

Synthese und Reaktivität von Diboryldiazomethan-Verbindungen

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER TORSTEN SACKNER
AUS OSTERHOLZ-SCHARMBECK

2000

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER TORSTEN SACKNER
AUS OSTERHOLZ-SCHARMBECK
2000

Synthese und Reaktivität von Diboryldiazomethan-Verbindungen

Gutachter : Prof. Dr. Walter Siebert
Prof. Dr. Hans Peter Latscha

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2001

Meinem Doktorvater, Professor Dr. Walter Siebert, möchte ich herzlich für die sehr freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Anfertigung meiner Arbeit danken.

Meinen Eltern

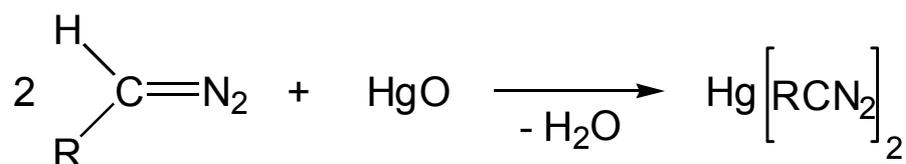
Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	5
3.	Beschreibung der Ergebnisse	6
3.1	2-Diazo-1,3-diborol-Verbindungen	6
3.1.1	Synthese und Eigenschaften von 2-Diazo-1,3-bis-(diisopropylamino)-1,3-diborol (5a)	8
3.1.2	Versuche zur Darstellung von 5b und 5c	9
3.1.3	Umsetzung von 5a mit CpMn(CO) ₂ thf (6)	10
3.2	Diboryldiazomethan-Derivate	12
3.2.1	Synthese und spektroskopische Eigenschaften von Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (9a)	12
3.2.2.	Kristallstrukturanalyse von 9a	15
3.2.3	Grenzorbitale der Verbindung 9a	18
3.2.4	Reaktivität von 9a	24
3.2.5	Versuche zur Darstellung von Bis(6-methylbenzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (9b) und Bis(tetrachloro-benzo-dioxa-2-borolyl)diazomethan (9c)	26
3.2.6	Synthese und Eigenschaften von Bis-(naphtho-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (13)	27
3.3	Borylnitrilimine	28
3.3.1	Darstellung von C,N-[Bis(cyclohexylanilino)-boranyl]-nitrilimin (3c)	28
3.3.2	Umsetzung von Bis(diphenylamino)chlorboran (1d) mit (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂ (2)	31
3.3.3	Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran (1e) mit (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂ (2)	33

3.3.4	Umsetzung von 2 mit 1d im Verhältnis 1:1	36
3.3.5	Versuche zu Synthese weiterer Nitrilimine	39
4.	Zusammenfassung	41
5.	Experimenteller Teil	46
5.1	Allgemeine Angaben	46
5.2	Beschreibung der Versuche	49
6.	Literaturverzeichnis	61

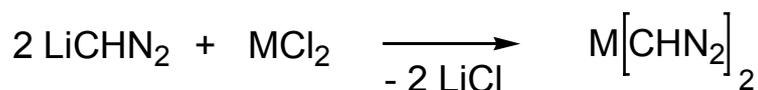
1. Einleitung

Diazoalkane zählen zu den Stoffklassen, die sehr lange bekannt sind, ihre Bedeutung aber bis heute bewahrt haben. Nach deren Entdeckung durch T. Curtius¹ im Jahre 1883 folgten Jahre intensiver Forschung. Die Entwicklung synthetischer Methoden, Untersuchungen zur Reaktivität und schließlich die Lösung des Konstitutionsproblems haben bis zum heutigen Tag zur Aktualität dieser Verbindungsklasse beigetragen. Substitutionsreaktionen und vor allem Diazoalkane als Quelle für die Carbenchemie sind für das fortdauernde Interesse verantwortlich. Die vergleichsweise späte Entwicklung der Substitutionsreaktionen überrascht, da die Austauschbarkeit des Diazomethylwasserstoffs gegen Quecksilber schon im letzten Jahrhundert entdeckt wurde² (Gl.1).



Gl. 1: Metallierung von Diazoalkanen

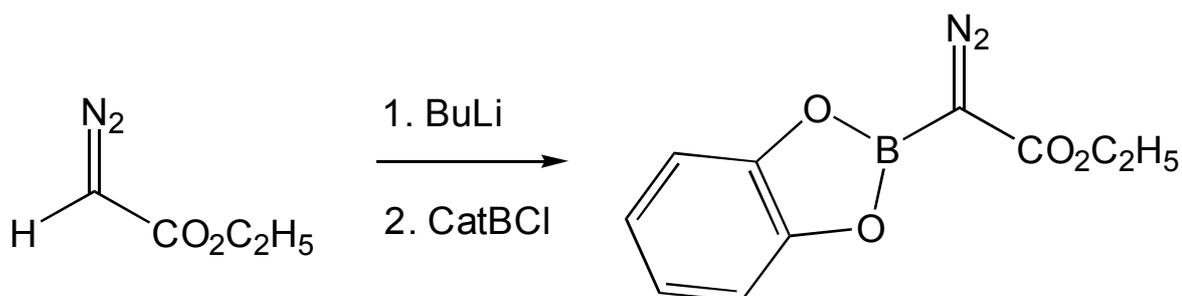
Seitdem Untersuchungen ergeben haben, dass sich Metallatome wie Lithium, Silber oder Quecksilber bei vielen Substitutionen an der CN₂-Gruppe leichter austauschen lassen als Wasserstoff², verfolgt man dieses Substitutionsprinzip zum Aufbau neuer Verbindungen. In Gl. 2 ist die Ummetallierung von Diazomethylithium gegen Cadmium oder Quecksilber dargestellt. Nach dem gleichen Verfahren ist die entsprechende Diststannyl- oder Digermylverbindung darstellbar³.



M: Hg, Cd

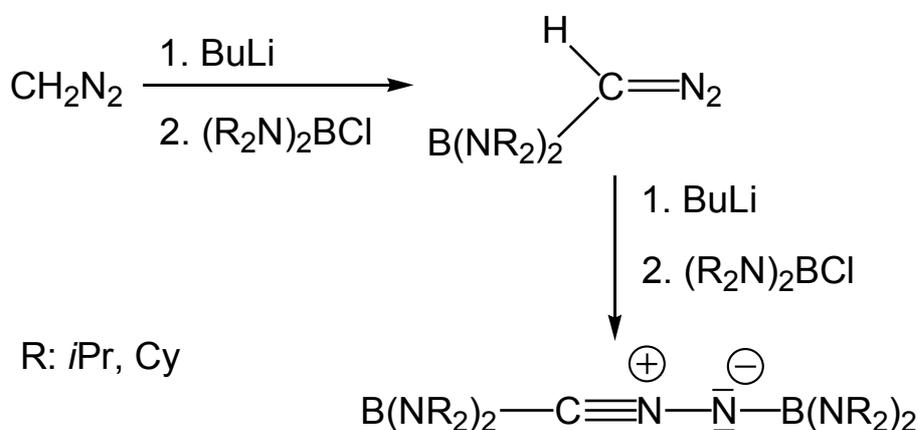
Gl. 2: Ummetallierung von Diazoalkanen

Lithiumdiazooessigsäureethylester lässt sich bereits bei Temperaturen von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit entsprechenden Halogeniden zu Diazotrimethylplumbyl⁴- und Diazotributylstannylessigsäure-ethylester umsetzen. Mit (1,3,2-Benzodioxo-2-borolyl)diazooessigsäure-ethylester wurde von U. Schöllkopf⁵ 1974 erstmals ein Vertreter borsubstituierter Diazoalkane synthetisiert (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von (1,3,2-Benzodioxo-2-borolyl)diazooessigsäureethylester

G. Bertrand griff in den 90er Jahren die Thematik der Borylierung am Diazokohlenstoffatom wieder auf⁶. Es gelang ihm, nach Lithiierung von Diazomethan durch Lithium/Bor-Austausch entsprechende monoborylierte Diazomethanverbindungen herzustellen. Ein weiterer Lithium/Bor-Austausch an der einfach borylierten Diazomethanverbindung führt nicht zur entsprechenden zweifach borylierten Diazoverbindung, sondern zum entsprechenden Nitrilimin (Schema 2). Die Gründe, warum gerade das Nitrilimin gebildet wird, sind nicht genau bekannt. Dessen Entstehung überrascht zudem, wenn man die relativen Stabilitäten der Isomere von Diazomethan betrachtet.



Schema 2: Darstellung von Borylnitriliminen

So liegt das 1*H*-Diazirin energetisch nur wenig höher als Formonitrilimin. Diazomethan ist bedeutend stabiler und Carbodiimid fast so stabil wie das Minimum Cyanamid. So ist es vom thermodynamischen Standpunkt aus möglich, dass Nitrilimine in Diazoverbindungen oder Carbodiimide umlagern können. Der erste definitive Beweis einer Nitrilimin-Diazoalkan-Umlagerung gelang allerdings erst mit einem Phosphanylitrilimin im Jahre 1988⁷. Bei den Borylnitriliminen wurden derartige Umlagerungen noch nicht beobachtet.

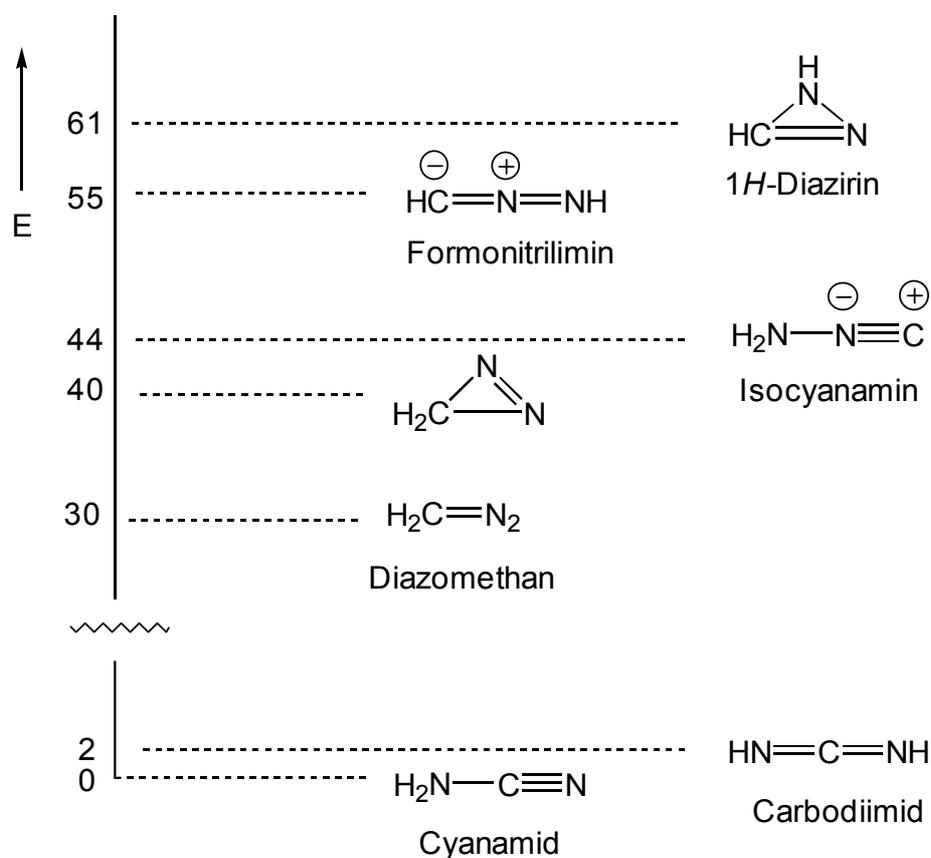
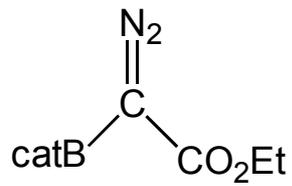
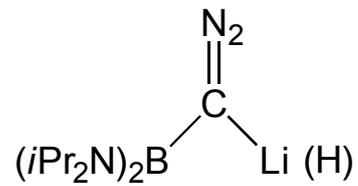


Abb. 1: Berechnete relative Energien [kcal/mol] von H_2CN_2 -Isomeren (G2(MP2)-Niveau)⁷

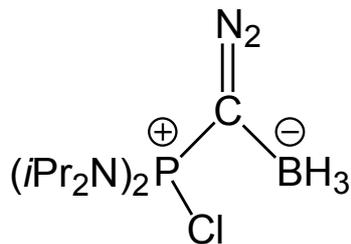
Trotz intensiver Bemühungen in den letzten zehn Jahren blieb die Anzahl borylierter Diazoverbindungen sehr begrenzt. Einen Überblick über die nach dem Substitutionsprinzip synthetisierten monoborylierten Diazoverbindungen gibt Abb. 2.



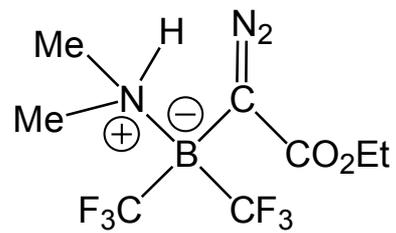
Schöllkopf 1974



Bertrand 1991



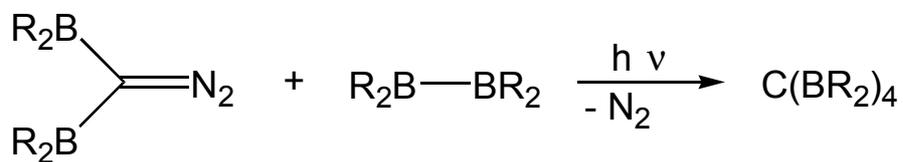
Pawelke 1993



Bertrand 1991

Abb. 2: Borylierte Diazomethan-Verbindungen

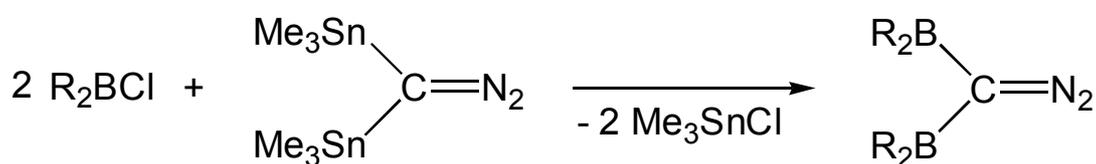
Zweifach borylierte Verbindungen konnten bisher nicht dargestellt werden. Die Photolyse dieser Moleküle könnte Diborylcarbene liefern, die sich durch geeignete Abfang-Reagenzien nachweisen ließen. Denkbar wäre die Umsetzung mit Diboran(4)-Verbindungen zu Tetraborylmethan-Derivaten.

**Gl. 3:** Photolyse von zweifach borylierten Diazoverbindungen

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Reaktivität von Bis(trimethylstannyl)diazomethan gegenüber einfach halogenierten Boranen untersucht werden. Es soll dabei herausgefunden werden, ob es möglich ist das Diazo-C-Atom zweifach zu borylieren. Untersuchungen hierzu waren bisher erfolglos geblieben.⁶

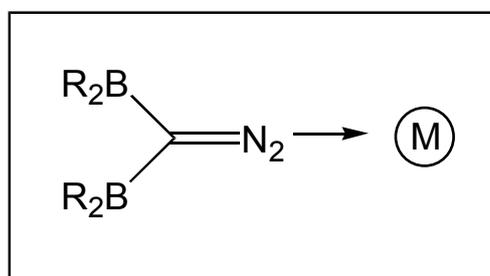
Mit unterschiedlich substituierten Borverbindungen sollen Versuche hierzu erfolgen und die Auswirkung sterischer und elektronischer Faktoren getestet werden.



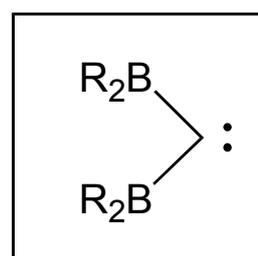
Gl. 4: Synthesestrategie zur Darstellung von diborylierten Diazoverbindungen

Hinsichtlich möglicher Grenzformeln dieser Verbindungsklasse ist der Einfluß des Lewis-aciden Boratoms auf den Bindungszustand zu untersuchen und durch ab initio Rechnungen bzw. Röntgenstrukturdaten zu belegen.

Die Beeinflussung der chemischen Eigenschaften, die sich aus der zweifachen Borylierung ergibt, ist sowohl bezüglich einer Metallkoordination als auch einer möglichen Carbendarstellung von Interesse (Schema 3).

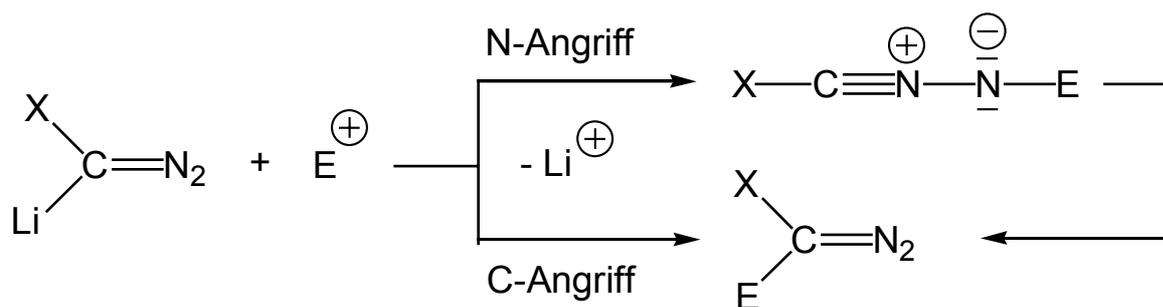


Metallkoordination



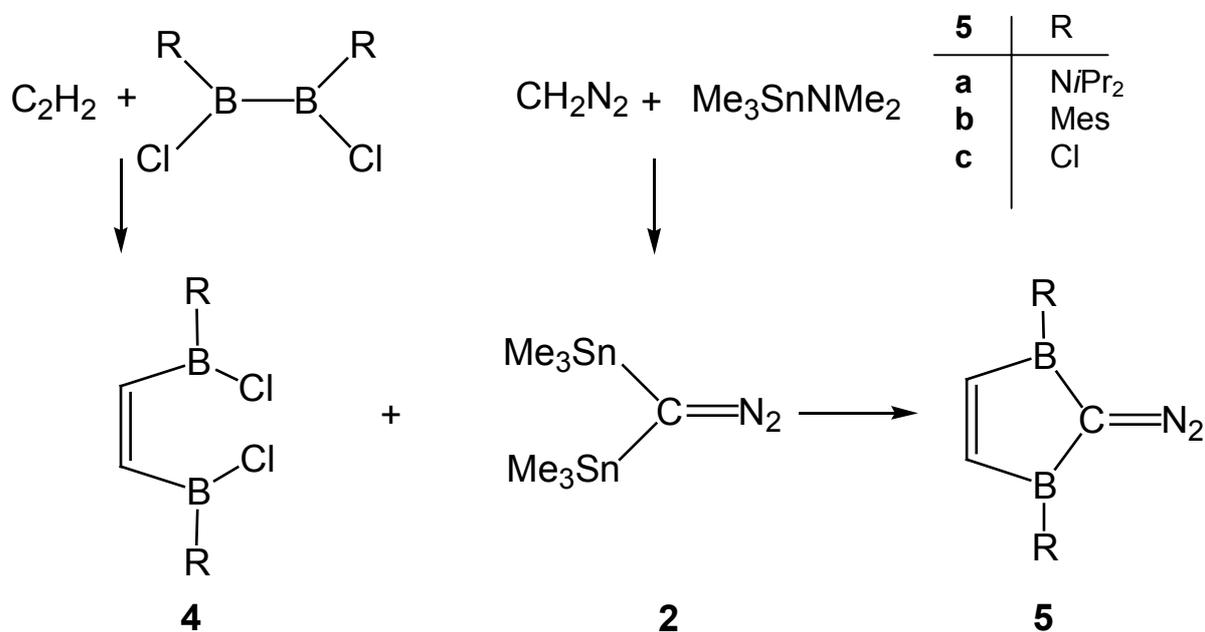
Diborylcarben

Schema 3: Metallkoordination von $(\text{R}_2\text{B})_2\text{CN}_2$ und Diborylcarben-Bildung



Schema 5: Reaktionswege für die Ummetallierung von Diazoverbindungen

Der N-Angriff des Elektrophilen kann vermieden werden, indem man ein difunktionales Halogenboran mit geeigneter Konfiguration verwendet, das durch eine zweifache Substitutionsreaktion am Diazokohlenstoffatom die entsprechende diborylierte Diazoverbindung bildet. Als Ausgangsverbindung dienen hier Diborylethen-Verbindungen⁸ **4**, die man aus Diboran(4)-Verbindungen mit Acetylen erhält. Mit Bis(trimethylstannyl)diazomethan (**2**), welches durch die Reaktion von Diazomethan mit Trimethylstannyldimethylamin unter Dimethylamin-Eliminierung synthetisiert wird, findet eine Umsetzung zu den Diboroldiazomethan-Verbindungen **5** statt.



