**.

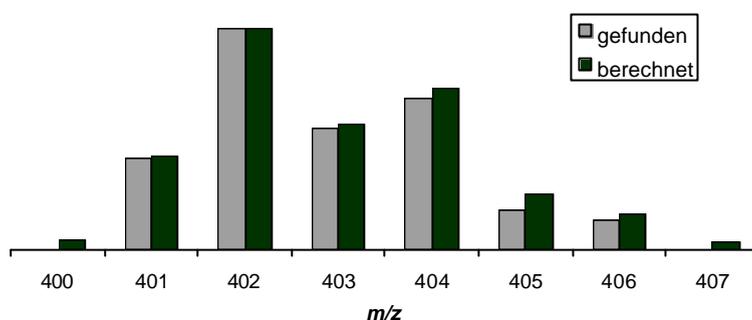
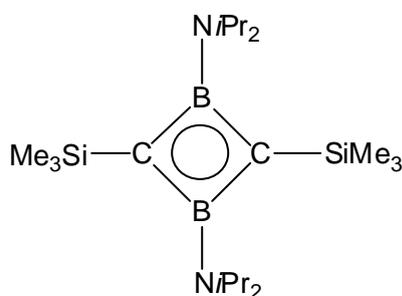
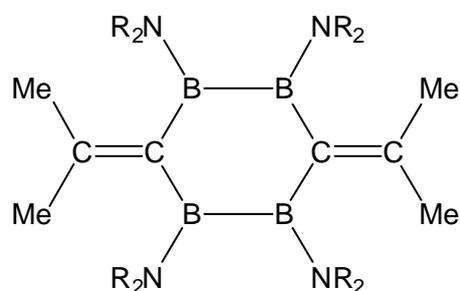


Abbildung 27. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **2r**.

2r soll mit Kalium enthalogeniert werden, um zum 1,3-Dihydro-1,3-diboret **10b** oder durch Dimerisierung des zu erwartenden Dreirings zum 1,4-Bis(isopropyliden)-2,3,5,6-tetraboracyclohexan **24a** zu führen. Ähnliche Umsetzungen mit aminosubstituierten Verbindungen sind von Hornbach^[59] (Synthese von **10c**) und Karger^[61] (Hinweise auf die Bildung von **24b,c**) schon beschrieben worden.



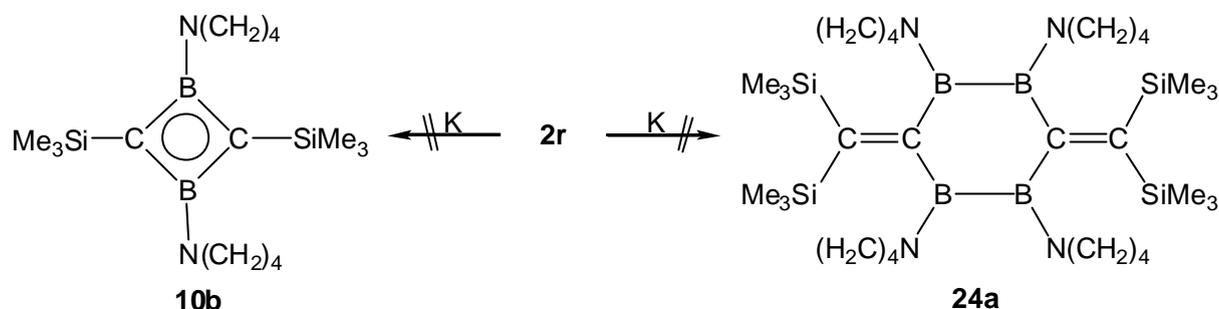
10c



24b: R = Me

24c: R = *i*Pr

2r wird bei 0°C als Lösung in Tetrahydrofuran zu einer Suspension von Kalium in Tetrahydrofuran gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und Erhitzen für fünf Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung liefert einen violetten Feststoff, der sich nicht sublimieren lässt.

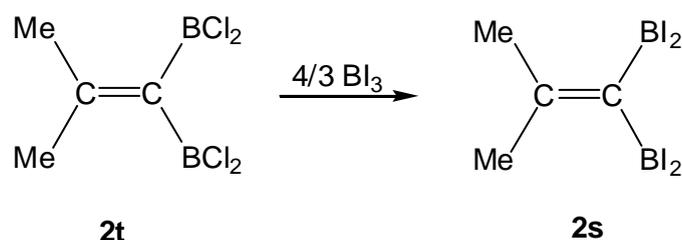


Schema 20. Versuch der Enthalogenerung von **2r**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt das Hauptsignal bei 32 ppm und eine Schulter bei 41 ppm auf. Die Verschiebung von **10c** ist mit 31.4 ppm sehr ähnlich. Auch die von Karger beschriebenen Werte für **24b,c** (40 und 43 ppm) und die der bekannten 1,2,4,5-Tetraboracyclohexane^[62,63] sind in Übereinstimmung mit den hier beobachteten Verschiebungen. Eine massenspektrometrische Untersuchung des erhaltenen Feststoffs zeigt neben dem Molekülionenpeak und Fragmentationen des Eduktes keine Peaks, die auf das Entstehen von **10b** oder auch **24a** hindeuten. Es kann keine schlüssige Aussage über die bei der Dehalogenierung von **2r** erhaltenen Produkte getroffen werden.

3.5.3 1,1-Dimethyl-2,2-Bis(diiodboryl)ethen (**2s**)

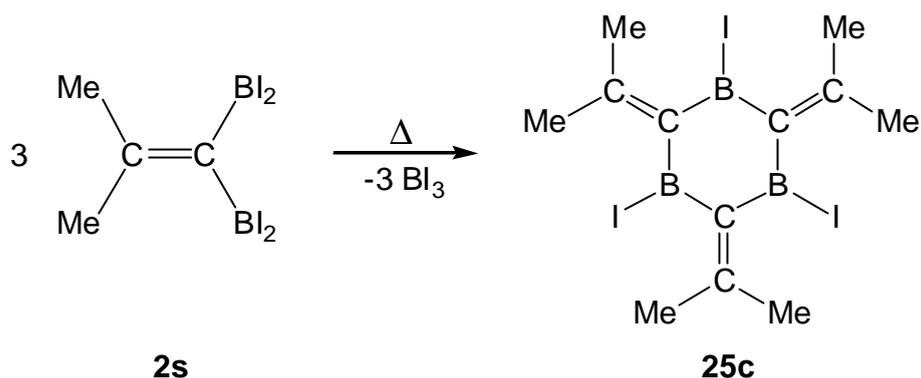
Karger^[61] gelang die Darstellung des 1,1-Dimethyl-2,2-bis(dichlorboryl)ethens (**2t**) durch die Reaktion von 1,1-Bis(trimethylstannyl)isobuten^[64] mit Bortrichlorid in guter



Schema 21. Darstellung von **2s**.

Ausbeute. **2t** wird nun als Edukt für die Synthese des periodierten Derivates **2s** verwendet, welches zum Aufbau eines Sechsrings dient.

Dabei soll sich 1,3,5-Triiod-2,4,6-trisopropyliden-1,3,5-triboracyclohexan (**25c**) pyrolytisch unter Abspaltung von drei Äquivalenten Bortriiodid aus **2s** bilden. In ähnlichen Umsetzungen wurden von Müller^[65] das 1,3,5-Triiod-2,4,6-triethyl-1,3,5-triboracyclohexan (**25a**) und von Lößlein^[66] das 1,3,5-Triiod-1,3,5-triboracyclohexan (**25b**) erhalten.



Schema 22. Pyrolyse von **2s**.

Zur Darstellung von **2s** wird zu einer Lösung von **2t** in Pentan eine Lösung des Bortriiodids in Pentan getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und die verbleibende Flüssigkeit bei 10^{-2} Torr destilliert. Bei 55°C geht eine farblose Flüssigkeit über, in dessen ^1H -NMR-Spektrum sich nur ein Signal findet, das den Methylprotonen zugeordnet wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt eine Resonanz der Methylkohlenstoffatome und eine weitere für eines der olefinischen Zentren auf. Das zweite Signal für das borgebundene Kohlenstoffatom kann nicht detektiert werden. Erst das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt, daß es sich bei der erhaltenen Flüssigkeit um eine Mischung mehrerer Produkte handelt. Außer dem gewünschten **2s**, dessen Verschiebung bei 39 ppm liegt, beobachtet man als Nebenprodukte kleinere Mengen an Bortrichlorid, Bortriiodid und Bordichloridmonoiodid. Eine nochmalige Destillation führt zu einer steigenden Verunreinigung von **2s**. Versuche, **2s** kristallin zu erhalten, scheitern.

Da die Reinigung von **2s** nicht erfolgreich verläuft, wird das Rohprodukt für die Pyrolyse verwendet. Man erhitzt dazu **2s** in einem dickwandigen Schlenkgefäß im Vakuum auf 200°C und versucht nach dem Öffnen den Inhalt fraktioniert zu

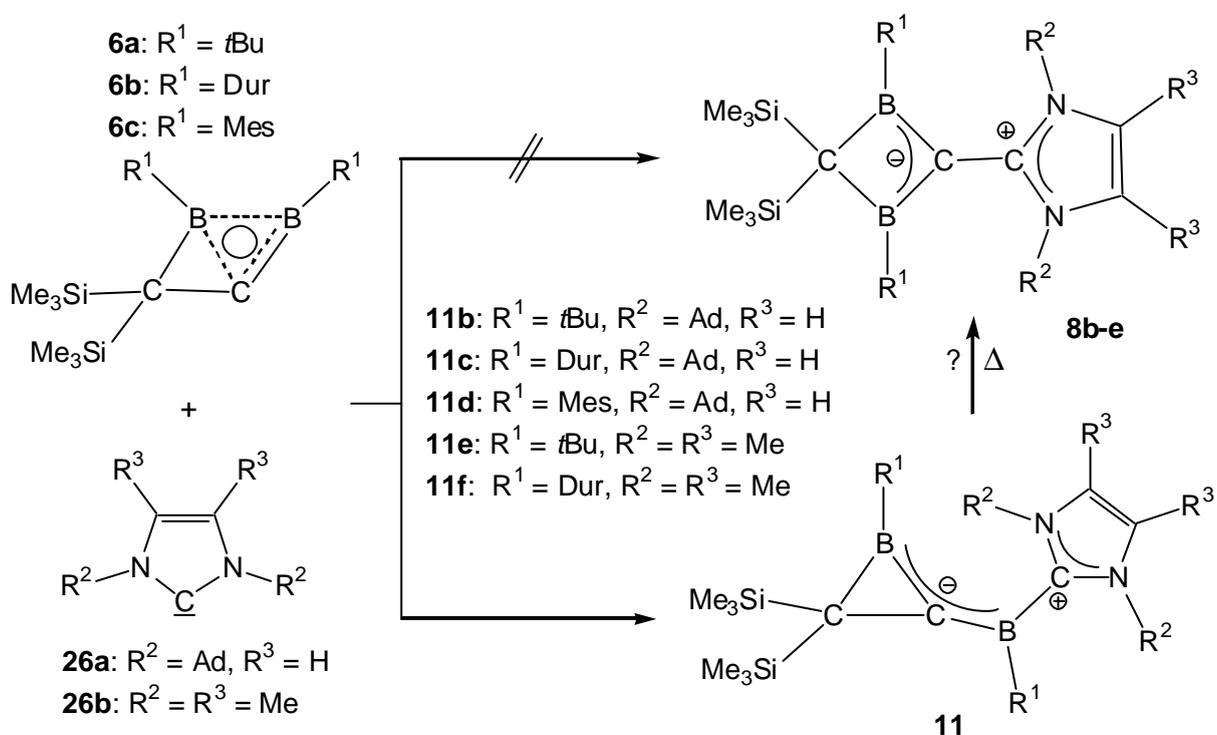
sublimieren. Dabei wird kein **25c** erhalten. Alles deutet darauf hin, daß bei der Reaktion nur polymere Produkte unbekannter Zusammensetzung entstanden sind.

Tabelle 29. NMR-Daten [ppm] von **2s** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
CH₃	1.45 (s, 6H)	27.0	
(CH₃)₂C=		152.0	
($\frac{1}{2}B$)₂C=		n. b.	
B			39

3.6 BORIRANYLIDENBORAN-ADDUKTE **11**

Wie schon in Kapitel 1 angesprochen, gelangen Berndt et al. die Synthese von Boriranylidboran-Addukten **11** durch Umsetzung der entsprechenden Boriranylidborane **6** mit 2,4,6-Trimethylpyridin oder den Carbenen **26a,b**.^[22-26] Das



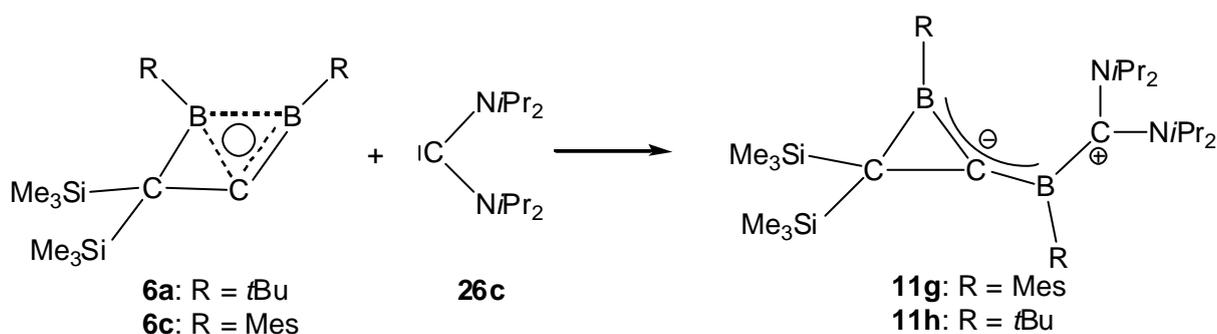
Schema 23. Literaturbekannte Reaktionen von **6** mit den Arduengo Carbenen **26a,b**.

eigentliche Ziel, den Aufbau von Push-pull-Ethenen **8**, ließ sich auf diesem Wege nicht realisieren. Es wurde zwar für **11b-e** eine Umwandlung in der Schmelze beobachtet, eine Aufklärung der Struktur gelang aber infolge des Entstehens einer Mischung nicht.

3.6.1 Synthese und Eigenschaften der Lewis-Basen Addukte **11e,g,h**

Auf die Konstitution der in Kapitel 3.6 beschriebenen Verbindungen **11b-f** wird ausgehend von NMR-Daten geschlossen, da es bisher nicht gelang, Kristalle für eine Strukturanalyse zu erhalten. Ziel dieser Arbeit ist die Synthese kristalliner Derivate von **11**, um die Bindungsverhältnisse eingehender diskutieren zu können. Als Edukt kommt dabei das von Alder^[67] beschriebene Bis(diisopropylamino)carben **26c** zum Einsatz.

Zu einer Lösung von **26c** in Hexan wird bei Raumtemperatur eine Lösung des Boriranylidborans **6c** langsam zugetropft. Es erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag der anfangs farblosen Lösung nach tiefrot. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein tiefroter Feststoff in einer Ausbeute von 65 % erhalten. Es gelingt aber nicht **11g** in eine kristalline Form zu überführen.



Schema 24. Darstellung von **11g,h**.

Im ¹H-NMR-Spektrum wird ein Signal der Trimethylsilylgruppen, zwei Dubletts der Methylreste der Isopropyleinheiten, je zwei Singulett für die *o*- und *p*-Methylprotonen der Mesitylsubstituenten, ein nichtaufgelöstes Septett der Methinwasserstoffatome und ein Singulett der aromatischen Protonen beobachtet. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, von denen das tieffeldverschobene bei 30 ppm dem Boratom des Dreirings und das andere bei 60 ppm dem exocyclischen

Borzentrum zugeordnet wird. Diese Werte entsprechen sehr gut den für **11d** gefundenen (29 und 60 ppm).

Tabelle 30. NMR-Daten [ppm] von **11g** in CDCl_3 .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0.01 (s, 18H)	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1.17, 1.20 (je d, je 12H)	
<i>o</i> -Mesityl- CH_3	2.18, 2.19 (je s, je 6H)	
<i>p</i> -Mesityl- CH_3	2.14, 2.15 (je s, je 3H)	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	4.10 (m, 4H)	
Mesityl-H	6.68 (s, 4H)	
B		30, 60

Das CI-Massenspektrum von **11g** zeigt ein einfaches Fragmentierungsmuster. Bei $m/z = 643$ tritt der $\text{M}^+ + 1$ -Peak auf, der gleichzeitig auch der Basispeak ist. Ein Vergleich zwischen der gefundenen und der berechneten Isotopenverteilung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Als Beispiele für Fragmentationen seien die bei $m/z = 627$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3 %) und $m/z = 569$ ($\text{M}^+ + 1 - (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, 25 %) gefundenen erwähnt.

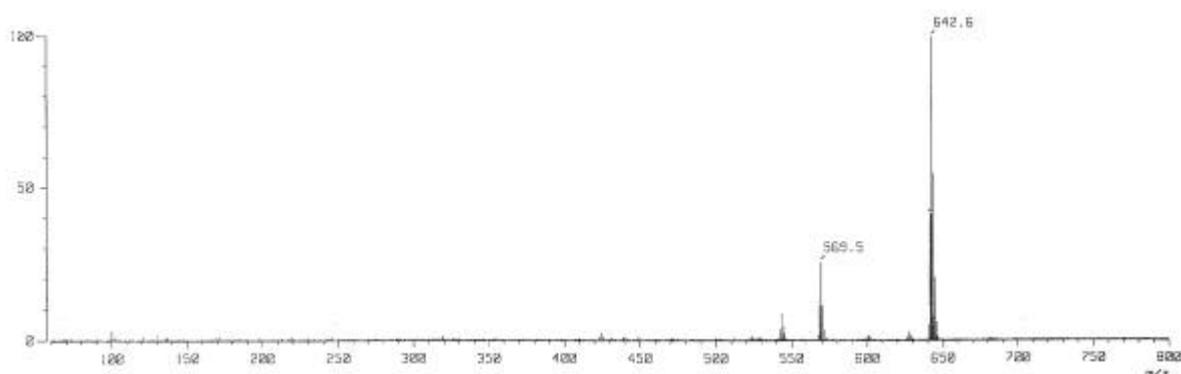


Abbildung 28. CI-Massenspektrum von **11g**.

Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt das Entstehen von **11g**. Die Abweichung zwischen der gefundenen und der berechneten Masse beträgt 2.9 mmu.

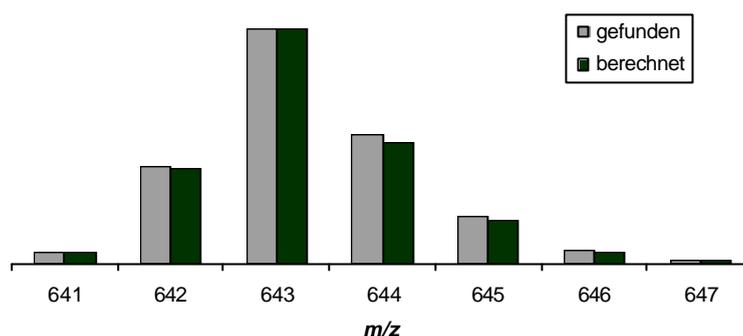
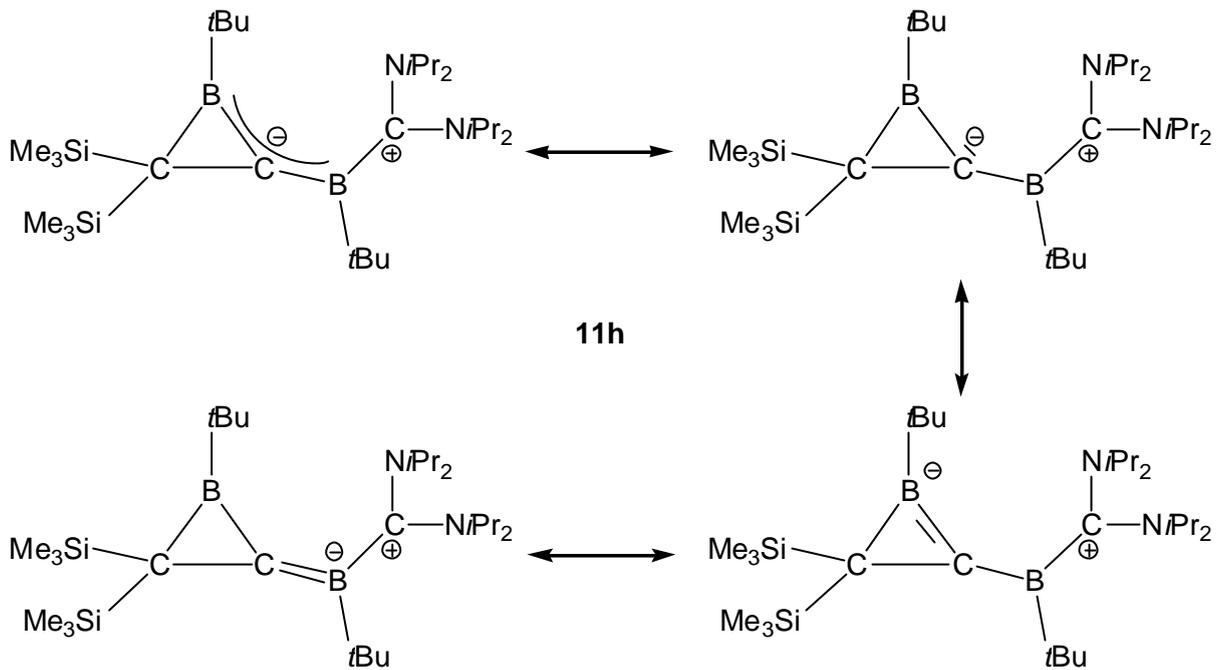


Abbildung 29. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11g**.

Bei der Darstellung von **11h** wird, wie in der vorher beschriebenen Reaktion, das Carben **26c** als Hexan-Lösung vorgelegt und eine Lösung des Boriranylidenborans **6a** bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei nimmt die zunächst farblose Lösung sofort eine orange Farbe an. Nach mehrtägigem Rühren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird orangefarbenes **11h** isoliert, das aus wenig Hexan umkristallisiert wird.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 37 und 64 ppm im Verhältnis 1:1. Die Resonanz bei tieferem Feld gehört zum exocyclischen Boratom und das verbleibende Signal zum Borzentrum im Dreiring. Dieses ist gegenüber Borirane^[13] ($\delta = 76\text{-}84$ ppm) deutlich hochfeldverschoben. Die Abschirmung zeigt eine negative π -Ladung entsprechend den in Schema 25 dargestellten Grenzstrukturen an.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint für die beiden Trimethylsilylgruppen ein Singulett, die Methylreste der Isopropylgruppen ergeben zwei Dubletts, bei denen jedoch die inneren Signale überlagern, so daß im Spektrum ein pseudo-Triplett auftritt. Für die *t*-Butylreste finden sich zwei Singulett und die Methinprotonen erscheinen nicht als Septett, sondern liegen in nicht aufgelöster Form vor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält für die Trimethylsilylgruppen ein und für die Methylreste der *t*-Butylgruppen zwei Signale, weiterhin findet sich jeweils ein Signal der Methin- und der Methylkohlenstoffatome der Isopropylsubstituenten. Durch selektive Borentkopplung werden auch die Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoffatome vollständig detektiert. Für das an das exocyclische Boratom bindende ehemalige Carbenkohlenstoffatom wird ein breites Signal bei 203 ppm beobachtet, welches gegenüber dem Edukt um 53 ppm^[67] hochfeldverschoben ist. Eine Auflistung der Daten ist in Tabelle 31 zusammengestellt.



Schema 25. Grenzstrukturen von **11h**.

Tabelle 31. NMR-Daten [ppm] von **11h** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
$Si(CH_3)_3$	0.47 (s, 18H)	4.7	
$(CH_3)_2CH$	4.35 (m, 4H)	56.1	
$(CH_3)_2CH$	1.04, 1.07 (je d, je 12H)	25.0	
$(CH_3)_3C$		29.3	
$(CH_3)_3C$	1.39, 1.45 (je s, je 9H)	32.0, 33.5	
CSi_2		23.0	
CB_2		133.4	
BCN_2		203 (br.)	
B			37, 64

Im CI-Massenspektrum erscheint der M^++1 -Peak von **11h** bei $m/z = 519$ gleichzeitig als Basispeak. Ein Vergleich zwischen der gefundenen und der berechneten Isotopenverteilung zeigt eine gute Übereinstimmung. Fragmentationen werden zum

Beispiel bei $m/z = 503$ (M^+-CH_3 , 11 %) und $m/z = 445$ ($M^+-Si(CH_3)_3$, 51 %) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von **11h** liefert eine Abweichung von 0.9 mmu zwischen der berechneten und der gefundenen Masse.

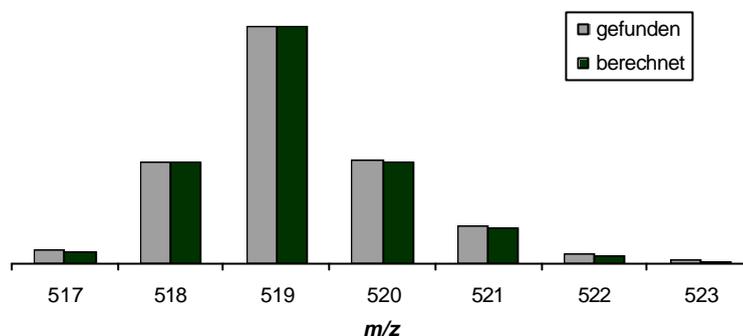


Abbildung 30. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11h**.

Um einen strukturellen Vergleich zu ermöglichen, sollen Kristalle eines bekannten Adduktes erhalten werden. Die Wahl fällt dabei auf das Boriranylidenboran-Addukt **11e**, welches in 70 % Ausbeute isoliert wird.^[26] Die NMR-spektroskopischen Daten von **11e** sind in 26 beschrieben. Da noch keine massenspektrometrischen Untersuchungen an **11e** durchgeführt wurden, wird ein CI-Massenspektrum aufgenommen. Der M^++1 -Peak bei $m/z = 431$ ist wie bei **11g** und **11h** auch der Basispeak. Das berechnete Isotopenmuster stimmt dabei sehr gut mit dem gefundenen überein. Als Fragmentationen werden $m/z = 415$ (M^+-CH_3 , 6 %), $m/z = 373$ ($M^+-C(CH_3)_3$, 4 %) und $m/z = 357$ ($M^+-Si(CH_3)_3$, 34 %) detektiert.

