## 3 Beschreibung der Ergebnisse

#### 3.1 Makrocyclische Donor-Akzeptor-Imidazolylborane

Die Darstellung von Diphenyl-1-imidazolylboran wurde 1975 von K. Niedenzu<sup>[51]</sup> beschrieben. Das Produkt der Umsetzung von 1-Trimethylsilylimidazol mit Diphenylhalogenboranen wurde massenspektrometrisch als monomere Verbindung identifiziert. Wenige Jahre später jedoch führten Versuche, Diethyl-1-imidazolylboran nach einer ähnlichen Methode darzustellen, zu dem Ergebnis, dass es sich bei dieser Verbindung als auch bei dem zuvor beschriebenen Diphenylderivat um einen polymeren Stoff handeln muss.<sup>[52]</sup> Das durch kryoskopische Messungen erhaltene Resultat wurde über die Ausbildung kettenartiger Strukturen erklärt, die durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der Stickstoffatome in 3-Stellung mit den Boratomen zustande kommen.

Eine mögliche Anwendung finden polymere Imidazolylborane als Öladditive zur Viskositätserhöhung sowie bei der Darstellung hitzebeständiger Filme.<sup>[53]</sup>

Im Rahmen meiner Diplomarbeit<sup>[54]</sup> wurde das Oligomerisierungsverhalten von Imidazolylboranen für den Aufbau makrocyclischer Verbindungen genutzt. Nach Umsetzung von 1-Trimethylsilylimidazol mit Chlorboran unter hoher Verdünnung gelang die Isolierung von tetramerem (1) und pentamerem (2) 1-Imidazolylboran durch Säulenchromatographie. Von 2<sup>·</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden Kristalle erhalten werden, die einer Kristallstrukturanalyse zugänglich waren.





In einer analogen Reaktion von Dimethylbromboran mit 1-Trimethylsilylimidazol konnte tetrameres (**3**) und pentameres (**4**) Dimethyl-(1-imidazolyl)boran dargestellt und **3** strukturell charakterisiert werden.

Die Produktverteilung beider Reaktionen ist stark vom sterischen Anspruch der Substituenten am Boratom abhängig. Während der Anteil des Fünfrings im Falle der BH<sub>2</sub>-haltigen Verbindungen 30% beträgt, entstehen bei der Reaktion mit Dimethylbromboran lediglich 5% des Pentameren.

Es wurde gezeigt, dass es sich bei den Makrocyclen **1-3** um sehr stabile Verbindungen handelt. Längeres Erhitzen im Hochvakuum oder Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff führen nicht zur Zersetzung. Eine Deprotonierung der Imidazolringe in C2-Position zum Carben mit *n*BuLi oder NaH gelang nicht, bei allen Versuchen wurden die Edukte unverändert vorgefunden.

# 3.1.1 Aufbau und Kristallstrukturanalysen von tetramerem (1) und pentamerem 1-Imidazolylboran (2)

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Reaktion zur Darstellung der makrocyclischen Imidazolylborane **1** und **2** konnte durch die Simulierung einer Hochverdünnung modifiziert werden. Dazu werden die Reaktanden 1-Trimethylsilylimidazol und eine Lösung aus BH<sub>2</sub>Cl in THF aus zwei Tropftrichtern synchron bei 0°C in reines THF getropft. Die Edukte reagieren sofort miteinander, wodurch gewährleistet wird, dass während der Reaktion beide Reaktionspartner in nur sehr geringer Konzentration vorliegen. Eine solche Reaktionsführung favorisiert einen Ringschluss vor der Ausbildung längerer Ketten.

Die Aufarbeitung der Lösung und die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktionen erfolgt nach den in meiner Diplomarbeit<sup>[54]</sup> beschriebenen Methoden.

Die Chromatographie liefert wiederum zwei Fraktionen: Die erste Fraktion enthält das Tetramere **1**, in der zweiten Fraktion liegt das Pentamere **2** zu 64 % angereichert neben **1** vor. Durch Sublimation an einer Diffusionspumpe können beide Fraktionen weiter gereinigt werden. Aus der ersten Fraktion wird bei 150°C und 10<sup>-4</sup> mbar kristallines **1** erhalten; unter den selben Bedingungen kann **1** aus der zweiten

Fraktion abgereichert werden, wodurch das Pentamere **2** in reiner Form zugänglich ist. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum von **1** ([M-H]<sup>+</sup>) bestätigt die Identität der Verbindung.

Durch den zusätzlichen Reinigungsschritt werden nun eindeutige NMR-Spektren von **1** erhalten. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal tritt bei einer chemischen Verschiebung von –9 ppm auf, zusätzlich wird nun auch eine <sup>1</sup>J<sub>B-H</sub> Kopplung von 99.3 Hz als Triplett beobachtet. Die Kopplungskonstante ist somit um 33.0 Hz geringer als beim Edukt BH<sub>2</sub>Cl. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Imidazolprotonen zwei Singuletts im Verhältnis 1:2 bei einer Verschiebung von 7.29 (HC2) und 7.00 ppm (HC4,5). Die Beobachtung von nur zwei Signalen bestätigt die Äquivalenz der Imidazolringe und damit die hohe Symmetrie der Verbindung **1**. Ein verbreitertes Signal für die borgebundenen Protonen wird bei 3.4 ppm detektiert. Zwei Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 124.1 und 137.6 ppm stehen mit der postulierten Struktur in Einklang.

Durch Sublimation erhaltene Kristalle sind einer Kristallstrukturanalyse zugänglich. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Abbildung 1. Struktur von 1 im Kristall (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dieser wie in allen folgenden Abbildungen die CH-Wasserstoffatome nicht abgebildet)

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung  | Winkel [°] |
|---------|-------------|----------|------------|
| N1-C1   | 1.331(1)    | C1-N1-C3 | 106.3(1)   |
| N1-C3   | 1.379(1)    | C1-N1-B1 | 126.1(1)   |
| C2-C3   | 1.353(1)    | N1-C1-N2 | 111.7(1)   |
| C2-N2   | 1.377(1)    | N1-B1-N3 | 107.1(1)   |
| N2-C1   | 1.334(1)    | N2-B2-N4 | 106.0(1)   |
| N1-B1   | 1.571(1)    |          |            |
| N2-B2   | 1.568(1)    |          |            |
| B2-N3   | 1.561(1)    |          |            |

 Tabelle 1.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 1

Der Makrocyclus besitzt ein Inversionszentrum. Bezüglich einer durch die vier Boratome gelegten Molekülebene sind je zwei Imidazolringe um 80 und um 66° herausgedreht. Paarweise zeigen die Imidazolringe in eine Richtung. Die B-N-Bindungslängen liegen zwischen 1.561 und 1.571 Å und sind durchschnittlich um 0.01 Å länger als in 2<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.02 Å kürzer als in 3. Die N-B-N-Winkel betragen 106° beziehungsweise 107°, sie sind damit im Vergleich zu 2<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> leicht gestaucht. Die Verkleinerung der N-B-N-Winkel, die durch die geringere Anzahl monomerer Einheiten im Makrocyclus verursacht wird, ist jedoch weit weniger ausgeprägt als in 3, in welchem der Durchschnittswinkel 103° beträgt. Diese Befunde zeigen, dass die relative Winkelspannung von 1 zwischen der von 2<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 3 anzusiedeln ist.

Die bereits von **2**<sup>·</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> untersuchten Kristalle<sup>[50,54]</sup> enthalten zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, von denen eines mit einem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das andere mit zwei CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert (**2**<sup>·</sup>2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Um den Einfluss der Lösungsmittelmoleküle auf die Konformation zu ermitteln, werden erneut Kristalle von **2** gezüchtet, in diesem Fall aus THF. Die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



Abbildung 2. Struktur von 2 im Kristall

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung   | Winkel [°] |
|---------|-------------|-----------|------------|
| N1-C1   | 1.334(2)    | C1-N1-C2  | 106.1(1)   |
| N1-C2   | 1.377(2)    | N1-C1-N2  | 111.8(1)   |
| N1-B1   | 1.563(2)    | N1-B1-N1A | 108.3(1)   |
| N2-C1   | 1.328(1)    | N2-B2-N3  | 107.3(1)   |
| N2-C3   | 1.380(2)    | N4-B3-N5  | 107.5(1)   |
| N2-B2   | 1.578(2)    |           |            |
| C2-C3   | 1.353(2)    |           |            |

 Tabelle 2.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 2

Wie Abbildung 2 zeigt, ist kein THF-Molekül in das Kristallgitter eingebaut. Der Makrocyclus **2** kristallisiert in einer zu **2**<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verschiedenen Konformation (siehe Abbildung 3). Das Molekül besitzt eine Spiegelebene und weist nicht mehr die Form eines Pentagons auf wie in **2**<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Der Makrocyclus ist stark gewellt und spannungsfrei, durch die Boratome lässt sich keine Ebene legen. Die Imidazolringe liegen mit den jeweils zwei benachbarten Boratomen in einer Ebene und die N-B-N-Winkel betragen durchschnittlich 107.6°.



**Abbildung 3.** Vergleichende Seitenansicht von **2**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (links; das Dichlormethan-Molekül ist nicht abgebildet) und **2** (rechts)

#### 3.1.2 Tetrameres 4,5-Dimethyl-1-imidazolylboran (5) und Kristallstrukturanalyse

Die GC-MS-Analysen der Rohprodukte **1** und **2** beziehungsweise **3** und **4** zeigen, dass die Produktverteilung vom sterischen Anspruch der Substituenten am Boratom abhängig ist. Um zu überprüfen, inwieweit Substituenten in 4,5-Position der Imidazolringe die bevorzugte Ringgröße beeinflussen, werden die Umsetzungen von BH<sub>2</sub>CI sowie Dimethylbromboran mit 1-Trimethylsilyl-4,5-dimethylimidazol durchgeführt.



Schema 1. Darstellung von 5 durch [4+4]-Cyclisierung

Dazu wird langsam eine Lösung von 1-Trimethylsilyl-4,5-dimethylimidazol in THF bei 0°C zu einer Lösung von BH<sub>2</sub>Cl in THF getropft. Das Reaktionsprodukt, ein weißer Feststoff, wird zur Reinigung über Kieselgel filtriert; eine säulenchromatographische Aufarbeitung ist nicht möglich, da die längere Verweilzeit auf dem Säulenmaterial zur Zersetzung führt. Sublimation an einer Diffusionspumpe bei 200°C und 10<sup>-4</sup> mbar liefert das reine Produkt.

Die Elementaranalyse bestätigt die Bildung eines oligomeren Imidazolylborans, gibt jedoch keine Auskunft über die Anzahl der monomeren Einheiten. Eine GC-MS-Analyse zeigt die Bildung von tetramerem 4,5-Dimethyl-1-imidazolylboran (**4**). Es wird nur ein einzelnes Signal detektiert, dessen Massenspektrum den Molekülionenpeak bei m/z = 431 ([M–H]<sup>+</sup>) liefert. Das Isotopenmuster stimmt gut mit dem berechneten überein. Höhergliedrige Makrocyclen sind nicht detektierbar.