Schema 6: Synthese von **5**

3.1.1 Synthese und Eigenschaften von 2-Diazo-1,3-bis (diisopropyl-amino)-1,3-diborol (**5a**)

In der Kälte wird **4a** in Toluol mit der äquivalenten Menge an Trimethylstannyldiazomethan (**2**) umgesetzt. Es entsteht dabei ein gelbes Öl, das laut ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren eine Mischung aus der gewünschten Diazoverbindung **5a** und dem Edukt **4a** ist. Für **5a** findet man im Spektrum zwei Septetts für die Methinprotonen bei $\delta = 4.1$ und 4.5 , zwei Dubletts bei $\delta = 1.06$ und 1.23 für die Methylprotonen und ein Singulett für die olefinischen Protonen bei $\delta = 5.4$. Das ^{11}B -NMR-Signal detektiert man bei $\delta = 39$. Das IR-Spektrum zeigt bei 2067 cm^{-1} eine ausgeprägte Schwingungsbande. Die Wellenzahl und Form der Bande sind typisch für CNN-Streckschwingungen.

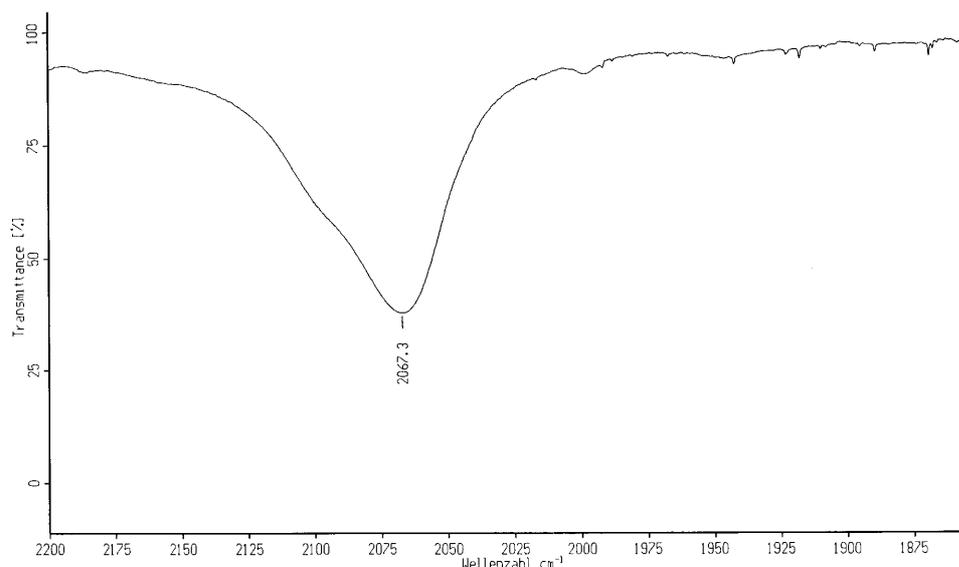


Abb. 3: Infrarotspektrum von **5a**

Das EI-Massenspektrum enthält den Moleküllonenpeak von **5a** bei $m/z = 288$ mit einer Intensität von 30 % sowie ein Fragmentation bei $m/z = 260$, das durch die Abspaltung der N_2 -Gruppe entsteht.

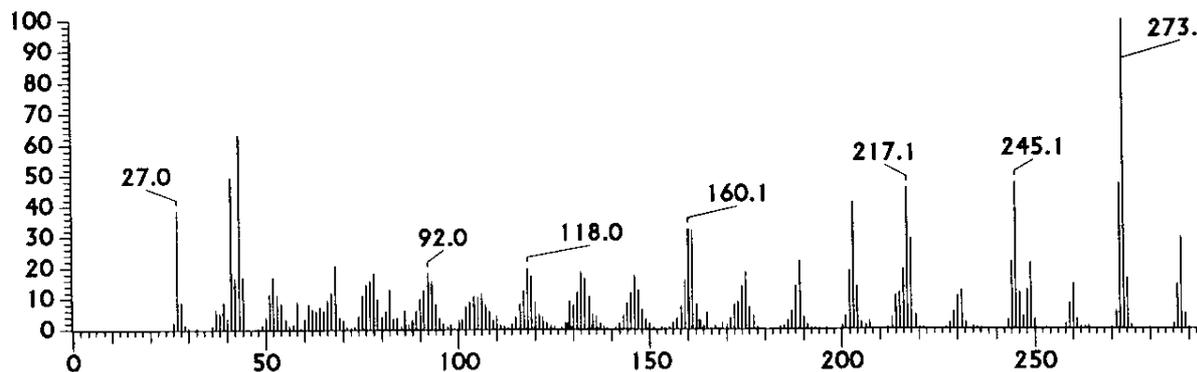


Abb. 4: EI-Massenspektrum von **5a**

Die gemessene Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten gut überein. Aufgrund massenhöherer Fragmentationen ist zu vermuten, dass neben der gewünschten intramolekularen Substitutionsreaktion auch intermolekulare Reaktionen stattfinden, die zur Bildung von Oligomeren führen.

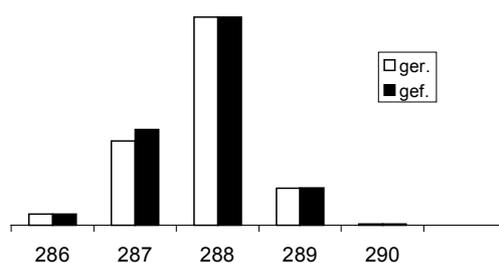


Abb. 5 : Isotopenverteilung von **5a**

Veränderungen in der Reaktionsführung durch Wahl niedrigerer Temperaturen bzw. größerer Lösungsmittelvolumina ergaben keine nennenswerte Ausbeuteverbesserung. Eine Reinigung des Substanzgemisches gelang nicht. Die Diazoverbindung zersetzt sich bei destillativer wie chromatographischer Aufarbeitung.

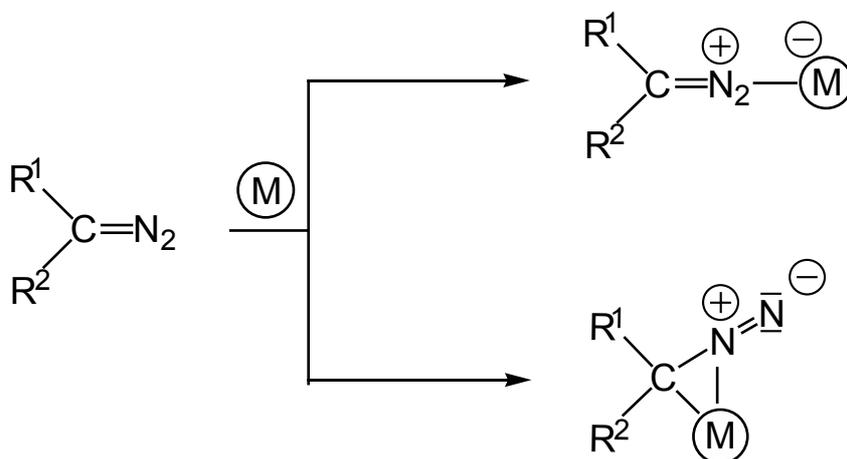
3.1.2 Versuche zur Darstellung von **5b** und **5c**

Zur Darstellung von **5b** und **5c** wird die Zinnkomponente **2** in Toluol bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und mit dem Elektrophil versetzt. Es bildet sich in der Kälte ein dunkelbrauner Niederschlag, der in den gängigen Lösungsmitteln nicht löslich ist.

Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Spektroskopisch können die Diazomethan-Verbindungen **5b** und **5c** nicht nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Boredukte zu Lewis-acide sind und damit eine zu hohe Reaktivität besitzen. Die Folge ist eine Zersetzung der Diazokomponente und die Bildung von Oligomeren oder Polymeren. G. Bertrand hatte diese Problematik schon vermutet^{7b} und auf die Zersetzung der Stannylverbindung hingewiesen. Er verwendete stickstoffsubstituierte Borverbindungen, bei denen die Acidität am Boratom und damit die Reaktivität herabgesetzt ist. Allerdings erhielt er keine neuen Diazoverbindungen sondern entsprechende Nitrilimine.

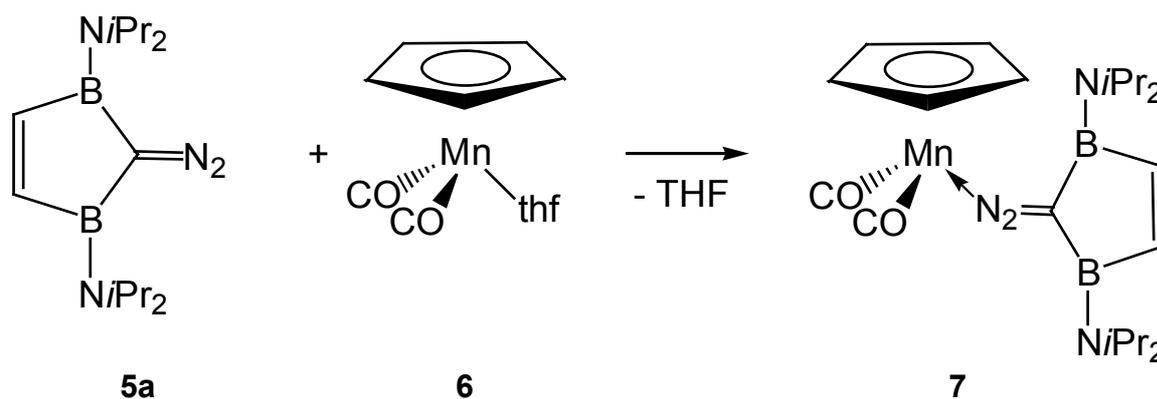
3.1.3 Umsetzung von 5a mit CpMn(CO)₂thf (6)

Diazoverbindungen reagieren mit Übergangsmetallkomplexen sehr vielfältig, wobei die Reaktionsprodukte den Stickstoff enthalten oder stickstofffrei sein können. In dem folgenden Schema sind zwei ausgewählte Beispiele für Reaktionsmöglichkeiten aufgeführt, bei denen der Stickstoff an Übergangsmetallkomplexfragmente koordiniert⁹.



Schema 7: Koordinationsmöglichkeiten von Diazoalkylderivaten an Übergangsmetallkomplexfragmente (M)

Eine Möglichkeit, die Verbindung **5a** zu separieren, bietet die Umsetzung mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan. W. A. Hermann et al. berichten, dass sich in ähnlichen Reaktionen (η^5 -C₅H₅)-Mn(CO)₂[N₂C(R)₂] Komplexe¹⁰ bilden. Das Diazomethanmolekül ist dabei über sein endständiges Stickstoffatom als neutraler einzähniger Zweielektronenligand an das Metallzentrum koordiniert. Der Komplex **6** wird aus Cymantren photochemisch durch Substitution eines CO-Liganden durch Tetrahydrofuran in Lösung erhalten¹¹.



Gl. 5: Komplexierung der Diazomethan-Verbindung **5a**

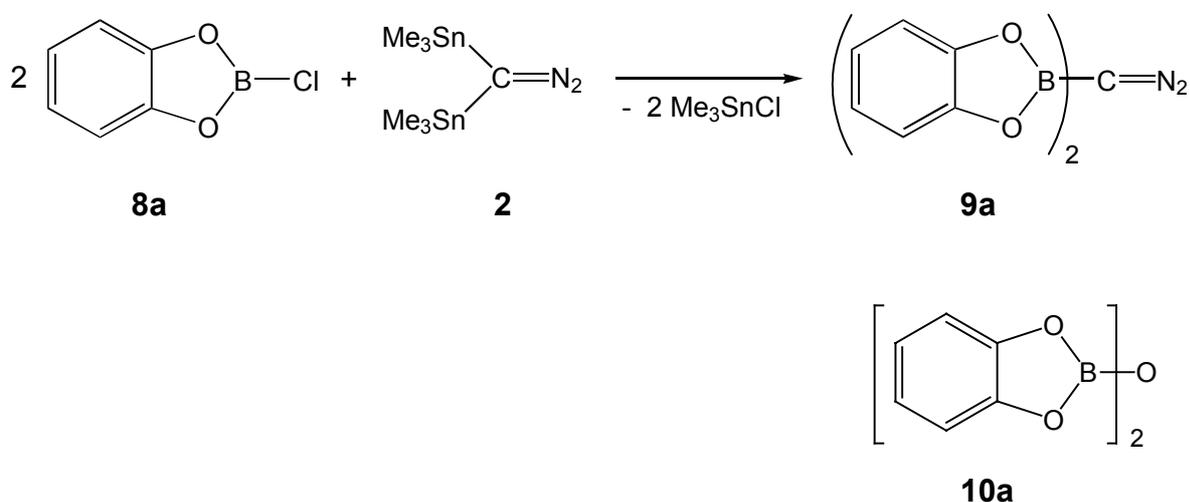
Die Reaktion (Gl.5) wurde bei -50 °C in Toluol durchgeführt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein rot-braunes Öl, das im EI-Massenspektrum den Moleküllionenpeak $m/z = 464$ (mit einer Intensität von 0.3 %) aufweist. Die IR-Banden lassen sich durch Literaturvergleich zuordnen¹⁰. Die beiden Absorptionen bei 2022 bzw. 1960 cm^{-1} entsprechen der CO-Valenzschwingung, während die Bande bei 1935 cm^{-1} zur N₂-Absorption gehört. Der Komplex **7** ist an der Gruppierung Mn-N₂-C gewinkelt gezeichnet. Es soll andeuten, dass die CN₂-Gruppierung nicht linear vorliegt. Diese Darstellung stützt sich auf bereits strukturell charakterisierte Mn-Komplexe dieses Typs¹⁰. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung über Florisil mit Toluol/Tetrahydrofuran konnte die Verbindung nicht rein erhalten werden.

3.2 Diboryldiazomethan-Derivate

3.2.1 Synthese und spektroskopische Eigenschaften von Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (**9a**)

In Kapitel 3.1 wurde berichtet, dass die Reaktionen von metallierten Diazoverbindungen mit Elektrophilen entweder zur thermodynamisch stabileren Diazoverbindung oder zum kinetisch kontrolliertem Nitrilimin reagieren kann. Zur weiteren Untersuchung von Ummetallierungsreaktionen am Diazokohlenstoffatom werden Catecholchlorboran und Derivate dieser Verbindung als Elektrophile eingesetzt.

Der relativ geringe sterische Anspruch dieser Verbindungen soll dazu dienen, die Reaktion in Richtung der diborylierten Diazoverbindung zu führen. Bisher wurden nur Aminochlorborane mit Bis(trimethylstannyl)diazomethan umgesetzt. Die Sauerstoffatome führen zu einer veränderten elektronischen Situation am Boratom. Es ist von Interesse, inwieweit die freien Elektronenpaare am Sauerstoff mit den Boratomen wechselwirken und damit den Bindungszustand des Diazomethanmoleküls verändern. Substituierte Benzo-1,2-diole und Diazomethan dienen als Ausgangsstoffe zu Darstellung von Diboryldiazomethanverbindungen. Aus der Reaktion von Benzo-1,2-diol-Derivaten mit BCl_3 erhält man substituierte 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborole, die mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ zu benzosubstituierten Diboryl-diazomethan-Verbindungen reagieren. Als weiteres Produkt entsteht das Bis(1,3,2-benzodioxa-2-borolyl)oxan **10a**. Auf welche Weise das Diboryloxan entsteht, ist noch nicht gesichert.



Gl. 6: Darstellung von **9a**

Es ist jedoch aus der Literatur bekannt¹², dass bei Reaktionen mit Catecholchlorboranen häufig die entsprechenden Sauerstoffverbindungen entstehen. Die Herkunft des Sauerstoffs kann in diesem Fall nur durch die Spaltung der Kohlenstoff- bzw. Bor-Sauerstoffbindung erklärt werden.

8a wird mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ **2** bei -50°C umgesetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Es entsteht Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (**9a**) und das Bis(1,3,2-benzodioxa-2-borolyl)oxan (**10a**) in einem Verhältnis von 3:7 (nach ^{11}B -NMR). Die Verbindungen sind in Pentan schlecht, in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich, sie lassen sich durch fraktionierte Kristallisation nicht trennen. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man für die aromatischen Protonen ein breites Multiplett bei 7.18 - 7.31 ppm. Die ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Signal für das Diazokohlenstoffatom ist nicht detektiert worden. Das ^{11}B -NMR-Signal von **9a** erscheint bei $\delta = 33$ und für **10a** aufgrund der Sauerstoffbrücke einen Wert von $\delta = 23$.

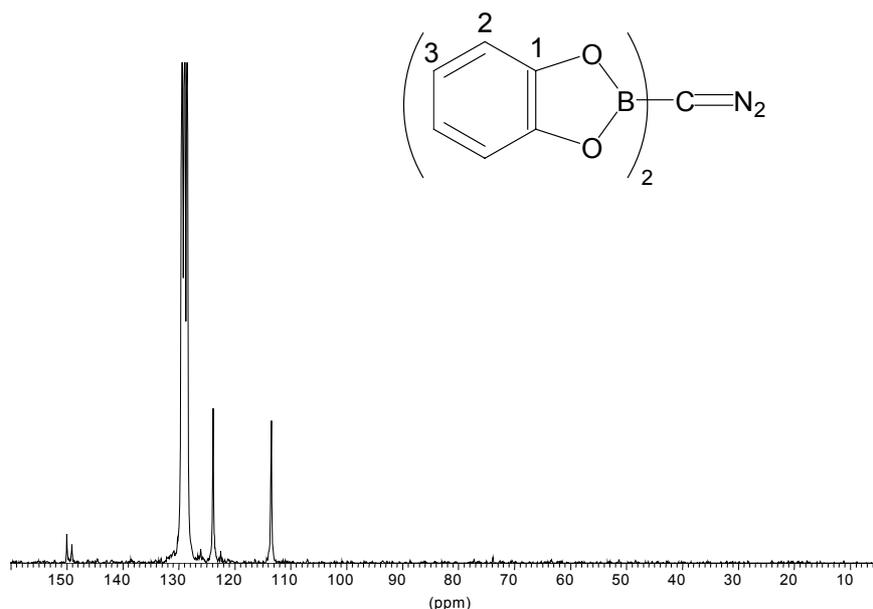


Abb. 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von **9a**

Tab.1: ^{13}C -NMR-Daten von **9a**

^{13}C -NMR	C1	C2	C3	CB
9a	150	124	114	n.b.