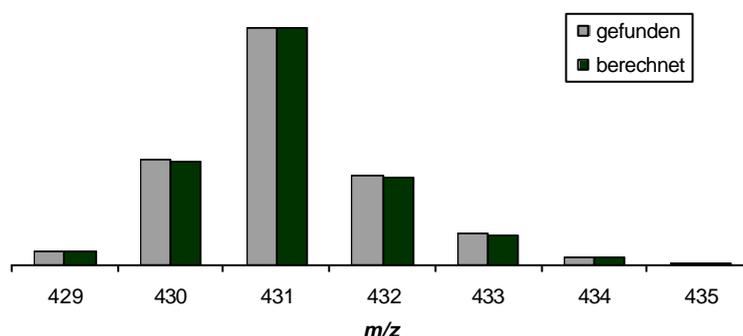


Abbildung 31. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11e**.

3.6.2 Diskussion der Kristallstrukturanalysen von 11h und 11e

Es gelingt von **11h** Kristalle zu erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **11h** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 16.176(1) \text{ \AA}$, $b = 19.069(1) \text{ \AA}$, $c = 22.242(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 6860.4(7) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 32 zusammengefaßt.

Auch von **11e** werden durch Kristallisation aus Hexan Einkristalle isoliert, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **11e** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n*. Die Elementarzelle besitzt die Parameter $a = 10.315(1) \text{ \AA}$, $b = 19.046(1) \text{ \AA}$, $c = 14.302(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.674(2)^\circ$, $V = 2795.9(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind ebenfalls in Tabelle 32 zusammengefaßt.

Tabelle 32. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in **11e,h**.

	11e	11h		11e	11h
C1–C2	1.604(2)	1.632(2)	Si1–C1–Si2	121.0(1)	116.2(1)
B1–C1	1.582(2)	1.590(2)	B1–C1–C2	54.1(1)	53.1(1)
B1–C2	1.448(2)	1.441(2)	B1–C2–B2	150.9(1)	155.7(1)
C2–B2	1.445(2)	1.467(2)	C1–B1–C2	64.9(1)	64.9(1)
B2–C3	1.611(2)	1.654(2)	B1–C2–C1	62.2(1)	62.0(1)
C3–N1	1.353(2)	1.352(2)	C1–C2–B2	146.9(1)	142.3(1)
C3–N2	1.349(2)	1.351(2)	C2–B2–C3	109.7(1)	118.3(1)
C1–Si1	1.857(1)	1.868(1)	N1–C3–N2	105.0(1)	124.7(1)
C1–Si2	1.859(1)	1.860(1)	C2–B2–C3–N1	86.5(1)	94.1(1)
			C2–B2–C3–N2	87.8(1)	89.8(1)

In den Strukturen von **11e** und **11h** steht das koordinierte Carben aus sterischen Gründen fast senkrecht zur Ebene des Dreirings. Folglich ist auch keine Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen von B2 und C3 möglich, so daß die negative Ladung des Boriranylidenborans zwischen den Atomen B1, C2 und B2

delokalisiert ist. Daten, die diese These stützen, sind die schon beschriebenen Verschiebungen der beiden Borzentren in **11e** und **11h**.

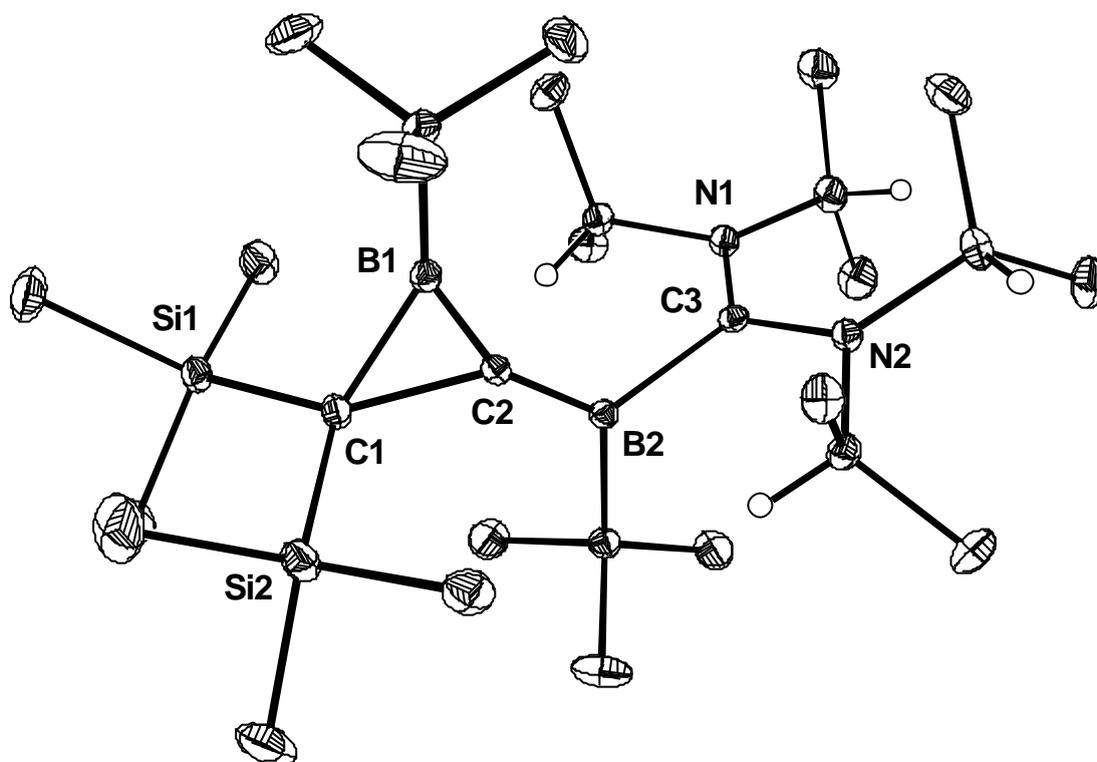


Abbildung 32. Struktur von **11h** im Kristall.

Tabelle 33. Vergleich ausgewählter Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **11e,h** mit **11p**^[68] und **27**^[12].

	11e	11h	11p	27
C1–C2	1.604(2)	1.632(2)	1.612(7)	1.618
B1–C1	1.582(2)	1.590(2)	1.559(8)	1.550
B1–C2	1.448(2)	1.441(2)	1.452(8)	1.444
C2–B2	1.445(2)	1.467(2)	1.418(8)	1.487
B1–C2–B2	150.9(1)	155.7(1)	159.3(5)	155.9
C1–C2–B2	146.9(1)	142.3(1)	135.8(5)	143.6

Die Bindung C1–C2 ist mit durchschnittlich 1.618 \AA nahezu gleich lang wie in **11p** (1.612 \AA). Der B1–C1-Abstand im Dreiring beträgt im Mittel 1.586 \AA und ist damit etwas länger als dessen Pendant im Phosphan-Addukt (1.559 \AA). Ein Vergleich der B1–C2-

Abstände zeigt, daß die gefundenen Werte bei **11e,h** (durchschnittlich 1.445 Å) und **11p** (1.452 Å) sehr ähnlich sind. Die exocyclischen C2–B2-Abstände weisen in allen drei Verbindungen große Differenzen auf und nehmen in folgender Reihenfolge ab: **11h**,

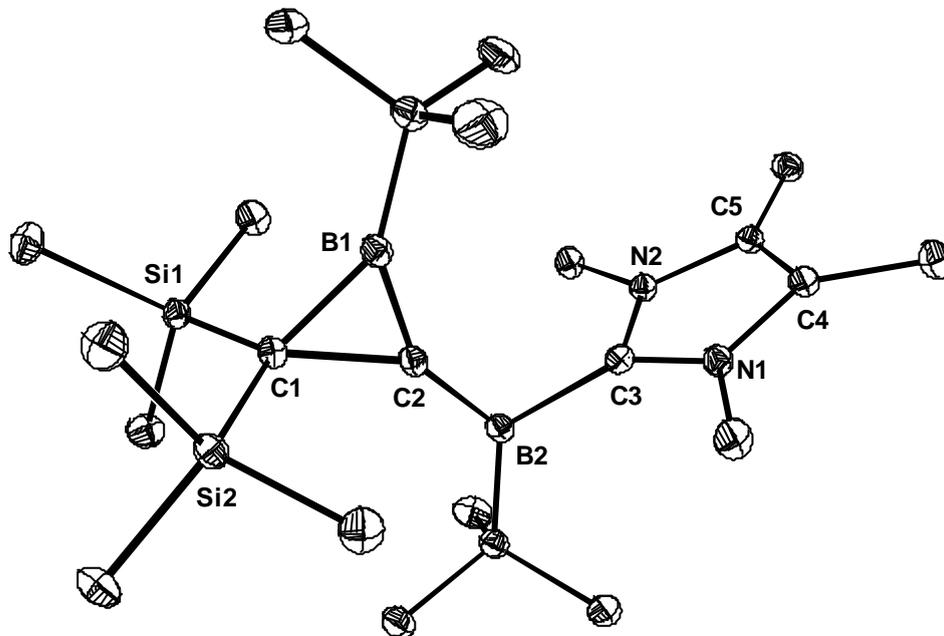
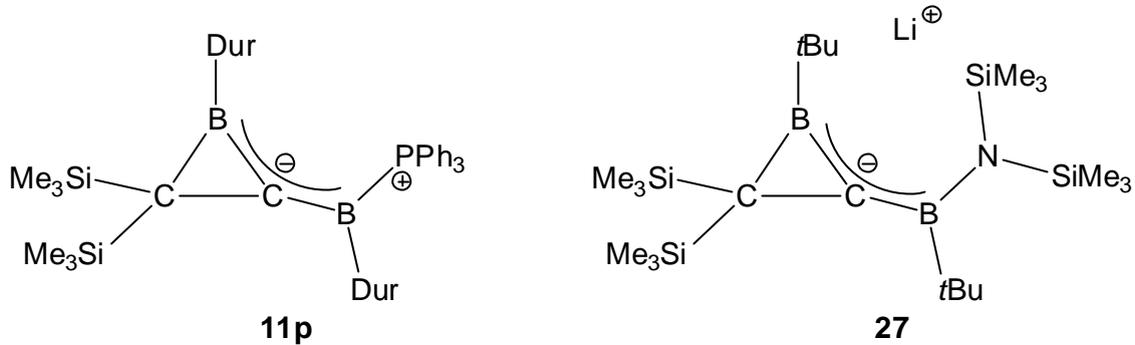


Abbildung 33. Struktur von **11e** im Kristall.

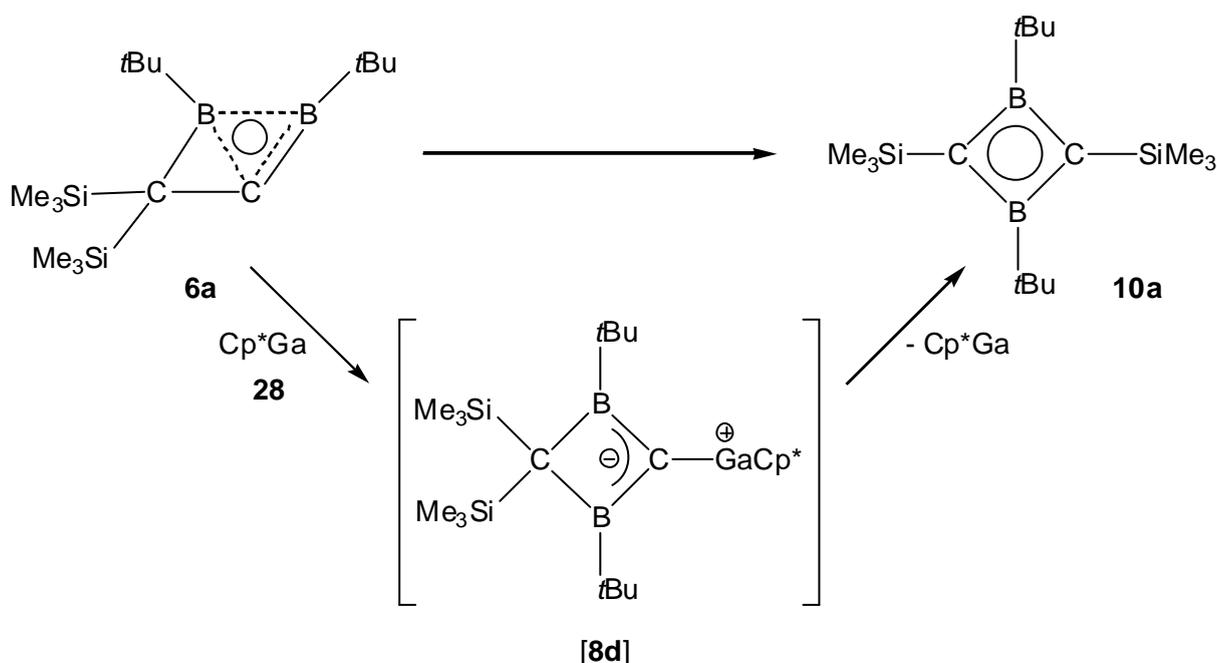
11e, **11p**. Eine Delokalisation der Ladung kann also für alle drei Moleküle formuliert werden, wobei sie am weitesten bei **11e** ausgeprägt ist (B1–C2 und C2–B2 sind fast gleich lang). Die Innenwinkel des Dreirings sind bei **11e**, **11h** und **11p** etwa gleich groß. Eine starke Abweichung wird dagegen bei den B1–C2–B2-Winkeln gefunden. Die Abwinkelung bei **11p** ist hier mit 159.3° um 3° bzw. 8° größer als in **11h** und **11e**. Es läßt sich das Resümee ziehen, daß es zwischen den drei Addukten viele Gemeinsamkeiten, aber auch deutliche strukturelle Unterschiede gibt. **11e** und **11h** sind

nach den gefundenen Daten am ehesten mit dem Boriranid **27** verwandt (siehe Tabelle 33).

3.6.3 Reaktionen von **6a** mit Cp^*Ga (**28**) und Cp^*Si (**29**)

Die Umsetzungen von **6a** mit Carbenen **26** zeigten, daß der Angriff am exocyclischen Boratom erfolgt und ein Lewis-Base Addukt **11** entsteht. Dieses lagert vermutlich in einigen Fällen bei hohen Temperaturen in der Schmelze zu den Ethenen **8** um, die jedoch lediglich in Mischungen erhalten werden, so daß eine Aufklärung der Konstitution noch aussteht.

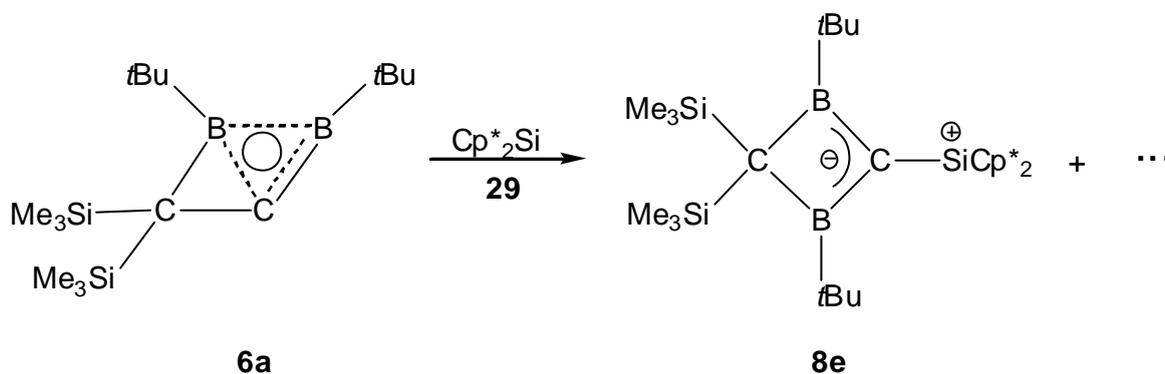
Da **6**, wie schon aus der Literatur bekannt, mit Stannylene, Germylenen oder auch Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar donieren können, wie Triphenylphosphan und Triphenylarsan zu Push-pull-Ethenen **8** (oder Addukten wie **9**) mit ylidischer Struktur reagiert^[19,20], soll getestet werden, ob es ebenfalls möglich ist, Cp^*Ga (**28**)^[69,70] zum Aufbau ähnlicher Produkte zu verwenden. Aufgrund seines freien Elektronenpaares am Metall sind von **28** Reaktionen bekannt, in denen es als Donor-Ligand auftritt. Beispielhaft dafür seien die Umsetzungen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_{14})$ genannt, die zur Bildung der entsprechenden Metallkomplexe führen.^[70,71]



Schema 26. Reaktion von **6a** mit Cp^*Ga (**28**).

6a wird als Lösung in Hexan vorgelegt und bei tiefer Temperatur mit einer Lösung von **28** in Hexan versetzt. Im Anschluß an das Erwärmen auf Raumtemperatur rührt die Reaktionsmischung noch eine Stunde, danach werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Das isolierte Produkt ist nicht **8d**, sondern das schon bekannte 1,3-Dihydro-1,3-diboret **10a**.^[20] Der Reaktionsmechanismus entspricht dem bereits von Berndt et al. bei der Umsetzung mit Triphenylphosphan postulierten.^[20] Zuerst entsteht die Verbindung **8d**, welche aber sehr labil ist und sich im weiteren Reaktionsverlauf durch Abspaltung von **28** stabilisiert.

Auch von Cp^*_2Si (**29**) ist die Fähigkeit zur Adduktbildung bekannt. So wird aus $(\text{CO})\text{AuCl}$ und **29** $[(\sigma\text{-Me}_5\text{C}_5)(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{SiAuCl}]$ erhalten, dessen ^{29}Si -NMR-Verschiebung auf die Ausbildung einer ungesättigten, niedrig koordinierten Siliciumverbindung hinweist.^[72,73] Oftmals findet aber keine Reaktion statt, da der sterische Anspruch der beiden Cp^* -Gruppen einen Angriff auf das verwendete zweite Reagenz nicht zuläßt.^[74] Bei der Umsetzung von **6a** mit Cp^*_2Si (**29**) entsteht eine Mischung von **8e** und anderen nicht identifizierten Produkten.



Schema 27. Reaktion von **6a** mit Cp^*_2Si (**29**).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 61 ppm auf, welches in guter Übereinstimmung mit den für **8a-c** gefundenen Werten steht (64-66 ppm).^[19] Ein angefertigtes ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt für das Edukt **29** kein Signal mehr, sondern drei Resonanzen bei 3.1, -1.6 und -21.3 ppm. Jutzi und Bunte beschreiben für das $\text{Cp}^*_2\text{SiH}^+$ -Kation eine Verschiebung von -12.1 ppm.^[75] Die gefundenen Werte liegen in einem ähnlichen Bereich. Zu beachten ist, daß eines der Signale auch zu den Me_3Si -Gruppen gehört, wahrscheinlich das tieffeldverschobene bei 3.1 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen außer den Resonanzen bei 0.27, 1.13 und 1.89 ppm, die einem entsprechenden Produkt **8e** zuzuordnen wären, noch weitere Signale, die

teilweise von **6a**, aber auch von Verbindungen unbekannter Zusammensetzung

Tabelle 34. NMR-Daten [ppm] von **8e** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Si(CH ₃) ₃	0.23 (s, 18H)	1.4	
CH ₃ C	1.89 (s, 30H)	10.4	
(CH ₃) ₃ C		n. b.	
(CH ₃) ₃ C	1.13 (s, 18H)	26.8	
CH ₃ C		119.1	
CSi ₂		n. b.	
B ₂ CSi		90 (br.)	
B			61

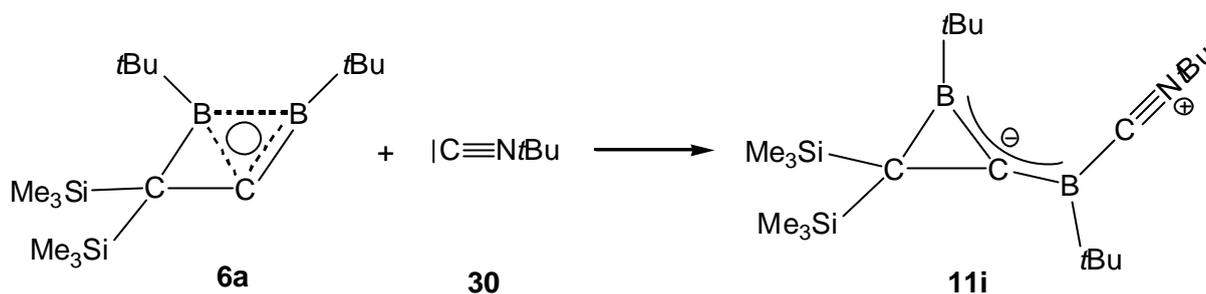
stammen. Ein ähnliches Bild zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum. Auch hier können **8e** Signale zugewiesen werden; das prominenteste davon ist sicherlich die Resonanz bei 90 ppm, die zu B₂CSi gehört. Der Vergleichswert des Germaethens **8c** liegt mit 93 ppm im gleichen Bereich.^[19] In Tabelle 34 sind die ausgewählten Daten zusammengestellt.

Im CI-Massenspektrum tritt neben anderen, auch massenhöheren Fragmenten, der M⁺+1-Peak bei $m/z = 605$ mit einer Intensität von 36 % auf. Seine Isotopenverteilung stimmt allerdings schlecht mit der berechneten überein. Ein Fragmentation mit einer Intensität von 88 % wird bei $m/z = 531$ beobachtet. Dieses entsteht durch die Abspaltung von (CH₃)₃Si. Es bleibt also festzuhalten, daß **8e** wahrscheinlich entstanden ist, die Reaktion aber zu weiteren Produkten unbekannter Zusammensetzung geführt hat.

3.6.4 Aufbau von **11i** aus **6a** und N-*t*-Butylisonitril (**30**)

Die Umsetzung mit dem Isonitril **30** wird in Hexan und bei Raumtemperatur ausgeführt. Schon bei der Zugabe eines Tropfens der Lösung von **30** zu einer Lösung von **6a** tritt ein sofortigen Farbwechsel nach tiefrot ein. Nach einem Tag

Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und **11i** als rotbraune Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 28. Darstellung von **11i**.

Dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vier Singuletts im Verhältnis 2:1:1:1, wie man für die drei *t*Butylgruppen und die spektroskopisch äquivalenten zwei Trimethylsilyleinheiten erwartet. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum erscheint für das exocyclische Boratom eine Verschiebung von 64 ppm, für das Boratom des Dreirings ein Wert von 25 ppm. Das $^{13}\text{C-NMR}$ bestätigt die formulierte Konstitution aufgrund des bei 166 ppm gefundenen Signals, welches für koordiniertes N-*t*Butylisocyanid (**30**) typisch ist.^[65]

Tabelle 35. NMR-Daten [ppm] von **11i** in C_6D_6 .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.18 (s, 18H)	2.4	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$		n. b., 56.3	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.28, 1.30, 1.46 (je s, je 9H)*	28.8, 32.0, 33.2*	
CSi_2		14 (br.)	
CB_2		21 (br.)	
BCN		166 (br.)	
B			25, 64

* untereinander nicht abgesichert

Ein FT-IR-Spektrum besitzt bei $\nu = 2253 \text{ cm}^{-1}$ die charakteristische Bande einer CN-Streckschwingung.^[76] Der gefundene Wert zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem des Trimethylboran-Adduktes, der bei 2247 cm^{-1} liegt.^[77]

Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülionenpeak bei $m/z = 389$ mit einer Intensität von 55 % auf. Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen dabei gut überein. Fragmentationen werden bei $m/z = 374$ ($M^+ - \text{CH}_3$, 19 %), $m/z = 332$ ($M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 68 %) und $m/z = 276$ ($M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 96 %) gefunden. Der

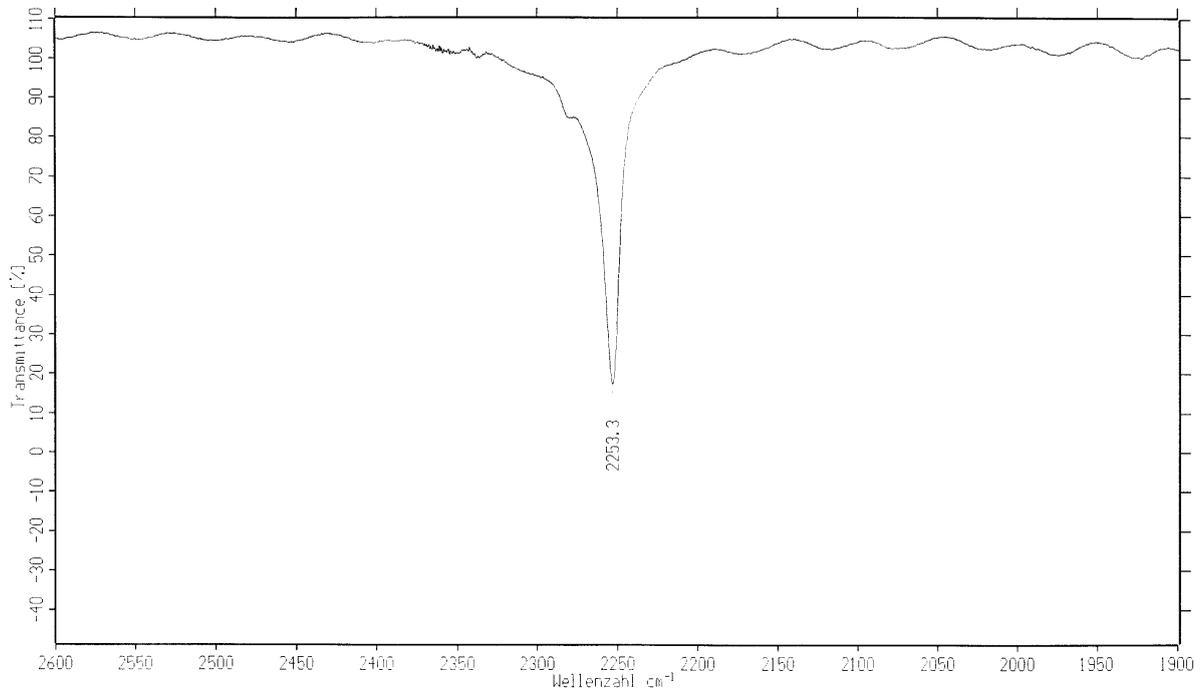


Abbildung 34. FT-IR-Spektrum von **11i**.

Basispeak bei $m/z = 73$ entspricht dem Trimethylsilylkation. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **11i**. Der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Masse beträgt 1.4 mmu.