Abbildung 4. Isotopenmuster von [4–H]<sup>+</sup>

Die NMR-Spektren bestätigen diesen Befund: Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei -11.8 ppm, eine Kopplung wird nicht beobachtet. Die chemische Verschiebung liegt im selben Bereich wie die von **1**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden zwei Signale detektiert: Das Imidazolproton an C2 liefert ein Signal bei 6.64 ppm, für die Methylgruppen erscheint ein Singulett bei 2.11 ppm. Dies steht ebenso wie die drei Signale des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums im Einklang mit der hohen Symmetrie von **5**. C2 wird bei 135.3, C4 und C5 werden bei 128.0 ppm detektiert. Das Signal für die Methylgruppen findet sich bei 8.2 ppm.

Aus CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten, die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 3 zusammengefasst (ein Molekül der Elementarzelle).



Abbildung 5. Struktur von 5 im Kristall

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung  | Winkel [°] |
|---------|-------------|----------|------------|
| N1-C1   | 1.335(1)    | C1-N2-C2 | 106.8(1)   |
| N2-C1   | 1.334(1)    | N1-C1-N2 | 111.3(1)   |
| N1-C3   | 1.393(1)    | N1-C3-C2 | 107.4(1)   |
| N2-C2   | 1.395(1)    | N2-B1-N3 | 107.2(19)  |
| C2-C3   | 1.365(1)    | N1-B2-N4 | 107.5(1)   |
| C2-C4   | 1.490(1)    |          |            |
| N2-B1   | 1.559(2)    |          |            |
| N1-B2   | 1.554(1)    |          |            |

 Tabelle 3.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 5

Die Kristallstrukturanalyse eines Einkristalls von **5** ergibt, dass die Zelle zwei unabhängige Moleküle enthält, die jeweils ein Inversionszentrum besitzen. Zwei gegenüberliegende Imidazolringe liegen nahezu in der durch die vier Boratome aufgespannten Molekülebene (Diederwinkel 11°), die beiden anderen stehen senkrecht dazu (Diederwinkel 92°). Die durchschnittlichen N-B-N-Winkel sind mit 107.4° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel leicht gestaucht, die Winkelspannung des Makrocyclus ist somit als gering einzustufen. Der gemittelte B-N-Bindungsabstand liegt bei 1.564 Å und entspricht damit dem zu erwartenden Bereich für eine B-N-Einfachbindung.

#### 3.1.3 Polymeres 4,5-Dimethyl-1-imidazolyl-dimethylboran (6)

Bei der Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-4,5-dimethylimidazol mit Dimethylbromboran in Dichlormethan fällt nach Zugabe der Edukte ein farbloser Feststoff aus. Aus dem Rohprodukt werden keine cyclischen Verbindungen isoliert. Das Produkt ist in keinem der gängigen Lösungsmittel löslich, weshalb NMR-spektroskopische Daten nicht erhalten werden können.



Schema 2. Entstehung von kettenförmigem oligo-Dimethyl(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)boran 6

Im El-Massenspektrum wird zwar ein Molekülionenpeak bei m/z = 544 detektiert, dessen Isotopenmuster sehr gut mit dem berechneten Muster für das Tetramere übereinstimmt, das Cl-Massenspektrum zeigt jedoch zusätzlich Signale für höhergliedrigere Verbindungen mit n = 5-7. Die GC-MS-Analyse liefert keine Signale.



Abbildung 6. *Isotopenmuster von* [6]<sup>+</sup>

Die Löslichkeitseigenschaften sowie die geringe Flüchtigkeit des Reaktionsproduktes lassen den Schluss zu, dass es sich bei **6** um ein polymeres Produkt handelt. Das Auftreten der Signale höhergliedrigerer Oligomere im CI-Massenspektrum steht damit in Einklang, bei den Signalen handelt es sich um die Fragmentionen der höhermolekularen, linearen Verbindung.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen eine Beziehung zwischen den Substituenten an den Boratomen sowie denen in 4,5-Stellung an den Imidazolringen und der favorisierten Ringgröße ableiten. Sind keine sterischen Wechselwirkungen vorhanden, sollte sich ein Fünfring bilden, da dessen Innenwinkel von 108° am besten mit dem Winkel am sp<sup>3</sup>-hybridisierten Boratom übereinstimmen. Die Winkelspannung (Baeyer-Spannung) wird dadurch minimiert. Dies ist beim sterisch anspruchslosen Cyanoboran (H<sub>2</sub>B-CN)<sub>n</sub> der Fall. Es wurden oligomere cyclische Produkte erhalten, wobei der Schwerpunkt der Produktverteilung bei n = 5 liegt.<sup>[55]</sup> Bei cyclischen Imidazolylboranen treten Wechselwirkungen der Substituenten am Boratom mit denen in 4,5-Stellung der Imidazolringe auf. Diese sind vergleichbar mit der für Cycloalkane beschriebenen konformativen Spannung (Pitzer-Spannung), die durch ekliptische Stellung der Methylenprotonen zustande kommt. Sie sind bei den Imidazolylboranen am geringsten, wenn es sich bei den Substituenten um Wasserstoffatome handelt, was durch die Entstehung von 36 % der pentameren Verbindung 2 belegt wird. Tragen die Boratome Methylgruppen anstelle der Wasserstoffatome, so geht der Anteil der pentameren Verbindung 4 auf 5 % zurück. Sind die Imidazolringe in 4,5-Sellung mit Methylgruppen substituiert, lässt sich kein Pentameres Produkt nachweisen. Bei dem Versuch, 4,5-Dimethylimidazol mit Dimethylborgruppen zu cyclisieren, werden aufgrund der sterischen Überlastung anstelle makrocyclischer Produkte nur polymeres 6 erhalten.

## 3.1.4 Verbrückung von Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (7) mit BBr<sub>3</sub> zur cyclischen Diboroniumverbindung 8

In den vorangegangenen Kapiteln wird eine [4+4]-Cyclisierung als Syntheseroute zur Darstellung tetramerer Makrocyclen beschrieben. Der generelle Vorteil einer solchen Methode ist die Möglichkeit, sehr einfach darzustellende Edukte verwenden zu können. Das Syntheseziel kann in nur wenigen Reaktionsschritten erreicht werden. Dabei werden hochsymmetrische Produkte erhalten, auf deren Synthese sich diese Reaktionsführung aber auch beschränkt. In der Regel sind die Ausbeuten aufgrund der hohen Aktivierungsentropie gering.<sup>[56]</sup>

Die [2+2]-Cyclisierung liefert einen Zugang zu Makrocyclen niedrigerer Symmetrie. Durch Einführung eines weiteren Syntheseschrittes wird die Möglichkeit zur Darstellung einer breiteren Vielfalt von Molekülen eröffnet.

Um einen Bor- und Kohlenstoff-verbrückten Tetraimidazol-Makrocyclus darzustellen, wird Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (**7**) mit BBr<sub>3</sub> umgesetzt. Der Boran-Adduktbildung folgt spontan die Substitution eines Bromidions durch ein Imidazol-Stickstoffatom unter Ausbildung der cyclischen Diboroniumverbindung **8**.



Schema 3. [2+2]-Cyclisierung zum dikationischen Makrocyclus 8

Die Edukte **7** und BBr<sub>3</sub> werden zu gleichen Stoffmengen in Dichlormethan gelöst und aus zwei Tropftrichtern bei R.T. synchron in reines Lösungsmittel getropft. Das Produkt fällt unmittelbar als farbloser Niederschlag aus und wird durch Filtration und Waschen mit Pentan und Dichlormethan gereinigt. Nur sehr langsames Zutropfen und eine Reaktionsführung unter hoher Verdünnung gewährleistet die Bildung von **8**. Wird die Reaktion bei höheren Konzentrationen durchgeführt, entsteht kein oder nur stark verunreinigtes Produkt. Die Verbindung ist in keinem gängigen Lösungsmittel löslich mit Ausnahme von DMSO, welches sich zur Herstellung einer für NMR-Messungen ausreichend konzentrierten Lösung eignet.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen zwei Singuletts gleicher Intensität bei  $\delta$  = 2.21 und 2.23, welche jeweils vier chemisch äquivalenten Methylgruppen entsprechen. Der

geringe Abstand der beiden Signale zueinander lässt keine Zuordnung zu. Ein weiteres Singulett bei 6.70 ppm kann den zwei Methylenbrücken zugeordnet werden, das Singulett der vier Imidazolprotonen in C2-Position erscheint bei 9.38 ppm. Die Entschirmung durch die zweifach positive Ladung von **8** wirkt sich durch eine Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber dem Edukt aus (die entsprechenden Signale von HC2 der neutralen Imidazolylborane **1** und **5** werden bei 7.29 (**1**) beziehungsweise 6.64 ppm (**5**) detektiert). Die Methylsignale sind erwartungsgemäß nur geringfügig beeinflusst ( $\Delta \delta = 0.16$ ), während die Methylenresonanzen um 0.99 ppm und die der Imidazolprotonen um 2.02 ppm drastisch tieffeldverschoben auftreten.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefert zwei Methylsignale bei 8.0 und 9.1 ppm, für die Methylengruppen wird ein Signal bei  $\delta$  = 55.7 detektiert. Die quartären Kohlenstoffatome lassen sich den zwei Signalen bei 126.1 und 126.4 ppm zuordnen, die Resonanz für die C2-Atome erscheint bei  $\delta$  = 135.4. Ein scharfes Signal im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei –12.3 ppm liegt im typischen Bereich vierfach koordinierter Boratome.

Das FAB-Massenspektrum liefert den Molekülionenpeak nur mit geringer Intensität, was auf die zweifach positive Ladung zurückzuführen ist. Mit 14 % Intensität kann jedoch ein Signal für das Fragmention [M–BBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup> detektiert werden, dessen Isotopenverteilung sehr gut mit der berechneten übereinstimmt.



**Abbildung 7.** *Isotopenmuster von* [8–BBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten bestätigen neben der hohen Polarität des Produktes die Konstitution einer makrocyclischen, dikationischen Diboroniumverbindung. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist **8** für Folgereaktionen ungeeignet. Um die Löslichkeitseigenschaften zu verbessern, wird daher versucht, ein voluminöseres Anion einzuführen. Umsetzungen mit AgBF<sub>4</sub> und TIPF<sub>6</sub> schlagen jedoch fehl. In beiden Fällen wird die Zersetzung von **8** zu nicht weiter identifizierten Folgeprodukten beobachtet. Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte liefern eine hohe Anzahl nicht zuzuordnender Signale.