Im EI-Massenspektrum treten der Molekülionenpeak von **9a** $m/z = 278$ und ein Fragment mit $m/z = 250$ ($M^+ - N_2$) auf. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen bestätigt das Vorliegen von **9a**.

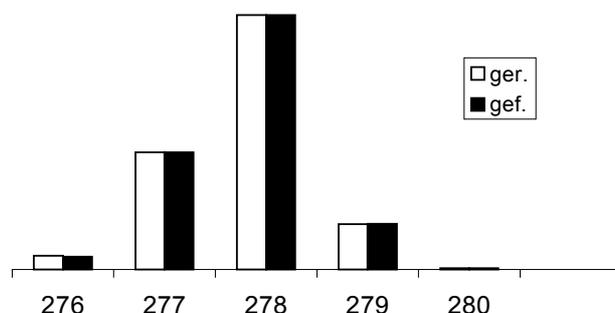


Abb. 7: Isotopenverteilung von **9a**

Im IR-Spektrum erscheint die charakteristische 'Diazobande' bei 2119 cm^{-1} . Die Intensität und Lage der CNN-Valenzschwingung ist typisch für Diazoverbindungen. Die Wellenzahl ist mit der monoborylierten Diazoverbindung von Schöllkopf vergleichbar (siehe Kapitel 1). Es ist daher zu vermuten, dass der Bindungszustand durch ein weiteres Boratom am Diazokohlenstoffatom nicht wesentlich beeinflusst wird.

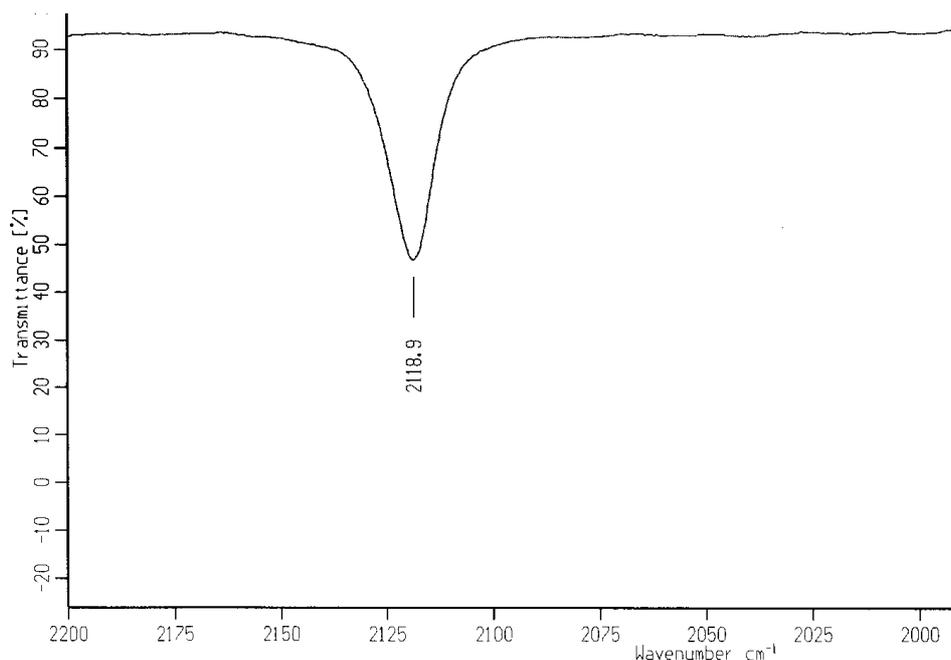


Abb. 8: Infrarotspektrum von **9a**

3.2.2 Kristallstrukturanalyse von 9a

Aus einer Toluollösung wurden für eine Röntgenstruktur geeignete Kristalle von **9a** erhalten. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/n$). Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Die Zelle hat Kantenlängen von $a = 0.710(3) \text{ \AA}$, $b = 5.729(10) \text{ \AA}$ und $c = 19.530(7) \text{ \AA}$, ihr Volumen ist 1277.29 \AA^3 . Die Winkel betragen $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 94.71^\circ$. Von 1665 gemessenen Reflexen hatten 794 eine Intensität von $I > 2\sigma_i$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome in berechneten Lagen isotrop auf $R = 0.0653$ und $wR = 0.1100$ verfeinert.

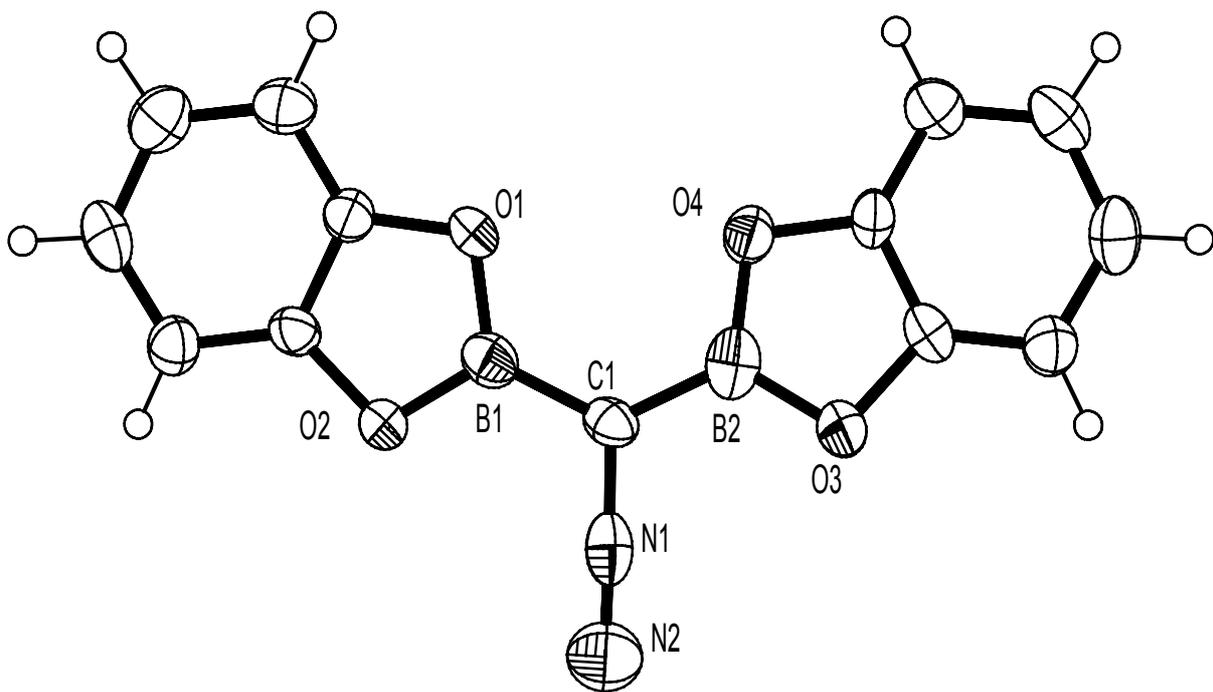
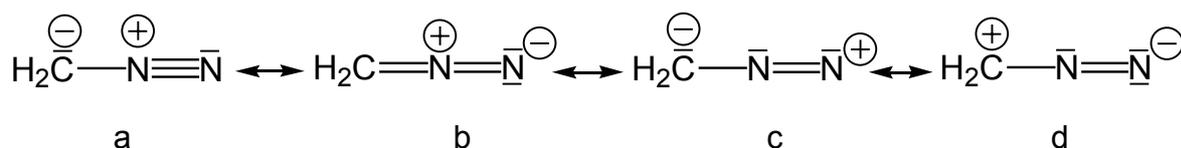


Abb. 9: Molekülstruktur von **9a**

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **9a**

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel[°]
B1–O1	1.376(8)	B1–O1–C2	105.0(4)
B2–O4	1.385(9)	B2–O4–C13	104.4(5)
B1–C1	1.508(9)	C1–B1–O1	123.4(6)
B2–C1	1.504(9)	C1–B2–O4	122.0(6)
C1–N1	1.350(8)	B1–C1–N1	115.2(6)
N1–N2	1.149(7)	B1–C1–B2	129.1(6)

9a ist planar gebaut, da die Catecholgruppen keinen sterischen Einfluß aufeinander ausüben. Anhand der Röntgenstrukturdaten, des IR-Spektrums und deren Vergleich mit Literaturdaten¹³ läßt sich der Bindungszustand von **9a** bewerten. Diazoalkane können durch die mesomeren Grenzformeln $a \leftrightarrow b \leftrightarrow c \leftrightarrow d$ beschrieben werden, wobei den Grenzformeln a und b die Hauptbedeutung zukommt.

**Abb. 10:** Grenzformeln von Diazomethan

Aufgrund der Linearität des Moleküls ist das Diazokohlenstoffatom als sp^2 - und die beiden Stickstoffatome als sp -hybridisiert zu betrachten. Von den sechs π -Elektronen bilden zwei die Zweizentren- π_y -Bindung aus, während je zwei weitere in die Dreizentren- π_x -Molekülorbitale eingehen.

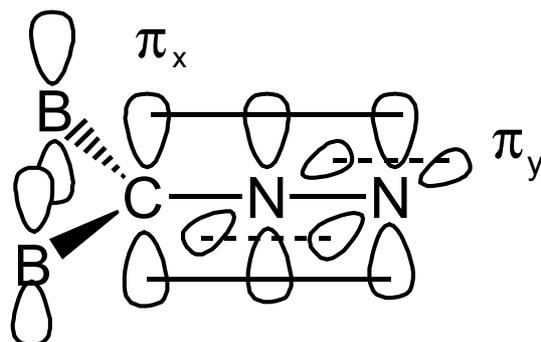


Abb. 11: Atomorbitale für die Bildung der π -Molekülorbitale

Die Wechselwirkung des π_x -Orbitals mit den leeren p-Orbitalen der Boratome ist relativ gering, da die C1-B1(B2)- Bindungslänge nur geringfügig (ca. 0.1 Å) gegenüber einer normalen B-C-Einfachbindung verkürzt ist. Mit 2119 cm^{-1} ist die CN_2 -Valenzschwingung im Vergleich zur monoborylierten Verbindung von Schöllkopf⁵ (siehe Kap.1) nicht nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Ursache, dass sich der -M-Effekt der Boratome nicht bemerkbar macht, ist auf die Beteiligung der Grenzstruktur **9a(3)** (Abb.12) zurückzuführen, wodurch die Aufnahmebereitschaft des Boratoms für das einsame Elektronenpaar am Kohlenstoffatom herabgesetzt wird.

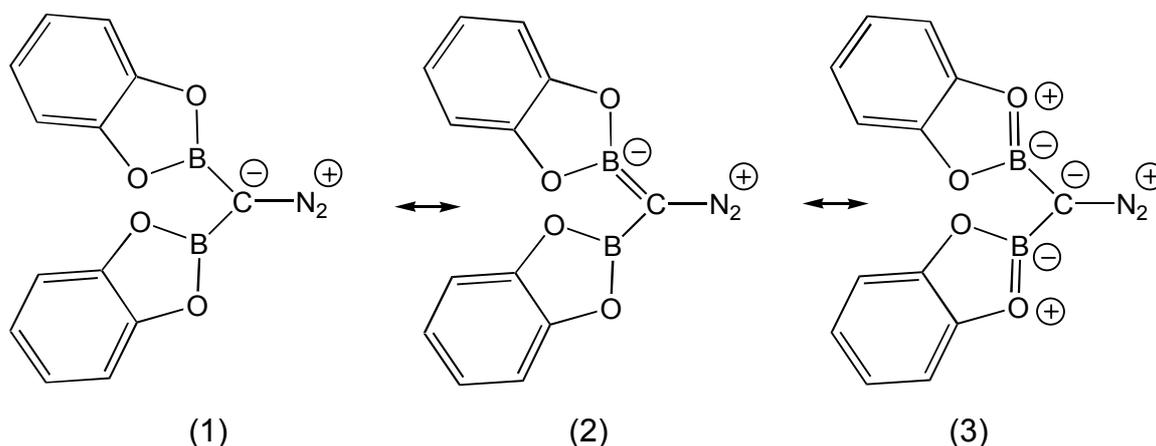


Abb. 12: Grenzstrukturen von **9a**

Das Elektronenpaar am Diazokohlenstoffatom **9a(1)** wechselwirkt mit dem benachbarten N-Atom, was in der verkürzten C1-N1 Bindungslänge erkennbar ist¹⁴. Die N1-N2-Bindungslänge beträgt $1.14(9)\text{ Å}$. Sie besitzt damit einen partiellen Dreifachbindungsanteil.

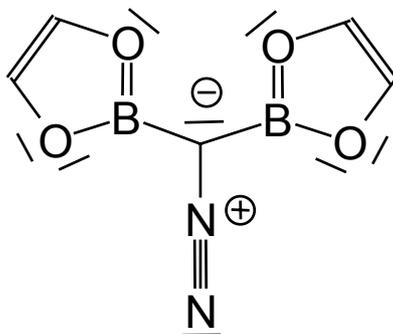
Aufgrund der geringen B-C-Bindungsverkürzung und der Infrarotbande kann den Grenzstrukturen a und b auch bei Verbindung **9a** der größte Beitrag zugeschrieben werden (Abb. 10).

3.2.2 Grenzorbitale der Verbindung **9a**

Methoden

Da die Verbindung nur aus Elementen der zweiten Periode besteht, sollten zum einen relativistische Effekte keine Rolle spielen. Zum anderen sollten die elektronischen Zustände (Anhaltspunkt: HOMO-LUMO-Abstand) weit genug getrennt sein, um auf Mehrdeterminanten-Verfahren verzichten zu können. Das einzige Problem stellt die Systemgröße dar, für die Standardbasissätze schnell zu Kapazitätsproblemen führen können (z.B. 6-31G* entspricht 331 Basisfunktionen).

Daher ist an einigen Stellen das System durch den Ersatz von Catechol durch Ethendiol verkleinert worden. Dieses verkleinerte System soll im folgenden mit **A** angesprochen werden.



A

Abb. 13: System **A**

Diese Vereinfachung ist auch durch Erfahrungen aus der Carbenchemie begründet. Das Catecholboryl-Anion $[(\text{H}_4\text{C}_6)\text{O}_2\text{B}]^-$ ist isovalenzelektronisch mit Arduengo-Carbenen. Deren elektronischen Eigenschaften werden aber nicht gestört, wenn man die H_4C_6 -Gruppe durch eine Doppelbindung ersetzt.

Das Hauptaugenmerk der Geometrieoptimierung ist auf die Reproduktion der Strukturdaten aus Röntgenbeugungsuntersuchungen gerichtet. Sollte es mit einer Methode (u.U. mit reduziertem Molekül, s.o.) gelingen, die B-C-, C-N- und N-N-Abstände zu reproduzieren, kann mit dieser Methode auch die Analyse der elektronischen Struktur vorgenommen werden.

Es sind semiempirische Verfahren (AM1¹⁵), Hartree-Fock (HF¹⁶) und die Møller-Plesset Störungstheorie in zweiter Ordnung (MP2¹⁷) angewendet worden. An allen Minima auf der Potentialhyperfläche ist die Berechnung der zweiten Ableitungen durchgeführt worden. Daraus ist auch die Nullpunktschwingungsenergie (ZPE) erhalten worden, die immer unskaliert, also in harmonischer Näherung angegeben wird. Als Basis ist in den entsprechenden Fällen die Standardbasis 6-31G* verwendet worden. Die Analyse der elektronischen Struktur ist mit der NBO-Analyse¹⁸ erhalten worden. Alle Berechnungen sind mit dem Programmpaket GAUSSIAN98¹⁹ auf einem IBM-SP2 Rechner durchgeführt worden.

Ergebnisse

Geometrieoptimierungen

Die entscheidenden Bindungslängen aus den optimierten Geometrien für die unterschiedlichen Methoden sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Der N-N-Abstand liegt im Bereich der Genauigkeit, die von semiempirischen Methoden zu erwarten ist (Abweichung für Bindungslängen 0,2 Å, für Winkel 5°²¹). Semiempirische Verfahren basieren auf einer Hartree-Fock Rechnung, bei der alle Integrale durch Parameter ersetzt worden sind, die möglichst genau experimentelle Ergebnisse wiedergeben sollen.

So sind sie zum einen schlechter als Hartree-Fock, zum anderen besser, da sie sich an exakten Erwartungswerten (Messwerten) orientieren. Kann ein Parametersatz das gewünschte Ergebnis nicht erzielen, gibt es keinen Weg das Verfahren systematisch zu verbessern. Deshalb werden semiempirische- und Dichtefunktionalmethoden auch nicht zu den ab initio Methoden gerechnet (wie HF oder MP2). Es liegt also nahe, zunächst eine aufwendigere HF Rechnung zu machen, die zur Verringerung der Rechenkosten erst einmal mit dem verkleinerten System **A** durchgeführt worden ist.

Dort liegen aber, wie in Tabelle 3 zu sehen ist, alle Bindungswerte weit ab von den geforderten. Dies kann entweder an der Verkleinerung des Systems liegen oder an der Vernachlässigung der Korrelationsenergie.

Diese Energie ist definiert als der Energieunterschied zwischen einer HF-Rechnung mit unendlich großem Basissatz und der exakten Energie. Sie setzt sich zusammen aus zwei nicht klar zu trennenden Anteilen: einem dynamischen, der durch die Coulombabstoßung jedes Elektrons hervorgerufen wird, und einem statischen, der durch die Annäherung elektronischer Zustände verstärkt wird, und auf den man mit Mehrdeterminantenmethoden reagieren muß.

Tabelle 3: Energie = elektronische Energie für HF und MP2. Für AM1 ist die Energie als Bildungsenergie definiert.

ZPE = zero point energy, Nullpunktschwingungsenergie

	AM1	HF (A)	MP2 (A)	Exp.
Energie/ a.u.	-0.0205347	-649.5052358	-651.366023	
ZPE/ kcal/mol	131.18987	73.61	68.6431	
Abstände/ Å				
B-C	1,350	1,332	1,325	1,350
C-N	1,503	1,529	1,524	1,504
N-N	1,122	1,094	1,149	1,149

Beim MP2 Verfahren, mit dem danach die Geometrie von **A** optimiert worden ist, wird die Korrelationsenergie (vor allem die dynamische) störungstheoretisch berücksichtigt, und liefert in der Regel hinreichend genaue Ergebnisse. Dies trifft auch bis auf den B-N-Abstand zu. Dieser Fehler kann entweder an der Verkürzung des Systems liegen, oder an einem ungenügenden Niveau der Rechnungen (zu große Konvergenzgrenzen bei flacher Potentialhyperfläche etc.).

Der Versuch, das volle System auf MP2/6-31G* Niveau zu berechnen ist einem größeren Projekt vorbehalten. Hier kann nur noch verglichen werden, ob die Abweichungen vom Experiment einen großen Einfluß auf die elektronische Struktur haben.

Elektronische Struktur

Grenzorbitale

Die erste Information über die elektronische Struktur ist die energetische Lage und das Aussehen der Grenzorbitale. Die angegebenen Werte werden gern zum Vergleich mit experimentellen Daten herangezogen.

Die Lage des HOMO kann nach Koopmanns Theorem mit der Ionisierungsenergie gleichgesetzt werden. Die Gleichsetzung des LUMO mit der Elektronenaffinität ist allerdings mit einem großen Fehler behaftet. Die Größe der Lücke gibt einen ersten Anhaltspunkt für die Lage des ersten angeregten Singlettzustands.

Tabelle 4: Gap-Energien von **9a**

Abstände	AM1	HF (A)	MP2 (A)
HOMO/ hartree	-0,32746	-0,30829	-0,31183
LUMO/ hartree	-0,02173	0,13561	0,11520
Lücke/ hartree	0,30567	0,4439	0,42703
Lücke / eV	8,32	12,08	11,62

Die Grenzorbitaleenergien von Diazomethan liegen bei 9.0 eV für das HOMO und 1.8 eV für das LUMO²⁰.