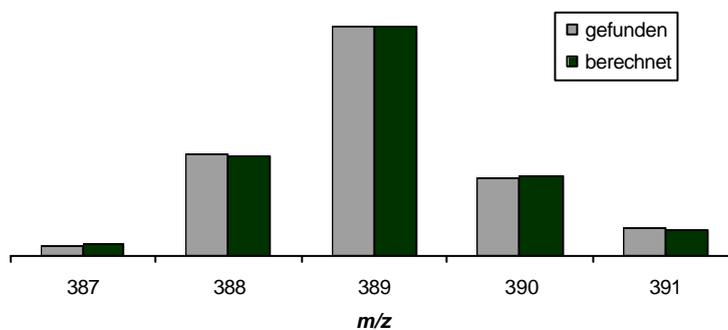
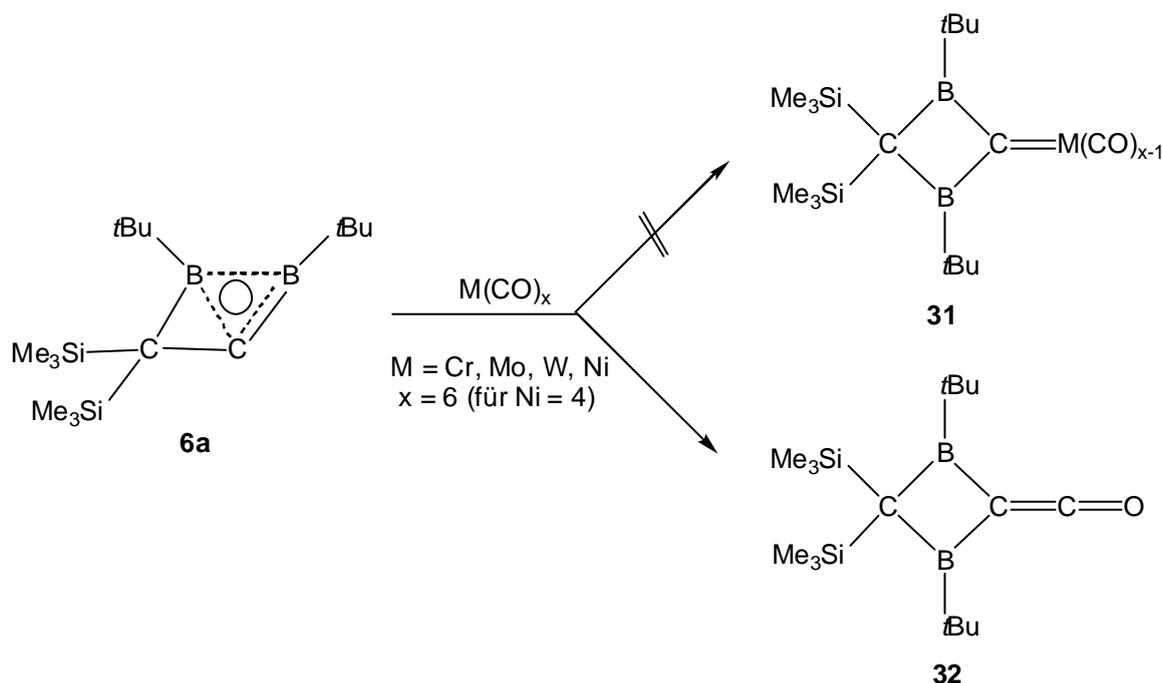


Abbildung 35. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11i**.

3.7 UMSETZUNGEN VON **6a** MIT METALLCARBONYLEN

Reaktionen von **6a** mit zweiwertigen Verbindungen des Zinns und des Germaniums sind, wie bereits erwähnt, in der Literatur beschrieben.^[19,20] Darüberhinaus existieren auch Verbindungen aus Carbenen und Stannylene bzw. Germylene.^[78] Da Komplexe der Arduengo-Carbene sowie von Stannylene und Germylene mit Metallcarbonylen bekannt sind,^[79,80] stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, diese Synthesen auf Umsetzungen von **6a** mit Metallcarbonylen zu übertragen.

In Reaktionen von **6a** mit Eisencarbonylen gelingt es jedoch trotz breiter Variation der Reaktionsbedingungen nicht, ein definiertes Produkt zu isolieren. Erst ein Wechsel der Metallspezies vom Eisen zu den Elementen der Chromgruppe bzw. zum Nickel und die Wahl des richtigen Lösungsmittels macht es möglich, die Reaktion so zu steuern, daß nur eine Verbindung entsteht. Es handelt sich dabei aber nicht um den vermuteten Metallcarbenkomplex **31**, sondern durch formale Addition eines Carbonyls an **6a** bildet sich das Keten **32**.



Schema 29. Darstellung von **32**.

32 ist eine orangefarbene Flüssigkeit, deren FT-IR-Spektrum eine Bande im Ketenbereich^[76,81] bei $\nu_{C=C=O} = 2102 \text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint nur eine Resonanz bei 70 ppm für alle Boratome. Das Protonenspektrum weist lediglich zwei Resonanzen auf. Um Vergleichswerte für

die teilweise ungewöhnlichen NMR-Werte der Ketenkohlenstoffatome von **32** zu

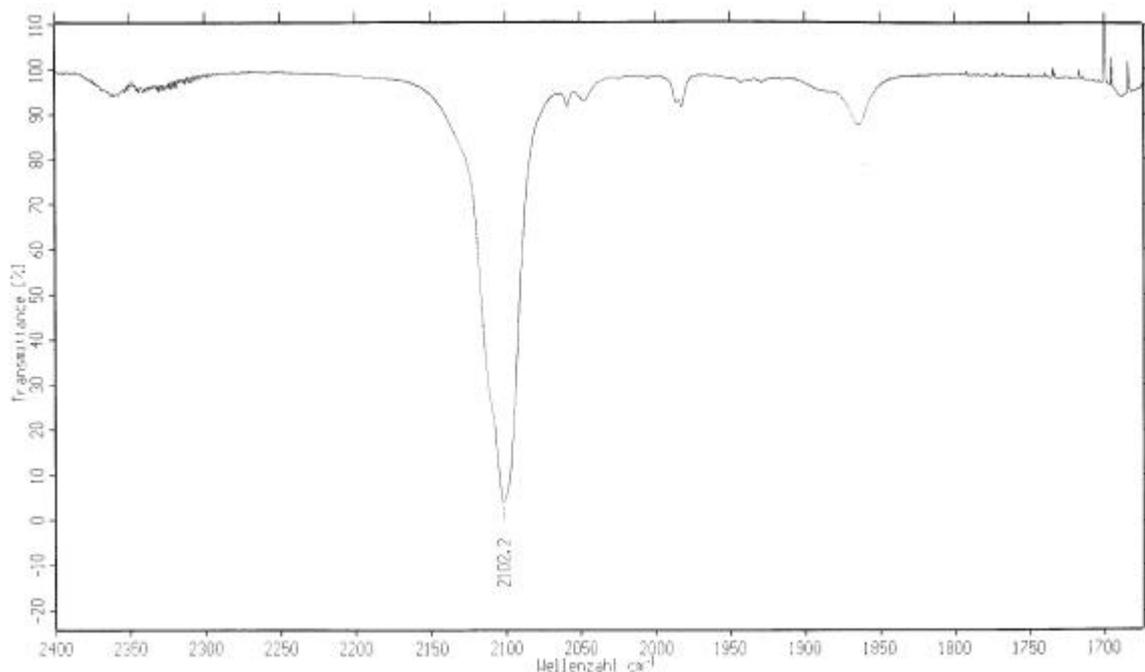


Abbildung 36. FT-IR-Spektrum von **32**.

erhalten, werden *ab initio* Rechnungen^[82] durchgeführt.^[83] Zur Verkürzung der Rechenzeit wird dabei nicht **32**, sondern die vereinfachte Verbindung **32u** verwendet, bei der anstatt der *t*-Butylgruppen Methylgruppen an den Boratomen vorhanden sind.

Tabelle 36. NMR-Daten [ppm] von **32** und **32u**.

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR 32	¹³ C-NMR 32u	¹¹ B-NMR
Si(CH ₃) ₃	0.17 (s, 18H)	4.4		
(CH ₃) ₃ C		27.6		
(CH ₃) ₃ C	1.08 (s, 18H)	28.6		
CSi ₂		36 (br.)		
B ₂ C=		27 (br.)	28	
C=O		166 (br.)	169	
B				70

Dessen Struktur wird auf B3LYP/6-31G(d) Niveau optimiert. Mit diesen Daten berechnet man mittels einer NMR-Berechnung (GIAO) auf Hartree-Fock-Niveau unter Verwendung von 6-31G(d) als Basissatz die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **32u**. Wie in Tabelle 36 zu sehen ist, stimmen die theoretischen und die gefundenen ^{13}C -NMR-Werte für die beiden Kohlenstoffatome der Keteneinheit gut überein. Die Struktur von **32** konnte somit anhand seiner spektroskopischen Daten abgesichert werden. Im CI-Massenspektrum erscheint der M^+ +1-Peak bei $m/z = 335$ mit einer Intensität von 43 %. Das gefundene Isotopenmuster zeigt gute Übereinstimmung mit dem berechneten. Als Fragmentationen treten unter anderem $m/z = 319$ ($M^+ - \text{CH}_3$, 84 %) und $m/z = 277$ ($M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 100 %) auf. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von **32** erlaubt nur den Vergleich des Basispeaks, da aufgrund der Ionisationsmethode der Molekülionenpeak nicht detektiert wird. Der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Masse beträgt 0.1 mmu.

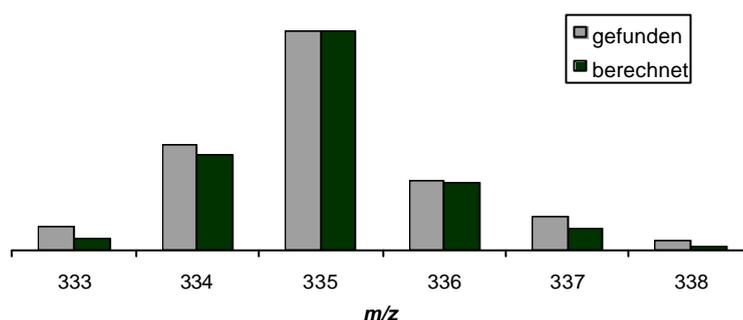
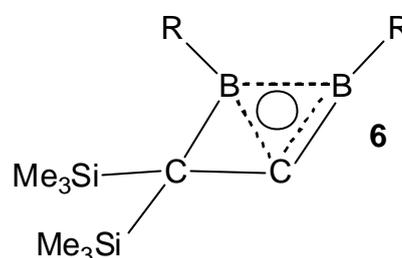


Abbildung 37. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **32**.

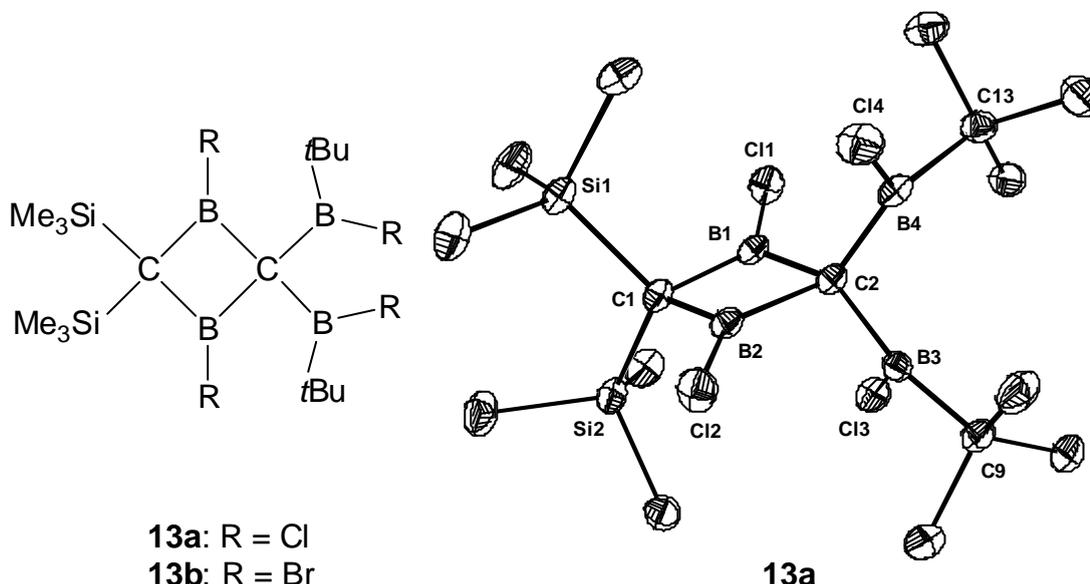
Um zu überprüfen, ob das Entstehen von **32** von der Anwesenheit des Metallcarbonyls abhängt, werden Testreaktionen von **6a** mit Kohlenmonoxid (mit und ohne Bestrahlung) durchgeführt. Dabei wird ein Produkt erhalten, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 54 ppm enthält. Die Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum liegen bei 0.22 und 0.88 ppm. Ein von dieser Verbindung aufgenommenes FT-IR-Spektrum zeigt eine Bande bei $\nu = 2089 \text{ cm}^{-1}$. Leider können den im CI-Massenspektrum gefundenen Peaks keine plausiblen Summenformeln zugeordnet werden, so daß die Zusammensetzung des entstandenen Produktes unklar bleibt. Es läßt sich aber definitiv sagen, daß die Anwesenheit der Metallcarbonyle für die Darstellung von **32** essentiell ist.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität von Boriranylidenboranen **6** gegenüber Diboranen(4) und die Charakterisierung der dabei entstehenden Verbindungen. Desweiteren sollten neue Carben-Addukte von **6** strukturell analysiert und Umsetzungen mit Metallcarbonylen untersucht werden.

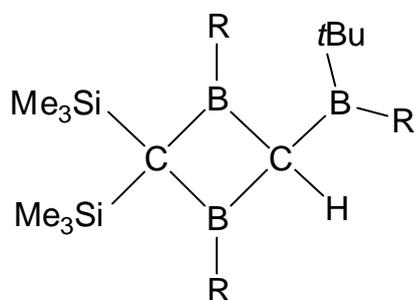


Reaktionen von **6** mit Diboranen(4) führen nur mit B_2Cl_4 und B_2Br_4 zu isolierbaren Verbindungen. Die erhaltenen Produkte hängen vom Substituenten R des Edukts **6** ab. Das *t*Butylboriranylidenboran **6a** reagiert mit B_2X_4 zu den Tetraborylmethanen **13a,b**, von denen das strukturell abgesicherte **13a** Hinweise auf den Bildungsmechanismus liefert.



Versuche zur Substitution der Chloratome in **13a** durch Organylgruppen oder Wasserstoffatome scheitern ebenso wie reduktive Knüpfungen von B–B-Bindungen. In glatter Reaktion gelingt aber die Synthese der Triborylmethan-Derivate **16a,b,c**, deren Entstehen infolge der sterischen Überfrachtung am zentralen Kohlenstoffatom

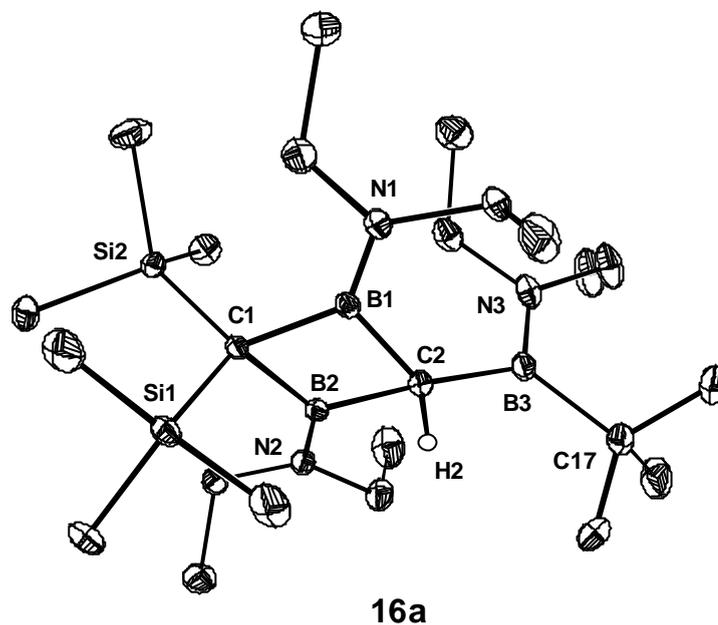
und die daraus folgende C–B-Bindungsspaltung herrührt. Die Konstitutionen von **16a,c** werden durch Strukturanalysen bestätigt.



16a: R = NEt₂

16b: R = NMe₂

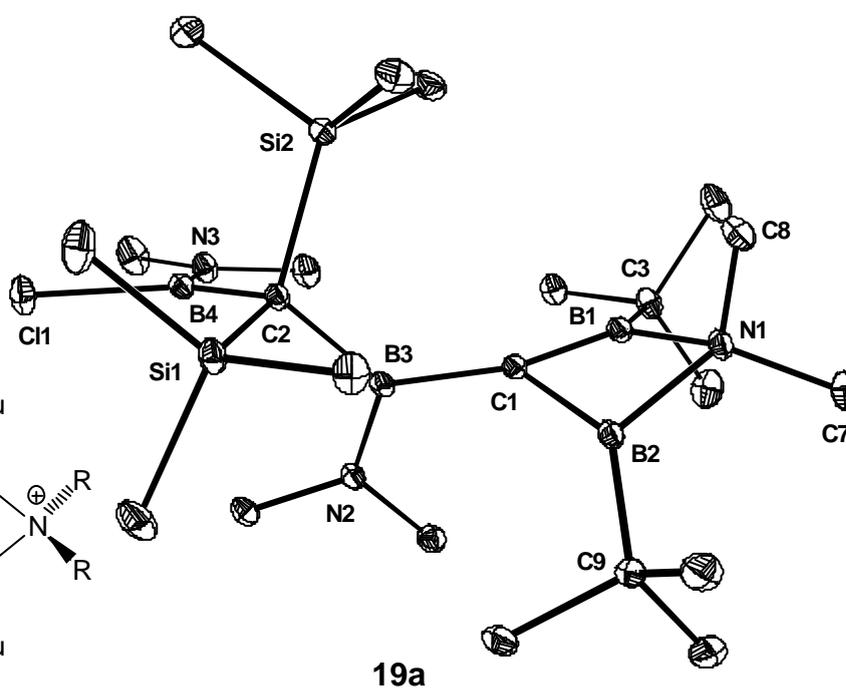
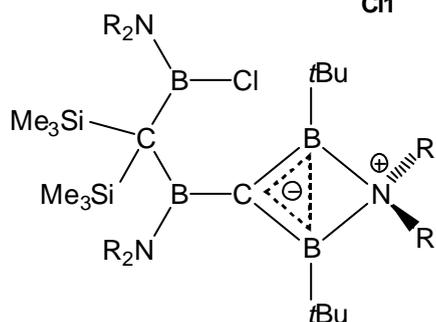
16c: R = N(CH₂)₄



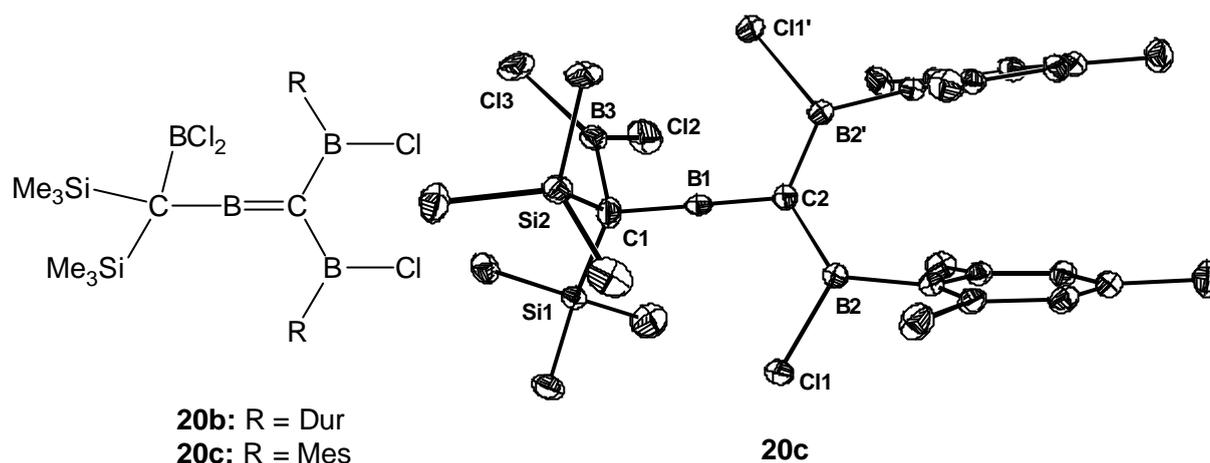
Umsetzungen von **6a** mit Dimethylamin und Pyrrolidin liefern die homoaromatischen Systeme **19a,b**, welche aufgrund der eingeschränkten freien Drehbarkeit ihrer exocyclischen Substituenten komplexe NMR-Spektren zeigen. Beide Derivate werden strukturell untersucht.

19a: NMe₂

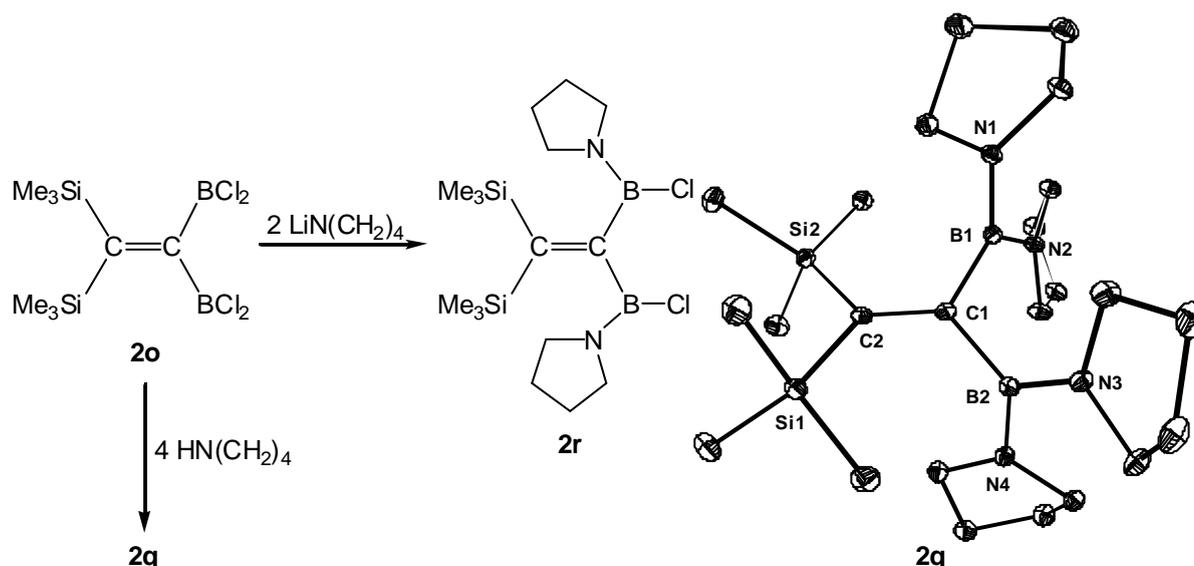
19b: N(CH₂)₄



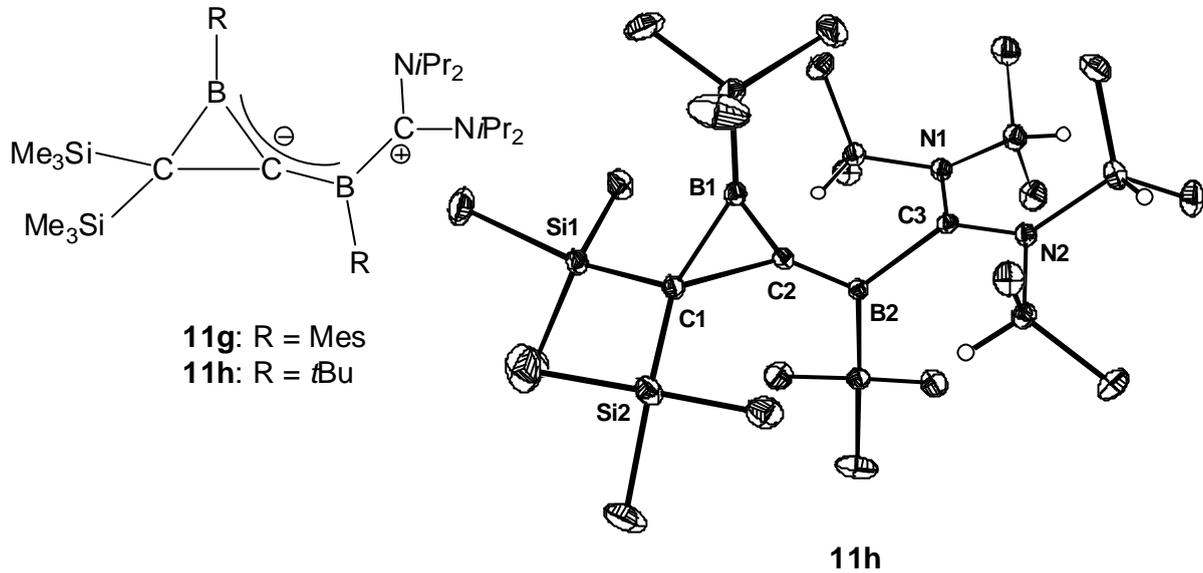
Wie eingangs erwähnt, hängt die Produktbildung bei der Umsetzung der Boriranlydenborane **6** mit Diboranen(4) vom Substituenten R ab, weil im Gegensatz zu den t-Butyl-Substituenten Arylgruppen wandern, wodurch die isomeren Diborylmethylenborane **20b,c** entstehen. Versuche **20b,c** mit Metallen zu dehalogenieren verliefen nicht erfolgreich.



Die in **20b,c** auftretende Diborylmethylen-Einheit findet sich in den 1,1-Diboryl-ethenen wieder. Die Darstellung der neuen Derivate **2q** und **2r** gelingt in glatter Reaktion aus **2o** und Pyrrolidin bzw. dessen Lithiumsalz. Eine reduktive Dehalogenierung von **2r** scheiterte jedoch.