#### 3.2 N-Boran-geschützte Bisimidazole

In der Literatur werden zunehmend Methylen-<sup>[57-59]</sup> und Ethylen-verbrückte<sup>[60]</sup> Bisimidazole und Bistriazole<sup>[61]</sup> als Ausgangsverbindungen für chelatisierende Dicarbenliganden beschrieben. Durch den Chelateffekt werden die entsprechenden Metallkomplexe stabilisiert, wodurch ein Einsatz in der Katalyse ermöglicht wird. So werden solche Komplexe erfolgreich in der Heck-Reaktion und in der C-H-Aktivierung zur katalytischen Oxidation von Methan zu Methanol eingesetzt.<sup>[62]</sup>

Auch Bisimidazolylborate finden mehr und mehr Interesse als Vorläufer von Dicarbenen. Durch Einsatz der anionischen BH<sub>2</sub>-Brücke erhält man nach Alkylierung der Stickstoffatome und zweifacher Deprotonierung der C2-Positionen einen einfach negativ geladenen Liganden. Die daraus resultierenden Neutralkomplexe  $Pd(II)L_2$  und  $Pt(II)L_2$  zeichnen sich durch hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.<sup>[27a,63]</sup>

Durch Einführung von Silicium und Bor in die Brückenposition von Bisimidazolylverbindungen sowie Variation der N-Substituenten sollen daher weitere potentielle Ausgangsverbindungen für Bisimidazolyl-2-ylidene synthetisiert werden. Dabei soll ermittelt werden, inwieweit sich die Veränderung der Größe, Ladung und Hybridisierung der Brückenpositionen auf die Molekülstruktur auswirkt.

## 3.2.1 Darstellung und Kristallstrukturanalyse von Bis(3-boran-1imidazolyl)dimethylsilan (10)

Bis(1-imidazolyl)-dimethylsilan (**9**) ist auf einfachem Weg aus Natriumimidazolid und Dimethyldichlorsilan in hohen Ausbeuten zugänglich.<sup>[64]</sup> Aufgrund der verschiedenen

Funktionalitäten stellt die Verbindung ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für verschiedene Syntheseziele dar. N-Silylgruppen sind im Allgemeinen dazu geeignet, unter milden Bedingungen eine Bor-Silicium-Austauschreaktion mit Borhalogeniden einzugehen, weshalb **9** die Vorstufe von Bisimidazolylboranen darstellen könnte. Darüber hinaus kann nach Blockierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome die Deprotonierung der HC2-Gruppe einen Zugang zu Bis(imidazolyl-2-yliden)dimethylsilan und den entsprechenden Carbenkomplexen eröffnen.

Während die Methylierung der Stickstoffatome zu dikationischem Imidazoliumsalz führen würde, liefert die Umsetzung von **9** mit BH<sub>3</sub>:thf das neutrale, N-Boran geschützte Bis(3-boran-1-imidazolyl)dimethylsilan (**10**).



Schema 4. Darstellung von Bis(3-boran-1-imidazolyl)dimethylsilan (10)

Die Umsetzung erfolgt durch tropfenweise Zugabe von BH<sub>3</sub>:thf in THF zu einer Lösung von 9 bei –78°C. Nach dem Auftauen auf R.T. werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals gewaschen und anschließend getrocknet. Das Rohprodukt wird aus THF umkristallisiert, wobei reines 10 in Form von farblosen Würfeln in 80 % Ausbeute anfällt. Ein Massenspektrum kann von der Verbindung nicht erhalten werden. Unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation findet ein Bor-Silicium-Austausch statt, wodurch im Massenspektrum unter anderem oligomere Imidazolylborane des Typs 1 und 2 detektiert werden. Die Zusammensetzung der Verbindung 10 ist jedoch durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Das Protonen-NMR-Spektrum liefert Singuletts bei  $\delta$  = 7.15, 7.27 und 8.19 gleicher Intensität, die den Imidazolprotonen zugeordnet werden. Für die borgebundenen Wasserstoffatome wird ein breites Signal bei 2.17 ppm erhalten, die Methylprotonen der Silylengruppe treten bei 1.11 ppm in Resonanz. Im Vergleich mit dem Eduktspektrum sind alle Signale um etwa 0.3 ppm tieffeldverschoben. Lediglich für

HC2 beträgt die Tieffeldverschiebung 0.6 ppm. Die Entschirmung ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei **8**. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Signale der Ringkohlenstoffatome bei 119.9, 127.9 und 139.2 ppm detektiert, während die Resonanz der siliciumgebundenen Methylgruppen im negativen Bereich bei  $\delta$  = –5.9 auftritt. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal erscheint als Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 91 Hz bei einer Verschiebung von –21.5 ppm.

Von den erhaltenen Kristallen wurde eine Strukturanalyse angefertigt. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



Abbildung 8. Struktur von 10 im Kristall

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung   | Winkel [°] |
|---------|-------------|-----------|------------|
| Si-N1   | 1.776(1)    | N1-Si-N1A | 104.4(1)   |
| C1-N1   | 1.356(1)    | C4-Si-C4A | 117.7(1)   |
| C1-N2   | 1.315(1)    | N1-Si-C4A | 108.8(1)   |
| N2-C2   | 1.381(1)    | N1-Si-C4  | 108.2(1)   |
| C2-C3   | 1.350(2)    | N1-C1-N2  | 111.2(1)   |
| N1-C3   | 1.392(1)    |           |            |
| N2-B1   | 1.580(2)    |           |            |

 Tabelle 4.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 10

**10** besitzt eine zweizählige Drehachse. Der C4-Si-C4A-Winkel ist mit 117.7° deutlich aufgeweitet, während der N1-Si-N1A-Winkel leicht gestaucht ist. Innerhalb der Imidazolringe zeigt sich, dass der C1-N2-Abstand um 0.041 Å kürzer ist als der

Abstand zwischen C1 und N1. Die C1-N2-Bindung besitzt somit einen höheren Doppelbindungscharakter, weshalb mehr Gewicht auf die Resonanzstruktur **A** fällt.



Vergleichbare C-N-Abstände von Imidazolium-Kationen liegen zwischen 1.315 und 1.335 Å.<sup>[65]</sup> Die Bindungen sind in symmetrisch substituierten Imidazoliumionen gleich lang. Der N1-C1-N2-Winkel ist im Vergleich zu Imidazoliumionen um 1.5 bis 3.0° aufgeweitet.

Für Verbindung **10** ist die Bezeichnung Imidazolylboran-Addukt treffender als Imidazolylborat. Die Lokalisation der positiven Ladung auf N2 wird auch dadurch bestätigt, dass die Imidazolprotonensignale im NMR-Spektrum im Vergleich mit der Ausgangsverbindung nur leicht verschoben sind. Das vergleichbare 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium-Chlorid weist für das C2-gebundene Proton eine chemische Verschiebung von 9.28 ppm auf<sup>[66]</sup>, was in einer Delokalisierung der positiven Ladung über den Imidazolring begründet liegt. Ein ähnliches Ergebnis liefert das makrocyclische **8**.

Die Darstellung von Imidazolylboranen durch Bor-Silicium-Austausch ausgehend von **10** wird nicht weiter verfolgt, da ein direkter Zugang über ein Dichlorboran gefunden wurde, der im nachfolgenden Kapitel eingehend behandelt wird.

Die N-Silicium-Bindung wird in der Regel durch Nucleophile wie *n*BuLi gespalten, weshalb zur Deprotonierung von **10** zum Dicarben das sterisch anspruchsvollere *t*BuLi verwendet wird. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten *t*BuLi erfolgt in THF bei –78°C. Nach dem Auftauen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene weiße Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Veränderung des <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums ist nicht zu beobachten, jedoch werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nun fünf Signale gleicher Intensität im Bereich der Imidazolprotonen detektiert. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt mehr Signale als das der Ausgangsverbindung, insgesamt werden sechs Signale im Bereich aromatischer C-Atome detektiert, davon drei bei 123 ppm. Zwei weitere Signale treten bei 126 und 140 ppm auf, eine auffällige Verschiebung von 151 ppm wird für das sechste Signal beobachtet.



Schema 5. Umsetzung von 10 mit tBuLi

Die Ergebnisse belegen, dass eine zweifache Deprotonierung in 2,2`-Position zu Dicarben nicht erfolgt. Die Erhöhung der Anzahl der Signale in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigt, dass das Reaktionsprodukt eine niedrigere Symmetrie besitzt als **10**. Diese Tatsache lässt sich durch eine einfache Deprotonierung in C2-Position und anschließender Wanderung der Silylgruppe zum Carbenkohlenstoffatom erklären. Somit erfolgt keine Deprotonierung der zweiten C2-Position.

## 3.2.2 Synthese des monomeren Bis(1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1piperidyl-borans (11) und des Bis(4,5-dimethyl-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-borans (12)

Im einleitenden Abschnitt von Kapitel 3.1 wurde die Problematik bei der Synthese monomerer Imidazolylborane beschrieben. Es findet eine Oligomerisierung zu Donor-Akzeptor-verknüpften Ketten statt, die unter geeigneten Bedingungen zu makrocyclischen Produkten führen kann.

Die Tendenz zur Oligomerisierung lässt sich durch zwei Faktoren zurückdrängen: Abschirmung des  $p_z$ -Orbitals des Boratoms durch sterisch anspruchsvolle Substituenten oder elektronische Absättigung des Bors durch  $\pi$ -Donorsubstituenten. Eine Kombination beider Faktoren wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit<sup>[54]</sup> durch die Umsetzung von Diisopropylaminodichlorboran mit 1-Trimethylsilylimidazol erprobt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten ließen jedoch den Schluss zu, dass trotz des Einsatzes der Diisopropylaminogruppe nur polymere Produkte auftreten (Schema 6).<sup>[54]</sup>



Schema 6. Versuch zur Synthese von Bis(1-imidazolyl)-diisopropylaminoboran



Schema 7. Darstellung von Bis(diisopropylamino)-1-imidazolylboran

Ein sterisch noch anspruchsvollerer Substituent ist die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylgruppe (TMP): Auch TMP bewirkt sowohl eine Abschirmung als auch eine elektronische Absättigung des Boratoms, weshalb der Versuch zur Synthese von monomerem Bisimidazolylboran erneut durchgeführt wird.

Bei –30°C wird zu einer Lösung aus (tmp)BCl<sub>2</sub> in Dichlormethan das entsprechende 1-Trimethylsilylimidazol gegeben. Nach dem Auftauen und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und Verbindung **11** in 75 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Hellgelbes **12** entsteht in 74 % Ausbeute.



Schema 8. Darstellung der monomeren Bisimidazolylborane 11 und 12

Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren ( $\delta$  = 28) belegen, dass es sich in beiden Fällen um dreifach koordinierte Boratome, somit um monomere Verbindungen handelt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** zeigt ein Singulett für die TMP-Methylgruppen bei 1.15 ppm sowie zwei Multipletts bei 1.60 und 1.85 ppm, die den Methylengruppen zugeordnet werden. Die Imidazolprotonen treten bei 7.04, 7.13 und 7.79 ppm in Resonanz. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die TMP-Kohlenstoffatome bei  $\delta$  = 17.6 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>3</sub>), 39.6 (CH<sub>2</sub>) und 56.5 (quartäres Kohlenstoffatom) zugeordnet. Die Kohlenstoffatome in 4,5-Position werden bei 121.9 und 131.4 ppm detektiert, für C2 wird ein Signal bei 142.8 ppm erhalten. Die eindeutige Zuordnung der TMP-Signale gelingt durch die Aufnahme eines <sup>13</sup>C-DEPT-Spektrums.