Die Grenzorbitale sind in der folgenden Abbildung zusammengestellt. Sie stammen aus der AM1-Rechnung am vollständigen System, und werden für das reduzierte System **A** ähnlich aussehen. Die bindenden, hochliegenden π -Orbitale zeigen dabei keine Überlappung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den Catecholgruppen.

Eine π -Wechselwirkung zwischen diesen Molekülfragmenten scheint daher nicht vorzuliegen.

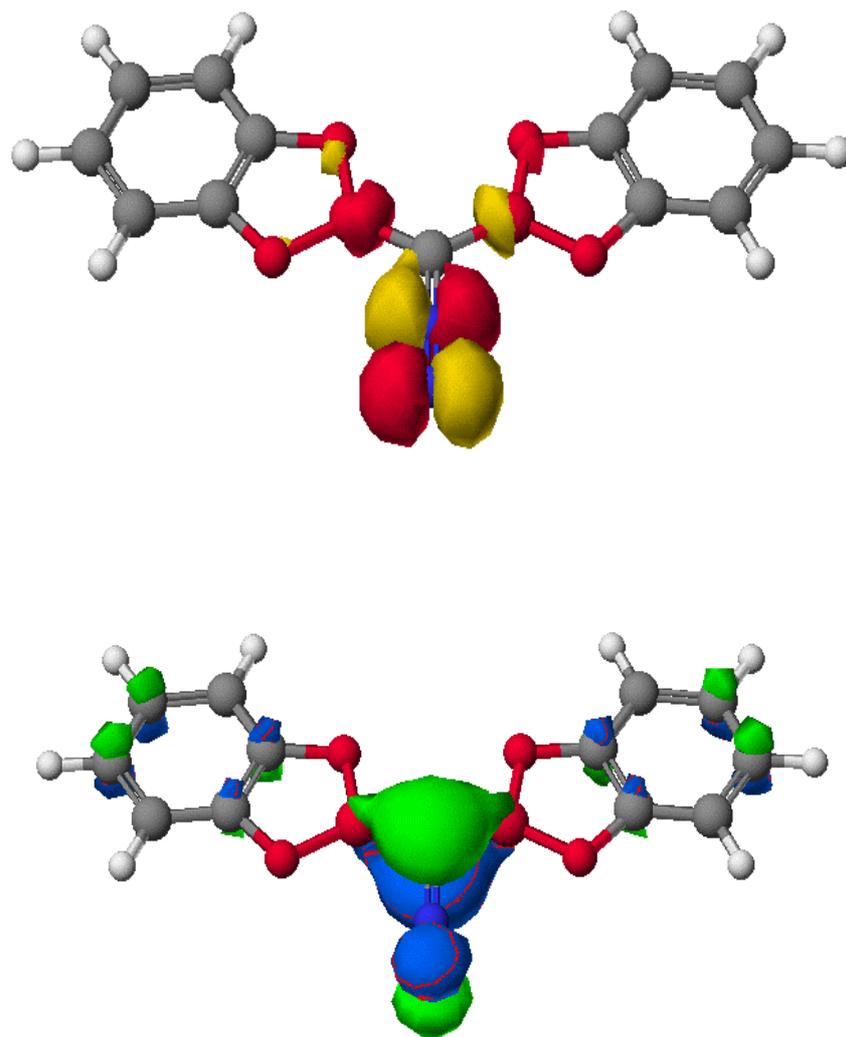


Abb. 14: HOMO und LUMO von **9a**

NBO Analyse

Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wurde auf MP2-Niveau erzielt. Die dort optimierte Geometrie und die so erzielte Wellenfunktion ist die Grundlage für die Analyse der elektronischen Struktur, deren Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefasst sind.

Tabelle 5: Ergebnisse der NBO-Analyse.

Bindung	Polarität	Besetzung	Atom	Ladung	π -Ladung
B-C	31% / 69% (30,9% / 69,1%)	1,89 (+0,01)	C	-0,74(-0,01)	1,33 (+0,01)
C-N	36% / 64% (35,7% / 64,3%)	1,96 (0,00)	N1	0,14 (+0,01)	1,31 (-0,01)
			N2	0,05 (0,00)	1,11 (0,00)
Freies Elektronenpaar	π -Charakter	Besetzung	B	1,07 (0,00)	0,47 (-0,01)
C	>99,9% (>99,9%)	1,33 (-0,01)	O'	-0,66 (0,00)	1,72 (0,00)
			O''	-0,67(0,00)	1,73 (0,00)

Ladungen in Einheiten der Elementarladung. Die Werte in Klammern entsprechen den Änderungen durch künstliches Einstellen experimenteller Bindungslängen.

Die NBO-Analyse basiert auf unitären Transformationen der Dichtematrix, d.h. sie wird physikalisch nicht verändert, aber aus ihr kann zum Schluß eine Interpretation im Sinne einer Lewis-Struktur gezogen werden. Die Lewis-Struktur auf der gewählten Grundlage ist in Abb. 13, zu sehen. Die Bindung zwischen den Stickstoffzentren wird im Sinne einer Dreifachbindung interpretiert. Sie sind elektrisch fast neutral und bilden mit ihren π -Ladungen eine Doppelbindung. Die Borzentren tragen die geringste π -Ladung und sind damit die π -aziden Zentren des Moleküls zwischen den π -Basen Sauerstoff und Kohlenstoff. Dieser ist annähernd sp^2 -hybridisiert und trägt ein freies π -Elektronenpaar, das mit 1.33 Elementarladungen besetzt ist. Das π -System mit seinen 16 Elektronen ist demnach in die zwei Fünfringe und die Diazogruppe aufgeteilt, ohne dass es zu substantiellen Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoffzentrum kommt.

Es bleibt nun noch zu überprüfen, ob die Abweichungen von den experimentellen Vorgaben in der Geometrie großen Einfluß auf die elektronische Struktur haben. Dazu werden die B-C -, C-N - und die N-N -Bindung künstlich auf dem experimentellen Wert gehalten; der Rest des Moleküls wird in der Minimumgeometrie fixiert.

Diese Struktur ist kein stationärer Zustand, liegt ca. 2.70 kJ/mol über dem Minimum und ist experimentell nicht beobachtbar.

Es ist aber dennoch für ihn die NBO-Analyse durchgeführt worden. Die Abweichungen zu den Ergebnissen der Analyse des Minimums sind sehr klein und in Tabelle 5 in Klammern angegeben. Es ist daher nicht anzunehmen, dass die Behebung der Fehler in der Geometrieoptimierung zu einer substantiell anderen Sichtweise der elektronischen Struktur führt.

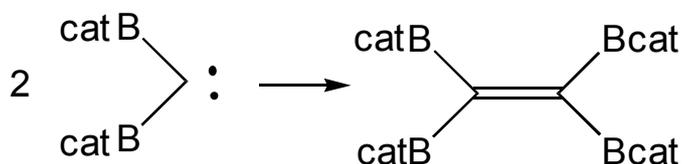
(Die Berechnungen wurden von J. Rissler an der Universität Marburg durchgeführt)

3.2.4 Reaktivität von Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (9a)

Im folgenden wird die Reaktivität von **9a** untersucht. Die Verbindung ist in Toluol bis 60 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur findet Zersetzung statt. Bestrahlt man die Diazoverbindung bei -70°C mit einer Quecksilberlampe, so zersetzt sie sich innerhalb einer halben Stunde vollständig.

Der Grund dafür ist die Abspaltung der Stickstoffgruppe. Definierbare Folgereaktionen, verursacht durch entstandene Carbene, sind anhand massenspektrometrischer Untersuchungen nicht festzustellen.

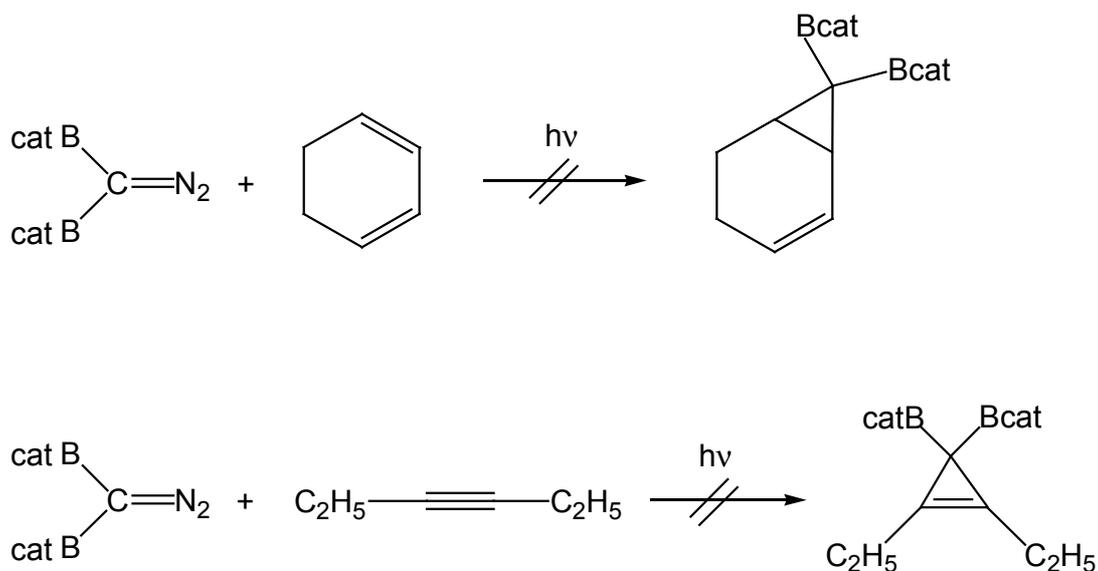
Eine mögliche Reaktion wäre die Bildung von Tetrakiscatecholborylethen gewesen, das aus der Kombination von zwei Singlettcarbenen entstehen könnte.



Gl. 7: Mögliche Dimerisierung des Diborylcarbens

Fast alle aus Diazoverbindungen erzeugten Carbene addieren sich an Olefine und Acetylene zu Cyclopropan- bzw. Cyclopropenderivaten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht **9a** mit Cylohexadien und Hexin zu den entsprechenden Produkten umzusetzen.

Die Reaktion von Cyclohexadien mit dem intermediär entstehenden Carben kann zur einfachen oder doppelten Addition an das Dien führen. Schema 8 zeigt die einfache Addition. Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche gelang es nicht derartige zyklische Verbindungen nachzuweisen. Als mögliche Ursache kommt die hohe Reaktivität der Diborylcarbene in Betracht, die zu nicht definierten Produkten führt.



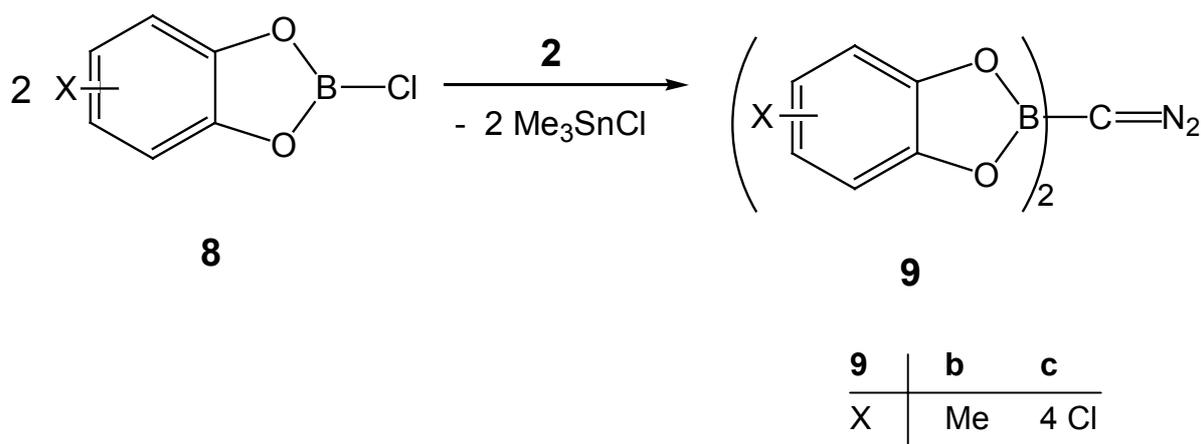
Schema 8: Mögliche Addition von Bis(catecholboryl)carben an Doppel- und Dreifachbindungen

Ein weiterer Versuch ist die Umsetzung von **9a** mit CpMn(CO)₂thf (**6**) bzw. mit ClRh(P*i*Pr₃)₂²¹ (**11**). Ziel ist es, eine „end-on“-Koordination des N₂CB(cat)₂-Liganden an das Metallkomplexfragment zu erreichen. In beiden Fällen können die gewünschten Produkte nicht erhalten werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass der indirekte Beweis für das Diborylcarben schwierig ist. Der Grund dafür liegt in der hohen Reaktivität des Carbens, die zu nicht eindeutigen Reaktionen führt. Hinzu kommt, dass das verwendete Edukt eine Mischung aus der Diazoverbindung **9a** und dem Diboryloxan **10** ist, ein Umstand, der die Anzahl der möglichen Reaktionswege erhöht und die Auswertung der Spektren erschwert.

3.2.5 Versuche zur Darstellung von Bis(6-methyl-benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan und Bis(tetrachloro-benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan

Der Einfluß von Substituenten am Benzolring soll bei der Umsetzung von Bis(6-methylbenzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (**8b**) und Bis(tetrachlorobenzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (**8c**) mit Bis(trimethylstannyl)diazomethan (**2**) untersucht werden.



Gl. 8: Darstellung von Catecholboryldiazomethan-Derivaten

Die Reaktionen werden in Toluol bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Substituenten einen starken Einfluß auf die Reaktion ausüben. Die Synthese von **9b** gelingt in 30%-iger Ausbeute. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Protonen im Aromatenbereich, zusätzlich erscheinen Signale bei $\delta = 2.1-2.3$, die auf Zersetzungsprodukte hindeuten. Im ¹¹B-NMR-Spektrum treten Signale bei $\delta = 33$ und 23 auf; letzteres deutet auf das Diboryloxan **10** hin.

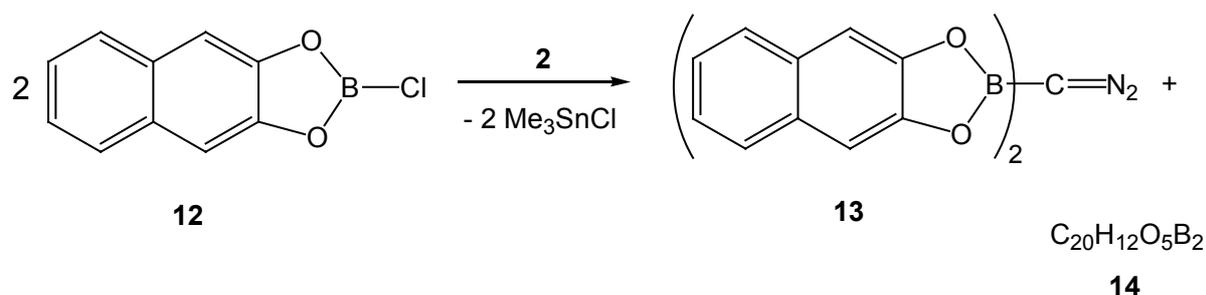
Das Infrarotspektrum zeigt bei 2118 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande, die charakteristisch für die 'Diazo-Gruppe' ist. Sie stimmt mit der Absorptionsbande der Verbindung **9a** überein und liefert damit ein Beweis für das Entstehen von **9b**.

Es gelingt nicht, **9b** von den Nebenprodukten abzutrennen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung über Florisil mit Toluol als Laufmittel führte zur Zersetzung. Die Darstellung von **9c** gelang nicht. Bei der Umsetzung in der Kälte färbt sich die Lösung tiefbraun. Es bildet sich ein in gängigen Lösungsmitteln nicht mehr löslicher Feststoff.

Die Ursache für dieses Reaktionsverhalten ist wahrscheinlich auf die von den Chloratomen verursachte elektronische Veränderung oder auf den höheren sterischen Anspruch des chlorierten Catecholderivates zurückzuführen.

3.2.6 Synthese und Eigenschaften von Bis(naphtho-1,3-dioxa-2-borolyl)-diazomethan **13**

Naphtho-2-chloro-1,3-dioxa-2-borol (**12**) wird zur Darstellung von **13** mit Bis(trimethylstannyl)diazomethan (**2**) in der Kälte umgesetzt. Es entsteht das gewünschte Diazoprodukt und die entsprechende Oxoverbindung **14** in einem Verhältnis von 3:7.



Gl. 9: Darstellung von **13**

Die Verbindung ist farblos und in Toluol schlecht löslich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die aromatischen Protonen Multipletts bei $\delta = 7.27$ und $\delta = 7.69$. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **13** treten bei $\delta = 33$ und von **14** bei $\delta = 23$ die erwarteten Signale auf. Das EI-Massenspektrum enthält das Molekülionensignal von **13** bei $m/z = 378$ mit einer Intensität von 100 % sowie einem Fragmentation, das durch die Abspaltung der N_2 -Gruppe entsteht. Berechnete und gemessene Isotopenverteilungen stimmen gut überein. Das Infrarotspektrum zeigt bei 1122 cm^{-1} die typische CNN-Valenzschwingung.

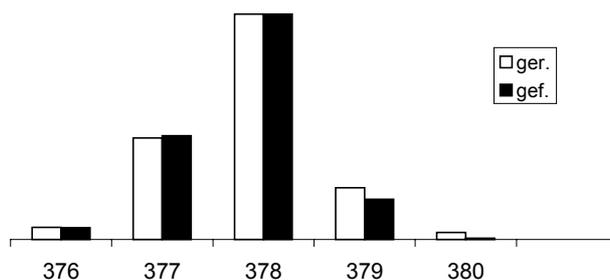


Abb. 15 : Isotopenverteilung des Molekülions von **13**

Die Reaktionen zeigen, dass es möglich ist, mit Catechol- oder Naphtholchlorboranen eine doppelte elektrophile Substitution am Diazokohlenstoffatom zu erreichen. Zusätzlich entstehen bei dieser Umsetzung immer die entsprechenden Diboryloxane **10a,b** und **14**. Da die Reaktionen in getrocknetem und mit Schutzgas gesättigtem Toluol durchgeführt wurden, kann die Entstehung dieser Verbindungen nur durch eine Zersetzungsreaktion der Catecholchlorborane erklärt werden.

3.3 Borylnitrilimine

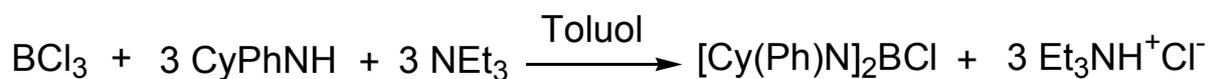
3.3.1 Darstellung von C,N-[Di(N,N-cyclohexylphenylamino)boranyl]nitrilimin (3c)

Die von Bertrand beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass es nicht möglich ist durch Umsetzung von metallierten Diazoverbindungen mit Aminohalogenboranen diborylierte Diazoverbindungen darzustellen. Ausgehend von Bis(diisopropylamino)- und Bis(dicyclohexylamino)chlorboran entstehen ausschließlich die entsprechenden Nitrilimine (Kapitel 1). Ursache für dieses Reaktionsverhalten sind seiner Meinung nach hauptsächlich die sterisch anspruchsvollen Reste am Stickstoffatom.

Es soll untersucht werden, welche Auswirkung eine Veränderung der Substituenten am Stickstoffatom auf die Reaktion hat. Gewählt werden Reste mit geringerer Raumausfüllung und elektronenziehenden Arylgruppen.

Die Umsetzungen werden mit folgenden Aminohalogenboranen durchgeführt: [Cy(Ph)N]₂BCl (**1c**), (Ph₂N)₂BCl (**1d**), (Me₂N)₂BCl (**1e**).