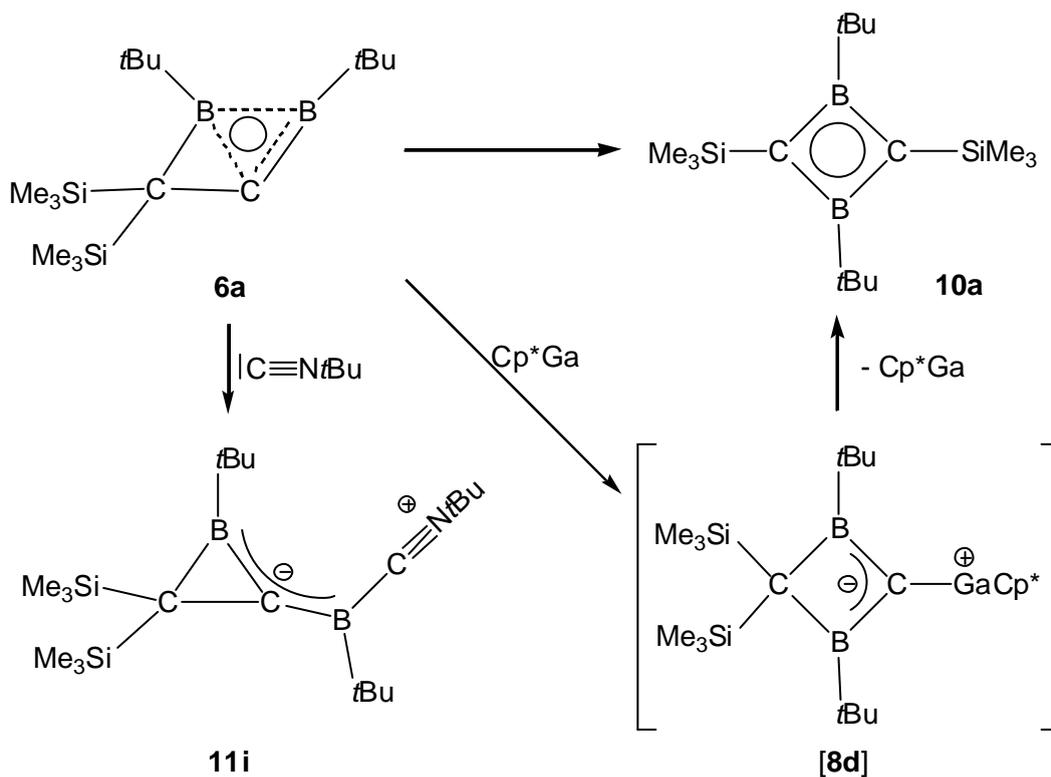


Im zweiten Teil der Arbeit werden die Carben-Addukte **11g,h** aus **6a** und Bis(diisopropylamino)carben synthetisiert und charakterisiert. An **11h** und dem bekannten **11e** können die ersten strukturellen Untersuchungen dieser Adduktklasse durchgeführt werden.



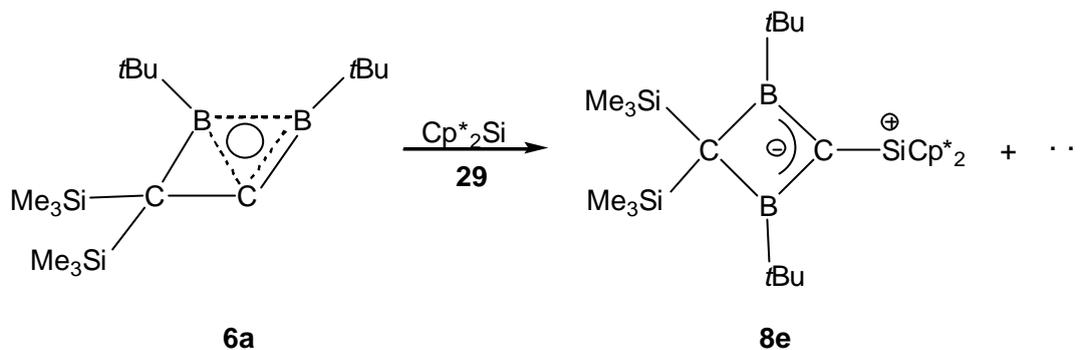
N-*t*Butylisonitril reagiert mit **6a** glatt zu einem Addukt, das anhand spektroskopischer und spektrometrischer Daten als **11i** identifiziert wird.

Die Umsetzung von **6a** mit Cp*Ga liefert das 1,3-Dihydro-1,3-diboret-Derivat

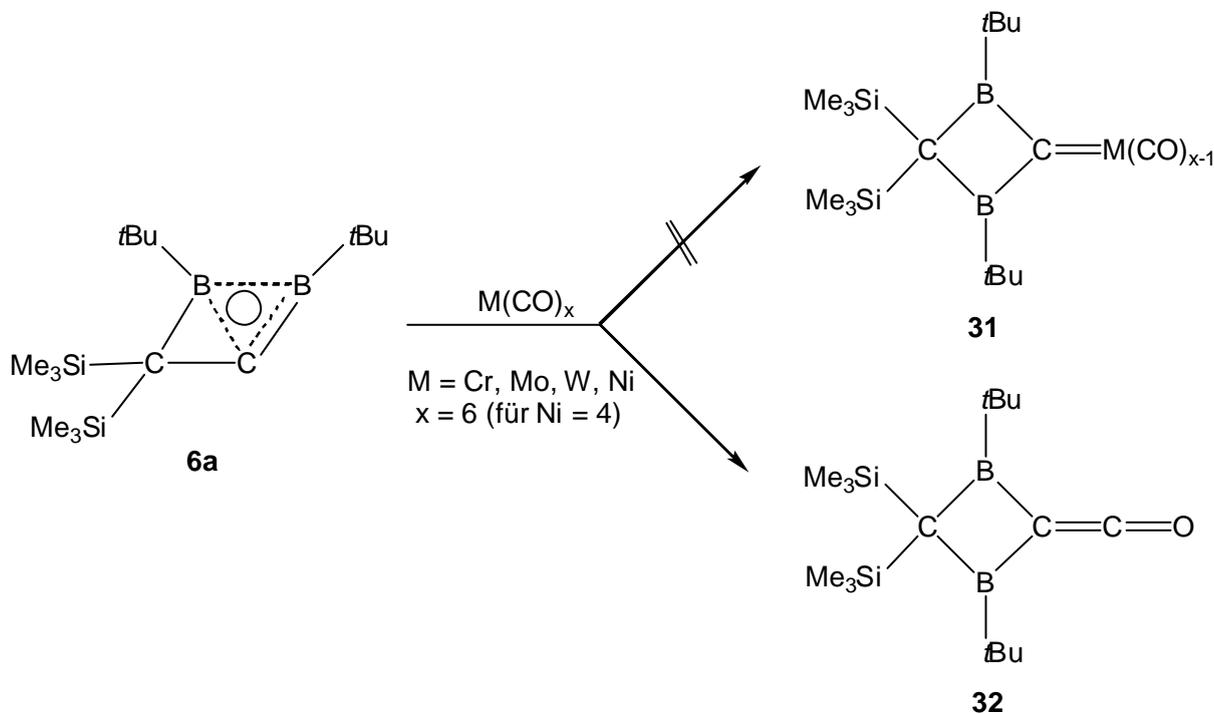


10a, dessen Bildung über die Zwischenstufe **[8d]** erfolgen könnte. Dieser postulierte Mechanismus entspricht dem Reaktionsverlauf von **6a** mit Triphenylphosphan.^[20]

Bei der Umsetzung von **6a** mit Cp^*_2Si (**29**) entstehen mehrere Reaktionsprodukte, von denen eines das erwartete **8e** ist. Leider gelang eine Auftrennung der Mischung nicht.



Bei Reaktionen von **6a** mit Metallcarbonylen entsteht als Produkt das Keten **32**, welches anhand seiner Spektren und vergleichender Rechnungen identifiziert wird. Borylcarbenmetall-Komplexe vom Typ **31** werden nicht erhalten.



5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 ALLGEMEINES

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden ausgeheizt, die Lösungsmittel nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

Instrumentelle Analytik:

Die NMR-Proben wurden unter Inertgas abgefüllt, die deuterierten Lösungsmittel getrocknet und inertgasgesättigt in einem Schlenkgefäß mit Teflonhahn aufbewahrt. Als externer Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie diente Tetramethylsilan (TMS). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden anhand der Lösungsmittelsignale, die relativ zu TMS umgerechnet wurden, referenziert. Als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren diente $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$.

NMR-Gerät	Kern	Frequenz	Operator
Jeol FX-90 Q	^1H	89,55 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	28,75 MHz	Frau D. Gutruf
Bruker AC 200	^1H	200,13 MHz	Herr Dr. J. Faderl Herr Dr. R. Rudolph
	^{11}B	64,21 MHz	Herr Dr. T. Müller Herr Dr. M. Bluhm
	^{13}C	50,32 MHz	Herr J. Groenewold
Bruker DRX 200	^1H	200,13 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	64,21 MHz	Frau D. Gutruf
	^{13}C	50,32 MHz	Herr J. Groenewold
Bruker AC 500	^1H	500,13 MHz	Herr W. Haseloff
	^{13}C	125,76 MHz	

Für massenspektrometrische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

Massenspektrometer	Methode	Operator
MAT CH-7	EI	Frau B. Termin Frau D. Gutruf
ZAB-2F VH Micromass CTD	EI	Herr Dr. J. Gross
Jeol MS Station JMS 700	EI CI HR-EI	Frau A. Seith Herr N. Nieth

Schmelzpunkte wurden unter Schutzgas oder Vakuum abgeschmolzenen Glaskapillaren in einer Apparatur der Fa. Büchi bestimmt.

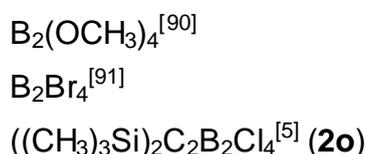
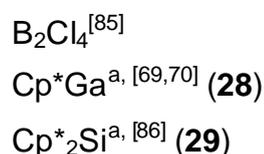
GC/MS-gekoppelte Massenspektren wurden mit einem HP 5840 II-Gaschromatographen (Säule HP-5, Methylsilicon mit 5 % Phenylsilicon, 10 m x 0.25 mm x 0.25 µm) und einem HP 5971 MSD Massendetektor aufgenommen.

Die Röntgenstrukturanalysen sind von Herrn Dr. H. Pritzkow mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens Stoe AED2 und einem Bruker AXS Smart CCD (Mo-K_α-Strahlung, ω-Scans, λ = 0,7107 Å, Graphit-Monochromator) durchgeführt worden. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und unter Berücksichtigung aller gemessener Reflexe gegen F² verfeinert (SHELXL-93, SHELXL-97 und SHELXTL NT5.1).^[84]

Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und teilweise von Mitarbeitern freundlicherweise zur Verfügung gestellt ^a.

Für die Bereitstellung von Cp*Ga (**28**) und Cp*₂Si (**29**) danke ich Thomas Pott und Martin Theil (Arbeitskreis Prof. Jutzi, Bielefeld).



$\text{Ph}_2\text{PLi}^{[87]}$	$\text{Dur}_2\text{Cl}_2\text{B}_2^{[10]}$
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NLi}^{\text{a}, [88]}$	$t\text{Bu}_2\text{Cl}_2\text{B}_2^{[92]}$
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{C}_2\text{Dur}_2\text{B}_2^{[89]}$ (6b)	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{C}^{[67]}$ (26b)
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{C}_2\text{Mes}_2\text{B}_2^{[89]}$ (6c)	$(\text{H}_3\text{CC})_2(\text{H}_3\text{CN})_2\text{C}^{\text{a}, [93]}$ (26c)
Bogdanovic-Magnesium ^{a, [35]}	$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{C}_2t\text{Bu}_2\text{B}_2^{[94]}$ (6a)

5.2 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuch 1: Darstellung von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(*t*butylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (**13a**)

Ansatz:	1.33 g	4.34 mmol	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(t\text{BuB})_2$ (6a)
	0.74 g	4.50 mmol	B_2Cl_4
	LM	10 ml	<i>n</i> -Hexan

B_2Cl_4 wird bei -85°C auf eine entgaste *n*-Hexan-Lsg. von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(t\text{BuB})_2$ (**6a**) kondensiert. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der aus *n*-Hexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1.88 g (4.01 mmol) 92 %

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff, Smp.: $78-81^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.22$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 69$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 223 K): $\delta = 3.7$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 (q, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31 (br. s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 58 (br. s, CB_2), 79 (br. s, CB_4)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 470 (M^+ , 6), 455 (M^+-CH_3 , 13), 433 (M^+-Cl , 100)

HR-EI-MS: 433.1790 (M^+-Cl) gefunden, 433.1794 (berechnet für

$^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{36}^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_3^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 0.4$

Ergebnis: **13a** lässt sich in sehr guter Ausbeute herstellen.

Versuch 2: Darstellung von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(*t*-butylbromboryl)-1,3-dibrom-1,3-diboretan (13b)

Ansatz: 95 mg 0.31 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (**6a**)
 160 mg 0.31 mmol B_2Br_4
 LM 10 ml *n*-Hexan

B_2Br_4 wird bei -85°C auf eine entgaste *n*-Hexan-Lsg. von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (**6a**) kondensiert. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es entsteht ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 160 mg (0.25 mmol) 82 %

Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.32$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.21 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 70$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 3.2$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32 (br. s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
 61 (br. s, CB_2), 86 (br. s, CB_4)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 648 (M^+ , 2), 633 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3), 567 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 100)

Ergebnis: **13b** entsteht in guter Ausbeute.

Versuch 3: Umsetzung des Boriranylidboranes **6a mit 1,2-Dichlor-1,2-bis-(dimethylamino)diboran(4)**

Ansatz: 170 mg 0.55 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (**6a**)
 140 mg 0.78 mmol $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$
 LM 10 ml *n*-Hexan

Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (**6a**) in *n*-Hexan werden bei -55°C eine Lösung des $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ in *n*-Hexan getropft. Man refluxiert die Reaktionsmischung über Nacht und untersucht diese spektroskopisch. Es werden nur Signale der Edukte detektiert.

Ergebnis: Es findet keine Umsetzung statt.

Versuch 4: Umsetzung des Boriranylidboranes **6a mit 1,2-Dichlor-1,2-duryldiboran(4)**

Ansatz 1:	800 mg	2.62 mmol	(Me ₃ Si) ₂ C ₂ (<i>t</i> BuB) ₂ (6a)
	940 mg	2.62 mmol	B ₂ Cl ₂ Dur ₂
	LM	30 ml <i>n</i> -Hexan	

Eine Lösung von B₂Cl₂Dur₂ in *n*-Hexan wird bei -60 °C zu einer Lösung des (Me₃Si)₂C₂(*t*BuB)₂ (**6a**) in *n*-Hexan gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Man erhält ein gelbes Öl.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 33, 63, 69, 79

CI-MS (*t*-Butan): Es werden keine produktspezifischen Fragmente gefunden.

Ansatz 2:	138 mg	0.45 mmol	(Me ₃ Si) ₂ C ₂ (<i>t</i> BuB) ₂ (6a)
	180 mg	0.50 mmol	B ₂ Cl ₂ Dur ₂
	LM	20 ml <i>n</i> -Hexan	

Inverse Reaktionsführung:

Eine Lösung von (Me₃Si)₂C₂(*t*BuB)₂ (**6a**) in *n*-Hexan gibt man bei -100°C zu einer Lösung des B₂Cl₂Dur₂ in *n*-Hexan und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das LM wird im Vakuum entfernt und man erhält ein gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.11 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.04, 2.17 (je s, je 12H, *o*- und *m*-CH₃), 6.96 (s, 2H, *p*-H), sowie weitere Signale

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 33, 41, 68, 79

CI-MS (*t*-Butan): Es werden keine produktspezifischen Fragmente gefunden.

Ergebnis: Die Reaktion führt zu einer Produktmischung. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf die Bildung von **13d** hin. Diese Daten werden durch die Massenspektrometrie jedoch nicht bestätigt. Eine Auftrennung der Mischung gelingt nicht.

Versuch 5: Umsetzung des Boriranylidboranes **6a mit 1,2-Dichlor-1,2-ditbutyldiboran(4)**

Ansatz:	665 mg	2.17 mmol	(Me ₃ Si) ₂ C ₂ (tBuB) ₂ (6a)
	450 mg	2.17 mmol	B ₂ Cl ₂ tBu ₂
	LM	20 ml	<i>n</i> -Hexan

Eine Lösung von (Me₃Si)₂C₂(tBuB)₂ (**6a**) in *n*-Hexan gibt man bei -85°C zu einer Lösung des B₂Cl₂tBu₂ in *n*-Hexan und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die anfänglich orangefarbene Reaktionsmischung wird dabei rosa. Nach zwei Tagen Rühren entfernt man das LM im Vakuum und erhält ein farbloses Öl.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 33, 85, und 69, 79 (~5%)

Um die Reaktivität zu erhöhen, erwärmt man drei Stunden auf 50°C und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 12, 24, 52, 63, 70-79 breit

Ergebnis: Bei Raumtemperatur findet kaum eine Reaktion statt. Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zur Bildung einer Produktmischung, aus der keine Substanz isoliert werden kann.

Versuch 6: Umsetzungen von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(tbutylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (13a**) zur Knüpfung von B–C-Bindungen**

13a wird im jeweiligem LM bei oben genannter Temperatur vorgelegt und mit dem zweiten Edukt unter den beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Die Ansätze 1-5 führen zu keiner Reaktion. Die Edukte werden vollständig zurückerhalten.

Bei Ansatz 6 entfernt man das LM im Vakuum, nimmt in Hexan auf und filtriert die ungelösten Salze ab. Im Filtrat ist laut ¹¹B-NMR-Spektrum nur Edukt vorhanden. Die ebenfalls noch borhaltigen Salze werden mit Toluol gewaschen und erneut filtriert. Nach Entfernen des LM bleibt ein gelbes Öl zurück.

Ansätze:

	13a	LM	Zweites Edukt	Bedingungen
1) AlMe ₃	150 mg 0.32 mmol	20 ml <i>n</i> -Hexan	0.1 ml	-55°C → RT → RF 2 h
2) AlEt ₃	200 mg 0.43 mmol	20 ml <i>n</i> -Hexan	65 mg 0.57 mmol	-65°C → RT → RF 2 h
3) LiCH ₂ Si(CH ₃) ₃	250 mg 0.53 mmol	10 ml <i>n</i> -Hexan	103 mg 1.10 mmol	-40°C → RT → RF 3 h
4) LiC≡CSi(CH ₃) ₃	200 mg 0.43 mmol	26 ml Et ₂ O	90 mg 0.86 mmol	0°C → RT → RF 2 h
5) MeMgBr	330 mg 0.70 mmol	15 ml Et ₂ O	167 mg 1.40 mmol	RT
6) MeLi	230 mg 0.45 mmol	15 ml Et ₂ O	43 mg 1.96 mmol	-50°C → RT
7) [(CH ₃) ₂ C=CLi] ₂	210 mg 0.45 mmol	15 ml Et ₂ O	55 mg 0.45 mmol	-15°C → RT → RF 8 h

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): nicht zu interpretieren

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 3

Bei Ansatz 7 filtriert man den entstandenen farblosen Niederschlag ab. Das Filtrat wird im Vakuum vom LM befreit. Man erhält ein gelbes Öl.

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 4, 43, 57

Ergebnis:

Bei keinem der Ansätze entsteht ein definiertes Produkt. Während bei 1-5 keine Umsetzung stattfindet, beobachtet man bei den Reaktionen 6 und 7 die Bildung von tetrakoordinierten Boratzentren, sowie bei 7 das Entstehen von B–O-Verbindungen unbekannter Struktur.

Versuch 7: Versuche zum Aufbau von B–H(D)-Bindungen aus 2,2-Bis-(trimethylsilyl)-4,4-bis(tbutylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (13a) und Hydrid- bzw. Deuteridüberträgern

13a wird im jeweiligem LM bei oben genannter Temperatur vorgelegt und mit dem zweiten Edukt bei den beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Die Ansätze 1-4 führen zu keiner Reaktion.

Wird die Umsetzung entsprechend der Versuchsbeschreibung in Ansatz 5 ausgeführt, so erhält man nach dem Abtrennen des überschüssigen LiBH_4 ein farbloses Öl, welches nicht destilliert werden kann.

Ansätze:

	13a	LM	Zweites Edukt	Bedingungen
1) LiBH_4	100 mg 0.21 mmol	30 ml <i>n</i> -Hexan	20 mg 0.84 mmol	RT → RF 6 h
2) Me_3SiH	150 mg 0.32 mmol	5 ml <i>n</i> -Hexan	1 ml	-40°C → RT
3) Et_3SiH	150 mg 0.32 mmol	–	4 ml	RF 3h
4) $\text{Li}(\text{BEt}_3\text{D})$	140 mg 0.31 mmol	15 ml THF	265 mg 2.48 mmol	-45°C → RT → 40°C 2h
5) LiBH_4	200 mg 0.43 mmol	20 ml THF	38 mg 1.72 mmol	RT → RF 3h

Ansatz 5:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.15, 0.21, 1.02, 1.05, 1.52, 3.15, 3.71$

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = -23, -6, 18, 30, 51, 58$

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 357 (100), entspricht laut Isotopenvergleich einer Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{B}_3\text{Cl}_1\text{Si}_2$

Ergebnis: Bei keinem der Ansätze kann ein definiertes Produkt isoliert werden. Während bei 1-4 keine Umsetzung

stattfindet, beobachtet man bei Reaktion 5 die Bildung verschiedener Verbindungen. Die Auftrennung der Komponenten gelingt nicht.

Versuch 8: Versuche zur Reduktion von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(*t*-butylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (13a)

Ansätze:

	13a (mg / mmol)	LM	Metall / Legierung	Bedingungen
1	100 / 0.21	18 ml <i>n</i> -Hexan	NaK _{2,8}	RT
2	80 / 0.17	15 ml Toluol	NaK _{2,8}	RT → RF 4h
3	245 / 0.52	25 ml Et ₂ O	Bogdanovic-Mg	RT
4	170 / 0.36	50 ml THF	Li	RT, Ultraschall

Zu einer Suspension der Metalle oder Legierungen im jeweiligem LM gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von **13a** und verfährt nach den aufgeführten Bedingungen. Es wird bei den Ansätzen 1 und 3 keine Reaktion beobachtet.

Wird die Umsetzung wie in Ansatz 2 und 4 beschrieben ausgeführt, so erhält man nach dem Abtrennen der entstandenen Salze ein gelbes Öl.

Ansatz 2:

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): $\delta = 1$

EI-MS: Es werden keine produktspezifischen Fragmente detektiert.

Ansatz 4:

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): nicht zu interpretieren

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): $\delta = 2, 32, 53$

Ergebnis: Bei keinem der Ansätze kann ein definiertes Produkt isoliert werden. Während bei 1 und 3 keine Umsetzung stattfindet, beobachtet man bei den Ansätzen 2 und 4 die Bildung von Mischungen.

Versuch 9: Darstellung von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4-(*t*-butyldiethylaminoboryl)-1,3-bis(diethylamino)-1,3-diboretan (16a)

Ansatz:	100 mg	0.21 mmol	13a
	124 mg	1.70 mmol	Diethylamin
	LM	8 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von **13a** in *n*-Hexan tropft man bei -30°C Diethylamin und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird für drei Tage refluxiert. Danach filtriert man ab und engt das Filtrat ein. Nach einer Woche bilden sich bei -80 °C farblose Kristalle von **16a**.

Ausbeute: 43 mg (0.09 mmol) 42 %

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff, Smp.: 230-233°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.03 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.10 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.37 (s, 1H, B₃CH), 0.89 (t, 3H, NCH₂CH₃), 0.97 (t, 9H, NCH₂CH₃), 0.98 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.04 (t, 6H, NCH₂CH₃), 2.71 (q, 2H, NCH₂CH₃), 2.95 (dq, 2H, NCH₂CH₃), 3.05-3.25 (m, 4H, NCH₂CH₃), 2.22 (q, 2H, NCH₂CH₃), 3.34 (dq, 2H, NCH₂CH₃)

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 45

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 223 K): δ = 3.2 (q, Si(CH₃)₃), 4.9 (q, Si(CH₃)₃), 13.2 (q, NCH₂CH₃), 14.2 (q, NCH₂CH₃), 14.3 (q, NCH₂CH₃), 18 (br. s, CB₂), 22 (br. s, C(CH₃)₃), 28 (br. s, CB₃), 31.2 (q, C(CH₃)₃), 39.3 (t, NCH₂CH₃), 40.9 (t, NCH₂CH₃), 41.0 (t, NCH₂CH₃), 44.5 (t, NCH₂CH₃)

CI-MS (*i*-Butan): *m/z* (rel. Int. %) = 477 (M⁺, 5), 420 (M⁺-C(CH₃)₃, 100)

HR-EI-MS: 477.4482 (M⁺) gefunden, 477.4449 (berechnet für

¹²C₂₄ ¹H₅₈ ¹¹B₃ ¹⁴N₃ ²⁹Si₂), *Dmmu* = 3.3

Ergebnis: **16a** lässt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 10: Darstellung von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4-(*t*-butyldimethylaminoboryl)-1,3-bis(dimethylamino)-1,3-diboretan (16b)

Ansatz:	220 mg	0.47 mmol	13a
	220 mg	1.87 mmol	Dimethylaminotrimethylsilan
	LM	10 ml Toluol	

Zu einer Lösung von **13a** in Toluol tropft man bei -25°C Dimethylaminotrimethylsilan und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird für zwei Tage refluxiert. Das LM und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der im Diffusionspumpen-vakuum sublimiert.

Ausbeute: 60 mg (0.15 mmol) 32 %

Eigenschaften: gelber Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.02 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.06 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.30 (s, 1H, B₃CH), 0.97 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.41 (s, 3H, NCH₃), 2.64 (s, 6H, NCH₃), 2.77 (s, 6H, NCH₃), 2.80 (s, 3H, NCH₃)

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 45

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 3.1 (q, Si(CH₃)₃), 4.7 (q, Si(CH₃)₃), 21 (br. s, CB₂), 23 (br. s, C(CH₃)₃), 28 (br. s, CB₃), 31.2 (q, C(CH₃)₃), 40.4 (q, NCH₃), 40.5 (q, NCH₃), 41.7 (q, NCH₃), 44.5 (q, NCH₃)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 394 (M⁺+1, 100), 378 (M⁺-CH₃, 18), 336 (M⁺-C(CH₃)₃, 23)

HR-EI-MS: 336.2820 (M⁺-C(CH₃)₃) gefunden, 336.2835 (berechnet für ¹²C₁₄¹H₃₇¹¹B₃¹⁴N₃²⁹Si₂), $Dmmu = 1.5$

Ergebnis: **16b** läßt sich in mäßiger Ausbeute herstellen.

Versuch 11: Darstellung von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4-(*t*-butylpyrrolidylboryl)-1,3-dipyrrolidyl-1,3-diboretan (16c)

Ansatz:	280 mg	0.60 mmol	13a
----------------	--------	-----------	------------

92 mg	1.20 mmol	Lithiumpyrrolidinid
LM	30 ml <i>n</i> -Hexan	

Die Suspension des Lithiumpyrrolidinids in *n*-Hexan tropft man bei -55°C zu einer Lösung von **13a** in *n*-Hexan und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Man refluxiert über Nacht und entfernt das LM und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 135 mg (0.29 mmol) 48 %

Eigenschaften: orangefarbener, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 0.28 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.34 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.52 (m, 12H, NCH₂CH₂), 2.76-3.52 (m, 12H, NCH₂), ein Signal für B₃CH wird nicht beobachtet

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 44

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 3.7 (q, Si(CH₃)₃), 5.0 (q, Si(CH₃)₃), 24.1 (t, NCH₂CH₂), 25.7 (t, NCH₂CH₂), 27.0 (t, NCH₂CH₂), 28.9 (t, NCH₂CH₂), 31.0 (q, C(CH₃)₃), 44.3 (t, NCH₂), 48.8 (t, NCH₂), 50.0 (t, NCH₂), 52.3 (t, NCH₂), Signale für borgebundene Kohlenstoffatome werden nicht detektiert

EI-MS: *m/z* (rel. Int. %) = 471 (M⁺, 1), 414 (M⁺-C(CH₃)₃, 100)

HR-EI-MS: 471.4000 (M⁺) gefunden, 471.3979 (berechnet für ¹²C₂₄¹H₅₂¹¹B₃¹⁴N₃²⁹Si₂), *Dmmu* = 2.1

Ergebnis: **16c** lässt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 12: Umsetzungen von 13a mit weiteren Verbindungen der 15. Gruppe

13a wird bei oben genannter Temperatur als Lösung vorgelegt und mit den jeweiligen Edukten umgesetzt. Bei den Reaktionen 1, 2 und 4 werden diese vorher in situ hergestellt. Die Reaktionsbedingungen sind oben beschrieben.