Das El-Massenspektrum von **11** liefert den Molekülionenpeak bei m/z = 285 sowie ein Signal bei m/z = 270, das durch den Verlust einer Methylgruppe entsteht. Beide Signale sind jedoch von sehr geringer Intensität, wodurch ein Vergleich der Isotopenmuster nicht möglich ist. Die Summenformel wird durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** zeigt überraschenderweise zwei Signale für die Methylgruppen des TMP-Substituenten bei 1.19 und 1.25 ppm ( $|v_a-v_b|$  = 14.8 Hz), deren Integration jeweils sechs Protonen ergibt. Die Methylgruppen in 5-Position der Imidazolringe bewirken offensichtlich eine Einschränkung der freien Rotation des TMP-Ringes um die B-N-Achse, wodurch die magnetische Äquivalenz der TMP-Methylgruppen aufgehoben wird. Die Aufnahme von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen ergibt eine Koaleszenztemperatur von 26°C (Abbildung 9). Die daraus resultierende freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^{\#}$  für die Rotation um die B-N-Bindung wird nach der Eyring-Gleichung<sup>[68]</sup> berechnet und ergibt einen Wert von 64.4 kJ/mol.

Die Signale der Methylengruppen werden bei 1.55 und 1.83 ppm detektiert, die Resonanzen der Methylgruppen erscheinen bei 1.5 (C5-Position) als breites und 2.08 ppm als scharfes Signal (C4-Position). Die C2-gebundenen Protonen liegen mit einer Verschiebung von 7.55 ppm im selben Bereich wie bei **11**.



Abbildung 9. Ausschnitt aus temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 11

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum treten die Methylgruppen der Imidazolringe bei 9.0 und 12.9 in Resonanz. Für die Methylgruppen des TMP-Substituenten werden ebenfalls zwei Signale bei 32.8 und 35.3 ppm detektiert. Alle weiteren Signale weisen im Vergleich zu **11** keine nennenswerten Verschiebungen auf.

Im El-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei m/z = 341 mit einer Intensität von 33 % nachgewiesen. Die Isotopenverteilung stimmt sehr gut mit der berechneten überein, ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt die Identität.



Abbildung 10. *Isotopenmuster von* [12]<sup>+</sup>

Das Fragmention  $[M-CH_3]^+$  bei m/z = 326 stellt den Basispeak dar. Darüber hinaus finden sich weitere Fragmentionen bei  $m/z = 246 [M-Imidazol]^+$  mit einer Intensität von 47 % und bei  $m/z = 201 [M-TMP]^+$ . Dieses Signal besitzt allerdings nur eine Intensität von 2 %, was Rückschlüsse auf die B-N-Bindungsstärken von **12** zulässt: Eine Fragmentierung findet hauptsächlich unter Verlust eines Imidazolringes statt, während der Bindungsbruch zwischen Boratom und TMP-Ring nur von geringer Bedeutung ist. Die elektronische Absättigung des p<sub>z</sub>-Orbitals des Boratoms erfolgt somit eher über das freie Elektronenpaar des TMP-Stickstoffatoms als über das  $\pi$ -System der Imidazolringe. Da jedoch keine Kristalle von **12** erhalten wurden, können die postulierten Bindungsverhältnisse vorerst nicht bestätigt werden.

## 3.2.3 Bildung von Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1piperidyl-boran (13) und Bis(3-triethylboran-4,5-dimethyl-1imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-boran (14)

Um die Verbindungen **11** und **12** als potentielle Bisimidazolyl-2-yliden-Chelatliganden zur Koordination von Metallzentren einsetzen zu können, muss eine geeignete Schutzfunktion für die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome eingeführt werden. Die Umsetzung mit Methylierungsreagenzien sollte Imidazoliumsalze liefern, bei deren Deprotonierung neutrale Dicarbene vom Arduengo-Typ entstehen könnten. Bei der Zugabe von Methyliodid zu **11** in Hexan oder Dichlormethan findet jedoch auch bei längeren Reaktionszeiten keine Umsetzung statt, es werden lediglich die Ausgangsverbindungen zurückerhalten. Ein effektiveres Methylierungsreagens stellt das Meerwein-Salz Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> dar.<sup>[69]</sup> Der bei der Substitutionsreaktion freiwerdende Dimethylether entweicht aus dem Reaktionsgemisch, wodurch das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben wird.

Durch Umsetzung von **11** mit zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> in Dichlormethan entsteht ein weißer Feststoff. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt fünf scharfe Signale im Bereich von 1 bis –2 ppm, das Signal der Ausgangsverbindung ist nicht mehr vorhanden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint eine Vielzahl von Signalen von 0 bis 4 ppm sowie von 7.5 bis 8.5 ppm, deren Zuordnung nicht gelingt. Die Bildung einer N-methylierten Verbindung ließ sich daher nicht bestätigen. Die NMR-Spektren belegen, dass die

Ausgangsverbindung **11** unter Quarternisierung der Boratome zu unspezifischen Folgeprodukten reagierte.

Durch Silylierung der Stickstoffatome könnte deren Funktionalität aufrechterhalten werden, da die Silylgruppen in einem späteren Reaktionsschritt durch ein Nucleophil wieder abspaltbar sind. Darüber hinaus bestünde die Möglichkeit eines Bor-Silicium-Austauschs. Die Umsetzung von **11** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilybromid führt weder in Hexan bei R.T. noch in siedendem THF zu dem gewünschten Silylierungsprodukt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts lassen sich keine Trimethylsilylsignale detektieren, die auftretenden Protonensignale entsprechen denen der Ausgangsverbindung **11**. Die Imidazolsignale sind verbreitert, wodurch die Signale der C4- und C5-gebundenen Wasserstoffatome miteinander zu einem Signal verschmelzen. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum weist ein neues Signal bei –1 ppm neben dem Signal der Ausgangsverbindung bei 28 ppm auf teilweise Zersetzung der Ausgangsverbindung hin.



Schema 9. Versuche zur Methylierung und Silylierung von 11

Die Addition zweier Borangruppen stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Stickstoffatome zu blockieren. Dadurch sollten neutrale Bis(3-boran-1-imidazolyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl-borane zugänglich sein. In einer analogen Reaktion gelang A. Wacker<sup>[28a,70]</sup> die Synthese von 3-Boran-1-methylimidazol und 3-Triethylboran-1-methylimidazol.

Die Umsetzung von **11** mit zwei Äquivalenten BH<sub>3</sub>:thf in Dichlormethan oder Hexan führen jedoch unter Quarternisierung der Boratome zur Zersetzung der Ausgangsverbindung. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt Signale im Bereich quartärer Boratome bei 0, –8 und –20 ppm während das Signal bei 28 ppm nicht mehr auftritt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt eine Vielzahl neuer Signale auf, deren Zuordnung nicht gelingt.

Die Umsetzung mit Triethylboran ist hingegen erfolgreich, sowohl von **11** als auch von **12** kann ein Bistriethylboran-Addukt erhalten werden. Die Darstellung erfolgt durch tropfenweise Zugabe von zwei Äquivalenten  $BEt_3$  zu einer Lösung des Imidazolylborans bei –78°C. Die flüchtigen Bestandteile werden nach dem Auftauen im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan umkristallisiert. **13** wird zu 49 % als gelblicher Feststoff erhalten, **14** fällt zu 57 % in Form von farblosen Würfeln an.



Abbildung 11. Addition von Triethylboran an 11 und 12

Die BEt<sub>3</sub>-Gruppen in **13** werden durch ein zusätzliches Signal im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei -0.8 ppm detektiert. Die Verschiebung des verbrückenden Boratoms bleibt unverändert bei 28 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bilden die Ethylgruppen ein Quartett bei 0.34 ppm und ein Triplett bei 0.61 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des TMP-Rings sowie der Imidazolringe bleiben weitgehend unbeeinflusst. Verglichen mit der Ausgangsverbindung **11** werden Unterschiede in der chemischen Verschiebung von weniger als  $\Delta \delta$  = 0.15 beobachtet. Ein ähnliches Bild liefert die vergleichende Betrachtung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Der Einfluss auf die TMP-Kohlenstoffatome ist vernachlässigbar gering ( $\Delta \delta \leq 0.7$ ), die Verschiebung der Imidazolkohlenstoffatome ändert sich geringfügig, die Resonanzen von C4 und C5 erscheinen nun bei 121.6 und 127.5 ppm, das C2-Atom wird nunmehr bei 139.9 ppm detektiert. Die Methylsignale der BEt<sub>3</sub>-Gruppe finden sich bei 9.6 ppm, die Methylensignale treten

bei 13.5 ppm auf und sind als borgebundene Kohlenstoffatome typischerweise verbreitert.

Die Protonensignale der Verbindung **14** bleiben im Vergleich zum Edukt ebenfalls nahezu unbeeinflusst, für das C2-gebundene Proton wird eine Tieffeldverschiebung um 0.18 ppm auf  $\delta$  = 7.73 beobachtet. Erwartungsgemäß wird wiederum eine magnetische Inäquivalenz der TMP-Methylgruppen beobachtet. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektren liegen durchgehend unter 2 ppm, lediglich die C4-Atome der Imidazolringe werden um 3.2 ppm auf 135.0 ppm hochfeldverschoben. Verursacht wird diese Veränderung möglicherweise durch eine Wechselwirkung der an C4 gebundenen Methylgruppen mit den BEt<sub>3</sub>-Einheiten.

Die BEt<sub>3</sub>-Gruppen werden im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei -0.9 detektiert, im Protonenspektrum findet sich ein Quartett bei 0.41 sowie ein Triplett bei 0.56 ppm, die Kohlenstoffatome werden bei 9.7 ppm (CH<sub>3</sub>) und als verbreitertes Signal bei 13.5 ppm (CH<sub>2</sub>) erhalten.

Weder unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation noch durch chemische lonisation kann der Molekülionenpeak im Massenspektrum detektiert werden. Im El-Massenspektrum zeichnet sich das Molekül durch den Verlust der BEt<sub>3</sub>-Gruppen aus, das Signal für  $[M-2BEt_3]^+$  erscheint bei m/z = 341 mit einer Intensität von 66 %, der Basispeak liegt bei m/z = 326. Das Signal wird durch den Verlust der BEt<sub>3</sub> Gruppen sowie einer Methylgruppe gebildet. Die Isotopenverteilung für das Fragmention  $[M-2BEt_3]^+$  stimmt sehr gut mit der berechneten überein.