Di(cyclohexylphenylamino)chlorboran²² **1c** erhält man aus BCl₃, Cyclohexylphenylamin und der Base Triethylamin (Gl.10).



Gl. 10: Darstellung von **1c**

Die Edukte werden in der Kälte umgesetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 394$ mit einer Intensität von 23 %.

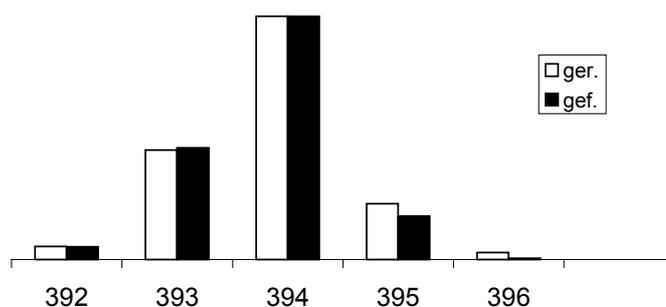


Abb. 16: Isotopenverteilung von **1c**

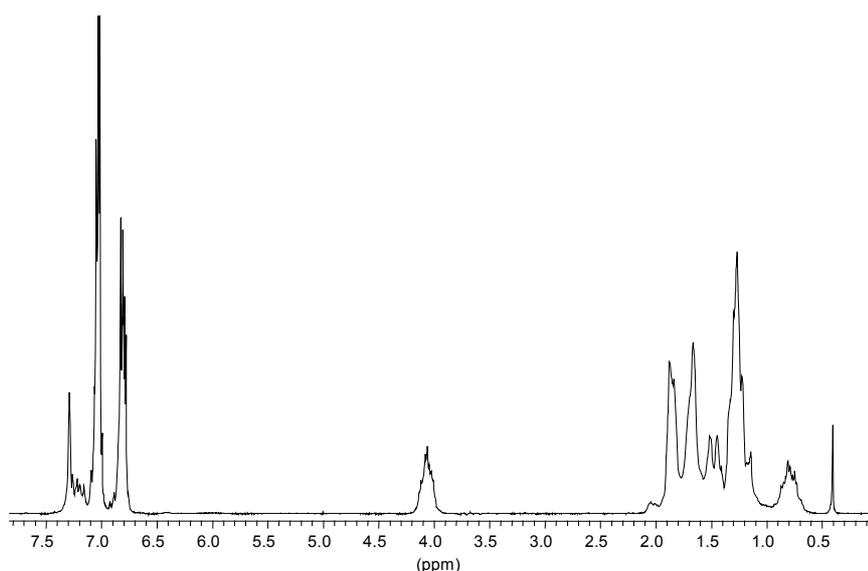


Abb. 17: ¹H- Spektrum von **1c**

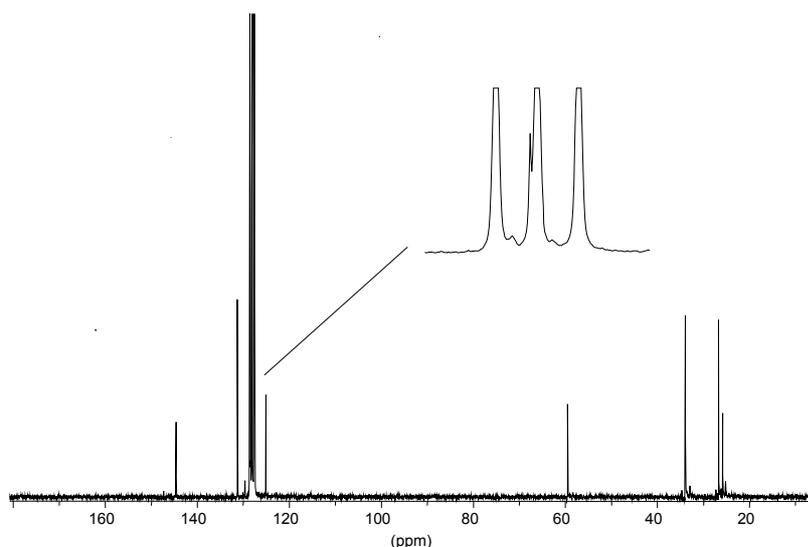


Abb. 18: ^{13}C -NMR-Spektrum von **1c**

Die Ausbeute beträgt 93 %, der Schmelzpunkt liegt bei 130 °C. Abb.17, 18 zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1c**. Das ^{11}B -NMR Signal erscheint bei $\delta = 29$. Die CHN- Analyse bestätigt die Verbindung **1c**.

Die Umsetzung von **1c** mit **2** führt zum Diborylnitrilimin **3c**, das als gelbes Öl anfällt. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 758$ mit einer Intensität von 19 %. Die gemessenen Intensitäten stimmen mit den berechneten überein.

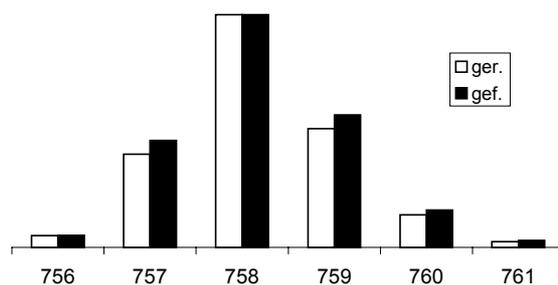


Abb. 19: Isotopenverteilung von **3c**

Im ^{11}B -NMR Spektrum erscheint nur ein Peak bei $\delta = 25$. Das Signal ist verbreitert, da es durch die Überlagerung von zwei Signalen entsteht.

Die Lage und Form des Signals entsprechen denen des schon bekannten Bis(dicyclohexyl)nitrilimins **3b**²³. Die ¹H- und ¹³C-NMR Daten zeigen, dass bei der Synthese auch Nebenprodukte entstehen. Versuche **3c** chromatographisch oder destillativ zu isolieren, führten zur Zersetzung.

Im Vergleich zu den bekannten Borylnitrilimininen **3a** und **3b** ist **3c** wesentlich temperaturempfindlicher. Es zersetzt sich schon bei ca. 50 °C zu einer tiefroten polymeren Verbindung.

Tabelle 6: NMR-Daten von **3c** in [d₆]-Benzol

Kernsatz	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
<u>C</u> ₆ <u>H</u> ₅ N	6.8-7.3 (m, 5 H)	126.5, 128.2, 132.3, 147.0
<u>CH</u> ₂	1.5-2.5 (Multipletts)	28.5, 26.2, 34.8
CH ₂ <u>CH</u>	4.5 (m)	59.5, 62.1
<u>C</u> NN		68.2

3.3.2 Umsetzung von Bis(diphenylamino)chlorboran (**1d**) mit (Me₃Sn)₂CN₂ (**2**)

Die Darstellung der kristallinen Verbindung **1d** ist bekannt²⁴. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Struktur aufgeklärt. Die Verbindung **1d** kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle (Raumgruppe P-1). Die Zelle hat Kantenlängen von a = 14.918(3), b = 14.931(3), und c = 18.994(3), ihr Volumen ist 4096.2(1) Å³. Die Winkel betragen α = 77.71(2)°, β = 89.60(2)° und γ = 89.60(2)°. Die Elementarzelle enthält acht unabhängige Moleküle, sie weisen keine signifikanten Unterschiede zueinander auf. Von 28435 gemessenen Reflexen hatten 11764 eine Intensität von I > 2σ_i. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome in berechneten Lagen isotrop auf R = 0.0653 und wR = 0.1100 verfeinert.

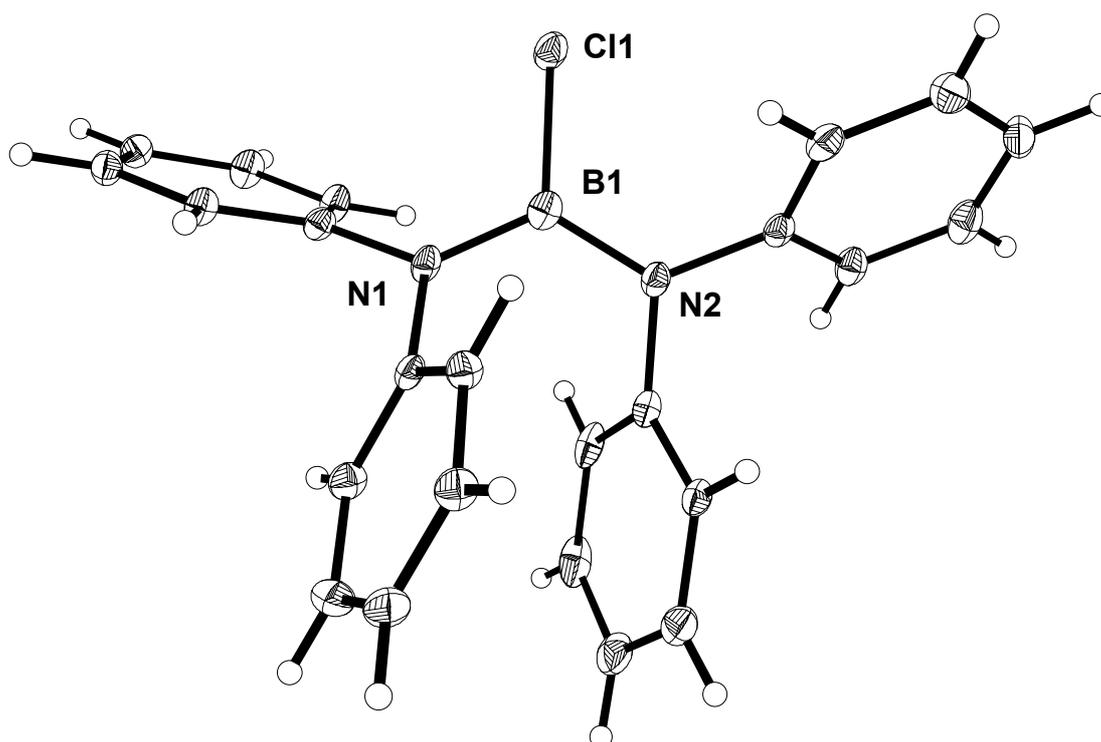


Abb. 20: Molekülstruktur von **1d**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:

B1–N1:	1.423(3)	B1 – N1 – C1:	122.6(2)
B1–Cl1:	1.797(3)	C7 – N1 – C1:	116.79(18)
N1–C :	1.440		

1d wird bei -20 °C mit **2** umgesetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Im EI-Massenspektrum findet man das Molekülionensignal der gewünschten Verbindung bei $m/z = 734$. Es ist mit einer Intensität von 34 % erkennbar.

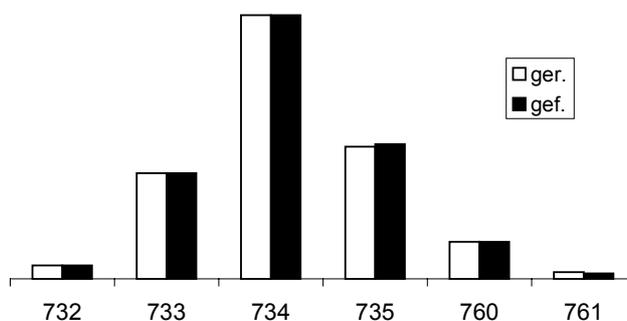


Abb. 21: Isotopenverteilung von **3d**

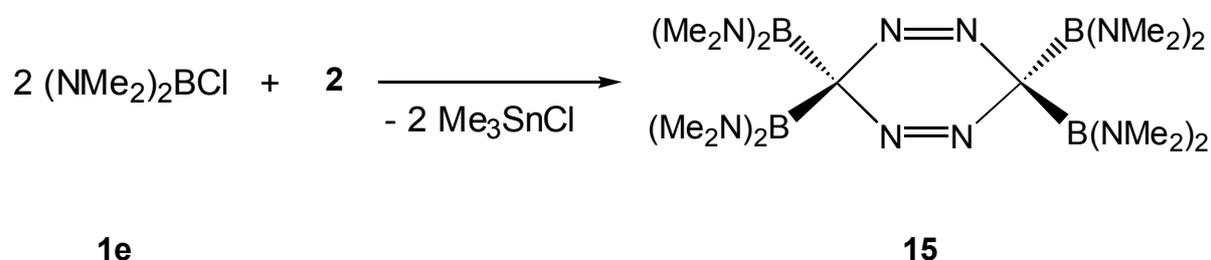
Das Infrarotspektrum weist die typische Bande für Nitrilimine bei 2149 cm^{-1} auf. Sie entspricht einer antisymmetrischen CNN-Streckschwingung²⁵. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Borylnitrilimininen²⁶ ist diese Verbindung thermisch nicht stabil und kann deshalb nicht destilliert werden, sie zersetzt sich schon bei ca. $40\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ein rotes hochviskoses Produkt. Das ^{11}B -NMR Signal erscheint bei $\delta = 27$, die Verschiebung stimmt mit den Literaturdaten anderer Borylnitrilimine überein²⁷.

Die Verbindung **3d** ist nicht frei von Verunreinigungen, sie zeigt im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum die erwarteten Signale bei $6.8\text{-}7.3\text{ ppm}$ (m, 5H) für die Phenylprotonen und bei $126.5, 128.2, 132.3, 147.0\text{ ppm}$ für die Kohlenstoffatome der Arylgruppe.

Die Spektren beweisen, dass bei den verwendeten Aminochlorboranen nicht die gewünschten Diazoverbindungen, sondern die entsprechenden Nitrilimine entstehen. Im Gegensatz zur Verbindung **3b** handelt es sich bei **3c** nicht um einen Feststoff. **3b,c** sind wärme- und luftempfindlich.

3.3.3 Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran (**1e**) mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ (**2**)

Die Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran (**1e**) mit der Stannyilverbindung **2** in THF bei Raumtemperatur führt zur zweifach borylierten Diazoverbindung. Die Ausbeute beträgt 80 %. Das EI-Massenspektrum und IR-Daten zeigen, dass sich die Verbindung durch Dimerisierung stabilisiert hat.



Gl. 11: Reaktion von **1e** mit **2**

Das EI-Massenspektrum zeigt das Signal für das Dimere bei $m/z = 476$ mit einer Intensität von 25 % und das Monomere bei $m/z = 238$. Die Isotopenverteilung stimmt gut mit den berechneten überein. Daneben treten Fragmente auf, die einer Abspaltung von Dimethylaminogruppen entsprechen.

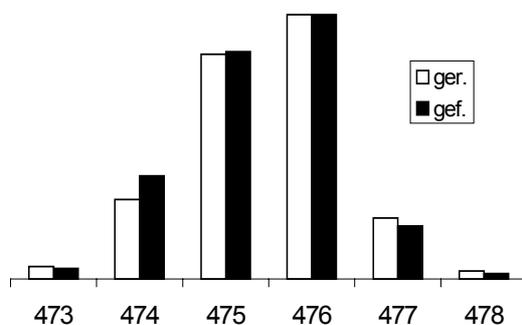


Abb. 22: Isotopenverteilung von 15

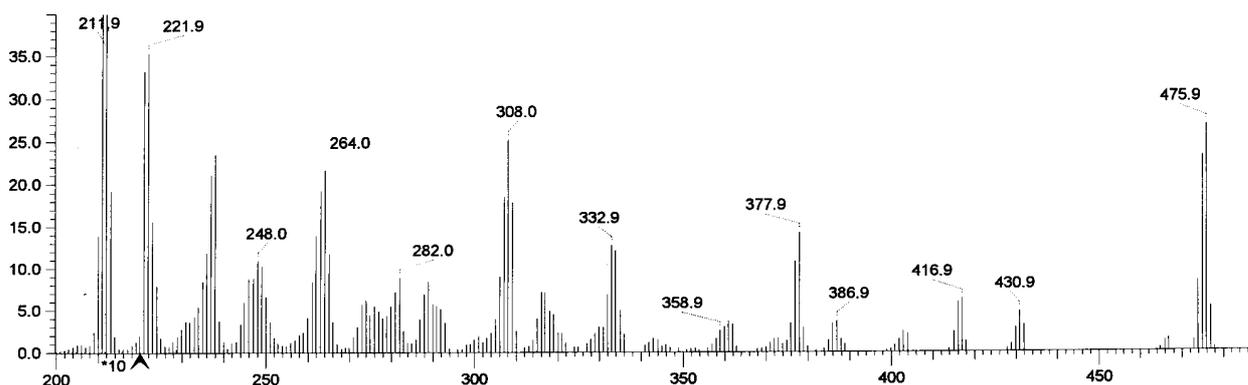


Abb. 23: EI-Massenspektrum von 15

Das in $[d_6]$ -Benzol aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Signal für die Methylprotonen bei $\delta = 2.42$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei $\delta = 39.9$.

Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum detektiert man ein Signal bei $\delta = 27$. Das in Toluol aufgenommene IR-Spektrum unterstützt die Annahme der dimeren Struktur, da die Verbindung infrarotspektroskopisch inaktiv ist. Es tritt keine typische Diazobande im Bereich von 2000 bis 2200 cm^{-1} auf. Eine Bande in diesem Bereich würde auf die Existenz der entsprechenden monomeren Verbindung hindeuten. Ursache der doppelten Substitutionsreaktion am Diazokohlenstoffatom ist der geringe sterische Anspruch der Methylgruppen.

Die Stickstoffatome verringern die Acidität des Boratoms, so dass die negative Ladung des Kohlenstoffatoms schlecht delokalisieren kann. Die Folge ist die beobachtete 1,3-dipolare Assoziation zweier monomerer Einheiten, wie sie in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

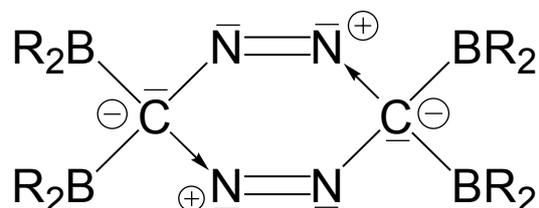


Abb. 24: Dimerisierung von **15**

Die Beobachtungen und Interpretationen stützen sich auf die bereits durchgeführten Untersuchungen von Lappert³ aus dem Jahre 1970. Er postulierte für Bis(trimethylsilyl)diazomethan eine dimere Struktur. Erklärt wurde dieses Verhalten mit der schlechten Delokalisation der negativen Ladung des Diazokohlenstoffatoms zum Silicium. Die entsprechenden Zinn- oder Blei-Diazoverbindungen, bei denen die Delokalisation leichter erfolgen kann, liegen monomer vor.

Die weitere Untersuchung der Reaktion zeigt, dass **15** nicht ausschließlich entsteht. Es bildet sich außerdem ein Addukt aus Trimethylzinnchlorid und Dimethylamin **16**. Das Verbindung kristallisiert in langen farblosen Nadeln, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Verbindung **16** ist luftstabil und schwer im Hochvakuum von der Verbindung **15** zu trennen. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum sind die Methylprotonen der Amino-bzw. Stannyllgruppierung zu erkennen.

Verbindung **16** kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe Pnma). Die Zelle hat Kantenlängen von $a = 12.3668(9) \text{ \AA}$, $b = 10.4411(8) \text{ \AA}$, $c = 7.3279(5) \text{ \AA}$, ihr Volumen ist $946.20(12) \text{ \AA}^3$. Die Winkel betragen $\alpha = \beta$ und $\gamma = 90^\circ$. Von 6775 gemessenen Reflexen hatten 1356 eine Intensität von $I > 2\sigma_I$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome in berechneten Lagen isotrop auf $R = 0.0180$ und $wR = 0.0485$ verfeinert.