Ergebnis: Bei keinem der Ansätze kann ein definiertes Produkt isoliert werden. Während bei 1-5 keine Umsetzung stattfindet, beobachtet man bei Ansatz 6 die Bildung einer polymeren Verbindung.

Ansätze:

	13a	LM	Zweites Edukt	Bedingungen
1) LiN(Si(CH ₃) ₃) ₂	170 mg 0.36 mmol	20 ml <i>n</i> -Hexan	80 mg 0.72 mmol	-60°C → RT → RF 16 h
2) LiN(CH ₃) ₂	290 mg 0.62 mmol	60 ml <i>n</i> -Hexan	63 mg 1.24 mmol	-25°C → RT → RF 6 h
3) <i>i</i> Pr ₂ NH	240 mg 0.51 mmol	10 ml <i>n</i> -Hexan	415 mg 4.08 mmol	-40°C → RT → RF 5 h
4) LiPPh ₂	240 mg 0.51 mmol	20 ml THF	405 mg 2.10 mmol	-15°C → RT
5) Anilin	150 mg 0.32 mmol	2 ml <i>n</i> -Hexan	30 mg 0.32 mmol	-65°C → RT → RF 16 h
6) Pyrrol	300 mg 0.64 mmol	5 ml <i>n</i> -Hexan	340 mg 42.8 mmol	-40°C → RT → RF 4 d

Versuch 13: Reaktion von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(äbutylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (13a) mit zwei Äquivalenten Dimethylamino-trimethylsilan

Ansatz: 150 mg 0.32 mmol **13a**
75 mg 0.64 mmol Dimethylaminotrimethylsilan
LM 10 ml Toluol

Zu einer Lösung von **13a** in Toluol gibt man bei 0°C das Dimethylaminotrimethylsilan und rührt bei 80°C für drei Tage. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und erhält ein gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.02 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.16 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.03 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.66 (s, 6H, NCH₃), 2.80 (s, 6H, NCH₃), außerdem Signale von **13a**

¹¹B-NMR (CDCl₃, 29 MHz): δ = 44, 69

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 4.1 (q, Si(CH₃)₃), 5.5 (q, Si(CH₃)₃), 35.7 (q, C(CH₃)₃), 41.9 (q, NCH₃), 42.4 (q, NCH₃), Signale für borge-

bundene Kohlenstoffatome werden nicht gefunden. Es werden Resonanzen von **13a** detektiert

CI-MS: m/z (rel. Int. %) = 369 ($M^+ - CH_3$, 13), 325 ($M^+ - CH_3 - N(CH_3)_2$, 21)

Ergebnis: Das zweifach substituierte Produkt wird nicht erhalten. Spektroskopische und spektrometrische Daten deuten auf die Bildung von **18b** hin.

Versuch 14: Umsetzung des 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(äbutylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretans (13a) mit einer Mischung aus zwei Äquivalenten Diethylamin und Triethylamin

Ansatz:	160 mg	0.34 mmol	13a
	47 mg	0.64 mmol	Diethylamin
	65 mg	0.64 mmol	Triethylamin
	LM	20 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von **13a** in *n*-Hexan gibt man bei -40°C eine gelöste Mischung des Triethyl- und Diethylamins in *n*-Hexan, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und refluxiert für drei Tage. Den Niederschlag filtriert man ab und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Zurück bleibt ein farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): nicht zu interpretieren

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): $\delta = 45, 40$

Ergebnis: Das zweifach substituierte Produkt wird nicht erhalten. Spektroskopische Daten deuten auf die Bildung von **16a** hin.

Versuch 15: Reaktion von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(äbutylchlorboryl)-1,3-dichlor-1,3-diboretan (13a) mit Diphenylphosphan

Ansatz:	180 mg	0.38 mmol	13a
	570 mg	3.07 mmol	Diphenylphosphan
	LM	20 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von **13a** in *n*-Hexan wird bei -50°C das Diphenylphosphan gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Man rührt über Nacht und hält die Mischung danach für fünf Stunden am Rückfluß. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und man erhält ein farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.07 (s, Si(CH₃)₃), 0.89 (s, C(CH₃)₃), 7.42 (m, PPh), außerdem Eduktsignale

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 7, 69 (Edukt), im Verhältnis 1:1

CI-MS: Es werden keine produktspezifischen Fragmentationen gefunden.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt kann nicht erhalten werden. Es wird die Bildung eines Adduktes unbekannter Zusammensetzung beobachtet.

Versuch 16: Darstellung von 3-[1-Dimethylamino-3-chlor-3-dimethylamino-2,2-bis(trimethylsilyl)-1,3-dibora-prop-1-yl]-1-dimethylazonium-2,4-dibutyl-2,4-diboretan-3-id (19a)

Ansatz:	200 mg	0.43 mmol	13a
	0.8 ml		Dimethylamin
	LM	20 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von **13a** in *n*-Hexan tropft man bei -30°C Dimethylamin und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Vervollständigung der Reaktion refluxiert man eine Stunde, filtriert ab und entfernt alle flüchtigen Komponenten im Vakuum. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der bei -80°C aus Toluol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 144 mg (0.29 mmol) 68 %

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff. Smp.: 145-147°C

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 298 K): δ = 0.14 (s, Si(CH₃)₃), 0.17 (s, Si(CH₃)₃), 0.29 (s, Si(CH₃)₃), 0.39 (s, Si(CH₃)₃), 0.95 (s, C(CH₃)₃), 0.98 (s, C(CH₃)₃), 0.99 (s, C(CH₃)₃), 2.48 (s, NCH₃), 2.55 (s, NCH₃), 2.63 (s, NCH₃), 2.72 (s, NCH₃), 2.73 (s, NCH₃), 2.77 (s, NCH₃), 2.81 (s, NCH₃), 2.85 (s, NCH₃), 2.86 (s, NCH₃), 2.94 (s, NCH₃), 2.97 (s, NCH₃), 3.16 (s, NCH₃)

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , 200 MHz, 313 K): $\delta = 0.41$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.48 (s, 3H, NCH_3), 2.58 (s, 3H, NCH_3), 2.70 (s, 6H, NCH_3), 2.73 (s, 3H, NCH_3), 2.90 (s, 3H, NCH_3)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 37, 43$ (3:1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 2.0$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.9 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.8 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.3 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22 (br. s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 30.0 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.6 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.8 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.2 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 41.3 (q, NCH_3), 42.7 (q, NCH_3), 44.4 (q, NCH_3), 44.6 (q, NCH_3), 45.0 (q, $\text{B}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 52 (br. s, CB_2), 58.1 (q, $\text{B}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 151 (br. s, CB_3)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 495 (M^+ , 23), 460 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100)

HR-EI-MS: 438.3225 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$) gefunden, 438.3213 (berechnet für $^{12}\text{C}_{18}^{1}\text{H}_{45}^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_1^{14}\text{N}_3^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 1.2$

Ergebnis: **19a** lässt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 17: Darstellung von 3-[1-Pyrrolidyl-3-chlor-3-pyrrolidyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboraprop-1-yl]-1-pyrrolidonium-2,4-di-*t*butyl-2,4-diboretan-3-id (19b)

Ansatz:	250 mg	0.53 mmol	13a
	300 mg	4.26 mmol	Pyrrolidin
	LM	15 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von **13a** in *n*-Hexan tropft man bei -50°C das Pyrrolidin und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht refluxiert, abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein orangefarbener Feststoff, der bei -80°C aus Toluol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 210 mg (0.31 mmol) 58 %

Eigenschaften: orangefarbener, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , 200 MHz): $\delta = 0.23$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.29 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.37 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.59 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.09 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (s,

C(CH₃)₃, 1.19 (s, C(CH₃)₃), 1.56 (m, NCH₂CH₂), 2.96-3.74 (m, NCH₂)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 35, 44 (1:3)

¹³C-NMR (C₇D₈, 50 MHz): δ = 3.7 (q, Si(CH₃)₃), 5.1 (q, Si(CH₃)₃), 6.5 (q, Si(CH₃)₃), 6.6 (q, Si(CH₃)₃), 22 (br. s, C(CH₃)₃), 24.2 (t, NCH₂CH₂), 24.7 (t, NCH₂CH₂), 25.2 (t, NCH₂CH₂), 25.7 (t, NCH₂CH₂), 25.8 (t, NCH₂CH₂), 26.2 (t, NCH₂CH₂), 26.9 (t, NCH₂CH₂), 27.1 (t, NCH₂CH₂), 27.2 (t, NCH₂CH₂), 28.0 (t, NCH₂CH₂), 29.7 (q, C(CH₃)₃), 30.4 (q, C(CH₃)₃), 31.1 (q, C(CH₃)₃), 46 (br. s, CB₂), 48.9 (t, NCH₂), 49.8 (t, NCH₂), 50.1 (t, NCH₂), 50.3 (t, NCH₂), 50.4 (t, NCH₂), 50.9 (t, NCH₂), 51.1 (t, NCH₂), 52.4 (t, NCH₂), 68.5 (t, NCH₂), 153 (br. s, CB₃)

CI-MS (*i*-Butan): *m/z* (rel. Int. %) = 574 (M⁺, 1), 473 (100)

HR-EI-MS: 516.3702 (M⁺-C(CH₃)₃) gefunden, 516.3702 (berechnet für ¹²C₂₄¹H₅₁¹¹B₄³⁵Cl₁¹⁴N₃²⁹Si₂), *Dmmu* = 2.0

Ergebnis: **19b** lässt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 18: Darstellung von 1,1-Bis(chlordurylboryl)[bis(trimethylsilyl)(dichlorboryl)methyl]methylenboran (20b)

Ansatz:	3.36 g	6.80 mmol	(Me ₃ Si) ₂ C ₂ (DurB) ₂ (6b)
	1.11 g	6.80 mmol	B ₂ Cl ₄
	LM	45 ml	<i>n</i> -Hexan

B₂Cl₄ wird bei -85°C auf eine entgaste *n*-Hexan-Lsg. von (Me₃Si)₂C₂(DurB)₂ (**6b**) kondensiert. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Produkt abfiltriert. Man erhält einen farblosen Feststoff, der aus *n*-Hexan bei -80°C umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2.27 g (3.40 mmol) 50 %

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff, Smp.: 189-191°C unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.65$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.91 (s, 12H, *m*- CH_3), 1.94 (s, 12H, *o*- CH_3), 6.54 (s, 2H, *p*-H)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz): $\delta = 54, 62$ (1:1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 2.7$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.9, 19.5 (q, *o*- und *m*- CH_3), 130.8, 131.4, 132.2 (*o*-, *m*- und *p*- C_{Aryl}), 142 (br. s, *i*- C_{Aryl})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 183 K): zusätzliche Signale: $\delta = 44$ (br. s, CB_2), 95 (br. s, CB_3)

EI-MS: m/z (rel. Int. %) = 622 (M^+ , 44), 512 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 76), 134 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, 100)

HR-EI-MS: 620.2135 (M^+) gefunden, 620.2162 (berechnet für $^{12}\text{C}_{28}^{1}\text{H}_{44}^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_4^{29}\text{Si}_2$), $D_{\text{mmu}} = 2.7$

Ergebnis: **20b** lässt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 19: Darstellung von 1,1-Bis(chlormesitylboryl)[bis(trimethylsilyl)(dichlorboryl)methyl]methylenboran (20c)

Ansatz:	2.07 g	4.81 mmol	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{MesB})_2$ (6c)
	1.22 g	7.47 mmol	B_2Cl_4
	LM	45 ml	<i>n</i> -Hexan

B_2Cl_4 wird bei -85°C auf eine entgaste *n*-Hexan-Lsg. von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{MesB})_2$ (**6c**) kondensiert. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und lagert die Reaktionsmischung für 15 Stunden bei -20°C . Es fallen gelbe Kristalle aus, die von der Lösung abfiltriert werden.

Ausbeute: 0.94 g (1.59 mmol) 33 %

Eigenschaften: gelber, kristalliner Feststoff, Smp.: $146-148^\circ\text{C}$ unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.61$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.03 (s, 12H, *o*- CH_3), 2.11 (s, 6H, *p*- CH_3), 6.35 (s, 4H, *m*-H)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 60$

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_7D_8 , 64 MHz, 333 K): $\delta = 57, 65$, (1:1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 223 K): $\delta = 3.2$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.0 (q, $p\text{-CH}_3$), 23.2 (q, $o\text{-CH}_3$), 45 (br. s, CB_2), 96 (br. s, CB_3), 126.8 (d, $m\text{-C}$), 136.5 (s, $o\text{-C}$), 137.5 (s, $p\text{-C}$), 140 (s, $i\text{-C}$)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 594 (M^+ , 20), 558 ($\text{M}^+\text{-Cl}$, 60), 485 ($\text{M}^+\text{-Cl,}-(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, 100)

HR-EI-MS: 592.1803 (M^+) gefunden, 592.1811 (berechnet für $^{12}\text{C}_{26}^{1}\text{H}_{40}^{11}\text{B}_4^{35}\text{Cl}_4^{29}\text{Si}_2$), $D_{\text{mmu}} = 0.8$

Ergebnis: **20c** lässt sich in mäßiger Ausbeute synthetisieren.

Versuch 20: Umsetzungen von **20b** zum Aufbau von B–N-Bindungen

Ansätze:

	20b	LM	Zweites Edukt	Bedingungen
1) $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	56 mg 0.09 mmol	35 ml Toluol	42 mg 0.36 mmol	$-65^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$
2) $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	250 mg 0.40 mmol	40 ml CH_2Cl_2	190 mg 1.60 mmol	$-20^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$
3) $i\text{Pr}_2\text{NH}$	160 mg 0.51 mmol	20 ml Toluol	100 mg 1.00 mmol	$-30^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$
4) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	300 mg 0.48 mmol	15 ml Toluol	173 mg 3.84 mmol	$-30^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$

20b wird bei oben genannter Temperatur als Lösung vorgelegt und mit den jeweiligen Edukten umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle beschrieben.

Ansatz 4:

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 40$ breit

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 648 (M^+1 , 17) für $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{B}_4\text{Cl}_1\text{N}_3\text{Si}_2$ (**20f**)

In einen Teil des Ansatzes gelangen Feuchtigkeitsspuren, die zum Auskristallisieren von **23a** führen.

EI-MS: m/z (rel. Int. %) = 575 (M^+ , 26), 441 ($M^+ - C_{10}H_{14}$, 23), 426 ($M^+ - C_{10}H_{14} - CH_3$, 100)

Ergebnis: Die Reaktionen 1-3 führen zur Zersetzung von **20b**. Bei Ansatz 4 werden massenspektrometrische Hinweise auf das Entstehen von **20f** gefunden. Aus einem Teil des Ansatzes gewinnt man durch Wasserspuren geringe Mengen an **23a**.

Versuch 21: Umsetzungen von **20b** mit Alkylierungs- und Hydrierungsreagentien

Ansätze:

	20b	LM	Zweites Edukt	Bedingungen
1) AlEt ₃	116 mg 0.19 mmol	35 ml <i>n</i> -Hexan	30 mg 0.25 mmol	-40°C → RT
2) (CH ₃) ₄ Sn	80 mg 0.13 mmol	20 ml <i>n</i> -Hexan	23 mg 0.13 mmol	0°C → RT → 45°C 2 h
3) H ₂	200 mg 0.32 mmol	60 ml Toluol	7 bar 10 mol% Pd- Aktivkohle	RT

20b wird bei oben genannter Temperatur als Lösung vorgelegt und mit den jeweiligen Edukten umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle beschrieben.

Ergebnis: Bei allen Reaktionen beobachtet man die Zersetzung von **20b**.

Versuch 22: Reaktion von 1,1-Di(chlordurylboryl)[bis(trimethylsilyl)(dichlorboryl)-methyl]methylenboran (**20b**) mit Hexamethyldisiloxan

Ansatz: 100 mg 0.16 mmol **20b**

52 mg	0.32 mmol	Hexamethyldisiloxan
LM	15 ml Methylenchlorid	

Die Lösung von **20b** in Methylenchlorid wird bei -50°C mit Hexamethyldisiloxan versetzt und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des LM erhält man einen beigen Feststoff.

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: beiges Pulver, Smp.: $135\text{-}137^{\circ}\text{C}$ unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.25$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.35 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (s, 4H, OH), 2.18 (s, 24H, *o*- u. *m*- CH_3), 6.89 (s, 2H, *p*- CH_3)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 32, 49$ (1:3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 3.1$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.6 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.1 (q, *o*- u. *m*- CH_3), $131.0, 132.0, 132.9, 135.7, 139.0$ (C_{Aryl}), 143 (br. s, *i*-C), Signale borgebundener Kohlenstoffatome werden nicht gefunden

EI-MS: m/z (rel. Int. %) = 548 (M^+ , 23), 414 ($\text{M}^+\text{-C}_{10}\text{H}_{14}$), 399 ($\text{M}^+\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-CH}_3$, 100)

HR-EI-MS: 548.3470 (M^+) gefunden, 548.3461 (berechnet für $^{12}\text{C}_{28}^{1}\text{H}_{48}^{11}\text{B}_4^{16}\text{O}_4^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 0.7$

Ergebnis: Durch Feuchtigkeitsspuren im Hexamethyldisiloxan lässt sich **20j** quantitativ aus **20b** herstellen.

Versuch 23: Reaktion von 1,1-Di(chlordurylboryl)[bis(trimethylsilyl)(dichlorboryl)-methyl]methylenboran (20b) mit Methanol

Ansatz:	58 mg	0.09 mmol	20b
	0.56 ml	0.37 mmol	einer 0.66 mol/l Methanol-Lsg. in Methylenchlorid
	LM	20 ml Methylenchlorid	

Die Lösung von **20b** in Methylenchlorid versetzt man bei -50°C mit der Lösung von Methanol in Methylenchlorid und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des LM erhält man einen beigen Feststoff.

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: beiges Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.11$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.21 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (s, 2H, OH), 2.00, 2.03, 2.14, 2.18 (je s, *o*- u. *m*- CH_3), 3.46 (s, 3H, OCH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 6.81 (s, 1H, *p*- CH_3), 6.86 (s, 1H, *p*- CH_3)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 33, 49$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 2.7$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.1 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 17.3, 19.3, 19.8, 20.2 (q, *o*- u. *m*- CH_3), 50.8 (q, OCH_3), 55.0 (q, OCH_3), 131.1, 131.6, 132.4, 133.2, 133.3, 133.5, 133.9, 134.9 (C_{Aryl}), Signale borgebundener Kohlenstoffatome werden nicht gefunden

EI-MS: m/z (rel. Int. %) = 575 ($\text{M}^+ - 1$, 16), 427 ($\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{17}$, 100)

Ergebnis: Bei der Reaktion von **20b** mit Methanol erhält man wahrscheinlich die gemischt substituierte Verbindung **23c** in quantitativer Ausbeute.

Versuch 24: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dipyrrolidinylboryl)ethen (2q)

Ansatz:	200 mg	0.60 mmol	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{BCl}_2)_2$ (2o)
	170 mg	2.40 mmol	Pyrrolidin
	LM	15 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von **2o** in *n*-Hexan tropft man bei -30°C das Pyrrolidin, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und refluxiert zur Vervollständigung der Reaktion für eine Stunde. Danach wird abfiltriert und das LM und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Den Rückstand nimmt man in wenig *n*-Hexan auf und kühlt auf -80°C . Es fällt ein farbloser Feststoff aus, der in *n*-Hexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 204 mg (0.43 mmol) 72 %

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff, Smp.: $120\text{-}123^\circ\text{C}$ unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.06$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.60 (m, 16H, NCH_2CH_2), 3.07-3.27 (m, 16H, NCH_2)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 30$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 2.4$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 26.7 (t, NCH_2CH_2), 49.5 (t, NCH_2), 163.5 (s, CSi_2), 180 (br. s, CB_2)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 473 ($\text{M}^+ + 1$, 47), 457 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 10), 403 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$, 100)

Ergebnis: **2q** lässt sich in guter Ausbeute synthetisieren.

Versuch 25: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(chlorpyrrolidinylboryl)-ethen (2r)

Ansatz:	1.55 g	4.64 mmol	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{BCl}_2)_2$ (2o)
	0.66 g	9.27 mmol	Pyrrolidin
	3.7 ml	9.27 mmol	2.5 M <i>n</i> -BuLi-Lsg. in <i>n</i> -Hexan
	LM	300 ml <i>n</i> -Hexan	

Zu einer Lösung von Pyrrolidin in *n*-Hexan wird bei 0°C das *n*-Butyllithium gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete Suspension gibt man mittels einer Transferkanüle zu einer auf -25°C gekühlten Lösung von **2o** in *n*-Hexan und lässt über Nacht rühren. Nach dem Einengen wird abfiltriert ab und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.58 g (3.92 mmol) 85 %

Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.12$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.75 (m, 8H, NCH_2CH_2), 3.00-3.60 (m, 8H, NCH_2)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 34$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 2.1$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 25.3, 26.4 (t, NCH_2CH_2), 48.8, 50.0 (t, NCH_2), 161.1 (s, CSi_2), 180 (br. s, CB_2)

EI-MS: m/z (rel. Int. %) = 402 (M^+ , 1), 387 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 2), 73 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, 100)

HR-EI-MS: 402.1823 (M^+) gefunden, 402.1824 (berechnet für $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{34}^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 0.1$

Ergebnis: **2r** lässt sich in sehr guter Ausbeute synthetisieren.

Versuch 26: Reduktion von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(chlorpyrrolidinylboryl)-ethen (2r)

Ansatz:	1.57 g	3.91 mmol	2r
	300 mg	7.82 mmol	Kalium
	LM	30 ml THF	

Zu einer Suspension von Kalium in THF wird bei 0°C eine Lösung von **2r** in THF gegeben und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur für fünf Stunden refluxiert. Man entfernt das LM im Vakuum, nimmt in *n*-Hexan auf und filtriert von allen unlöslichen Bestandteilen ab. Die Lösung wird erneut vom LM befreit, man erhält einen violetten Feststoff. Versuche, diesen zu sublimieren scheitern.

Eigenschaften: violetter Feststoff

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 32, Schulter bei 41

CI-MS (*i*-Butan): Es wird der Molekülionenpeak des Eduktes sowie weitere Fragmentationen, deren Zuordnung nicht gelingt, gefunden.

Ergebnis: Die Reduktion von **2r** gelingt nicht.

Versuch 27: Darstellung von 2,2-Dimethyl-1,1-bis(diiodboryl)ethen (2s)

Ansatz:	2.00 g	9.19 mmol	(CH ₃) ₂ C=C(BCl ₂) ₂ (2o)
	4.80 g	12.25 mmol	Bortriiodid
	LM	10 ml <i>n</i> -Pentan	

Zu einer Lösung von **2o** in *n*-Pentan tropft man eine Lösung von Bortriiodid in *n*-Pentan und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Das LM und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 55°C / 10⁻² Torr destilliert.

Ausbeute: 1.72 g (2.94 mmol) 32 %

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, Sdp.: 55°C / 10⁻² Torr

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.45 (s, 6H, CH₃)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = -7, 35, 39 HP, 48

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 27.0$ (q, CH_3), 152 (s, $=\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), Signal für $\text{B}_2\text{C}=\text{C}$ nicht beobachtet

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **2s** kann nicht rein isoliert werden.

Versuch 28: Versuch zur Synthese von 1,3,5-Triiod-2,4,6-triisopropyliden-1,3,5-triisoboracyclohexan (25c**)**

Ansatz: 1.72 g 2.94 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{B}_i)_2$ (**2s**)

2s wird in einem dickwandigen Schlenkrohr im Vakuum auf 200°C erhitzt. Nach dem Öffnen wird fraktioniert sublimiert.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **25c** kann nicht isoliert werden. Bei der Reaktion findet eine Polymerisation des Eduktes statt.

Versuch 29: Reaktion des Mesitylboriranylidborans **6c mit Bis(diisopropylamino)carben (**26c**)**

Ansatz: 200 mg 0.47 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{MesB})_2$ (**6c**)
 100 mg 0.47 mmol $\text{C}(\text{NiPr}_2)_2$ (**26c**)
 LM 20 ml *n*-Hexan

Zu einer Lösung des Carbens **26c** in *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur eine Lösung von **6c** in *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei tiefrot. Nach einer Filtration und dem Entfernen des LM erhält man einen roten Feststoff.

Ausbeute: 195 mg (0.31 mmol) 65 %

Eigenschaften: roter Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = -0.01$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.17 (d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.20 (d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 2.14, 2.15 (je s, je 3H, *p*- CH_3), 2.18, 2.19 (je s, je 6H, *o*- CH_3), 4.10 (m, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.68 (s, 4H, *m*-H)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 30, 60$

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 643 ($M^+ + 1$, 100), 627 ($M^+ - \text{CH}_3$, 3 %), 569 ($M^+ + 1 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 25)

HR-EI-MS: 642.5078 (M^+) gefunden, 642.5049 (berechnet für $^{12}\text{C}_{39}^{1}\text{H}_{68}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_2^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 2.9$

Ergebnis: **11g** läßt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 30: Reaktion des *t*Butylboriranylidborans **6a mit Bis(diisopropylamino)carben (**26c**)**

Ansatz: 400 mg 1.32 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (**6a**)
 280 mg 1.32 mmol $\text{C}(\text{NiPr}_2)_2$ (**26c**)
 LM 20 ml *n*-Hexan

Zu einer Lösung des Carbens **26c** in *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur eine Lösung von **6a** in *n*-Hexan getropft. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine orangene Farbe an. Nach sechs Tagen Rühren und dem Entfernen des LM erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der aus *n*-Hexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 571 mg (1.11 mmol) 84 %

Eigenschaften: orangefarbener, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.47$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.07 (d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.39 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.35 (m, 4H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 37, 64$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 4.7$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.0 (s, CSi_2), 25.0 (q, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.3 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (q, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.5 (q, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 56.1 (d, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 133.4 (s, CB_2), 203 (br. s, BCN_2)

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 519 ($M^+ + 1$, 100), 503 ($M^+ - \text{CH}_3$, 11), 445 ($M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 51)

HR-EI-MS: 518.4803 (M^+) gefunden, 518.4812 (berechnet für $^{12}\text{C}_{29}^{1}\text{H}_{64}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_2^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 0.9$

Ergebnis: **11h** läßt sich in sehr guter Ausbeute darstellen.