Abbildung 12. /sotopenmuster von [14–2BEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Die durch Umkristallisation erhaltenen Kristalle von **14** sind einer Kristallstrukturanalyse zugänglich. Die wichtigsten Strukturdaten finden sich in Tabelle 5.



Abbildung 13. Struktur von 14 im Kristall

 Tabelle 5.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 14

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung    | Winkel [°] |
|---------|-------------|------------|------------|
| N1-C1   | 1.352(2)    | C1-N1-C3   | 106.2(1)   |
| N2-C1   | 1.307(2)    | N1-C1-N2   | 112.4(2)   |
| N1-C3   | 1.401(2)    | N1-B1-N5   | 121.9(2)   |
| N2-C2   | 1.406(2)    | N3-B1-N5   | 123.0(1)   |
| C2-C3   | 1.364(3)    | N1-B1-N3   | 115.1(1)   |
| N2-B3   | 1.645(2)    | C23-N5-C27 | 117.7(1)   |
| N1-B1   | 1.475(2)    | B1-N5-C27  | 119.9 (1)  |
| N3-B1   | 1.477(2)    | B1-N5-C23  | 122.4(1)   |
| N5-B1   | 1.405(2)    |            |            |

Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, die sich voneinander nur geringfügig unterscheiden. Die drei Stickstoffsubstituenten befinden sich mit dem zentralen Boratom B1 in einer Ebene. Die Winkelsumme der drei N-B1-N-Winkel beträgt 360°. Die Ebenen der Imidazolringe sind aus der BN<sub>3</sub>-Ebene um 44.7° beziehungsweise  $-49.6^{\circ}$  herausgedreht, die durch C23, N5 und C27 verlaufende Ebene um 50.7°.

Die Abstände des zentralen Boratoms B1 zu den Imidazolstickstoffatomen betragen im Mittel 1.476 Å, sie sind somit etwas kürzer als typische B-N-Einfachbindungen (1.50 bis 1.51 Å). Da aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Substituenten an B1 eher eine Aufweitung des Bindungsabstands zu erwarten ist, liegt eine Wechselwirkung des  $p_z$ -Orbitals von B1 mit den  $\pi$ -Systemen der Imidazolringe vor. Der Abstand von B1 zu N5 ist mit 1.405 Å drastisch verkürzt. Dies zeigt, dass Elektronendichte vom freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in das  $p_z$ -Orbital des Boratoms übertragen wird, die Bindung besitzt somit Doppelbindungscharakter.

Dies wird durch die Planarität von N5 bestätigt (Die Winkelsumme um N5 beträgt ebenfalls 360°). Der Verdrillungswinkel der Ebenen C23-N5-C27 und BN<sub>3</sub> von 50.7° stellt somit einen Kompromiss aus sterischer Abstoßung des TMP-Rings und der Imidazolringe und elektronischer Absättigung des Boratoms B1 dar. Bemerkenswert ist dabei, dass selbst bei einem Winkel von über 50° zueinander eine effektive Überlappung der  $p_z$ -Orbitale möglich ist.

Zwischen den Bindungslängen und -winkeln der beiden Imidazolringe bestehen keine nennenswerten Unterschiede. Die Imidazolringe selbst sind jedoch bezüglich ihrer Bindungslängen unsymmetrisch. N1-C1 ist mit 1.352 Å um 0.045 Å länger als der Abstand zwischen N2 und C1. Wie bei Verbindung **10** kann hier gesagt werden, dass die Bindung N2-C1 einen höheren Doppelbindungscharakter besitzt als N1-C1 und dass daher eine positive Ladung auf N2 (und N4) lokalisiert ist. Dies wird wiederum durch die Tatsache bestätigt, dass die chemische Verschiebung des Protons in C2-Position durch die Addition der BEt<sub>3</sub>-Gruppe nicht nennenswert beeinflusst wird.

#### 3.2.4 Reaktivität der C2-Position von 13 und 14

Die Verbindungen **13** und **14** werden hinsichtlich einer zweifachen Deprotonierung in C2,2'-Stellung zum Dicarben untersucht. Als Basen kommen *n*BuLi und *t*BuLi zum Einsatz. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Umsetzung von **13** mit *n*BuLi zeigt Signale im Bereich der imidazolischen C2-Protonen, insgesamt werden sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mehr Signale als im Edukt detektiert. Ein Signal im Bereich von Carben-Kohlenstoffatomen ( $\delta \cong 200$  ppm) erscheint nicht. Die gestiegene Anzahl der NMR-Signale lässt auf eine Zersetzung von **13** schließen, was durch die Analyse des <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums bestätigt wird: Das Signal bei 28 ppm wird nicht mehr detektiert, dafür treten neue Signale bei 52, –5 und –18 ppm auf. Ein Signal bei

52 ppm zeigt die Bildung alkylierter Borane an, die durch nucleophilen Angriff auf das zentrale Boratom entstanden sein könnten.

Um einen nucleophilen Angriff auf das Boratom zu verhindern, wird die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren *t*BuLi wiederholt. Alkylierte Borane treten bei dieser Reaktion nicht auf, jedoch weisen eine Vielzahl von Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie das Verschwinden des <sup>11</sup>B-NMR-Signals bei 28 ppm ebenfalls auf Zersetzung des Edukts hin.



Schema 10. Versuche zur Deprotonierung von 13 und 14

Zur direkten Synthese von Metallcarbenkomplexen wird **13** mit Metallverbindungen umgesetzt, die basische Substituenten tragen. Die Reaktionen mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sowie Ni(OAc)<sub>2</sub> führen jedoch ebenfalls zur Zersetzung der Ausgangsverbindung, wie durch den Verlust des <sup>11</sup>B-NMR-Signals bei 28 ppm angezeigt wird. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden keine Signale detektiert, die auf eine Bildung einer M-C-Bindung schließen lassen. Die Umsetzung von **13** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> führt zur Reduktion des Metalls, was durch die Bildung von schwarzem Palladiumpulver im Reaktionsverlauf ersichtlich ist.

Die durchgeführten Umsetzungen zeigen, dass **13** und **14** nicht zur Darstellung von Bisimidazolyl-2-ylidenen sowie den entsprechenden Metallkomplexen geeignet sind. Gegenüber den eingesetzten Basen weist die Borbrücke eine zu hohe Reaktivität auf.

## 3.2.5 Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)methan (16) und Kristallstrukturanalyse

Da gezeigt werden konnte, dass die boranverbrückten Bisimidazole **13** und **14** einer Deprotonierung und Komplexierung in C2-Stellung aufgrund der hohen Reaktivität der Borbrücke nicht zugänglich sind, wird untersucht, ob sich entsprechende methylenverbrückte, N-Boran-geschützte Bisimidazole als Bisimidazolyl-2-yliden-Liganden eignen.

Die Darstellung von Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl)methan erfolgt durch Umsetzung einer Suspension von Bis(1-imidazolyl)methan in THF mit zwei Äquivalenten BEt<sub>3</sub> bei -78°C. Nach dem Auftauen entsteht eine klare Lösung. Das durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene gelbliche Öl erstarrt bei –20°C zu einer kristallinen Masse, die mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. **16** wird zu 80 % Ausbeute in Form von farblosen Kristallen erhalten.



Schema 11. Darstellung von 16

Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei –1.6 ppm detektiert. Die Ethylgruppen erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Quartett bei 0.30 ppm und als Triplett bei 0.58 ppm mit einer Kopplungskonstanten 7 Hz. Die von Methylenbrückenprotonen treten als Singulett bei 6.09 ppm auf, die Imidazolprotonen finden sich bei 7.06, 7.23 (C4,5-Position) und 7.91 ppm (C2-Position). Lediglich dieses Signal ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **15** nennenswert verschoben, und zwar um 0.35 ppm ins Tieffeld. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt Signale für die Ethylgruppen bei 9.4 und 14.4 ppm. Letzteres ist aufgrund der Bindung an ein Boratom verbreitert. Das Brückenkohlenstoffatom wird bei 58.2 ppm, die Imidazolkohlenstoffatome bei 118.6 (C5), 126.9 (C4) und 134.6 ppm (C2) detektiert. Den größten Unterschied zum Edukt zeigt C4. Hier wird eine Hochfeldverschiebung um 4.5 ppm beobachtet.

Die Massenspektren zeigen in Abhängigkeit von der Ionisationsmethode sehr unterschiedliche Fragmentierungsmuster. Im EI-MS wird mit 56 % Intensität ein Signal bei m/z = 148 erhalten, das dem Fragment  $[M-2BEt_3]^+$  zugeordnet wird. Daneben findet sich ein Signal bei m/z = 98 ( $[BEt_3]^+$ ). Der Basispeak wird bei m/z = 81 erhalten und entspricht dem Methylenimidazol-Fragment.

Da unter El-Bedingungen nur Fragmentionensignale detektiert werden können, wird die Messung mit Hilfe der chemischen Ionisation wiederholt. Dabei wird eine ungewöhnliche Umlagerung beobachtet: Das Signal mit dem höchsten Molekulargewicht wird mit 78 % Intensität bei m/z = 365 gefunden und entspricht zwei Bis(1-imidazolyl)methan-Einheiten, die über eine BEt<sub>2</sub>-Brücke [(**15**)<sub>2</sub>BEt<sub>2</sub>] miteinander verknüpft sind. Das Fragmentierungsmuster bestätigt diese Vermutung. Durch den Verlust einer Ethylgruppe und Aufnahme eines Protons bildet sich m/z = 337 (50 %), die Abspaltung eines Imidazolrings und eines Protons liefert m/z =297 (78 %) und ein Signal bei m/z = 217 (81 %) entsteht durch Abtrennung einer Bis(1-imidazolyl)methan-Einheit, welche in Verbindung mit einem Proton den Basispeak bei m/z = 149 bildet.



Abbildung 14. Fragmentierungs- und Isotopenmuster von [(15)<sub>2</sub>BEt<sub>2</sub>] im CI-MS

Kristalle von **16** sind einer Kristallstrukturanalyse zugänglich. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tabelle 6.