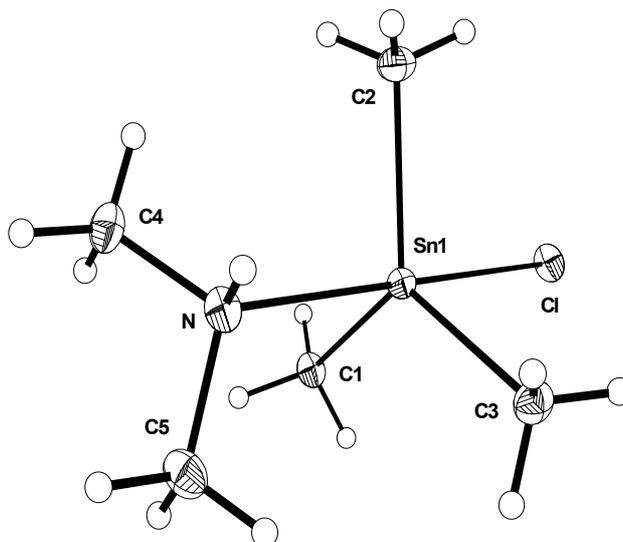


Abb. 25: Molekülstruktur von **16**. Ausgewählte Bindungslängen von **16**:
Sn–N: 2.359(2), Sn–C1: 2.1280(18), Sn–Cl: 2.6495(6)

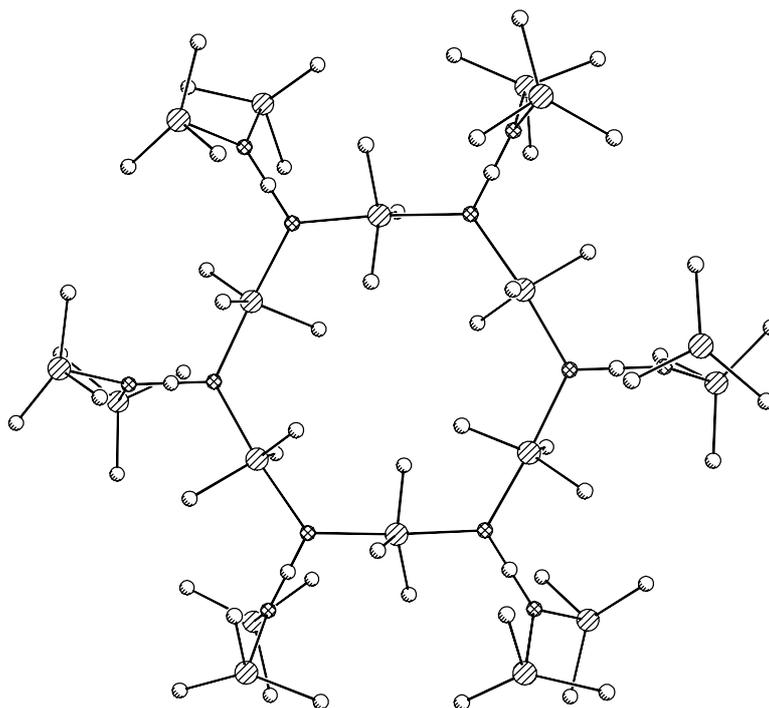
3.3.4 Umsetzung von **2** mit **1d** im Verhältnis 1:1

Zum besseren Verständnis des Reaktionsverhaltens der Verbindung **1d** mit **2** wurden die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 miteinander umgesetzt.

Ziel war es, monoborylierte Diazomethan-Verbindungen zu erhalten. Die Reaktion führte wiederum zur diborylierten Diazoverbindung **15**. Die überschüssige Stannylverbindung **2** lagerte sich in Bistrimethylstannylcarbodiimid **17** um.

Der Beweis dieser Verbindung gelang, nachdem ein Konnektivitätsbild nach isotroper Verfeinerung generiert werden konnte. Diese Verbindung ist bereits von Sheldrick²⁸ im Jahre 1971 röntgenstrukturanalytisch untersucht worden.

Die Darstellung erfolgte damals aus Trimethylzinnchlorid und Silbercyanamid. Das Carbodiimid liegt im Kristall nicht monomer vor, es bildet über die Zinn- und Stickstoffatome ein dreidimensionales Netzwerk aus.



17

Abb. 26: Ausschnitt aus der Elementarzelle von Bistrimethylstannylcarbodiimid

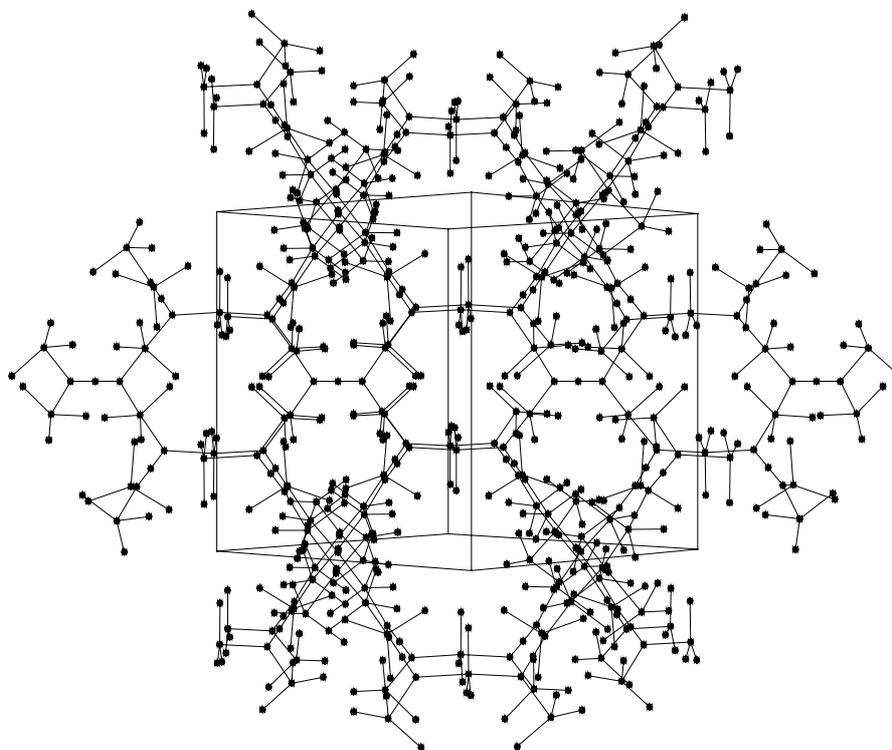
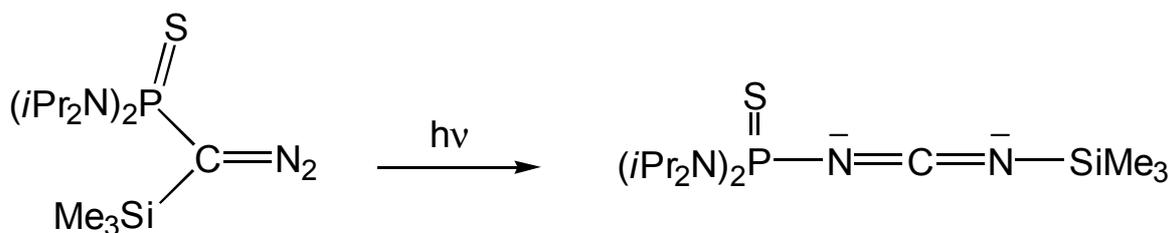


Abb. 27: Elementarzelle von 17

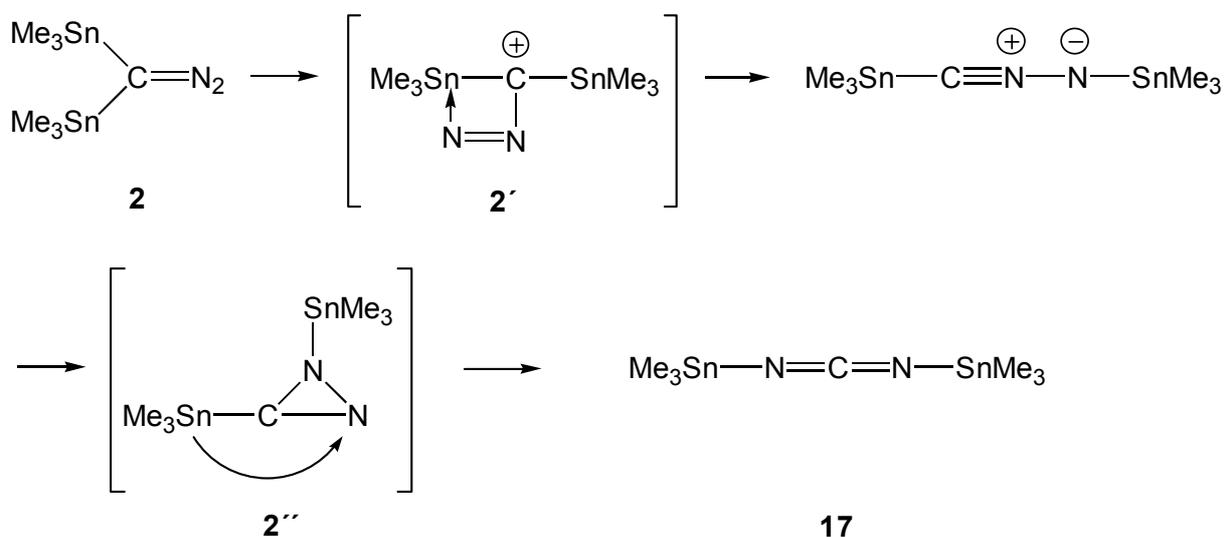
Aus thermodynamischer Sicht ist eine Umlagerung von **2** zu **17** möglich (siehe Kap.1). Obwohl sie deshalb leicht ablaufen sollte, ist sie bisher jedoch nur einmal, von Bertrand et. al. im Jahre 1992 beobachtet worden²⁹. Sie fanden heraus, dass bei der Photolyse von (Trimethylsilyl)thiophosphinoyldiazomethan dieses in das entsprechende Carbodiimid umlagert.



Gl. 12: Umlagerung eines Thiophosphinoyldiazomethans

Von besonderem Interesse ist hierbei der Mechanismus der Umlagerungsreaktion. Er konnte bislang nicht vollständig aufgeklärt werden, mögliche Übergangszustände wurden postuliert²⁹. Danach entsteht aus einer Diazoverbindung zuerst ein Nitrilimin und anschließend durch Umlagerung ein Carbodiimid.

Untersuchungen über Diazomethan-Nitrilimin-Gleichgewichte zeigten, dass diese Umlagerungen über **2'** als Zwischenstufe verlaufen können. Die danach folgende Umlagerung des Nitrilimins in das Carbodiimid ist dagegen gut untersucht³⁰. Sie verläuft unter Bestrahlung ($\lambda = 300 \text{ nm}$) über ein *1H*-Diazirin als Zwischenstufe, aus dem durch Ringöffnung ein Imidoylnitren^{31, 32} entsteht, das zum Carbodiimid **17** umlagert.



Schema 9: Postulierter Mechanismus einer Diazoalkan-Carbodiimid-Umlagerung

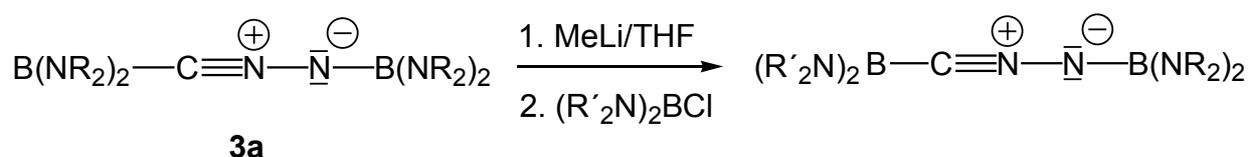
Die Umsetzungen der Aminohalogenborane zeigen, dass die Ausbeuten und Stabilitäten der Diborylnitrilimine stark von den Substituenten am Stickstoffatom abhängen. Während die Reaktionen von **2** mit **1a** und **1b** nahezu quantitativ verlaufen, ist die Darstellung von **3c** und **3d** von Nebenprodukten begleitet. Wie bei der Bildung von **16** handelt es sich hierbei wahrscheinlich auch um Donor-Akzeptor-Addukte mit Trimethylstannylchlorid. Die Umsetzung des Bis(dimethylamino)chlorborans (**1e**) mit **2** erklärt im Ansatz, welche Reaktionsvielfalt bei dieser Art von Reaktionen existiert.

Die erhaltenen Assoziations-, Zersetzungs- oder Umlagerungsprodukte bieten einen kleinen Ausschnitt der möglichen Reaktionen und erklären die Schwierigkeit genaue Reaktionsabläufe zu bestimmen.

Die Stabilität der Borylnitrilimine **3c** und **3d** hängt stark von den sterischen Gegebenheiten des Halogenborans ab. Während **3a,b** luftstabil und thermisch bis 250 °C belastbar sind, zersetzen sich **3c** und **3d** bereits bei ca. 50 °C. Beide Verbindungen sind luftempfindlich. Im Falle von **15** führt der geringere sterische Anspruch der Substituenten zur Bildung der thermodynamisch stabileren dimeren Diazoverbindung.

3.3.5 Versuche zu Synthese weiterer Nitrilimine

Eine sehr nützliche Eigenschaft von Nitrilimininen ist die Möglichkeit, an der Peripherie des CNN-Gerüsts Reaktionen einzugehen, was die Synthese weiterer Nitrilimine ermöglicht. Reaktionen an den borylsubstituierten Nitrilimininen **3a** und **3b** sind bekannt, weshalb diese auch hier wegen ihrer thermischen Stabilität und ihrer hohen Reaktivität an der Bor-Kohlenstoff- und Bor-Stickstoffbindung Verwendung finden. Bis(diisopropylaminoboryl)nitrilimin (**1a**) wird mit einer stöchiometrischen Menge von Methyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt. Anschließend folgt die Zugabe eines Äquivalents der Halogenborane **1d** oder **1c**.



Schema 10: Substitutionsreaktion am Nitrilimingerüst

Diese alternative Möglichkeit zur Darstellung von borylierten Nitriliminen gelingt mit den hier verwendeten Substituenten nicht. Es macht deutlich, wie stark die Stabilität der Verbindungen von den Substituenten am Stickstoffatom abhängt.

Während die Synthese der gemischten Nitrilimine mit den iso-Propyl- und Cyclohexylsubstituenten in ca. 70 % Ausbeute gelingt²³, ist bei den hier durchgeführten Umsetzungen von **2** mit **1d** nur das entsprechende Diboryloxan **18** als Hydrolyseprodukt nachweisbar. Der Sauerstoff stammt wahrscheinlich aus dem Lösungsmittel THF. Es wurden aus einer Toluollösung bei -20°C farblose nadelförmige Kristalle erhalten, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

18 kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle (Raumgruppe P-1). Die Zelle hat Kantenlängen von $a = 10.2002(2) \text{ \AA}$, $b = 11.7056(2) \text{ \AA}$, $c = 17.5251(3) \text{ \AA}$, ihr Volumen ist 2070.65 \AA^3 . Die Winkel betragen $\alpha = 82.2330(10)$, $\gamma = 87.1250(10)^\circ$ und $\beta = 89.9250(10)^\circ$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome in berechneten Lagen isotrop auf $R = 0.0797$ und $wR = 0.1449$ verfeinert. Es existieren zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

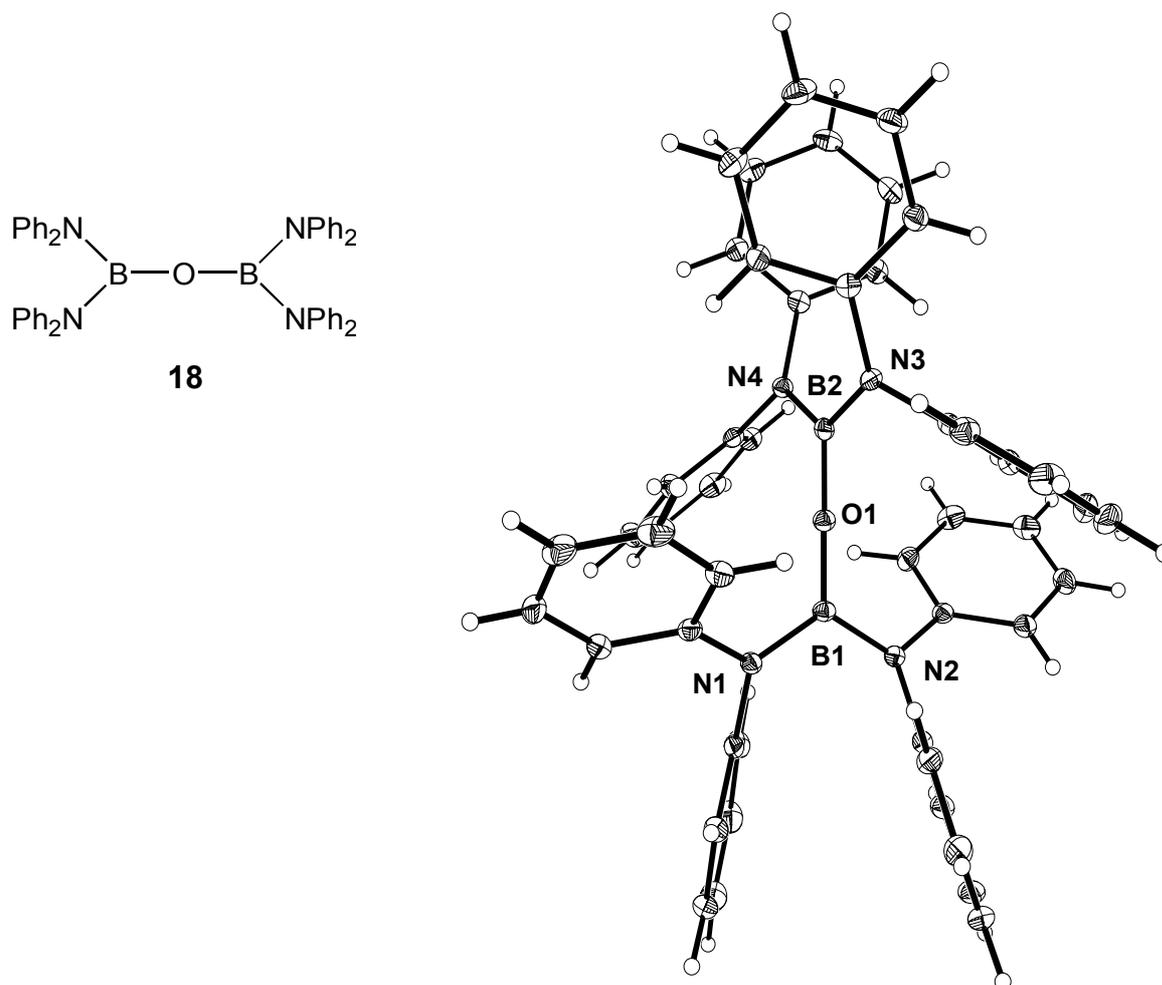


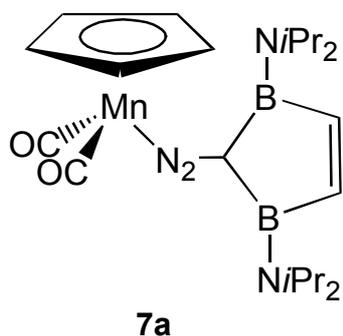
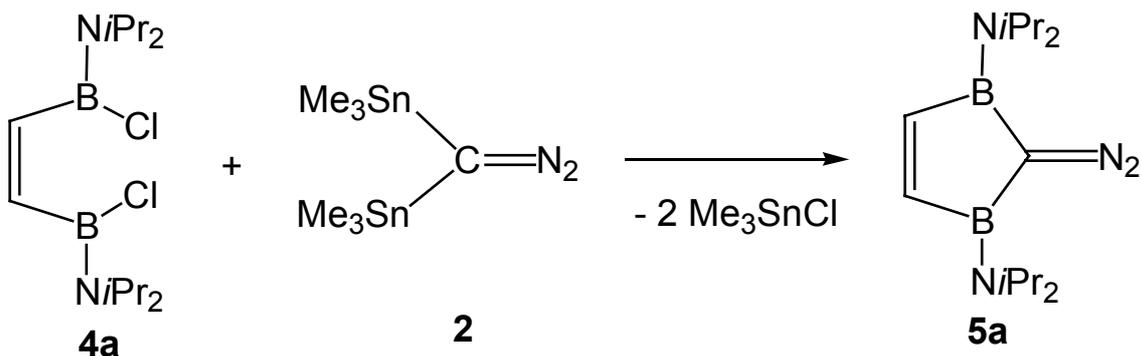
Abb. 28: Kristallstruktur von **18**

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel [°] von **18**: B1 – O1 1.349(3), B2 – O1 1.356(3), C – N1 1.424(3), N1 – B1 1.504(9), B1 – O1– B2 179.9(3), C7 – N2 – B1 104.4(5), N1 – B1 – N2 119.2(2), O1 – B1 – N1 120.1(2).