Versuch 31: Reaktion des *t*Butylboriranylidenborans **6a** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**26b**)^[26]

Ansatz: 350 mg 1.14 mmol (Me₃Si)₂C₂(*t*BuB)₂ (**6a**)
 150 mg 1.21 mmol **26b**
 LM 15 ml *n*-Hexan / 15 ml Toluol

Zu einer Lösung des Carbens **26b** in *n*-Hexan/Toluol gibt man bei -45°C eine Lösung von **6a** in *n*-Hexan. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine orangene Farbe an. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Entfernen des LM erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der aus *n*-Hexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 344 mg (0.80 mmol) 70 %

Eigenschaften: orangefarbener, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 0.46 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.00 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 6H, CCH₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.04 (s, 6H, NCH₃)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 32, 67

CI-MS (*i*-Butan): *m/z* (rel. Int. %) = 430 (M⁺, 100), 415 (M⁺-CH₃, 6), 357 (M⁺-Si(CH₃)₃, 34)

HR-EI-MS: 430.3569 (M⁺) gefunden, 430.3596 (berechnet für ¹²C₂₃¹H₄₈¹¹B₂¹⁴N₂²⁹Si₂), *Dmmu* = 2.7

Ergebnis: Die literaturbekannte Verbindung **11e** läßt sich in sehr guter Ausbeute reproduzieren.

Versuch 32: Reaktion des *t*Butylboriranylidenborans **6a** mit Cp*Ga (**28**)

Ansatz: 188 mg 0.61 mmol (Me₃Si)₂C₂(*t*BuB)₂ (**6a**)
 135 mg 0.61 mmol Cp*Ga (**28**)
 LM 15 ml *n*-Hexan

Zu einer Lösung von **6a** in *n*-Hexan gibt man bei -55°C eine Lösung von Cp*Ga (**28**) in *n*-Hexan und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird dabei gelb. Das LM entfernt man im Vakuum und erhält ein gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.08$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.01 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 44$

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 306 (M^+ , 45), 291 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100), 249 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 39)

Ergebnis: Die gewünschte Verbindung **8d** wird nicht gebildet. Stattdessen beobachtet man eine Umlagerung des Boriranylidenboranes in das bereits bekannte 1,3-Dihydro-1,3-diboret **10a**.

Versuch 33: Reaktion des *t*Butylboriranylidenborans **6a** mit Cp^*_2Si (**29**)

Ansatz:	154 mg	0.50 mmol	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\textit{t}\text{BuB})_2$ (6a)
	150 mg	0.50 mmol	Cp^*_2Si (29)
	LM	25 ml	<i>n</i> -Hexan

Zu einer Lösung von **6a** in *n*-Hexan wird bei -30°C eine Lösung von Cp^*_2Si (**29**) in *n*-Hexan getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des LM erhält man einen gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.23$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.13 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.89 (s, 30H, CCH_3), außerdem Signale von **6a** und weiteren Verbindungen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 61$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 1.4$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 10.4 (q, CCH_3), 23 (br. s, CSi_2), 26.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 90 (br. s, B_2CSi), 119.1 (s, CCH_3), sowie weitere Signale, die zu **6a** und unbekanntem Verbindungen gehören.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 40 MHz): $\delta = 3.1, -1.6, -21.3$

CI-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 605 ($\text{M}^+ + 1$, 36), 531 ($\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 88), außerdem weitere Fragmentationen unbekannter Zusammensetzung.

Ergebnis: Die gewünschte Verbindung **8e** kann nicht rein isoliert werden. Im Massenspektrum und im NMR deuten

Signale auf die Bildung von **8e** hin. Eine Abtrennung von anderen Produkten gelingt nicht.

Versuch 34: Bildung des N-*t*-Butylisonitril-Adduktes 11i

Ansatz: 340 mg 1.11 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (**6a**)
 92 mg 1.11 mmol N-*t*-Butylisonitril (**30**)
 LM 15 ml *n*-Hexan

Zu einer Lösung von **6a** in *n*-Hexan gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung des Isonitrils **30** in *n*-Hexan. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine tiefrote Farbe an. Nach 24 Stunden Rühren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine rotbraune Flüssigkeit, die sich nicht destillativ aufarbeiten lässt.

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: rotbraune Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.18$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 25, 64$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 2.4$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14 (br. s, CSi_2), 21 (br. s, CB_2), 28.8 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.2 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.3 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 166 (br. s, BCN)

EI-MS: m/z (rel. Int. %) = 389 (M^+ , 55), 374 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 19), 332 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 68), 276 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 96), 73 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, 100)

HR-EI-MS: 389.3291 (M^+) gefunden, 389.3305 (berechnet für $^{12}\text{C}_{21}^{1}\text{H}_{45}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_1^{29}\text{Si}_2$), $D_{\text{mmu}} = 1.4$

FT-IR (CDCl_3): $\nu_{\text{CN}} = 2253 \text{ cm}^{-1}$ (s)

Ergebnis: **11i** lässt sich in sehr guter Ausbeute darstellen.

Versuch 35: Umsetzungen von 6a mit Eisencarbonylen

Ergebnis: In keiner der Reaktionen kann ein definiertes Produkt isoliert werden. Man erhält Mischungen von Verbindungen unbekannter Zusammensetzung, die sich weder

durch säulenchromatographische Trennung noch durch fraktionierte Kristallisation isolieren lassen.

Ansätze:

	6a	LM	Carbonyl	T	hv	¹¹ B-NMR
1) Fe(CO) ₅	300 mg 0.98 mmol	15 ml THF	190 mg 0.98 mmol	RT	+	55, 82
2) Fe(CO) ₅	320 mg 1.04 mmol	50 ml <i>n</i> -Hexan	204 mg 1.04 mmol	60°C	+	33, 45, 50-60, 78
3) Fe ₂ (CO) ₉	250 mg 0.82 mmol	10 ml <i>n</i> -Hexan	Überschuß	60°C	-	62, 78

Versuch 36: Darstellung von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butyl-4-carbonyliden-1,3-diboretan (32)

Ansätze:

	6a	LM	Metallcarbonyl	hv
1) Cr(CO) ₆	280 mg 0.92 mmol	5 ml THF	202 mg 0.98 mmol	+
2) Cr(CO) ₅ thf	167 mg 0.55 mmol	30 ml THF	145 mg 0.55 mmol	+
3) Cr(CO) ₆	160 mg* 0.37 mmol	20 ml <i>n</i> -Hexan	100 mg 0.45 mmol	+
4) Cr(CO) ₆	560 mg 1.83 mmol	50 ml <i>n</i> -Hexan	400 mg 1.83 mmol	+
5) Mo(CO) ₆	430 mg 1.40 mmol	40 ml <i>n</i> -Hexan	370 mg 1.40 mmol	+
6) W(CO) ₆	275 mg 0.91 mmol	15 ml / 5 ml <i>n</i> -Hexan / Toluol	320 mg 0.91	+
7) Ni(CO) ₄	300 mg 0.98 mmol	35 ml <i>n</i> -Hexan	170 mg 0.98 mmol	-

* Als Edukt wird das Mesitylboriranylidboran **6c** verwendet.

Ansätze 1-3:

Bei den Ansätzen 1 und 2 erscheint im ^{11}B -NMR Spektrum ein breiter Signalberg bei 53 ppm. Massenspektrometrische Daten geben keine Hinweise auf die Bildung eines definierten Produktes.

Ansätze 4-7:

Zu einer Lösung von **6a** in *n*-Hexan gibt man die jeweilige Carbonylverbindung und bestrahlt die Reaktionsmischung für fünf Tage (Bei Ansatz 6 ist keine Bestrahlung nötig. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden vollständig ab.). Die Metallcarbonylreste werden bei -80°C durch Ausfrieren vom Produkt abgetrennt. Nach dem Entfernen des LM erhält man bei allen Umsetzungen Verbindung **32**, welche unter großen Ausbeuteverlusten destilliert werden kann. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung ist nicht möglich.

Ausbeute: quantitativ,

nach Destillation 25 %

Eigenschaften: orangefarbene Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.17$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 70$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 4.4$ (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27 (br. s, $\text{B}_2\text{C}=\underline{\text{C}}$), 27.6 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 (q, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 36.0 (br. s, CSi_2), 166.5 (s, $\text{C}=\text{O}$)

CI-MS(*t*Butan): m/z (rel. Int. %) = 335 (M^++1 , 43), 319 (M^+-CH_3 , 84), 277 ($\text{M}^+-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 100)

HR-EI-MS: 277.1786 ($\text{M}^+-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) gefunden, 277.1785 (berechnet für $^{12}\text{C}_{13}^{1}\text{H}_{27}^{11}\text{B}_2^{16}\text{O}_1^{29}\text{Si}_2$), $Dmmu = 0.1$

FT-IR (*n*-Hexan): $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 2102 \text{ cm}^{-1}$ (s)

Ergebnis: **32** lässt sich in den Ansätzen 4-7 in sehr guter Ausbeute darstellen.

Versuch 37: Umsetzung des *t*Butylboriranylidenborans **6a mit Kohlenmonoxid**

Ansatz:	300 mg	0.98 mmol	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2(\text{tBuB})_2$ (6a)
			Kohlenmonoxid
	LM	15 ml <i>n</i> -Hexan	

Durch eine Lösung von **6a** in *n*-Hexan leitet man bei Raumtemperatur (mit und ohne Bestrahlung) Kohlenmonoxid. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine orangene Farbe an. Nach dem Entfernen des LM bleibt ein oranges Öl zurück, das destillativ nicht aufgearbeitet werden kann.

Eigenschaften: orangefarbenes Öl

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 0.22$ (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.88 (s, 18H, C(CH₃)₃)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): $\delta = 54$

CI-MS(/Butan): Es werden keine Fragmente gefunden, die zugeordnet werden können

FT-IR (*n*-Hexan): $\nu_{\text{C=O}} = 2089 \text{ cm}^{-1}$ (s)

Ergebnis: Die Umsetzung von **6a** mit Kohlenmonoxid führt nicht zu Verbindung **32** aus Ansatz 35.

6 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

3z,2e	Dreizentren-Zweielektronen
δ	chemische Verschiebung
br.	breit
CI	chemische Ionisierung
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tag(e)
Dur	Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
Durol	1,2,4,5-Tetramethylbenzol
EI	Electron Impact
Et	Ethyl
h	Stunde(n)
HR-MS	hochaufgelöstes Massenspektrum
HV	Hochvakuum, 10^{-3} mbar
<i>i</i> Pr	Isopropyl
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
m/z	Masse pro Ladung
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl
Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
MHz; Hz	Megahertz; Hertz
ml	Milliliter
mmol; mol	Millimol; Mol = $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
mmu	10^{-3} molekulare Masseneinheiten
MS	Massenspektrum
n. b.	nicht beobachtet
NMR	Kernmagnetische Resonanz
	s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett
ppm	parts per million, millionster Teil
rel. Int.	relative Intensität

RF	unter Rückfluß
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SF	Schliffett
tBu	<i>tertiär</i> -Butyl
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
THF	Tetrahydrofuran
V	Volumen
Z	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle
Zers.	Zersetzung

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368.
- [2] T. D. Coyle, J. J. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5739.
- [3] W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3352.
- [4] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 372.
- [5] a) M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1179.
b) M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 371.
- [6] T. Ishiyama, N. Matsuda, A. Suzuki, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018.
- [7] a) D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687;
b) K. M. Anderson, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 1053.
- [8] a) A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1501;
b) M. Bluhm, A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1693.
- [9] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1042.
- [10] R. Hunold, *Dissertation*, Universität Marburg **1988**.
- [11] D. Steiner, *Dissertation*, Universität Marburg **1995**.
- [12] A. Höfner, *Dissertation*, Universität Marburg **1991**, und darin zitierte Literatur.
- [13] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384.
- [14] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 781.

- [15] Es wurden weiterhin Boriranylidenborane ausgehend von **2k** und **2n** realisiert. Siehe dazu Literatur 11 und 12.
- [16] a) P. H. M. Budzelaar, P. v. R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 825;
b) P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773.
- [17] G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 521.
- [18] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 801.
- [19] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546;
b) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 798;
c) H. Meyer, G. Baum, W. Massa S. Berger, A. Berndt, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1011;
d) M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 255.
- [20] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 826.
- [21] P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1112.
- [22] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 960.
- [23] G. Schmidt-Lukasch, *Dissertation*, Universität Marburg **1989**.
- [24] P. Willershausen, *Dissertation*, Universität Marburg **1992**.
- [25] N. Stamatis, *Dissertation*, Universität Marburg **1993**.
- [26] C. Balzereit, *Dissertation*, Universität Marburg **1994**.
- [27] V. Beez, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1997**.
- [28] Y. Sahin, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *DFG-Tagung*, Kochel **1998**.
- [29] a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992;
b) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419.

- [30] J. E. Dobson, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, R. Schaeffer, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1882.
- [31] a) R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 20, 19;
b) D. S. Matteson, *Synthesis* **1975**, 147;
c) D. S. Matteson, R. J. Wilczek, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, 231;
d) D. S. Matteson, R. A. Davis, L. A. Hagelee, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 45.
- [32] A. Bethäuser, H. Pritzkow, W. Siebert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] A. Ziegler, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 387.
- [34] Superdeuterid ist Li(BEt₃D).
- [35] a) B. Bogdanovic, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1378;
b) E. Bartmann, B. Bogdanovic, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1517.
- [36] A. Hoefner, B. Ziegler, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 594.
- [37] M. Pilz, *Dissertation*, Universität Marburg **1990**.
- [38] Man findet eine ¹¹B-NMR-Verschiebung von 42 ppm.
- [39] J. Allwohn, *Diplomarbeit*, Universität Marburg **1988**.
- [40] C.-J. Maier, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1999**.
- [41] a) R. Quian, Q. Pei, Z. Huang, *Macromol. Chem.* **1991**, 192, 1263;
b) B. S. Lamb, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 1759.
- [42] R. Köster in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**, 13/3b, 26.
- [43] S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4183; S. Winstein, M. Shatavsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 592: Gebrauch eines gepunkteten Dreiecks für eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung; W. G. Woods, R. A. Carboni, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5653: Benutzung des Begriffs "Bishomocyclopropenyl".
- [44] S. Winstein, J. Sonnenberg, L. deVries, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6523; S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6524: Benutzung des Begriffs "homoaromatisch"; Review: S. Winstein in: *Carbonium Ions*, G. A. Olah, P. von R. Schleyer, Eds.; John Wiley, New York **1972**, Vol. III, 965.

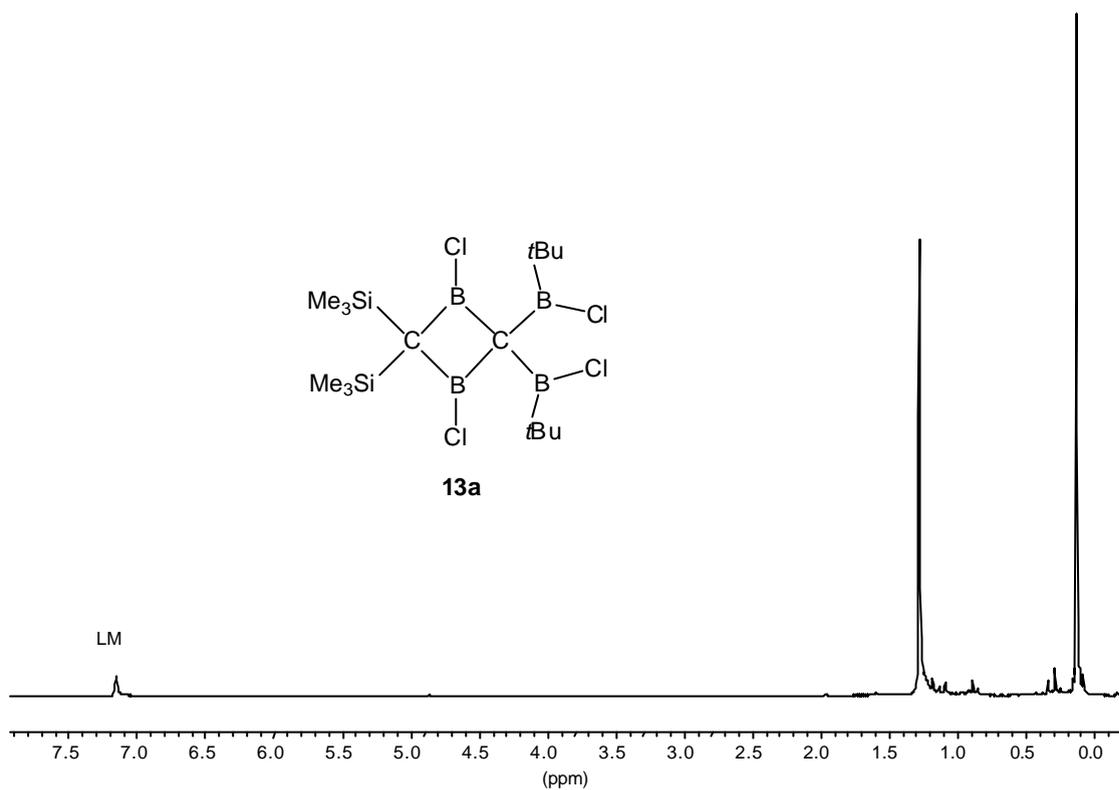
- [45] D. E. Applequist, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4012; E. F. Kiefer, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 784 und darin zitierte Literatur.
- [46] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1272.
- [47] W. Lößlein, H. Pritzkow, P. v. R. Schleyer, L. R. Schmitz, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1276.
- [48] D. Steiner, H.-J. Winkler, C. Balzereit, T. Happel, M. Hofmann, G. Subramanian, P. v. R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1990.
- [49] M. Hofmann, D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer III, A. Berndt, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 257, und darin zitierte Literatur.
- [50] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059; M. Müller, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1105.
- [51] Y. Sahin, A. Ziegler, T. Happel, H. Meyer, M. Bayer, H. Pritzkow, W. Massa, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, W. Siebert, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* in Vorbereitung.
- [52] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238.
- [53] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801.
- [54] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irgartinger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2798.
- [55] P. Willershausen, *Diplomarbeit*, Universität Marburg **1990**.
- [56] J. Allwohn, *Dissertation*, Universität Marburg **1991**.
- [57] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375, zit. Lit..
- [58] M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1986**.
- [59] P. Hornbach, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1986**.
- [60] **2e** ist auch auf anderem Weg zugänglich. Siehe Literatur 9.
- [61] G. Karger, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1989**.

- [62] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 608.
- [63] H. Fisch, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1987**.
- [64] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **1986**, *5*, 1991.
- [65] T. Müller, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1999**.
- [66] W. Lößlein, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2000**.
- [67] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121.
- [68] A. Berndt, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [69] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37.
- [70] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [71] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462.
- [72] P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 893.
- [73] T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 195; A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 1.
- [74] S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, *18*, 2615.
- [75] P. Jutzi, E.-A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1605.
- [76] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1991**.
- [77] J. Casanova, R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 405.
- [78] a) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245;
b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157;
c) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.
- [79] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Orgmet. Chem.* **1993**, *459*, 177; C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.

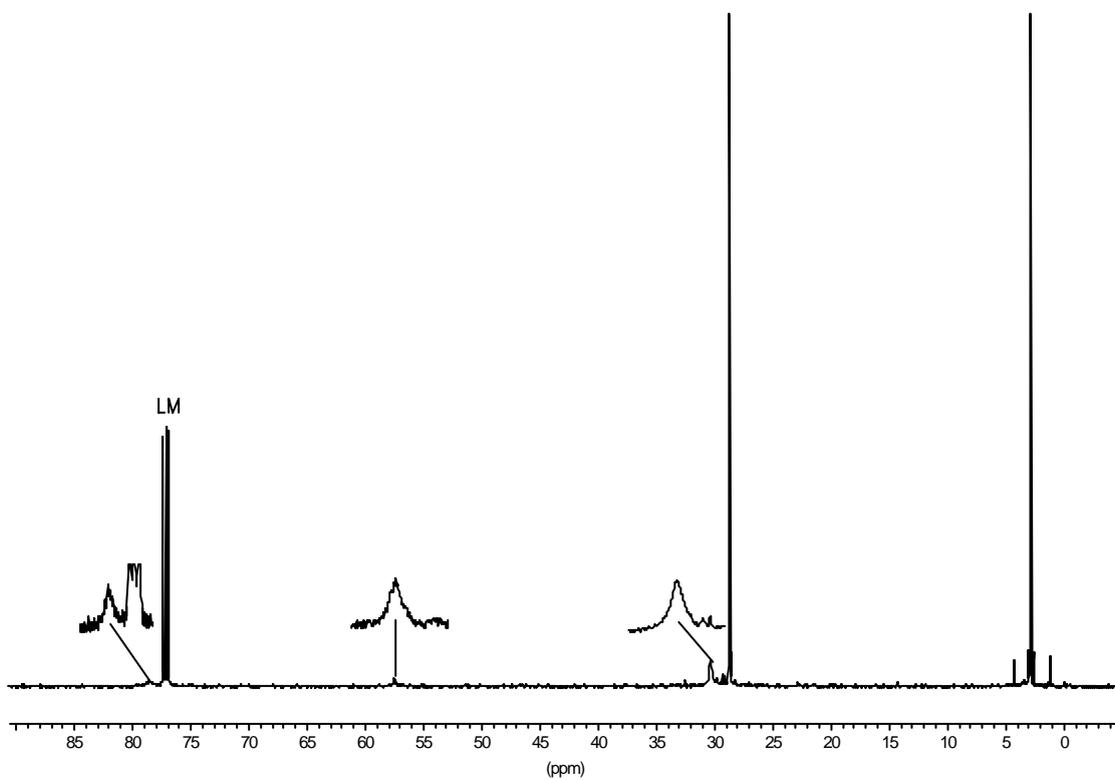
- [80] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 498, 1.
- [81] G. Maier, S. Pfriem, H. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 520.
- [82] Gaussian 98W (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [83] Ich danke Herrn Dr. Peter Greiwe für seine fachliche Unterstützung.
- [84] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXL-97*, Universität Göttingen; G. M. Sheldrick, *SHELXTL NT5.1*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, **1999**.
- [85] a) P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830;
b) H. Schulz, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1988**.
- [86] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1629.
- [87] H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, 13, 4578.
- [88] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.
- [89] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 877.
- [90] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 509.
- [91] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398.
- [92] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 63.
- [93] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [94] H. Meyer, *Dissertation*, Universität Marburg **1988**.

8 SPEKTRENANHANG

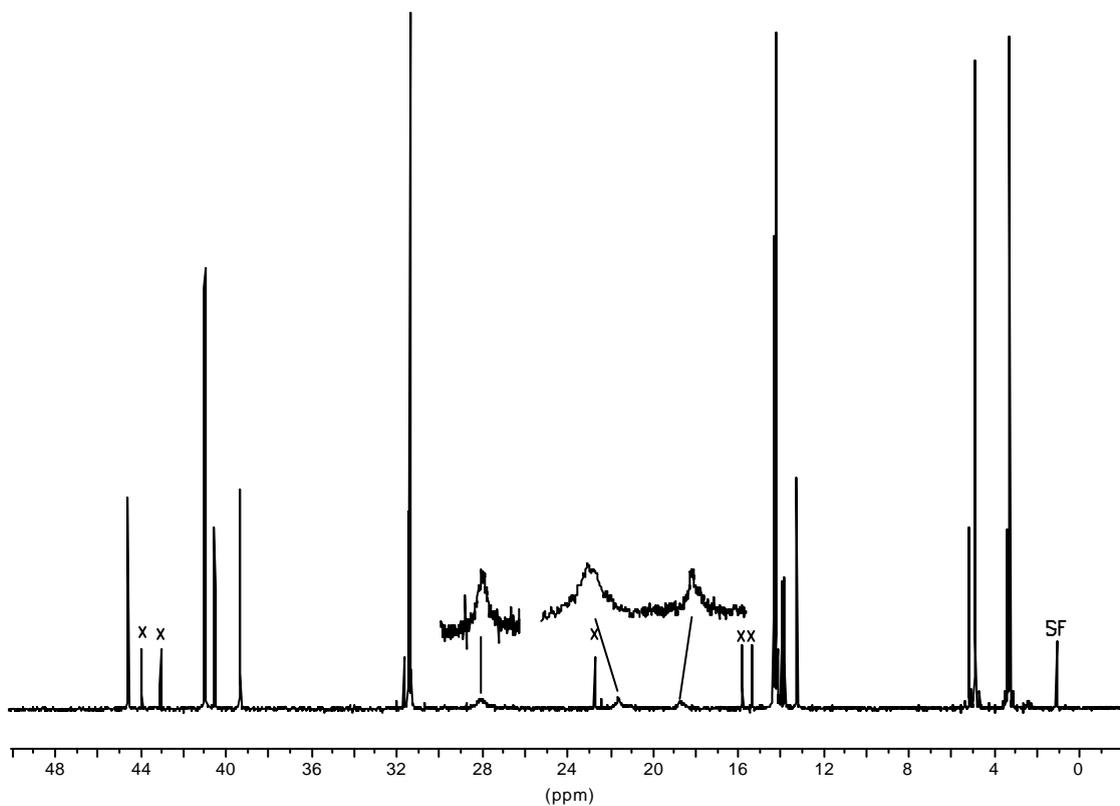
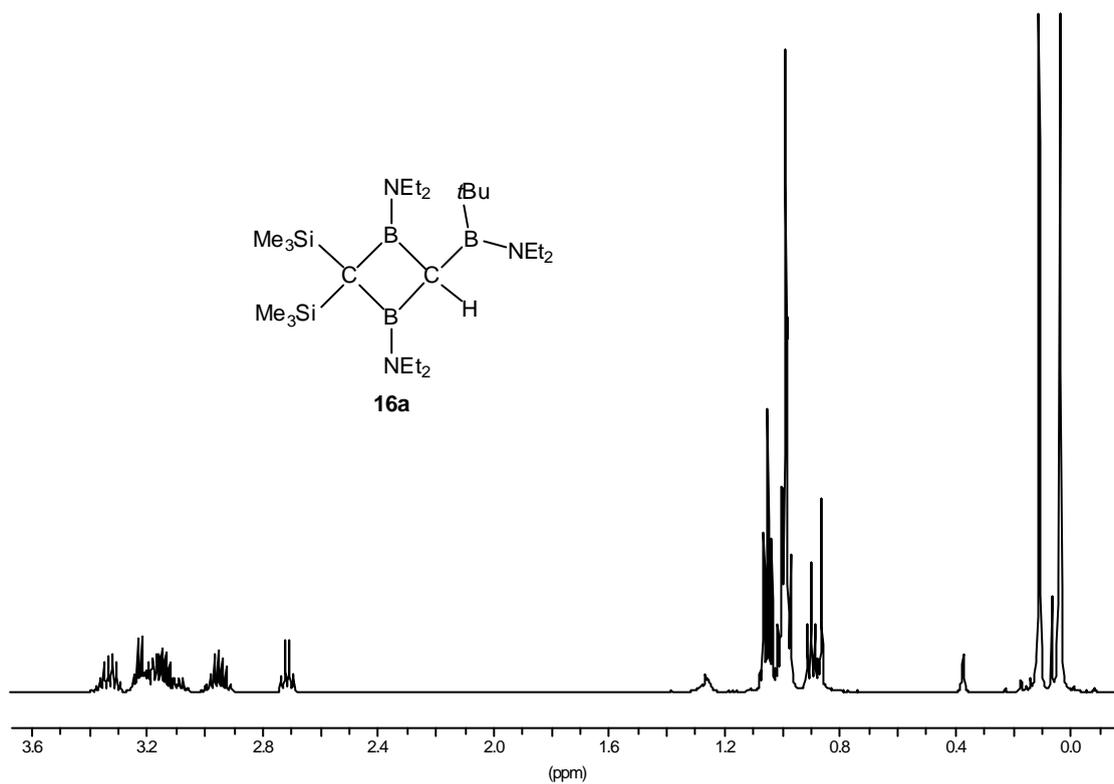
	<u>Seite:</u>
¹ H-NMR-Spektrum von 13a in C ₆ D ₆ .	125
¹³ C-NMR-Spektrum von 13a in CDCl ₃ .	125
¹ H-NMR-Spektrum von 16a in CDCl ₃ .	126
¹³ C-NMR-Spektrum von 16a in CDCl ₃ .	126
¹ H-NMR-Spektrum von 19a in CDCl ₃ .	31
¹ H-NMR-Spektrum von 19a in C ₇ D ₈ .	31
¹³ C-NMR-Spektrum von 19a in CDCl ₃ .	127
¹ H-NMR-Spektrum von 20b in CD ₂ Cl ₂ .	127
¹³ C-NMR-Spektrum von 20b in CDCl ₃ .	128
¹ H-NMR-Spektrum von 20c in CDCl ₃ .	128
¹³ C-NMR-Spektrum von 20c in CDCl ₃ .	129
¹ H-NMR-Spektrum von 2q in C ₆ D ₆ .	129
¹³ C-NMR-Spektrum von 2q in C ₆ D ₆ .	130
¹ H-NMR-Spektrum von 2r in C ₆ D ₆ .	130
¹³ C-NMR-Spektrum von 2r in CDCl ₃ .	131
CI-Massenspektrum von 11g .	64
¹ H-NMR-Spektrum von 11h in C ₆ D ₆ .	131
¹³ C-NMR-Spektrum von 11h in CDCl ₃ .	132
¹ H-NMR-Spektrum von 11i in C ₆ D ₆ .	132
¹³ C-NMR-Spektrum von 11i in C ₆ D ₆ .	133
FT-IR-Spektrum von 11i in CDCl ₃ .	75
¹ H-NMR-Spektrum von 32 in C ₆ D ₆ .	133
¹³ C-NMR-Spektrum von 32 in C ₆ D ₆ .	134
FT-IR-Spektrum von 32 in <i>n</i> -Hexan.	77