Abbildung 15. Struktur von 16 im Kristall

 Tabelle 6.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 16

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung   | Winkel [°] |
|---------|-------------|-----------|------------|
| N1-C1   | 1.454(1)    | N1-C1-N1A | 110.6(1)   |
| N1-C2   | 1.349(1)    | C1-N1-C2  | 125.6(1)   |
| C2-N2   | 1.322(1)    | N1-C2-N2  | 110.2(1)   |
| N2-C3   | 1.384(1)    | N2-B1-C5  | 106.1(1)   |
| C3-C4   | 1.349(1)    | N2-B1-C7  | 107.5(1)   |
| N1-C4   | 1.380(1)    | N2-B1-C9  | 105.3(1)   |
| N2-B1   | 1.640(1)    |           |            |

Verbindung **16** besitzt im Kristall C<sub>2</sub>-Symmetrie. Der N1-C1-N1A-Winkel liegt nahe an dem zu erwartenden Winkel für tetraedrische Konfiguration. Im Gegensatz dazu bilden die Substituenten am Boratom keine ideale tetraedrische Koordinationsgeometrie. Während die N2-B1-C5/7/9-Winkel mit durchschnittlich 106.3° gestaucht sind, liegen die C-B-C-Winkel zwischen 111.6 und 113.2°. Der Unterschied in den N1-C2- und N2-C2-Bindungslängen beträgt nur 0.027Å und ist damit weniger stark ausgeprägt als in **10** ( $\Delta$  = 0.041 Å) und in **14** ( $\Delta$  = 0.045 Å). Daraus lässt sich eine stärkere Delokalisierung der positiven Ladung über den Imidazolring folgern. Der N1-C2-N2-Winkel ist mit 110.2° um 1° kleiner als in **10** und um 2.2° kleiner als in **14**. Von **16** wird ebenfalls die Reaktivität gegenüber Basen untersucht. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten *n*BuLi erfolgt bei –78°C in THF. Nach dem Auftauen und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man ein braunes Öl, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen im Bereich von Imidazolprotonen zeigt. Die verbrückende Methyleneinheit wird bei 5.78 ppm detektiert, die BEt<sub>3</sub>-Gruppen erscheinen als breite Signale bei 0.71 und 1.00 ppm. Kopplungsmuster sind nicht erkennbar. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist das Eduktsignal fast vollständig einem neuen Signal bei –15.8 ppm gewichen. Eine vergleichbares Resultat wurde von A. Wacker<sup>[28a]</sup> beschrieben: Bei dem Versuch der Deprotonierung von 3-Triethylboran-1,4,5-trimethylimidazol mit *n*BuLi wurde Triethyl-(1,4,5-trimethyl-2-imidazolyl)borat isoliert und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Der intermediären Bildung eines Imidazol-2-ylidens folgt eine Umlagerung durch Verschiebung der Triethylborangruppe von der 3- in die 2-Position. Ein intermolekularer Prozess liegt dabei nahe. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal des Produktes tritt bei –14.6 ppm auf. Diese Umlagerung kann auch für die Reaktion von **16** mit *n*BuLi postuliert werden.



Schema 12. Umlagerung bei der Reaktion von 16 mit nBuLi

Die Vielzahl der Signale im <sup>1</sup>H- wie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt jedoch auch, dass außer der Umlagerung Nebenreaktionen stattfinden. Die Isolierung und nähere Charakterisierung des Umlagerungsproduktes gelang nicht.

Bei dem Versuch, das intermediär gebildete Dicarben mit Methyliodid abzufangen, entzieht sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts durch seine Komplexität der Interpretation. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum werden jedoch keine Boratome mehr nachgewiesen, was auf eine vollständige Zersetzung des Edukts schließen lässt.

Um einen Titanocendicarben-Komplex darzustellen, wird **16** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi umgesetzt und die Lösung wird bei –78°C auf eine Lösung von Titanocendichlorid kanüliert, wodurch der Farbton des Titankomplexes von rot nach braun umschlägt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts zeigt eine Fülle von Signalen zwischen 6 und 8 ppm, was eine Zuordnung zu Imidazol- oder Cyclopentadienylprotonen erschwert. Für die Ethylgruppen werden zwei breite Signale bei 0.27 und 0.52 ppm detektiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefert eine hohe Anzahl von Signalen zwischen 113 und 135 ppm, die im Bereich sowohl von Imidazol- als auch von Cp-Kohlenstoffatomen liegen. Die Ausbildung einer C-M-Bindung lässt sich durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jedoch nicht bestätigen (metallgebundene Imidazol-2-ylidene zeigen in der Regel Signale zwischen 150 und 200 ppm).

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum liefert ein breites Signal bei –3 ppm und ein scharfes Signal bei –15 ppm, was auf die Wanderung einer Triethylborangruppe an das C2-Atom schließen lässt.



**Schema 13.** Versuche zum Abfangen des Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl-2yliden)methans

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Deprotonierung von **16** zwar gelingt, das entstandene Bis(3-triethylboran-1-imidazolyl-2-yliden)methan jedoch einer Folgereaktion unterliegt. Wenn die Wanderung der BEt<sub>3</sub>-Einheit bei tiefen Temperaturen unmittelbar nach der Deprotonierung der C2-Position eintritt, dann sind N-BEt<sub>3</sub>-geschützte Imidazole für die Darstellung von Imidazol-2-ylidenkomplexen ungeeignet.

#### 3.2.6 Bis(3-boran-1-imidazolyl)methan (17) und Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (18), Kristallstrukturanalyse von 18

Es wurde gezeigt, dass bei der Deprotonierung N-Boran-geschützter 1,4,5-Trimethylimidazole keine Wanderung der Borangruppe eintritt.<sup>[28a]</sup> Ein qualitativer Zusammenhang besteht zwischen der elektronischen Absättigung des Boratoms und seiner Tendenz, nach Deprotonierung zum Imidazolyl-2-yliden in C2-Position zu wandern. Die elektronische Situation am Boratom spiegelt sich in der chemischen

Verschiebung im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wider. Sie beträgt –1.6 ppm in **16** und verschiebt sich nach der Wanderung auf –14.6 ppm, was auf eine höhere Elektronendichte am Boratom zurückzuführen ist. Die Elektronendichte des Bors in N-Boranaddukten ist von vorneherein höher, wie die Resonanz von 1-Trimethylsilyl-3-boran-imidazol<sup>[71]</sup> bei –18.9 ppm zeigt, wodurch der Bruch der B-N-Bindung erschwert wird.

Die Synthese der Bis-3-boran-Addukte von **7** und **15** erfolgt durch Zugabe von zwei Äquivalenten einer Lösung von BH<sub>3</sub>·thf bei –78°C. Die Produkte sind in THF schwer löslich und können daher durch Filtration aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Durch Waschen mit Pentan erhält man das reine Produkt in fast quantitativen Ausbeuten.



Schema 14. Darstellung der Boranaddukte 17 und 18

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Bis(3-boran-1-imidazolyl)methan (**17**) zeigt ein breites Signal für die borgebundenen Protonen bei 2.10 ppm. Die Imidazolprotonen ergeben ebenfalls Singuletts und werden bei 7.10, 7.67 (C4,5-Position) und 8.64 ppm (C2-Position) detektiert. Verglichen mit der Bildung des entsprechenden BEt<sub>3</sub>-Addukts erfahren die Imidazolprotonen hier eine deutlichere Tieffeldverschiebung, die bei dem C2-gebundenen Proton mit über einem ppm am stärksten ausgeprägt ist. Die Verbindung besitzt somit eher den Charakter eines Imidazoliumsalzes, was sich positiv auf eine Deprotonierung der C2-Position auswirken sollte. Die Delokalisierung der positiven Ladung über den Imidazolring beeinflusst auch die Methylenbrücke, deren Signal im Vergleich zur Ausgangsverbindung um 0.42 ppm tieffeld- nach  $\delta$  = 6.32 verschoben ist. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt hingegen keine deutliche Veränderung zu **15**: Die C-Atome des Imidazolrings treten bei 120.9 (C5), 127.5 (C4) und 137.9 ppm (C2) in Resonanz, das Signal des verbrückenden C-Atoms liegt bei 56.8 ppm. Der <sup>11</sup>B-NMR-Wert von **17** erscheint bei –18.4 ppm und somit in einem ähnlichen Bereich wie 1-Trimethylsilyl-3-boran-imidazol<sup>[71]</sup> und 3-Boran-1,4,5-trimethylimidazol<sup>[28a]</sup>. Im El-Massenspektrum zeichnet sich **17** durch die Abspaltung der Boran-Gruppen aus, eine für Imidazolylboran-Addukte übliche Beobachtung. Der Molekülionenpeak wird somit nicht detektiert, ein Signal für das Fragmention  $[M-BH_3-H]^+$  wird bei m/z = 161 mit lediglich 1 % Intensität erhalten. Durch Abspaltung beider BH<sub>3</sub>-Einheiten entsteht ein Signal bei m/z = 148 mit 16 % Intensität. Auch bei Aufnahme eines CI-Massenspektrums kann der Molekülionenpeak nicht gefunden werden.

Verbindung **18** zeigt ein ähnliches Fragmentierungsmuster im El-Massenspektrum. Ein Molekülionenpeak wird auch hier nicht detektiert, und das Signal der höchsten detektierten Masse findet sich ebenfalls für das Fragmention  $[M-BH_3-H]^+$  bei m/z = 217. Aufgrund der höheren Intensität von 11 % kann das Isotopenmuster mit dem berechneten verglichen werden und zeigt gute Übereinstimmung.

Die Abspaltung der zweiten BH<sub>3</sub>-Gruppe liefert ein Signal bei m/z = 204 (57 %, [M– 2BH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Das Imidazolylmethylen-Fragmention bildet den Basispeak bei m/z = 109.



**Abbildung 16**. *Isotopenmuster von* [**18**–BH<sub>3</sub>–H]<sup>+</sup>

Auch die NMR-Spektren sind denen von **17** sehr ähnlich. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhält man anstelle der C4,5-gebunden Protonen die Signale der entsprechenden Methylgruppen bei einer Verschiebung von  $\delta$  = 2.03 und 2.10. Die Methylenbrücke wird bei 6.25, das C2-gebundene Proton bei 8.49 ppm detektiert. Diese Verschiebungen weisen ebenfalls auf eine Delokalisierung der positiven Ladung über den Imidazolring hin. Ein Signal der borgebundenen Protonen erscheint nicht, die Signale der Boratome treten im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei –20.3 ppm auf. Das <sup>13</sup>C-

NMR-Spektrum liefert die Signale der Methylgruppen bei 8.9 und 9.9 ppm, das verbrückende Kohlenstoffatom tritt bei 54.6 ppm in Resonanz und die Imidazolkohlenstoffe werden mit 125.1, 131.4 (C4,5) und 137.2 (C2) ppm in einem ähnlichen Bereich wie in **17** und **15** detektiert.

Von **18** werden aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung Kristalle erhalten, deren Kristallstruktur ermittelt werden kann. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt.