4. Zusammenfassung

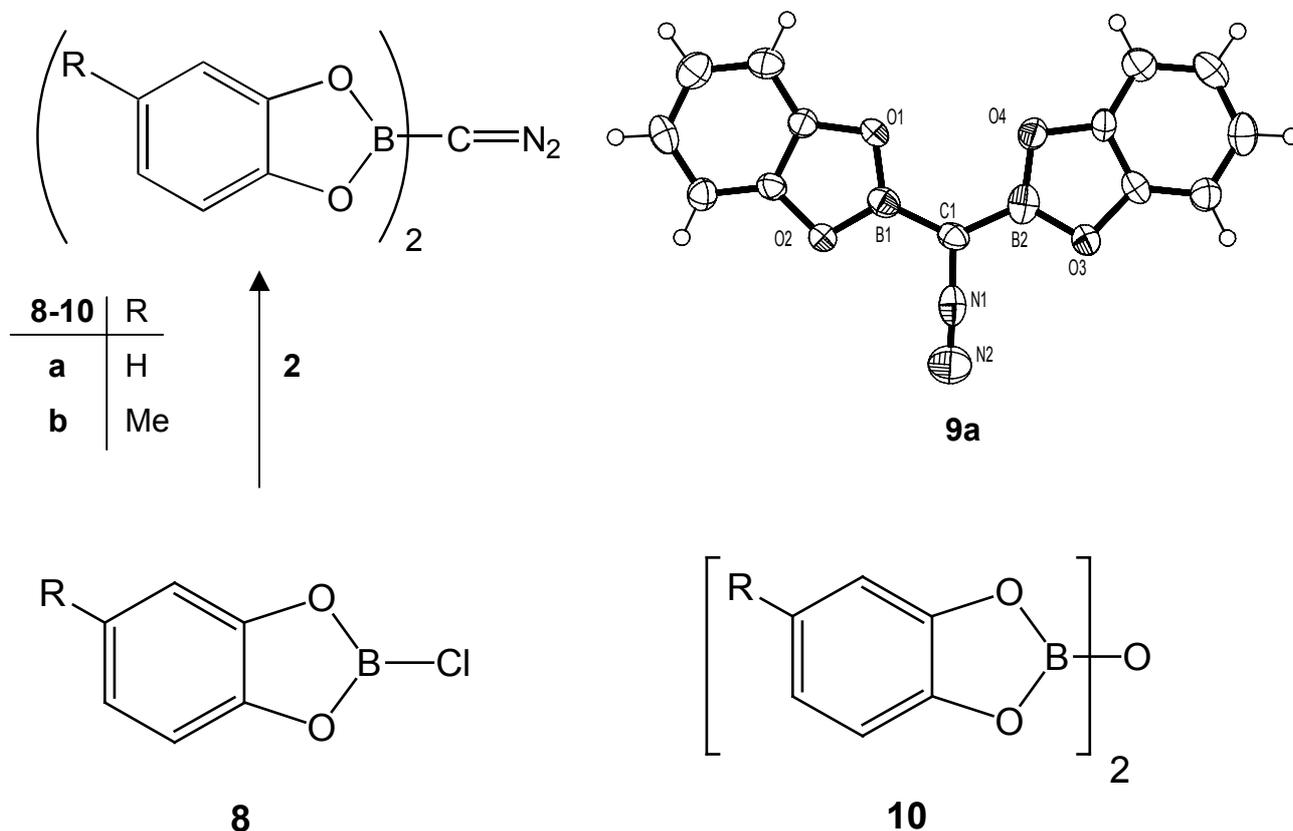
Ziel dieser Arbeit war es, eine Synthesestrategie zum Aufbau von zweifach borylierten Diazomethan-Verbindungen zu finden. Als grundlegendes Syntheseprinzip wurde die Ummetallierung an Bis(trimethylstannyl)diazomethan (**2**) mit Halogenboranen gewählt. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass der elektrophile Angriff sowohl am Kohlenstoff- als auch am Stickstoffatom von **2** auftritt. Durch eine geeignete Wahl der borhaltigen Edukte sollte ein N-Angriff vermieden werden.

Mit der Umsetzung von (Z)-Diborylethenderivaten **4** mit **2** wird durch eine doppelte elektrophile Substitution ein Ringschluß erreicht. Mit dem Diisopropylamino-Substituenten am Bor gelingt die Synthese des 2-Diazo-1,3-bis(diisopropylamino)-1,3-diborols **5a**. Führt man die Umsetzung mit Mesityl- oder Chlorderivaten von **4** aus, zersetzt sich die Diazokomponente und es lassen sich keine Produkte nachweisen.

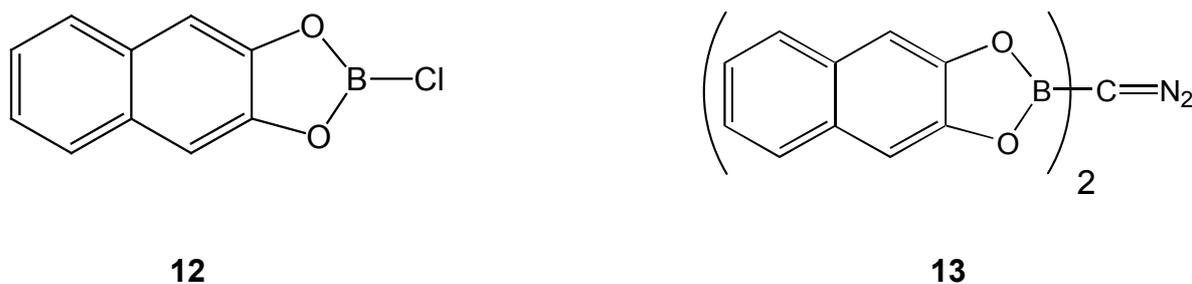


Das Komplexierungsverhalten von **5a** wurde durch Umsetzung mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ untersucht. Massenspektrometrisch- und IR-spektroskopisch konnte der entsprechende Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{N}_2\text{C}(\text{R})_2]$ (**7a**) dedektiert werden.

Durch Umsetzung von Catecholchlorboranen (**8**) mit Bis(trimethylstannyl)diazomethan **2** gelingt in Toluol bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Synthese von Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (**9a**). Außerdem entsteht das entsprechende Diboryloxan **10a**. Das Produktverhältnis **9a/10a** beträgt 3:7.



Bei der Reaktion der Diborole **8b** und **12** mit **2** entstehen ebenfalls die entsprechenden Diazoverbindungen **9b** und **13**. Zusätzlich entstehen die analogen Oxo-Verbindungen **10b** und **14**.

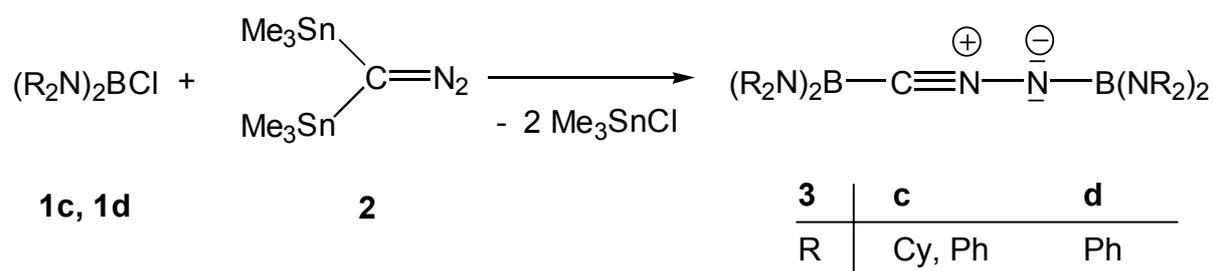


Die Synthese der Diboryloxane ist nur durch Spaltung der C-O und B-O-Bindung nachvollziehbar. Versuche, die Diazogruppe an Metallkomplexfragmente durch Um-

setzung mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{thf}$ **6** und $\text{ClRh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$ **11** zu komplexieren, waren nicht erfolgreich.

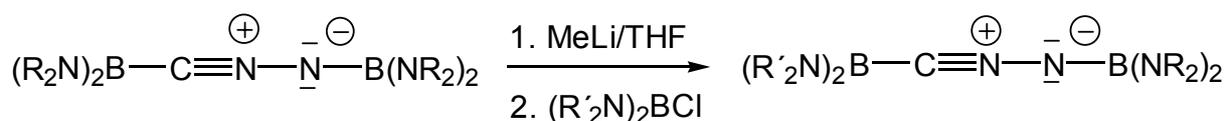
Die Umsetzung mit ungesättigten Systemen unter Bestrahlung gelingt ebenfalls nicht. Es ist davon auszugehen, dass die N_2 -Gruppe abgespalten wird und das entstandene Carben zu polymeren Produkten bzw. nicht fassbaren Substanzen reagiert.

Die Umsetzung von Bis(diphenylamino)chlorboran **1d** und Bis(cyclohexylphenylamino)chlorboran **1c** mit der Zinnkomponente **2** führt zu den C,N-Borylnitrilimininen **3c** und **3d**.

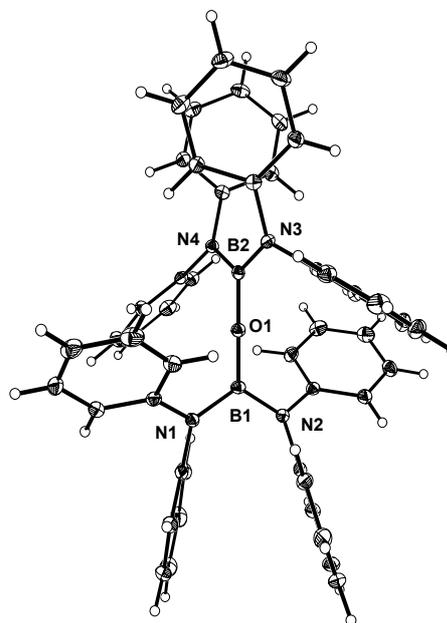
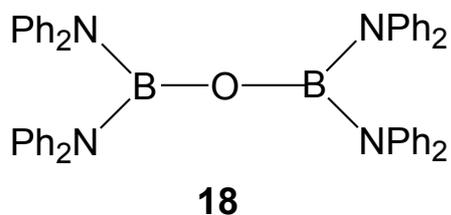


Im Vergleich zu den von Bertrand⁷ eingesetzten Aminochlorboranen ($\text{R} = i\text{Pr}$, Cyclohexyl) sind die Gruppen am Stickstoff sterisch weniger anspruchsvoll und besitzen infolge der Phenyl-Gruppen einen elektronenziehenden Charakter. Diese Veränderungen wirkten sich jedoch nicht auf die Reaktivität aus. Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen unterscheiden sich in starkem Maße von den bisher bekannten Borylnitrilimininen. **3c** und **3d** sind luftempfindlich und thermisch nur bis ca. 50°C belastbar.

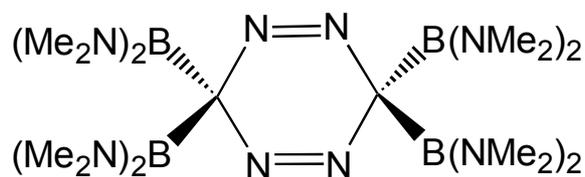
Durch Substitution von Borylgruppen in stabilen Nitrilimininen ist es möglich gemischt-substituierte Verbindungen herzustellen. Hierzu wird Bis(diisopropylaminoboryl)nitrilimin **3a** mit einer stöchiometrischen Menge von Methyllithium in Tetrahydrofuran umgesetzt. Anschließend folgt die Zugabe eines Äquivalents von **1c** oder **1d**.



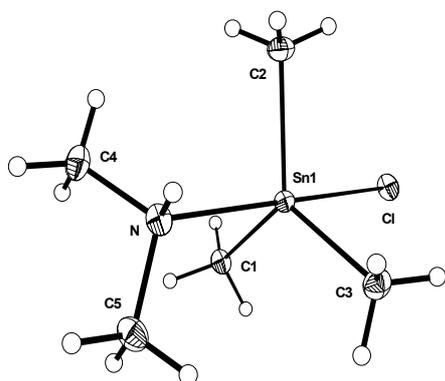
Es zeigt sich, dass hier der Austausch nur möglich ist, wenn die Gruppen am Stickstoffatom ausreichend voluminös sind. Die hier verwendeten Gruppen sind für dieses Syntheseprinzip nicht geeignet. Das Hydrolyseprodukt **18** wurde strukturell charakterisiert.



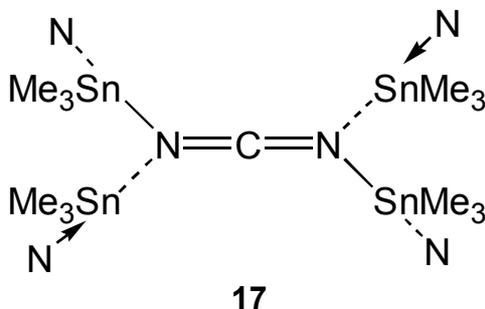
Die Umsetzung von **2** mit Bis(dimethylamino)chlorboran **1e** führten zur zweifach boriierten Diazoverbindung, die sich durch Dimerisierung zu **15** stabilisiert.

**15**

Die Synthese zeigt, dass die Darstellung von Diazoverbindungen auch mit Aminosubstituenten am Stickstoffatom möglich ist. Ein Nebenprodukt der Reaktion stellt die Amino-Zinn-Verbindung **16** dar.

 $\text{Me}_3\text{SnCl}_3 \cdot \text{HNMe}_2$ **16**

Die Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran (**1e**) mit **2** in einem Verhältnis von 1:1 in führt ebenfalls zur doppelt borylierten Diazoverbindung. Außerdem lagert sich die überschüssige Stannylverbindung in das thermodynamisch stabilere Carbodiimid **17** um.



(Das Carbodiimideinheiten sind räumlich miteinander verknüpft. Die Stickstoffatome an den Eckpunkten sollen die nächste Einheit andeuten.)

Die in dieser Arbeit durchgeführten Ummetallierungsreaktionen zeigen, dass die Darstellung von zweifach borylierten Diazoverbindungen möglich ist. Die Untersuchungen machen allerdings deutlich, dass sterische Verhältnisse und Lewis-Acidität des Boratoms einen signifikanten Einfluß auf die Reaktion haben. Bei der Darstellung von zweifach borylierten Diazoverbindungen sind zwei grundlegende Punkte zu beachten:

- 1) Die Lewis-Acidität des borhaltigen Elektrophils muß durch einen Donor (z.B. Stickstoff oder Sauerstoff) gesenkt werden. Hierdurch wird die Reaktivität herabgesetzt und der Zerfall der Diazokomponente vermieden.
- 2) Durch Wahl kleiner Gruppen bei Aminochlorboranen gelingt die Darstellung von zweifach borylierten Diazoverbindungen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben

Alle Versuche wurden unter getrocknetem Stickstoff oder Argon (BTS-Katalysator) in ausgeheizten und mit Schutzgas gespülten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden nach allgemein bekannten Methoden gereinigt bzw. getrocknet und mit Schutzgas gesättigt.

Die NMR-Proben wurden unter Schutzgas abgefüllt und verschlossen. Die deuterierten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Schutzgas gesättigt. Die Spektren wurden mit folgenden Spektrometern aufgenommen:

Gerät	Kern	Frequenz / MHz
Jeol FX-90-Q	^1H	90
	^{11}B	28.75
Bruker AC 200	^1H	200.1
	^{11}B	64.2
	^{13}C	50.3

Abb. 11: Verwendete NMR-Spektrometer

Als interner Standard diente bei den ^1H NMR-Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils der verwendeten Lösungsmittel, bei den ^{13}C -NMR-Spektren das Signal des deuterierten Lösungsmittels, das auf die entsprechenden Literaturwerte³³ kalibriert wurde. Für die ^{11}B -NMR-Spektren diente $\text{BF}_3\cdot\text{EtO}_2$ als externer Standard.

Zur Beschreibung der NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, bm = breites Multipllett, J = Kopplungskonstante [Hz].

Für die Massenspektrometrie standen folgende Geräte zur Verfügung

Massenspektrometer	Methode
MATCH 7	EI
ZAB-2F VG Micromass CTD	EI, HR-EI
Jeol MS station JMS 700	EI, HR-EI, FD, CI

Abb. 12: Verwendete Massenspektrometer

Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur der Fa. Büchi mit schutzgasgespülten und verschlossenen Kapillaren bestimmt.

IR Spektren wurden an einem Bruker IFS 28 gemessen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer Syntex R3 und Siemens Stoe AED2 (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, ω -Scans) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86)³⁴ gelöst und gegen F^2 (SHELXL-93)³⁵ verfeinert.

Elementaranalysen wurden von Frau Rumpf, Frau Weiss und Herrn Liebscher an einem Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

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

Bis(trimethylstannyl)diazomethan³

(Z)-Bis(dichlorboryl)ethen¹⁰

(Z)-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)ethen¹⁰

(Z)-Bis(chlormesitylboryl)ethen¹⁰

Mn(CO)₂thf¹¹

RhCl(P(iPr)₃)₂¹¹

Benzo-2-chloro-1,3-dioxa-2-borol

Tetrachlorobenzo-2-chloro-1,3-dioxa-2-borol

6-Methylbenzo-2-chloro-1,3-dioxa-2-borol

Bis(diisopropylamino)chlorboran²⁵

Bis(dimethylamino)chlorboran³⁶

Bis(diphenylamino)chlorboran²⁵

Bis(diisopropylaminoboryl)nitrilimin

5.2 Beschreibung der Versuche

Versuch 1a: Darstellung von 2-Diazo-1,3-bis (diisopropylamino)1,3-diborol (5a)

Ansatz: 430 mg (1.36 mmol) ($C_{14}H_{30}B_2N_2Cl_2$) **4a**
500 mg (1.36 mmol) ($(Me_3Sn)_2CN_2$) **2**
50 ml Toluol

Durchführung: **4a** wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in 30 ml Toluol vorgelegt. Bei dieser Temperatur wird **2**, gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen und 2 h bei RT rühren, wobei der Kolben mit Aluminiumfolie als Lichtschutz umwickelt wird. Die Lösung färbt sich dabei intensiv gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel und alles Flüchtige im HV entfernt.

Ausbeute: 40%

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64.2 MHz): $\delta = 39, 33$ (Signal des Eduktes)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 1.06$ (d), 1.23 (d), 4.10 (sept), 4.50 (sep),
5.4 (s)

EI-MS: m/z (%) = 288 (M^+ , 33.0), 260 ($M^+ - N_2$, 13.9)

IR-Spektrum: 2067 cm^{-1} (v: CN_2)

Ergebnis: Die Umsetzung ist nicht vollständig. Produkt und Edukt lassen sich nicht trennen.