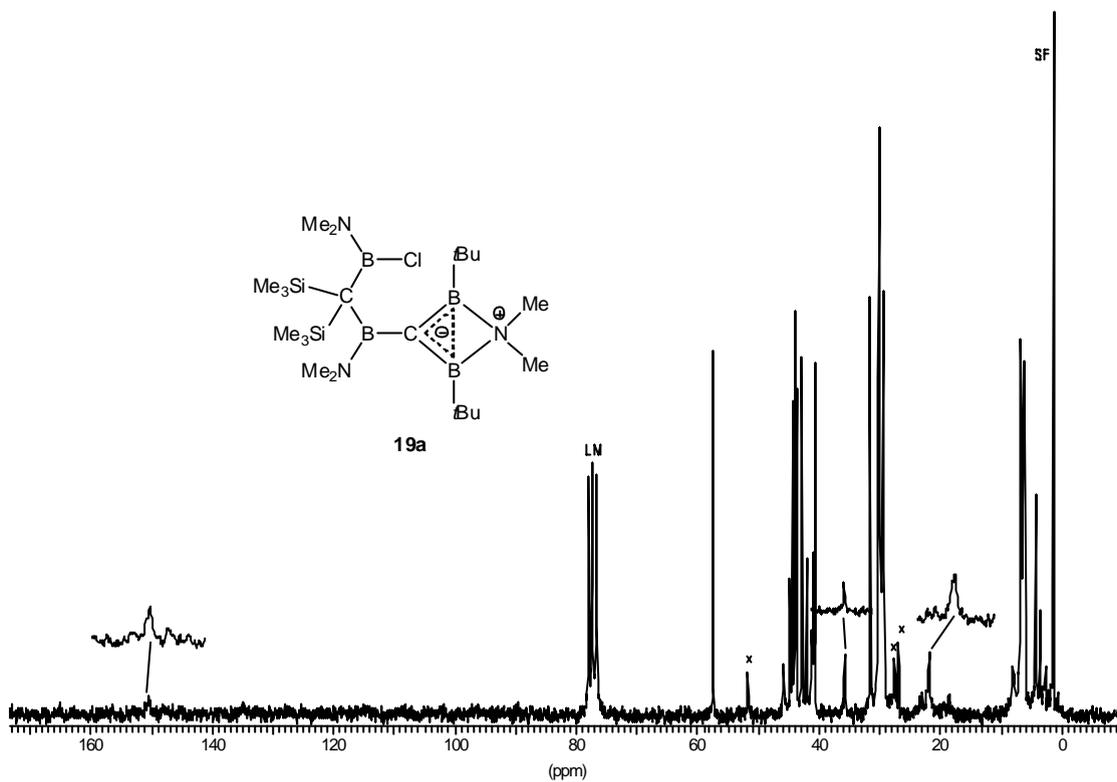


¹H-NMR-Spektrum von **13a** in C₆D₆.

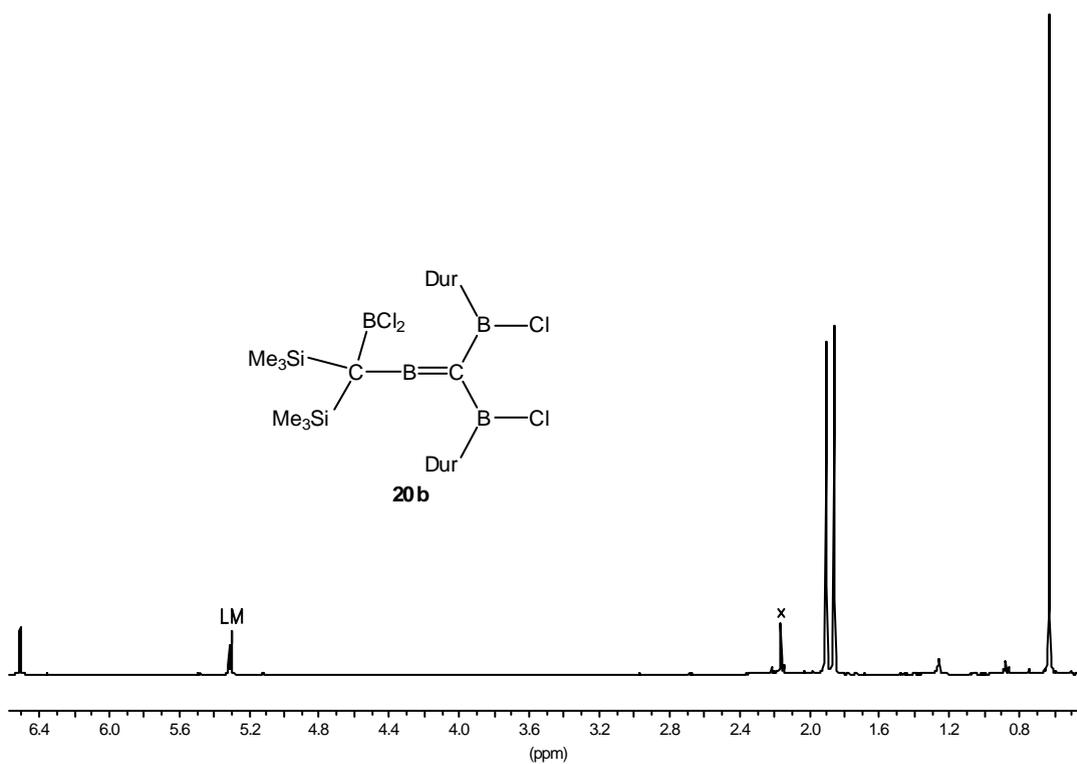


¹³C-NMR-Spektrum von **13a** in CDCl₃.

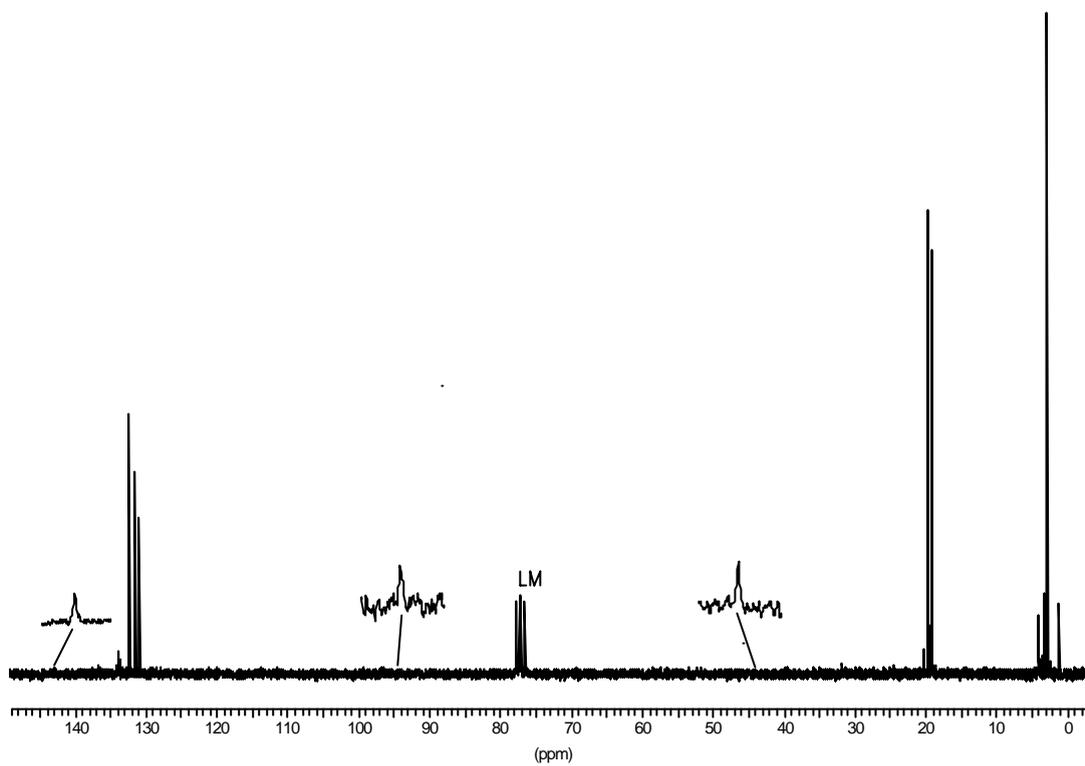




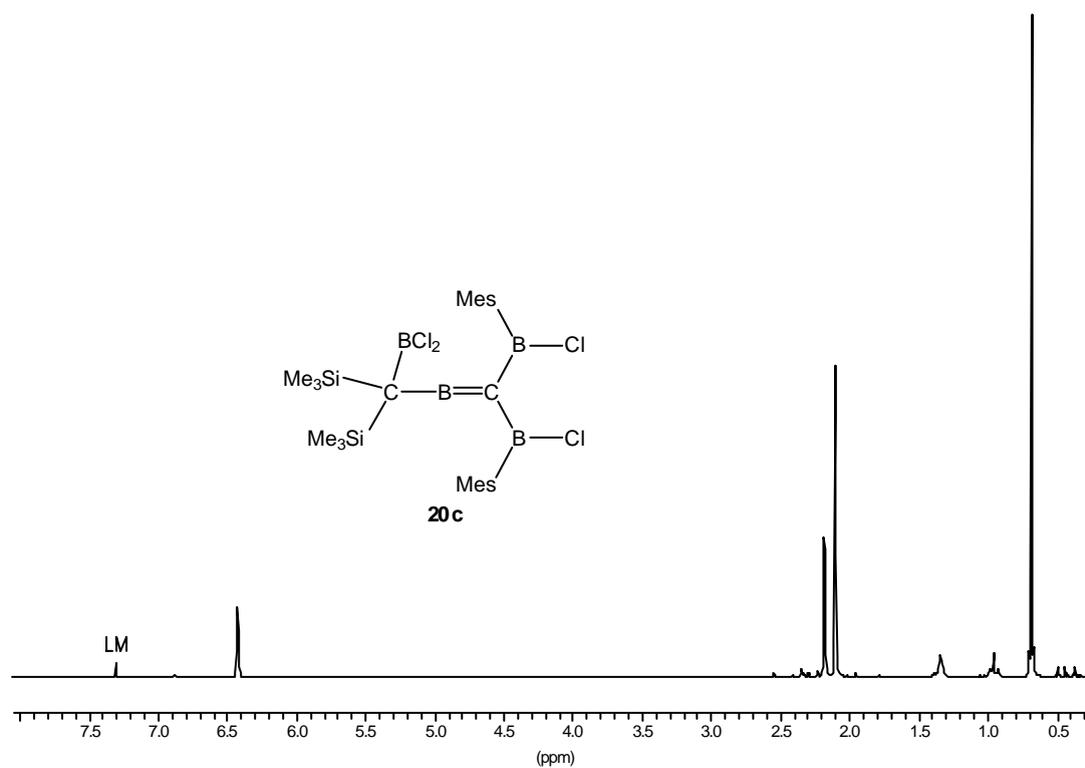
^{13}C -NMR-Spektrum von **19a** in CDCl_3 .



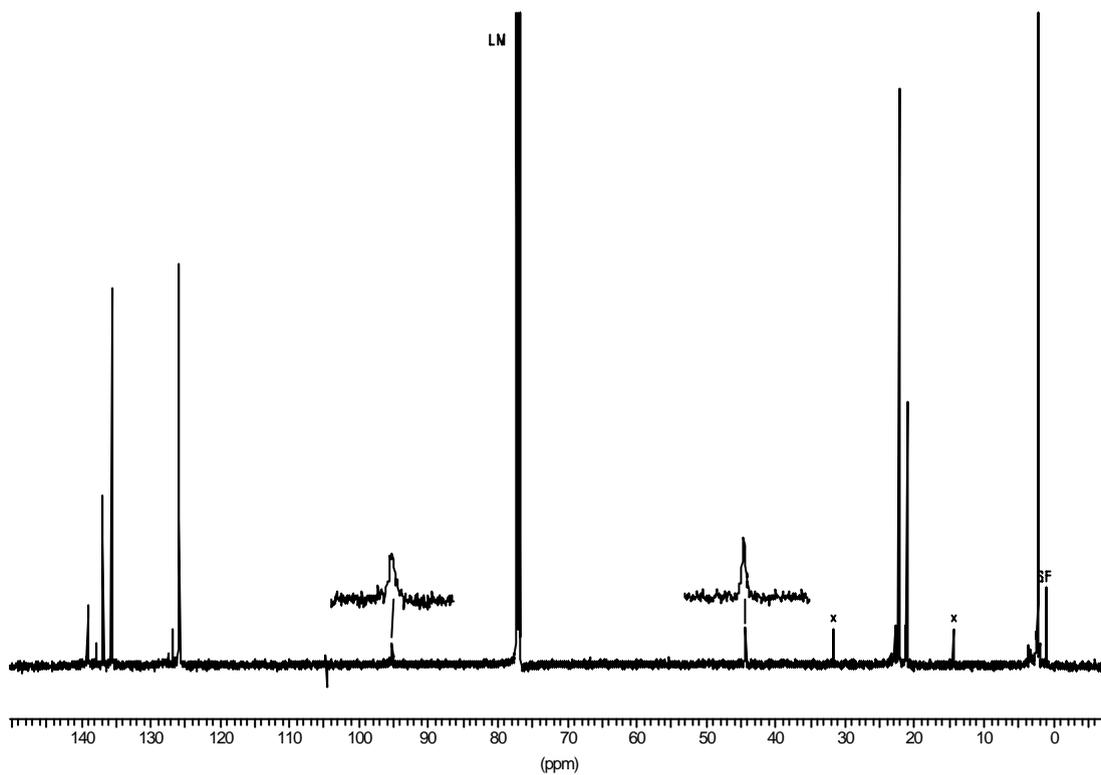
^1H -NMR-Spektrum von **20b** in CD_2Cl_2 .



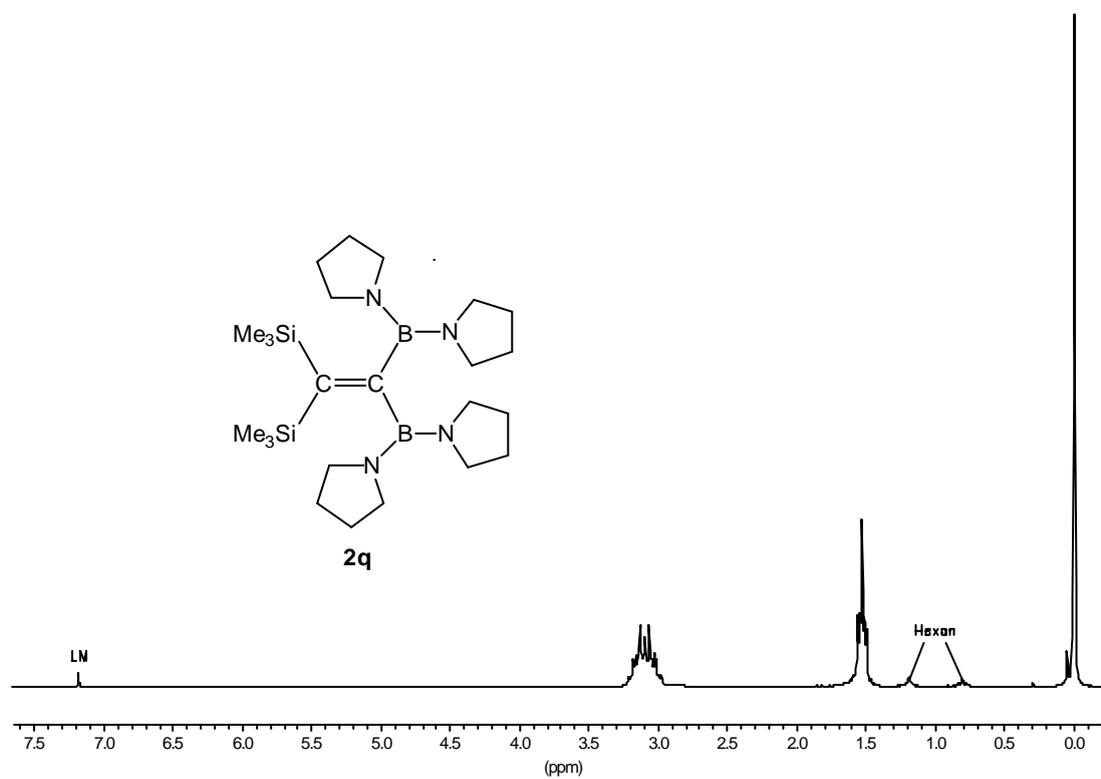
^{13}C -NMR-Spektrum von **20b** in CDCl_3 .



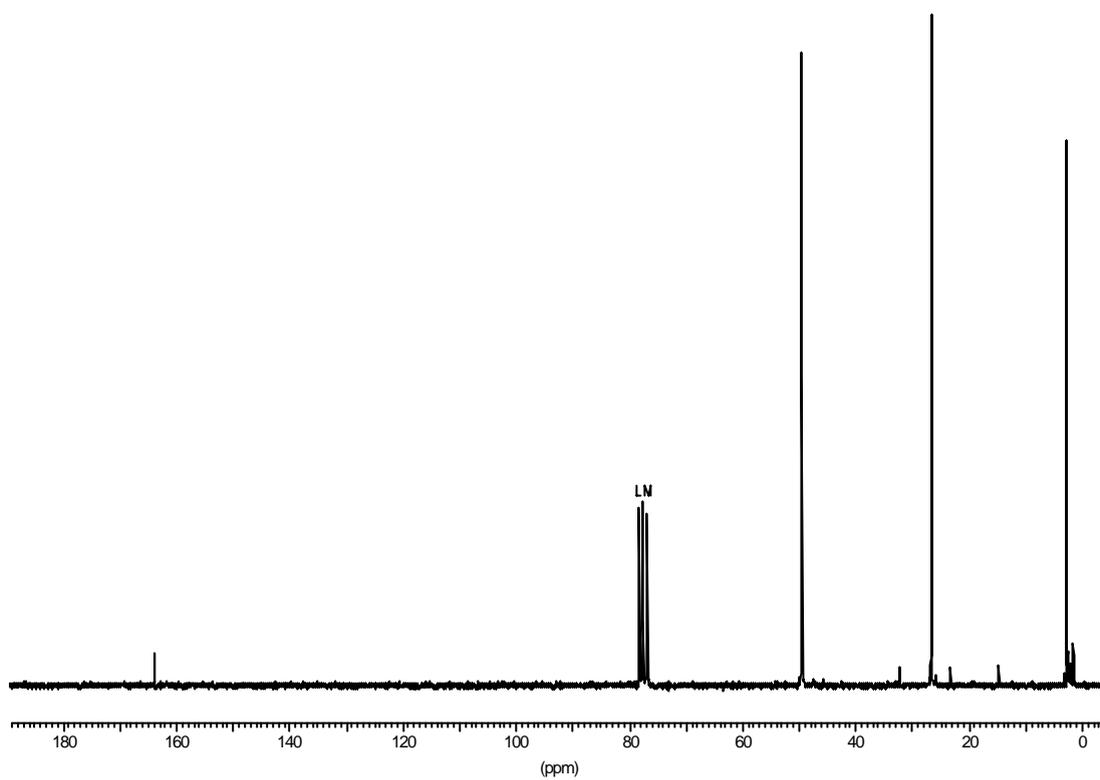
^1H -NMR-Spektrum von **20c** in CDCl_3 .



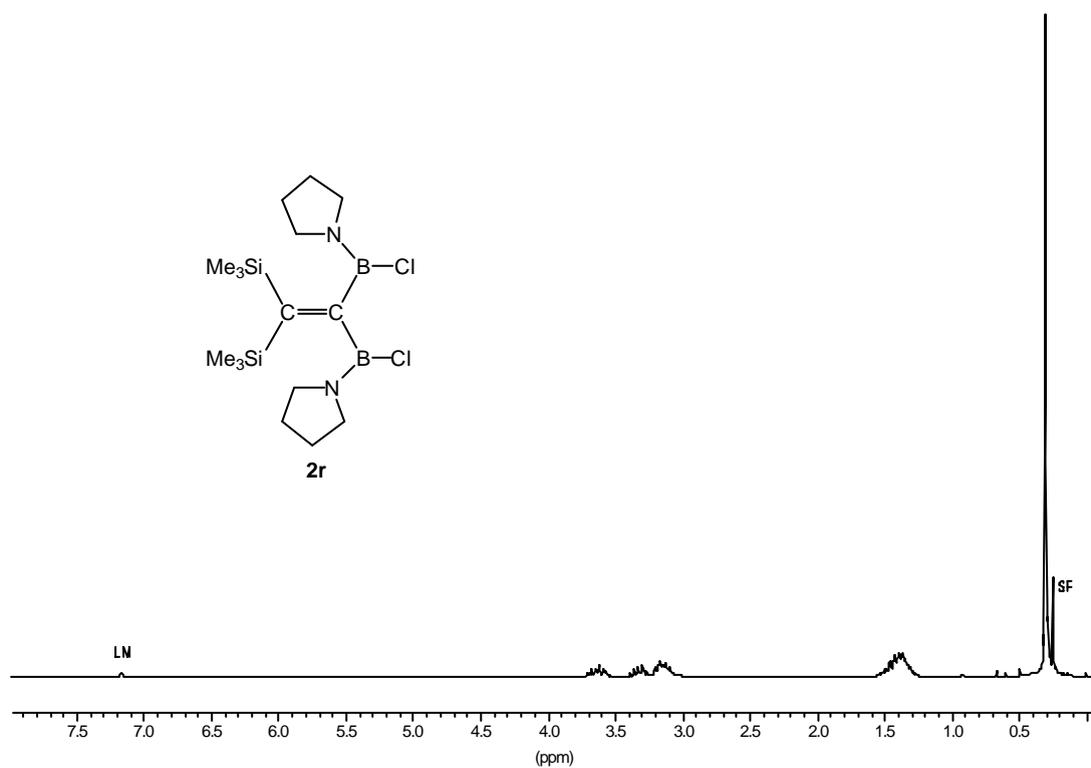
^{13}C -NMR-Spektrum von **20c** in CDCl_3 .



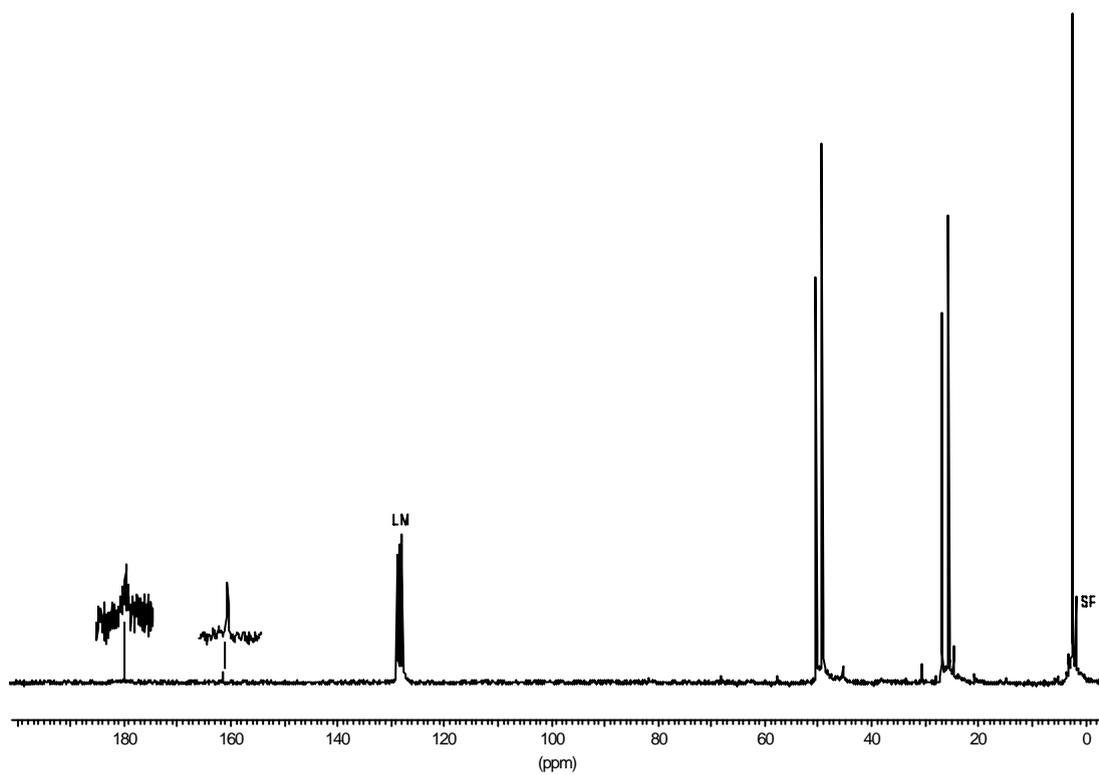
^1H -NMR-Spektrum von **2q** in C_6D_6 .