Abbildung 17. Struktur von 18 im Kristall

| Tabelle 7. | Ausgewählte | Bindungsabstände | und Bindungswinkel | in ' | 18 |
|------------|-------------|------------------|--------------------|------|----|
|            | 0           | 0                | 0                  |      |    |

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung  | Winkel [°] |
|---------|-------------|----------|------------|
| N2-C4   | 1.448(1)    | N1-C1-N2 | 109.8(1)   |
| N2-C1   | 1.346(1)    | N2-C4-N3 | 110.9(1)   |
| C1-N1   | 1.318(1)    | C1-N1-C2 | 107.5(1)   |
| N1-C2   | 1.392(1)    | C1-N2-C3 | 108.3(1)   |
| N2-C3   | 1.395(1)    | N2-C3-C2 | 105.7(1)   |
| C2-C3   | 1.359(1)    | N1-C2-C3 | 108.6(1)   |
| N1-B1   | 1.577(1)    |          |            |

**18** besitzt im Kristall kein Symmetrieelement, es finden sich keine signifikanten Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln zwischen den beiden Imidazolringen. Wie durch die Tieffeldverschiebung des Protons in C2-Position (Atomnummer in Abbildung 17: C1) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bereits belegt wurde, ist die positive Ladung teilweise über den Imidazolring delokalisiert. Diese Tatsache zeigt sich auch in der Struktur des Moleküls: Die Bindungslängen C1-N1 und C1-N2 unterscheiden sich nur um 0.028 Å. Diese Differenz ist vergleichbar mit der im Bistriethylboran-Addukt **16** und ist deutlich niedriger als bei dem Bisimidazolylsilan **10** und dem Bisimidazolylboran **14**.

Der Winkel N2-C4-N3 von 110.9° liegt nahe am Tetraederwinkel, die Abstoßung der Imidazolringe ist somit nur von geringem Einfluß.

3-Boran-1,4,5-trimethylimidazol lässt sich zum Imidazolyl-2-yliden deprotonieren, welches hervorragende Koordinationseigenschaften aufweist.<sup>[28]</sup> Es soll daher versucht werden, diese Ergebnisse auf die potentiellen Liganden **17** und **18** zu übertragen, sowie bislang unbekannte Metallcarben-Komplexe darzustellen, die durch den Chelateffekt von zweifach deprotoniertem **17** und **18** stabilisiert werden.

Die Versuche zur Darstellung der Bis(1-imidazolyl-2-yliden)methane erfolgten durch Umsetzung von **17** und **18** mit jeweils zwei Äquivalenten *n*BuLi in einer THF-Suspension bei –78°C. Der Reaktionsverlauf lässt sich durch die Umwandlung der Suspension in eine klare Lösung beobachten. Nach dem Auftauen und der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird bei der Reaktion mit **17** ein farbloser Feststoff erhalten, mit **18** ein dunkelgelbes Öl.



Schema 15. Deprotonierung von 17 und 18
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **19** zeigt verbreiterte Signale. Es finden sich mehrere Resonanzen im Bereich von 0 bis 1.10 ppm, welche nicht zugeordnet werden können, sowie ein sehr breites Signal zwischen 2.2 und 3.5 für die borgebundene Protonen. Die Protonen der Methylenbrücke treten bei 5.74 ppm in Resonanz, ein Signal doppelter Intensität liegt bei 6.54 ppm und wird den Protonen in C4,5-Position zugeordnet. Das C2-gebundene Proton wird nicht mehr detektiert, was auf die Bildung von **19** hindeutet. Jedoch lässt sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kein Signal im für Carben-Kohlenstoffatome typischen Bereich von  $\cong$  200 ppm beobachten. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum erscheint ein breites Signal bei  $\delta = -19$ .

Ein ähnliches Bild liefert die NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von **18**. Das C2-gebundene Proton wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mehr detektiert, die Signale der Methylprotonen erscheinen bei 1.91 und 1.95 ppm. Das Signal der Methylenbrücke liegt bei einer Verschiebung von  $\delta$  = 5.78. Es werden jedoch auch hier weitere nicht zuzuordnende Signale erhalten, die zwischen 0.74 und 1.22 ppm sowie im Bereich von 2.1 ppm liegen. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt sich das Signal höchster Intensität bei –20.8 ppm, weitere Resonanzen finden sich bei –1.5, –8.6 und –42.1 ppm. Die C2-Kohlenstoffatome werden weder bei einer Verschiebung von 137 ppm (Edukt) noch im Bereich von Carbenkohlenstoffatomen detektiert. Die Resonanzen von C4 und C5 liegen bei 120.5 und 128.8 ppm, die Methylenbrücke erscheint bei 61.7 ppm. Auch hier treten neben den beschriebenen Signalen weitere auf, die nicht näher zugeordnet werden können.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen schlussfolgern, dass eine zweifache Deprotonierung der C2-Positionen in **17** und **18** möglich ist, jedoch können die Reaktionsprodukte nicht eindeutig charakterisiert werden. Folgereaktionen sind aufgrund der zusätzlichen NMR-Signale wahrscheinlich.

Die Ausbildung einer CC-Doppelbindung wird dabei allerdings nicht in Betracht gezogen, da dabei kein Energiegewinn geliefert würde. Die Energie formaler Dimerer von Singulettcarbenen ergibt sich aus der Stärke einer "normalen" CC-Doppelbindung abzüglich der Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenz beider Carbenhälften von jeweils etwa 80 kcal/mol bei ungesättigten N-heterocyclischen Carbenen.<sup>[72]</sup> Dazu käme in der olefinischen Form von **19** und **20** eine erhöhte Ringspannung durch die Ausbildung eines zweifach anellierten Cyclopentensystems.



Schema 16. Formale Ausbildung einer Doppelbindung in 19 und 20

Da eine Isolierung und Charakterisierung von **19** und **20** nicht gelingt, werden die Deprotonierungen erneut durchgeführt und die erhaltenen Reaktionslösungen *in situ* mit verschiedenen Abfangreagenzien umgesetzt.

Bei der Reaktion von **17** mit 2 Äquivalenten *t*BuLi, gefolgt von überschüssigem Methyliodid bei –78°C, werden nur uneinheitliche Methylierungsprodukte erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwischen 0.8 und 1.0 ppm mehrere Singuletts, die auf eine partielle Methylierung der C2-Positionen hinweisen, jedoch zeigt die Vielzahl der Signale im Bereich der Imidazolprotonen, dass ein Gemisch aus di-, mono- und nicht methyliertem Produkt vorliegt. Eine Trennung der Mischung in die einzelnen Bestandteile gelingt nicht.



Schema 17. Methylierung von 17 in 2,2'-Position

Weitere Versuche beschäftigen sich mit der Umsetzung in situ generierter Dicarbene mit Halogeniden früher Übergangsmetalle, wobei durch die Reaktion von zwei Äquivalenten Bisimidazol mit einem Äquivalent Metallhalogenid die Ausbildung pseudotetraedrischer Koordinationsgeometrien (Spirometallacyclen) angestrebt wird. Das Bisimidazol wird jeweils bei –78°C in THF mit zwei Äquivalenten *n*BuLi versetzt und zu einer Lösung des Metallhalogenids in THF, die ebenfalls auf –78°C gekühlt ist, kanüliert. Nach dem Auftauen werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt.



Schema 18. Umsetzungen von 17 und 18 mit nBuLi und Metallhalogeniden

Die Umsetzung mit TiCl<sub>4</sub> führt zu keiner Reaktion, in den NMR-Spektren werden jeweils nur die Signale der Edukte **17** und **18** detektiert. Dieses Ergebnis wird ebenfalls bei der Umsetzung von **17** mit ZrCl<sub>4</sub> erhalten, während die Reaktion mit **18** zur Zersetzung des Edukts führt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt viele breite Signale, deren Zuordnung weder zum gewünschten Produkt noch zur Ausgangsverbindung gelingt. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum kann kein Signal mehr detektiert werden.

Die Zersetzung der Edukte wird auch bei der Umsetzung mit NbCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> beobachtet. Es erfolgt eine Abspaltung der Boranschutzgruppen, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum finden sich neben weiteren nicht zuzuordnenden Signalen die Signalmuster der nicht Borangeschützten Bisimidazole **7** beziehungsweise **15**. Diese können ebenfalls in den Cl-Massenspektren nachgewiesen werden. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird nur noch eine sehr schwache Resonanz bei –22 ppm beobachtet.

Die Umsetzungen von **17** und **18** mit VCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> und CrCl<sub>2</sub> führen jeweils zur Reduktion des entsprechenden Metalls zur elementaren Form, beim Auftauen der Reaktionslösung fällt schwarzes Metallpulver aus der Reaktionslösung aus. Trotz der Reduktion sind die letztgenannten Umsetzungen vielversprechend, da bei Zugabe der Carbenlösung zu der Lösung des Metallhalogenids ein Farbumschlag beobachtet wird. Im Falle von Chrom bildet sich zuerst eine rotbraune Lösung, beim Vanadium ist ein Farbumschlag von pink nach tiefviolett zu beobachten. Dieser Farbumschlag wurde von A. Wacker<sup>[28b]</sup> bei der Umsetzung von VCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> mit vier Äquivalenten 3-Boran-1,4,5-trimethylimidazolyl-2-yliden (**H**) beobachtet. Bei der Reaktion konnte Lithium [Tetrakis(3-boran-1,4,5-trimethylimidazolyl-2-yliden)vanadium] (**N**) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Analogie zu diesen Beobachtungen legt nahe, dass sich bei der Umsetzung von **17** und **18** mit VCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> ebenfalls ein entsprechender anionischer Komplex bildet, der sich jedoch aufgrund geringerer Stabilität beim Auftauen zersetzt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionslösung können aufgrund des Paramagnetismus von Vanadium(III) nicht erhalten werden, ein Ausfällen des Produktes aus der violetten Reaktionslösung bei tiefen Temperaturen durch Zugabe von Hexan führt ebenfalls zur Zersetzung unter Reduktion.

Die Deprotonierung von **17** und **18** und die Koordination an ein Titanzentrum in nur einem Reaktionsschritt sollte durch die Umsetzung mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> erreicht werden.



Abbildung 18. Umsetzung von 17 und 18 mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Dazu werden die Bisimidazolylmethane **17** und **18** in THF suspendiert und bei –78°C mit Tetrakis(dimethylamino)titan versetzt. Man lässt langsam erwärmen, wobei ein Vakuum angelegt wird, um das Reaktionsgleichgewicht durch Entzug des gebildeten Dimethylamins zugunsten der Produkte zu verschieben. Bei R.T. werden so farblose Feststoffe erhalten, deren NMR-spektroskopischen Untersuchungen jedoch zeigen, dass keine Reaktion stattgefunden hat und die Ausgangsverbindungen unverändert vorliegen. Die Basizität der Titanverbindung reicht offenbar nicht für die Deprotonierung von **17** und **18** aus.

## 3.2.7 Deprotonierung von 18 zum Dicarben 20 und Komplexbildung mit Titanocen- und Zirkonocendichlorid zu 21 und 22

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine zweifache Deprotonierung der Bisimidazolylmethanverbindungen **17** und

18 möglich ist. Aufgrund der hohen Reaktivität der gebildeten Bisimidazolyl-2-ylidene
19 und 20 gelingt jedoch weder deren Isolierung und eindeutige Charakterisierung, noch können sie glatt in 2-Position methyliert oder Metallkomplexe des Typs M(19)<sub>2</sub> / M(20)<sub>2</sub> dargestellt werden.

Zur Ermittlung spektroskopischer Eigenschaften wird die Deprotonierung von **18** zu **20** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi in einem NMR-Röhrchen bei  $-78^{\circ}$ C in D<sub>8</sub>-THF wiederholt und die Probe bei dieser Temperatur unmittelbar vermessen.