Versuch 1b: Umsetzung von 4b mit (Me₃Sn)₂CN₂ (2)

Ansatz:	82 mg	(4.3 · 10 ⁻⁴ mol) (C ₂₆ H ₄₀ B ₂ Cl ₂)	4b
	160 mg	(4.3 · 10 ⁻⁴ mol) ((Me ₃ Sn) ₂ CN ₂)	2
	4 ml		C ₆ D ₆

Durchführung: **4b** wird bei -50 °C in 2 ml C₆D₆ vorgelegt. Bei dieser Temperatur wird **2**, gelöst in 2 ml C₆D₆, zugetropft. Es fällt dabei ein brauner Niederschlag aus. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird das Lösungsmittel und alles Flüchtige im HV entfernt.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt ließ sich nicht nachweisen. Massenspektrometrisch sind Alkylzinnchloride detektierbar.

Versuch 1c: Umsetzung von 4c mit 2

Ansatz:	172 mg	(4.8 · 10 ⁻⁴ mol) (C ₁₄ H ₃₀ B ₂ Cl ₄)	4c
	127 mg	(4.8 · 10 ⁻⁴ mol) ((Me ₃ Sn) ₂ CN ₂)	2
	4 ml		C ₆ D ₆

Durchführung: **4c** wird bei -78 °C in 2 ml C₆D₆ vorgelegt. Bei dieser Temperatur wird **2**, gelöst in 2 ml C₆D₆ zugetropft. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen und 2h bei RT rühren. Die Lösung färbt sich orange-braun. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, der in gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Suspension wird filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel und alles Flüchtige im HV entfernt.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt lässt sich nicht nachweisen.

Versuch 2: Umsetzung von 5a mit CpMn(CO)₂thf

Ansatz: Produktgemisch aus Versuch 1a wird mit der äquimolaren Menge CpMn(CO)₂thf umgesetzt.

Durchführung: CpMn(CO)₂thf wird bei -30 °C in 10ml THF vorgelegt. Bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch aus Versuch 1, in 10 ml Toluol gelöst, zuge-
tropft. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen und 2h bei RT
rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel und alles Flüchtige im HV entfernt.

Ausbeute: 20 %

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 39, 33 (Signal von **3a**)

EI-MS: *m/z* (%) = 463.9 (M⁺, 0.3%) (Signal für das gewünschte Produkt)

Ergebnis: Das gewünschte Produkt läßt sich nicht isolieren.

Versuch 3: Darstellung von Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)diazomethan (9a)

Ansatz:	500 mg	(1.36 mmol) (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂	2
	420 mg	(2.72 mmol) C ₆ H ₅ O ₂ BCl	8a
	40 ml		Toluol

Durchführung: **2** wird in 10 ml Toluol vorgelegt und auf -50 °C gekühlt. Das Boran **8a**, in 30 ml Toluol gelöst, wird langsam zugetropft. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Es fällt dabei ein rotbrauner Niederschlag aus. Anschließend wird das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Trimethylzinnchlorid im HV entfernt. Das zurückbleibende beige-farbene Rohprodukt wird in 10 ml Toluol aufgenommen und bei -20 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 0.113 g (0.4 mmol, 30 % **9a**)

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.77 (m), 7.00 (m).

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 33, 23 (Signal des Nebenproduktes **10a**)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 150, 124, 114

EI-MS: m/z (%) = 278 (M⁺; 100), 250 (M⁺-N₂; 34.9); 222 (M⁺-N₂, -O₂; 96)

IR(cm⁻¹): 2118 (v: CN₂)

Röntgenstrukturanalyse: Die Molekülstruktur von **9a** kann aus Toluol bei -18 °C erhaltenen Kristallen aufgeklärt werden.

Ergebnis: Die Synthese von **9a** gelingt in 30%-iger Ausbeute.

Versuch 4: Umsetzung von 9a mit CpMn(CO)₂thf

Ansatz: Reaktionsgemisch aus Versuch 3 wird mit CpMn(CO)₂thf äquimolar umgesetzt.

Durchführung: Die Produkte aus 3 werden in Toluol gelöst, auf -20 °C abgekühlt und mit einer Lösung von CpMn(CO)₂thf in THF versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun.

Ergebnis: Es sind keine Hinweise auf ein definiertes Produkt zu finden. Die 'Diazobande' im IR-Spektrum ist nicht mehr erkennbar, was auf eine Zersetzung von **9a** hindeutet.

Versuch 5: Umsetzung von 9a mit RhClP(*i*Pr)₃)₂

Ansatz: Produkte aus Versuch 3 wird mit RhCl(P(*i*Pr)₃)₂ äquimolar umgesetzt.

Durchführung: siehe Versuch 4

Ergebnis: Es konnten keine eindeutig fassbaren Produkte nachgewiesen werden.

Versuch 6: Darstellung von Diazo-bis(6-methylbenzo-1,3-dioxa-2-borolyl)-methan (9b)

Ansatz:	1.02 g	(6.04 mmol)	(C ₇ H ₆ O ₂) ₂ BCl	8b
	1.11 g	(3.02 mmol)	((Me ₃ Sn) ₂ CN ₂)	2
	70 ml			Toluol

Durchführung: **8b** wird bei -78 °C in 30 ml Toluol vorgelegt. Bei dieser Temperatur wird **2**, gelöst in 10 ml Toluol, zugetropft. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei sie sich rotbraun färbt und ein brauner Niederschlag ausfällt. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel und alles Flüchtige im HV entfernt.

Ausbeute: 20 %

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 7.18-7.31 (m, 6 H, H_{ar}), 2.01 (s, 6 H)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 33, 23 (Signal des nicht vollständig separierten Nebenproduktes)

IR(cm⁻¹): 2119 (ν: CN₂)

Ergebnis: Die Synthese von **9b** gelingt in geringer Ausbeute.

Versuch 7: Umsetzung von 8c mit 2

Ansatz:	473 mg	(1.6 mmol) (C ₆ Cl ₄ O ₂) ₂ BCl	8c
	300 mg	(0.8 mmol) (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂	2
	70 ml		Toluol

Eine auf -50 °C vorgekühlte Lösung von Bis(trimethylstannyl)diazomethan **2** in 20 ml Toluol wird tropfenweise mit einer Lösung von 2-Chlor-1,3,2-naphthodioxaborol, gelöst in 20 ml Toluol, versetzt. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Es fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, und die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Anschließend werden das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Trimethylzinnchlorid im HV entfernt.

Ergebnis: Es läßt sich kein gewünschtes Produkt nachweisen.

Versuch 8: Darstellung von Bis(naphtho-1,3-dioxa-2-borolyldiazomethan (13)

Ansatz:	730 mg	(5.09 mmol) (C ₁₀ H ₆ O ₂)BCl	12
	656 mg	(2.54 mmol) (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂	2
	80 ml		Toluol

Durchführung: **11** wird bei -78 °C in 70 ml Toluol vorgelegt. Bei dieser Temperatur wird **2**, gelöst in 10 ml Toluol, zugetropft. Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Sie färbt sich dabei rotbraun und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Das Lösungsmittel und alles Flüchtige werden im HV entfernt.

Ausbeute: 40%

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.77 (m), 7.00 (m).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64.2 MHz): $\delta = 35, 18$ (Signal des Nebenproduktes **14**)

EI-MS: m/z (%) = 378 (M^+ ; 100), 350 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$; 56.9); 322 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{O}_2$; 53.4)

IR(cm^{-1}): 2123 (v: CN_2)

Ergebnis: Die Synthese von **13** gelingt in 30%-iger Ausbeute.

Versuch 9: Darstellung von Bis(cyclohexylphenylamino-chlor)boran (**1c**)

Ansatz:

9.7 g	Cyclohexylphenylamin
2.2 g	BCl_3
5.2 g	Et_3N
30 ml	Toluol

Durchführung: Cyclohexylphenylamin wird in 30 ml Toluol gelöst, auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit BCl_3 versetzt. Nachdem ein weißer Niederschlag vollständig ausgefallen ist, wird Triethylamin bei Raumtemperatur zugegeben. Die Suspension wird 30 min bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und danach vom Niederschlag befreit. Das Filtrat wird destilliert. Das Produkt erhält man bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und $1.2 \cdot 10^{-2}$ bar.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 6.8-7.2$ (m)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64.2 MHz): $\delta = 28$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 25.17, 25.78, 33.9, 59.48, 125.07, 128.20,$
131.26, 144.58

EI-MS: m/z (%) = 394 (M^+ ; 100)

CHN-Analyse: (ber / gef): C: 73.02 / 73.26; H: 8.68 / 8.70; N: 7.10 / 7.17

Ergebnis: Das Chlorboran **1c** entsteht in guter Ausbeute.

Versuch 10: Darstellung des Bis(boryl)nitrilimins 3c

Ansatz:	1.71g	(2.72 mmol) C ₂₄ H ₃₂ N ₂ BCl	1c
	250 mg	(1.36 mmol) (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂	2
	50 ml		Toluol

Durchführung: **2** wird in 20 ml Toluol gelöst und auf -30 °C gekühlt. Das Aminochlorboran wird in 30 ml gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, sie färbt sich dabei dunkelgelb. Nach 1h wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Zurück bleibt ein gelbes Öl.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.8 - 7.3 (m), 4.5 (m), 1.5 - 2.5 (m)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 25 (bs)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 28.5, 26.2, 34.8, 59.5, 62.1, 68.2, 126.5, 128.2, 132.3, 147.0

EI-MS: m/z (%) = 758 (M⁺; 100)

Ergebnis: Das Nitrilimin ist spektroskopisch nachweisbar. Es ist thermisch bis ca. 50 °C belastbar.

Versuch 11: Darstellung des Bis(boryl)nitrilimins 3d

Ansatz:	993 mg	(2.72 mmol) C ₂₄ H ₂₀ N ₂ BCl	1d
	250 mg	(1.36 mmol) (Sn(CH ₃) ₃) ₂ CN ₂	2
	50 ml		THF

Durchführung: **2** wird in 20 ml THF gelöst und auf -10 °C gekühlt. Das Aminochlorboran **1d** wird in 30 ml gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, sie färbt sich dabei dunkelgelb. Nach 1h wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Zurück bleibt ein gelbes Öl.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 6.8 - 7.3$ (m)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): $\delta = 25$ (bs)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): $\delta = 126.5, 128.2, 132.3, 147.0$

EI-MS: m/z (%) = 734 (M⁺; 100)

Ergebnis: Das Nitrilimin ist spektroskopisch nachweisbar. Es thermisch bis ca. 40°C belastbar.

Versuch 12: Darstellung von Bis(dimethylaminoboryl)diazomethan (15)

Ansatz:	365mg	(2.72 mmol) C ₄ H ₁₂ N ₂ BCl	1e
	250 mg	(1.36 mmol) (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂	2
	50 ml		Toluol

Durchführung: **2** wird in 20 ml THF gelöst und auf -10 °C gekühlt. Das Aminochlorboran wird in 30 ml gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, sie färbt sich dabei dunkelgelb. Nach 1h wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Zurück bleibt ein gelbes Öl.

Ausbeute: Das Produkt entsteht in 80%-iger Ausbeute.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 2.43$

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): $\delta = 28$ (bs)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): $\delta = 39.9$

EI-MS: m/z (%) = 476 (100%), Dimeres der gewünschten Diazoverbindung

Ergebnis: Die Diazoverbindung liegt als Dimeres vor.

Versuch 13: Umsetzung von 1e mit 2 im Verhältnis 1:1

Ansatz:	215 mg	(1.6 mmol) C ₄ H ₁₂ N ₂ BCl	1e
	590 mg	(1.6 mmol) (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂	2
	20 ml		THF

Durchführung: **2** wird in 10 ml THF gelöst. Das Aminochlorboran **1e**, in 10 ml THF gelöst, wird langsam zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgelb. Nach 1h wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Zurück bleibt ein gelbes Öl. Ein Teil des Produkts wird in Dichlormethan aufgenommen und bei -80°C zur Kristallisation gebracht.

Ergebnis: Es entsteht das Dimere **15** und zusätzlich das Distannyldicarbodiimid **17**, das strukturell charakterisiert werden konnte.

Versuch 14: Umsetzung von C,N-[Di(N,N-isopropylamino)boranyl]nitrilimin (3a) mit 1c

Ansatz:	536 mg	(0.61 mmol) C ₂₅ H ₅₆ N ₆ B ₂	3a
	250 mg	(1.36 mmol) C ₂₄ H ₃₂ N ₂ BCl	1c
	50 ml		THF

Durchführung: **3a** wird in 20 ml THF gelöst, mit MeLi versetzt und eine ½ h bei RT gerührt. Anschließend wird das Aminochlorboran, in 10 ml THF gelöst, langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wird 1h bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel im HV entfernt. Zurück bleibt eine hochviskose Flüssigkeit. Aus einer THF-Lösung werden Einkristalle der Verbindung **18** isoliert.

Ergebnis: Die Darstellung des gemischt-substituierten Nitrilimins gelingt nicht. Es läßt sich das entsprechende Diboryloxan **18** als Zersetzungsprodukt isolieren.

Versuch 15: Umsetzung von C,N-[Di(N,N-isopropylamino)boranyl]nitrilimin (3a**) mit **1d****

Ansatz: 248 mg (0.61 mmol) C₂₅H₅₆N₆B₂ **3a**
267 mg (0.7 mmol) C₂₄H₂₀N₂BCl **1d**
50 ml THF

Durchführung: **3a** wird in 20 ml THF gelöst und mit MeLi versetzt und eine ½ h bei RT gerührt. Anschließend wird das Aminochlorboran **1d** in 10 ml THF langsam zugegeben. Die gelbe Lösung wird 1h bei RT gerührt, danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Zurück bleibt eine hochviskose Flüssigkeit.

Ergebnis: Es lässt sich nicht das gewünschte Produkt nachweisen.

Abkürzungen

ger.	gerechnet
CatB	Benzo-1,3-dioxa-2-borolyl
Cat	Catechol-O,O'-yl
Cl	chemische Ionisation
Cy	Cyclohexyl
EI	Elektronenstoßionisation
Eq	(Mol)äquivalente
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HV	Hochvakuum ($p < 1 \cdot 10^{-2}$ bar)
IR	Infrarot
<i>i</i> Pr	Isopropyl
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrum
NMR	Kernmagnetische Resonanz
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran

6. Literaturverzeichnis

- [1] Th. Curtius, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230.
- [2] T. Dominh, O.P. Strausz, H. E. Gunning, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5237.
- [3] M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. A.p.*, **1970**, 2954.
- [4] U. Schoellkopf, B. Banhidai, H. U. Schulz, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 761, 137.
- [5] U. Schoellkopf, B. Banhidai, H. Frasinelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *11*, 1767-83.
- [6] a) M. P. Arthur, A. Baccereido, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5856-7.
b) M.P. Arthur, H. P. Goodwin, A. Baccereido, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Organometallics* **1991**, *10*, 3205-10.
- [7] M. Granier. A. Baccereido, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1350.
b) M.P. Arthur, H.P. Goodwin, A. Baccereido, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Organometallics* **1991**, *10*, 3205-10.
- [8] a) T. D. Coyle, J. J. Ritter, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 237.
b) M. Hildenbrand, Dissertation, Universität heidelberg **1986**.
- [9] a) K. Dahl-Schramm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2932.
b) W. A. Herrmann, H. Biersack, *Chem Ber.* **1977**, *110*, 896.
c) K. Dahl-Schramm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem* **1980**, *19*, 2435.

- d) J. Wolf, L. Brandt, A. Fries, H. Werner, *Angew. Chem* **1990**, *102*, 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 510.
- [10] G. Kriechbaum, M. L. Ziegler, P. Wülknitz, W. A. Herrmann, *Chem Ber.* **1981**, *114*, 276.
- [11] E. O. Fischer, M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, in: *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Supp. IX*, 259, Birkhäuser-Verlag, Basel **1964**.
- [12] M. Bluhm, Dissertation Universität Heidelberg **1999**.
- [13] C. G. Venier, H. J. Barager, M. A. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3238.
- [14] International Tables for X-Ray Crystallography, S. 270 und 276, The Kynoch Press, Birmingham **1968**.
- [15] a) M. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4499;
b) B L. P. Davis et al. , *J. Comp. Chem.* **1981**, *2*, 433;
c) M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *4*, 542;
d) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [16] a) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 111;
b) D. R. Hartree, *ibid.* **1966**, *46*, 3289;
c) V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *61*, 126-148.
- [17] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724;
b) W. J. Hehre R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257;
c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209;
d) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.

- [18] A. Reed, L. A. Curtiss, F. Weighold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926;
NBO Version 3.1, E. D. Glendering, A. E. Reed, J. E. Carpenter, R. Weinhold.
- [19] Gaussian 98, Revision A.7,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., 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, A. G. Baboul, 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. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [20] A. Pawda, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry **1984**.
- [21] P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 927-929.
- [22] D. W. Aubrey, W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Org. Chem.* **1962**, 4090-4093.
- [23] M. P. Arthur, A. Bacceiredo, J. Fischer, A. De Cian, G. Bertrand, *Synthesis* **1992**, 1-2, 43-45.
- [24] a) D. W. Aubrey, W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Org. Chem.* **1962**, 1786-1789.
- [25] M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7743.

- [26] a) M. P. Arthur, A. Bacceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5856-7;
- [27] M.P. Arthur, H.P. Goodwin, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand.
- [28] R. A. Forder, M. Sheldrick, *J. chem. Soc. A* **1971**, 1107.
- [29] M. Soleilhavoup, A. Baceireo, F. Dahan, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*,1500.
- [30] F. Castan, A. Baceiredo, D. Bigg, G. Bertrand, *J.Org. Chem.* **1991**, *56*, 1801.
- [31] S. Fisher, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 502.
- [32] M. Granier, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 671; ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 659.
- [33] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**,*62*, 7512.
- [34] G. M. Sheldrick, ShELXS86, Universität Göttingen, **1986**.
- [35] G. M. Sheldrick, ShELXS97, Universität Göttingen, **1997**.
- [36] D. Aubrey, M. Lappert, M. Majumdar, *J. Chem.Soc.* **1962**, 4088.

Danksagung

Ganz herzlich bedanke ich mich bei den Angestellten der Verwaltungen und Werkstätten der chemischen Institute für ihre Kooperations- und Hilfsbereitschaft.

Ebenso sei den Damen und Herren D. Gutruf, B. Termin, Dr. J. Faderl, J. Groenewold, Dr. M. Bluhm, A. Bethäuser, Dr. T. Müller, Dr. J. Gross, N. Nieth und A. Seith für die Durchführung der spektrometrischen Messungen gedankt.

Herrn Dr. H. Pritzkow danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und Beantwortung vieler Fragen.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Siebert, Dr. Enders und Prof. Wadepohl bedanke ich mich für das sehr gute Arbeitsklima, die vielen fachlichen und interessanten Gespräche. Nennen möchte ich Dr. V. Beez, B. Bach, M. Bayer, A. Bethäuser, Dr. M. Bluhm, A. Eckert, Dr. J. Faderl, Dr. J. Fink, Dr. S. Gebert, D. Görz, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, Dr. A. Gunale, T. Köhler, G. Kohl, U. Kohl, Dr. G. Ludwig, Dr. Zs. Magos-Martin, Dr. C. Maier, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, S. Rihm, Dr. R. Rudolph, R. Schütze, Dr. A. Wacker, Dr. N. Weiß, A. Weiß und A. Zagorski. Für die vielen Gespräche und Anregungen, die auch weit über das Fachliche hinausgingen, möchte ich mich insbesondere bei Wolfgang, Andreas, Peter und meinen direkten Laborkollegen Christian und Achim bedanken.

Vielen Dank auch an meine Marburger Freunde. Insbesondere bedanke ich mich bei Jörg Rissler für seine Freundschaft und seine für die Arbeit geleisteten theoretischen Berechnungen.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mir durch die finanzielle und moralische Unterstützung das Studium erst ermöglicht haben.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Torsten Sackner