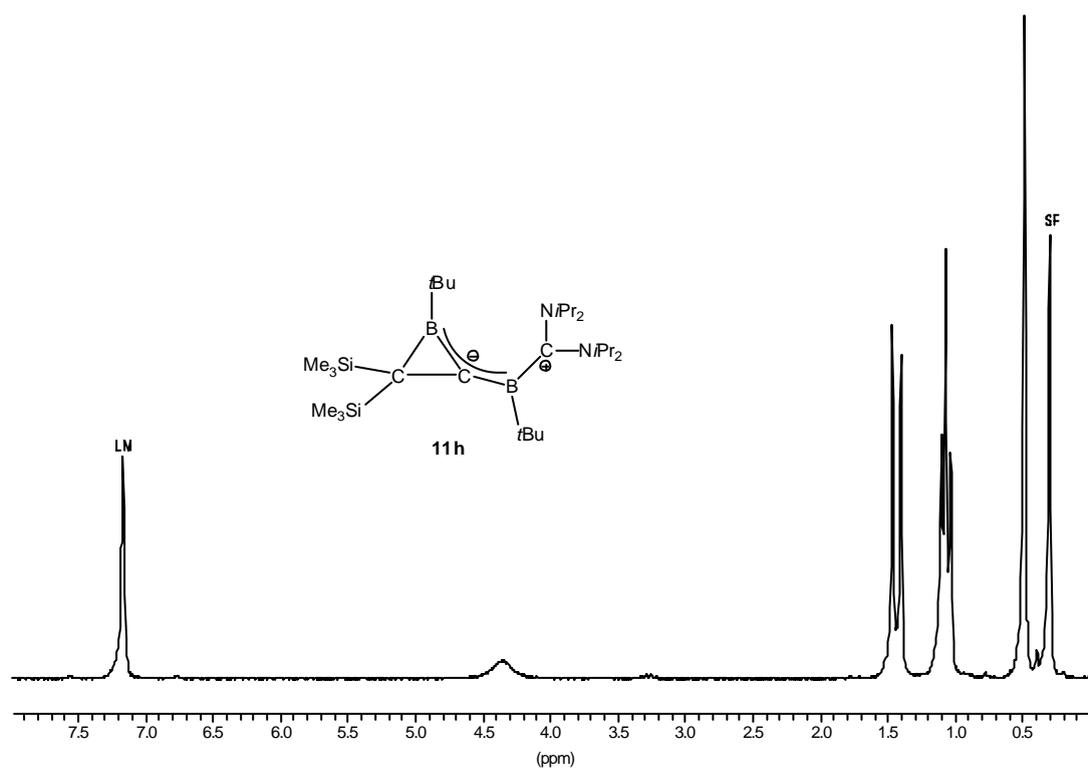
^{13}C -NMR-Spektrum von **2q** in C_6D_6 .



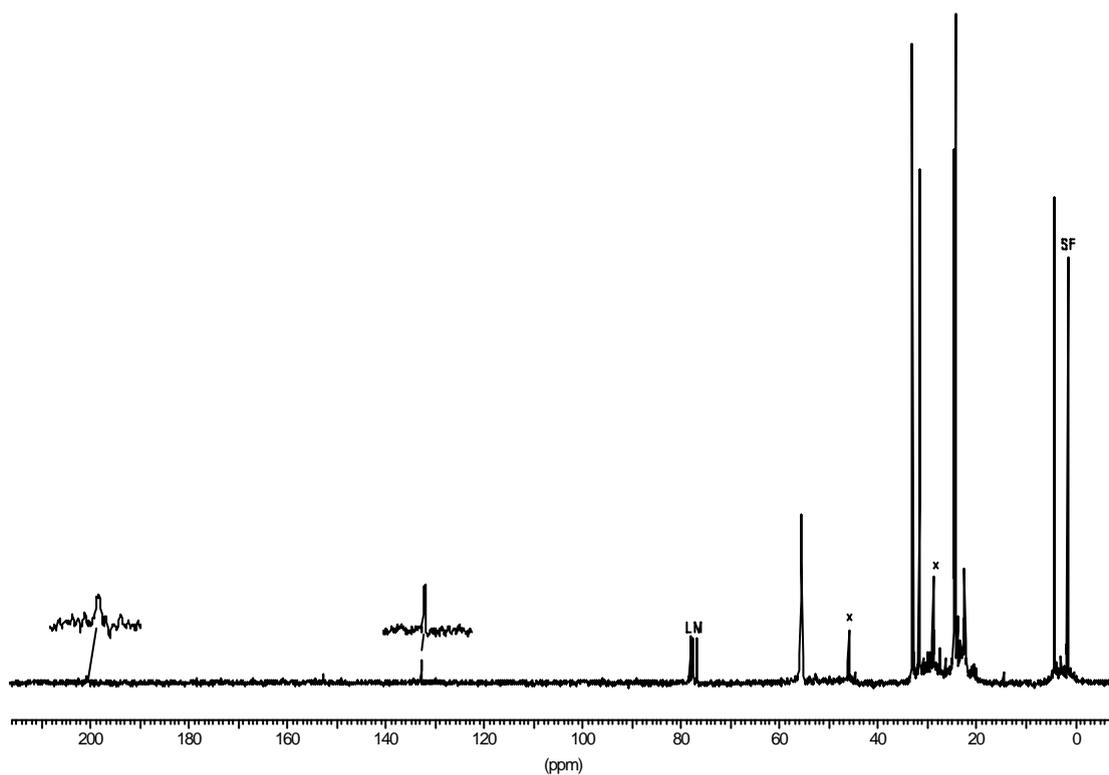
^1H -NMR-Spektrum von **2r** in C_6D_6 .



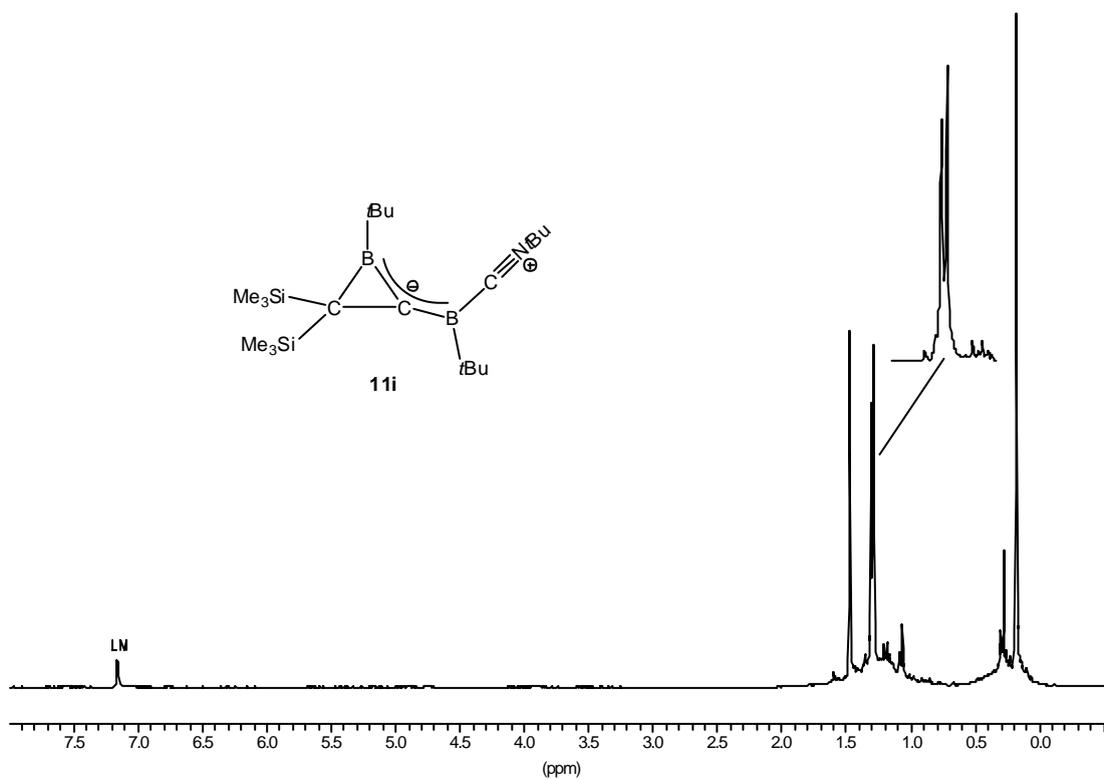
^{13}C -NMR-Spektrum von **2r** in CDCl_3 .



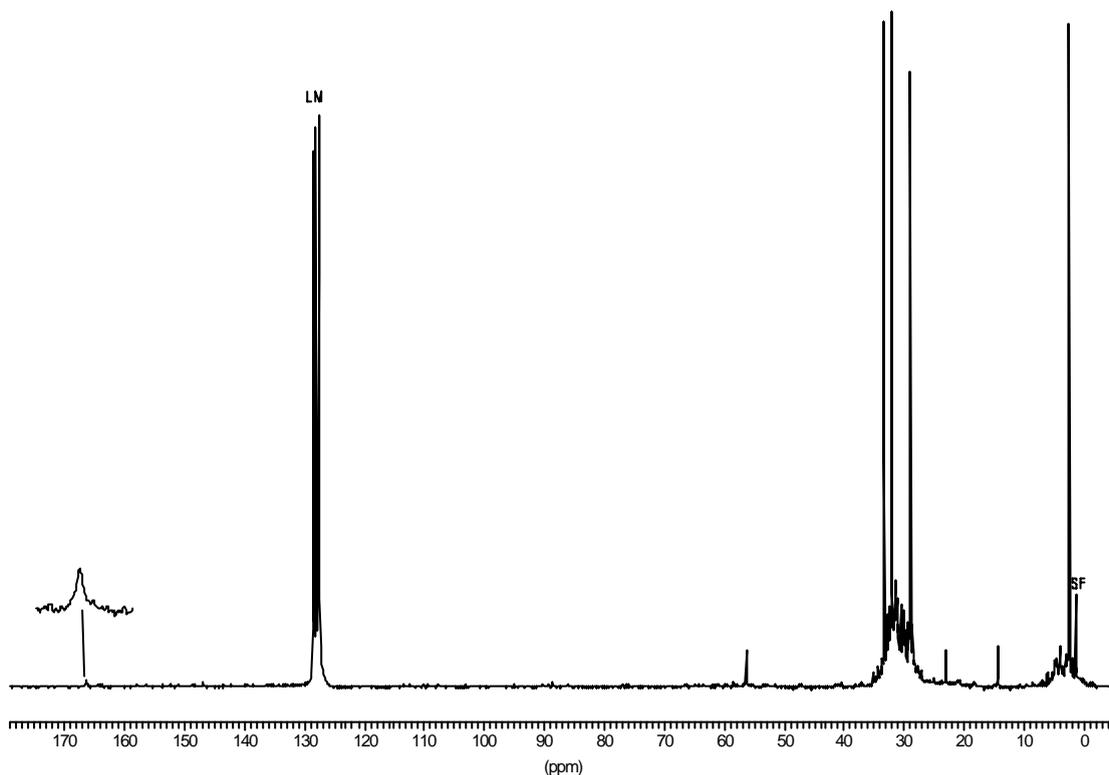
^1H -NMR-Spektrum von **11h** in C_6D_6 .



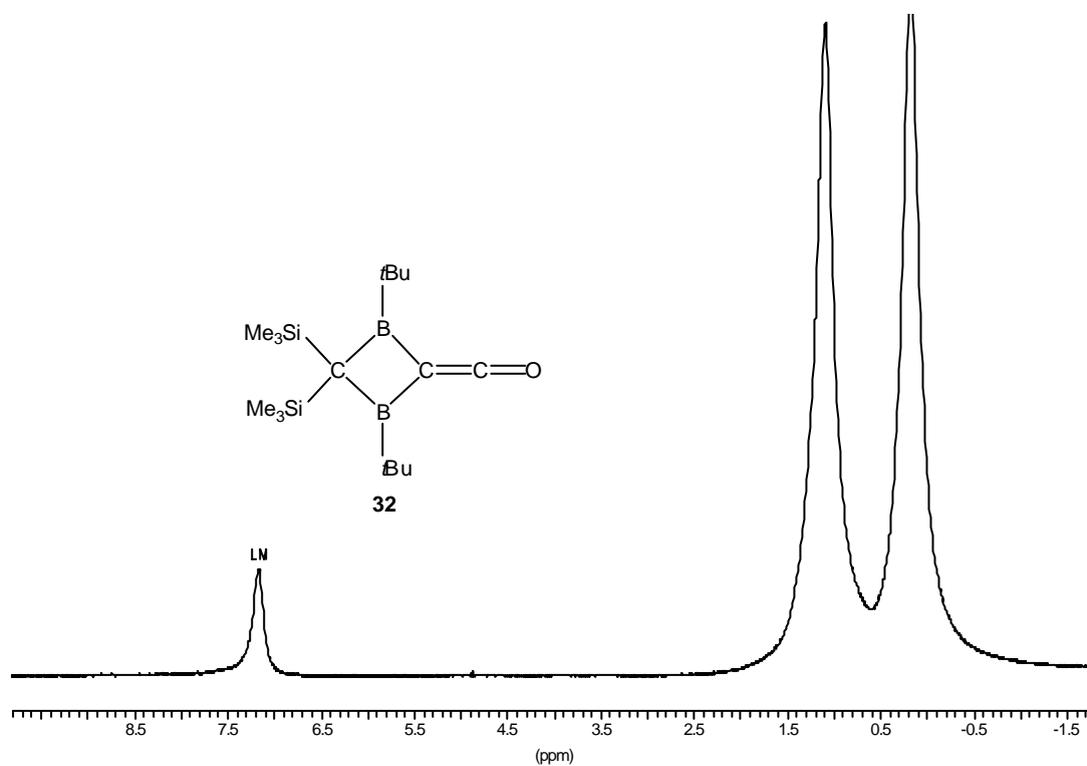
^{13}C -NMR-Spektrum von **11h** in CDCl_3 .



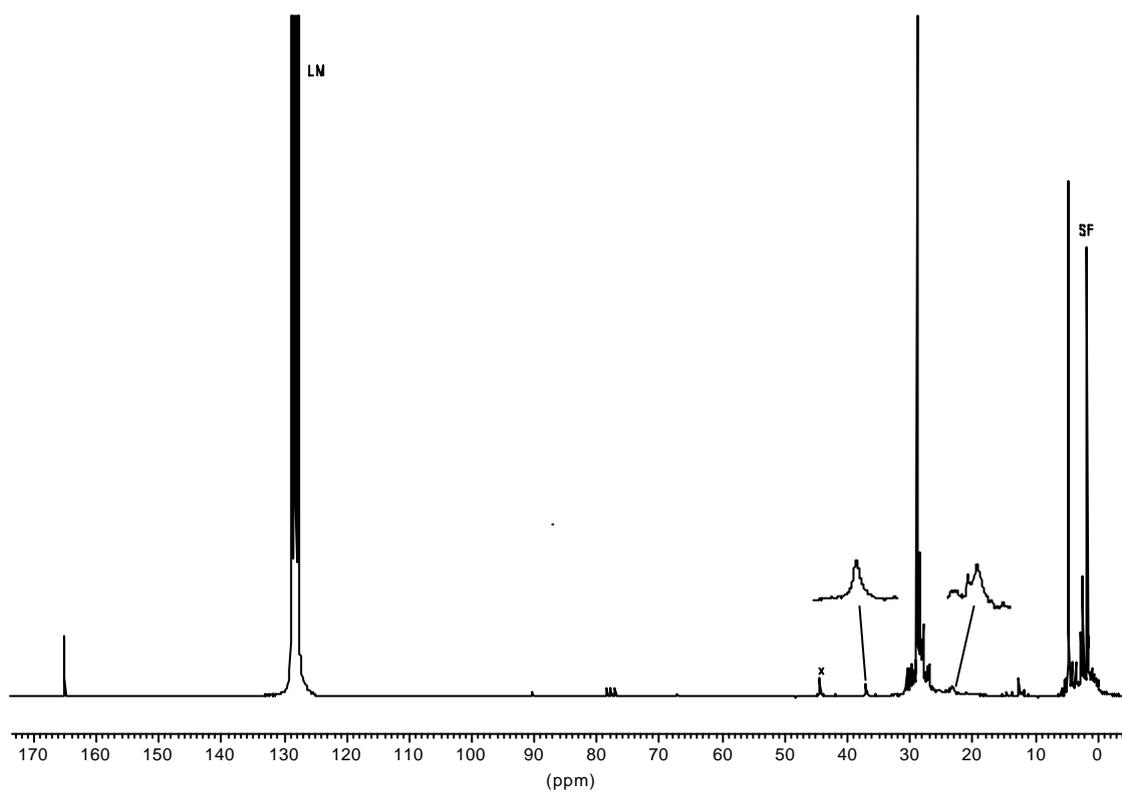
^1H -NMR-Spektrum von **11i** in C_6D_6 .



^{13}C -NMR-Spektrum von **11i** in C_6D_6 .



^1H -NMR-Spektrum von **32** in C_6D_6 . (Linienverbreiterung durch Spuren paramagnetischer Verbindungen)



^{13}C -NMR-Spektrum von **32** in C_6D_6 .

9 KRISTALLSTRUKTURDATEN

	13a	16a	16b
Empirical formula	C ₁₆ H ₃₆ B ₄ Cl ₄ Si ₂	C ₂₄ H ₅₈ B ₃ N ₃ Si ₂	C ₂₄ H ₅₂ B ₃ N ₃ Si ₂
Formula weight	469.67	477.34	471.30
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Unit cell			
<i>a</i> [Å]	13.926(7)	12.1986(6)	21.0269(4)
<i>b</i> [Å]	11.899(6)	16.0124(8)	17.5429(3)
<i>c</i> [Å]	16.961(8)	16.9864(8)	17.0373(4)
β [°]	112.75(2)	107.725(1)	108.693(1)
<i>V</i> [Å ³]	2592(2)	3160.4(3)	5953.1(2)
<i>Z</i>	4	4	8
Calc. density [g/cm ³]	1.204	1.003	1.052
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.550	0.128	0.135
<i>F</i> (000)	992	1064	2080
Crystal size [mm]	0.65×0.60×0.50	0.54×0.38×0.29	0.46×0.38×0.20
Θ _{max} [°]	25.0	28.3	25.7
Index ranges	-16/15, 0/14, 0/20	-16/15, 0/21, 0/22	-25/24, 0/21, 0/20
No. of reflections			
Unique	4563	7622	11316
Observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3982	5819	8689
Transmission	0.954-1.000	0.788-0.894	0.761-0.894
Parameters	250	522	602
Final <i>R</i> indices			
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0296	0.0407	0.0566
<i>wR</i> 2	0.0801	0.1147	0.1680
Largest diff. peak/hole [e/Å ³]	+0.30 / -0.21	+0.41 / -0.15	+0.57 / -0.53

	19a	19b	20b
Empirical formula	C ₂₂ H ₅₄ B ₄ Cl ₁ N ₃ Si ₂	C ₂₈ H ₆₀ B ₄ Cl ₁ N ₃ Si ₂	C ₂₈ H ₄₄ B ₄ Cl ₄ Si ₂
Formula weight	495.55	573.66	621.85
Crystal system	triclinic	triclinic	orthorhombic
Space group	P ₁	P ₁	F2dd
Unit cell			
<i>a</i> [Å]	10.0555(3)	9.9457(2)	14.000(3)
<i>b</i> [Å]	10.8553(3)	11.8233(2)	15.490(6)
<i>c</i> [Å]	16.2028(4)	15.9490(3)	31.590(3)
α [°]	106.395(2)	86.130(1)	90.0
β [°]	92.056(3)	81.931(1)	90.0
γ [°]	113.043(2)	66.832(1)	90.0
<i>V</i> [Å ³]	1539.72(7)	1706.99(6)	6851(3)
<i>Z</i>	2	2	1
Calc. density [g/cm ³]	1.069	1.116	1.206
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.217	0.204	0.433
<i>F</i> (000)	544	628	2624
Crystal size [mm]	0.56×0.48×0.40	0.44×0.32×0.22	0.35×0.35×0.25
Θ _{max} [°]	28.30	28.32	25.05
Index ranges	-13/13, -14/13, 0/21	-13/13, -15/15, 0/21	-13/16, -14/18, -25/37
No. of reflections			
Unique	7454	8340	2220
Observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5847	6747	1375
Transmission	0.643-0.862	0.756-0.894	0.8995-0.8632
Parameters	505	583	196
Final <i>R</i> indices			
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0387	0.0382	0.0606
<i>wR</i> 2	0.1078	0.1105	0.1376
Largest diff. peak/hole [e/Å ³]	+0.527 / -0.346	+0.421 / -0.176	+0.255 / -0.247

	20c	23a	2q
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₀ B ₄ Cl ₄ Si ₂	C ₃₀ H ₅₃ B ₄ N ₁ O ₃ Si ₂	C ₂₄ H ₅₀ B ₂ N ₄ Si ₂
Formula weight	593.80	575.15	472.48
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P ₁	P2 ₁ /n
Unit cell			
<i>a</i> [Å]	15.7018(10)	9.1044(3)	17.675(2)
<i>b</i> [Å]	14.7365(9)	13.4786(5)	9.770(1)
<i>c</i> [Å]	15.2120(10)	15.7609(6)	17.928(1)
α [°]	90.0	90.705(3)	90.0
β [°]	112.175(1)	105.186(2)	115.503(2)
γ [°]	90.0	109.728(2)	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3259.5(4)	1746.16(11)	2794.2(5)
<i>Z</i>	4	2	4
Calc. density [g/cm ³]	1.210	1.094	1.123
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.452	0.131	0.146
<i>F</i> (000)	1248	624	1040
Crystal size [mm]	0.51×0.27×0.23	0.39×0.26×0.24	0.38×0.25×0.16
Θ _{max} [°]	28.3	27.86	28.32
Index ranges	-20/18, 0/19, 0/20	-11/11, -17/17, 0/20	-23/20, 0/12, 0/23
No. of reflections			
Unique	3960	8271	6727
Observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2957	6329	4884
Transmission	0.739-0.894	0.890-0.969	0.785-0.894
Parameters	226	586	489
Final <i>R</i> indices			
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0444	0.0557	0.0474
<i>wR</i> 2	0.1329	0.1584	0.1340
Largest diff. peak/hole [e/Å ³]	+0.66 / -0.36	+0.610 / -0.451	+0.707 / -0.327

	11e	11h
Empirical formula	C ₂₃ H ₄₈ B ₂ N ₂ Si ₂	C ₂₉ H ₆₄ B ₂ N ₂ Si ₂
Formula weight	430.43	518.62
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n	Pbca
Unit cell		
<i>a</i> [Å]	10.315(1)	16.176(1)
<i>b</i> [Å]	19.046(1)	19.089(1)
<i>c</i> [Å]	14.302(1)	22.242(2)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	95.674(2)	90.0
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	2795.9(3)	6860.4(7)
<i>Z</i>	4	8
Calc. density [g/cm ³]	1.023	1.004
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.138	0.122
<i>F</i> (000)	952	2320
Crystal size [mm]	0.52×0.44×0.26	0.35×0.34×0.32
Θ _{max} [°]	28.28	30.52
Index ranges	-13/13, 0/25, 0/18	0/23, 0/27, 0/31
No. of reflections		
Unique	6731	10470
Observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5434	7656
Transmission	0.8582-1.0000	0.7902-1.0000
Parameters	454	572
Final <i>R</i> indices		
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0390	0.0458
<i>wR</i> 2	0.1115	0.1348
Largest diff. peak/hole [e/Å ³]	+0.402 / -0.148	+0.498 / -0.349

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich herzlich bei den Angestellten der Verwaltungen und Werkstätten der chemischen Institute für Ihre Kooperations- und Hilfsbereitschaft.

Ebenso sei den Operatoren D. Gutruf, A. Seith, B. Termin, Dr. M. Bluhm, A. Eckert, Dr. J. Faderl, J. Groenewold, Dr. J. Gross, W. Haseloff, U. Kohl, Dr. R. Merkel, Dr. T. Müller und N. Nieth für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren gedankt. Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. H. Pritzkow für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen und dafür, daß er an mir nicht verzweifelt ist.

Weiterer Dank gebührt den (Ex-)Arbeitskreismitgliedern der AKs Siebert , Wadepohl und Enders für das gute Arbeitsklima und die vielen fachlichen, aber auch privaten Diskussionen. Nennen möchte ich Dr. U. Arnold, Dr. V. Beez, B. Bach, M. Bayer, A. Bethäuser, Dr. M. Bluhm, Dr. R. Cirera, A. Eckert, Dr. C. Ester, Dr. J. Faderl, Dr. J. Fink, Dr. S. Gebert, Dr. A. Ginsberg, D. Görz, Dr. P. Greiwe, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, T. Köhler, G. Kohl, U. Kohl, Dr. G. Ludwig, Dr. W. Lößlein, Dr. Zs. Magos-Martin, Dr. C. Maier, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, S. Rihm, Dr. R. Rudolph, Dr. T. Sackner, „Dr. h.c.“ B. Schmidt, R. Schütze, Dr. D. Steiner, Dr. A. Wacker, T. Weinschenck, Dr. N. Weis, A. Weiß und A. Zagorsky.

Der größte Dank gilt meiner Familie: meiner Frau, die mich die Probleme des Laboralltags immer wieder vergessen ließ und meinen Eltern, die mir das Studium überhaupt ermöglichten.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß
ich die vorliegende Arbeit selbständig
und ohne unerlaubte Hilfsmittel durch-
geführt habe.

(Andreas Ziegler)