Neben den Signalen von Butan und überschüssigem *n*BuLi erhält man zwei Singuletts bei 1.71 und 1.84 ppm, die den Methylgruppen zugeordnet werden. Die Protonen der Methylengruppe liefern ein Signal bei 5.93 ppm. Das Proton der C2-Position kann nicht mehr detektiert werden.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppen zwei eng beieinander liegende Singuletts bei 10.2 und 10.4 ppm und für die Methylengruppe ein Signal bei 62.2 ppm. Die Kohlenstoffatome in 4- und 5-Position treten bei 120.5 und 129.3 ppm in Resonanz. Ein breites Signal geringer Intensität wird für die Carbenkohlenstoffatome bei  $\delta$  = 198 detektiert. Dieser Wert ist im Vergleich zum 3-Boran-1,4,5-trimethylimidazolyl-2-yliden<sup>[28a]</sup> (**H**) um 7 ppm tieffeldverschoben.

Lässt man die Probe auftauen und führt die Messung nach zwei Stunden erneut durch, werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum neben den Signalen von **20** weitere Signale erhalten, die auf Zersetzung zu einem nicht weiter charakterisierten Folgeprodukt schließen lassen.

Obgleich die gewünschten pseudotetraedrischen Komplexe bei den Umsetzungen von zwei Äquivalenten **19/20** mit Metallhalogeniden nicht erhalten werden konnten, gelingt die äquimolare Reaktion von **20** mit Titanocen- und Zirkonocendichlorid.





Wiederum wird eine Lösung von **20** in THF in situ dargestellt und zu einer Lösung des entsprechenden Metallocendichlorids bei gleicher Temperatur kanüliert. Nach dem Auftauen werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen.

Der Titankomplex **21** entsteht in 75 % Ausbeute. Es handelt sich um einen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen roten Feststoff. Eine Lösung von **21** in THF zersetzt sich bei R.T. innerhalb eines Tages unter Grünfärbung.

Die Summenformel der Verbindung kann durch ein hochaufgelöstes El-Massenspektrum bestätigt werden. Im El-Massenspektrum erhält man den Molekülionenpeak nach Abspaltung eines Protons bei m/z = 407 mit einer Intensität von 2 %. Ein Vergleich mit dem berechneten Isotopenmuster gelingt bei dem nächstniedrigeren Signal m/z = 395, das durch Abspaltung einer BH<sub>3</sub>-Gruppe und Aufnahme eines Protons entsteht.



Abbildung 19. *Isotopenmuster von* [21–BH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>

Der Verlust der zweiten BH<sub>3</sub>-Einheit liefert ein Signal bei m/z = 381. Weitere Fragmentionenpeaks finden sich bei  $m/z = 316 [M-2BH_3-Cp+H]^+$  und  $m/z = 178 [TiCp_2]^+$  (Basispeak).

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei –22.3 ppm. Die Signale der Methylgruppen werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 2.02 und 2.10 ppm detektiert. Überraschenderweise werden zwei Signale für die verbrückende Methyleneinheit bei 6.08 und 6.31 ppm, sowie zwei Signale für die Cyclopentadienylliganden bei 6.45 und 6.53 ppm erhalten. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefert Signale für die Methylgruppen bei 8.9 und 9.9 ppm, ein Signal für die Methylenbrücke liegt deutlich hochfeldverschoben bei 42.1 ppm und zwei Signale für die Cyclopentadienylringe bei 109.9 und 111.8 ppm. Die Resonanzen bei 132.9 und 134.1 ppm werden den

Kohlenstoffatomen in C4- und C5-Position zugeordnet. Ein Signal für die Carbenkohlenstoffatome wird nicht beobachtet.

Die Tatsache, dass für die Methylenbrücke zwei Protonenresonanzen aber nur eine Kohlenstoffresonanz detektiert werden zeigt, dass der Komplex **21** in einer Konformation vorliegt, in der die Methylenprotonen nicht äquivalent sind. Die Rigidität des durch die Koordination an das Titanzentrum gebildeten Sechsrings führt zu deren Aufspaltung in ein axiales und ein äquatoriales Proton (H<sub>a</sub> und H<sub>eq</sub>, Abbildung 20). Daraus folgt die Inäquivalenz der Cyclopentadienylringe, die zu einem doppelten Satz an Signalen sowohl im <sup>13</sup>C- als auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum führt.



Abbildung 20. Inäquivalenz der Cp-Ringe und der Methylenprotonen in 21

Ein vergleichbares Verhalten wurde bei Bis(1-imidazolyl-2-yliden)-Komplexen von Herrmann *et al.*<sup>[73]</sup> und bei einem Bis(triazolyl-2-yliden)palladium(II)-Komplex von Diez-Barra *et al.*<sup>[61]</sup> beschrieben.

Bei der Reaktion von **18** mit *n*BuLi und Zirkonocendichlorid wird das Produkt **22** als farbloser Feststoff in 79 % Ausbeute erhalten. Der Zirkonkomplex ist stabiler als der zuvor beschriebene Titankomplex **21**, eine Umwandlung findet in Lösung nicht statt, jedoch tritt unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit ebenfalls Zersetzung ein.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei **21**: Die Singuletts der Methylgruppen treten bei 2.08 und 2.20 ppm in Resonanz, für die Methylenbrücke wird jedoch lediglich ein Signal bei 5.47 ppm detektiert. Ebenfalls nur ein Signal erhält man für die zehn Protonen der Cyclopentadienylringe bei  $\delta = 6.27$ . Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Signale der Methylgruppen bei 9.2 und 9.3 ppm erhalten. Die Methylenbrücke wird durch die Koordination des Moleküls an das Metall wenig beeinflusst und erscheint bei 57.4 ppm. Für die Cyclopentadienylringe wird wie im Protonenspektrum nur ein Signal erhalten, welches bei 110.8 ppm liegt. Die Kohlenstoffatome in C4- und C5-Position werden bei 124.7 und 131.9 ppm detektiert und das Signal des metallgebundenen C2-Atoms

ist im Vergleich zum Bisimidazol **18** um 36.4 ppm auf  $\delta$  = 173.6 tieffeldverschoben. Aufgrund des größeren Ionenradius des Zirkoniums und den daraus resultierenden längeren M-C-Bindungsabständen ist der durch die Koordination ans Metallzentrum gebildete Sechsring flexibler. Durch ein schnelles Umklappen der Methylengruppe wird innerhalb der NMR-Zeitskala keine Inäquivalenz der axialen und äquatorialen Methylenprotonen sowie der Cp-Ringe beobachtet. Im Gleichgewicht besitzt der Komplex **22** somit eine Spiegelebene durch die Koordinationsebene des Metallzentrums und der Imidazolringe.

Überraschenderweise werden jedoch zwei Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei –17.8 und –20.9 ppm detektiert. Dies deutet darauf hin, dass die Symmetrie senkrecht zur Koordinationsebene erniedrigt ist.

Das El-Massenspektrum liefert ein Signal bei m/z = 447 mit einer Intensität von 39 %, das durch den Verlust von drei Wasserstoffatomen gebildet wird. Der Basispeak entsteht durch die Abspaltung eines Cp-Ringes sowie eines Wasserstoffatoms bei m/z = 384. Das Isotopenmuster dieses Signals stimmt gut mit dem berechneten überein. Als weitere Signale werden die Fragmentionen  $[Cp_2Zr]^+$  bei m/z = 220 (34 %) und  $[M-Cp_2Zr-BH_3]^+$  bei 217 (62 %) detektiert.



Abbildung 21. *Isotopenmuster von* [22–CpH]<sup>+</sup>

# 3.2.8 Kristallstrukturanalysen und Diskussion der Bindungsverhältnisse von 21 und 22

Sowohl von dem Titankomplex **21** als auch von dem Zirkonkomplex **22** werden Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Daten für beide Strukturen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



Abbildung 22. Struktur von 21 im Kristall



Abbildung 23. Struktur von 22 im Kristall

| Bindung [Å] | 21       | 22       | Winkel [°]   | 21       | 22       |
|-------------|----------|----------|--------------|----------|----------|
| B1-N1       | 1.574(6) | 1.577(2) | C1-M-C5      | 75.4(1)  | 88.3(2)  |
| B2-N4       | 1.573(7) | 1.543(2) | N1-C1-N2     | 105.1(1) | 105.4(4) |
| N1-C1       | 1.347(6) | 1.357(2) | N3-C5-N4     | 105.7(1) | 106.9(4) |
| C1-N2       | 1.369(6) | 1.379(2) | B1-N1-C1     | 129.9(1) | 127.3(4) |
| N2-C3       | 1.400(6) | 1.396(1) | B2-N4-C5     | 117.5(1) | 128.2(4) |
| C2-C3       | 1.345(7) | 1.353(2) | N2-C4-N3     | 114.2(1) | 113.0(4) |
| N1-C2       | 1.391(6) | 1.394(2) | N4-B2-H2A    | 101.5(9) |          |
| N2-C4       | 1.442(6) | 1.455(1) |              |          |          |
| C1-M1       | 2.210(5) | 2.383(1) | Diederwinkel |          |          |
| C5-M1       | 2.215(5) | 2.299(1) | φ [°]        |          |          |
| H2A-Zr1     |          | 2,157(2) | lm1-lm2      | 166      | 151      |
| ØM-Cp1      | 2.374(5) | 2.528(1) | Cp1-Cp2      | 47       | 47       |
| ØM-Cp2      | 2.362(5) | 2.517(1) |              |          |          |

 Tabelle 8.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 21 und 22

Der Titan-Carben-Komplex **V** konnte bereits von N.Kuhn *et al.*<sup>[74]</sup> isoliert und strukturell untersucht werden. Von Imidazolyl-2-yliden-Komplexen des Zirkons wurde bislang nur an einer Stelle berichtet. Die beschriebene Verbindung  $W^{[75]}$  wird allerdings nur rudimentär charakterisiert, Strukturdaten sind nicht vorhanden. Die Verschiebung der C2-Atome von **W** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt mit 178.2 ppm in einem zu **22** vergleichbaren Bereich.



Verbindung **22** enthält nur ein Molekül pro Elementarzelle, Verbindung **21** kristallisiert in zwei Konformationen sowie mit zwei Dichlormethanmolekülen. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Konformationen wird nur eine davon in die Diskussion einbezogen.

Die Position der borgebundenen Wasserstoffatome konnte in **21** nicht ermittelt werden. Die Molekülstruktur von **21** bestätigt die Inäquivalenz der axialen und äquatorialen Methylenprotonen. Der Ligand ist entlang der Ti-C4-Achse gefaltet, der Diederwinkel zwischen den beiden Imidazolringen beträgt 151° und zeigt somit 29° Abweichung von der Planarität (Abbildung 24). Ein Umklappen der Methylenbrücke durch eine imaginäre Molekülebene findet aufgrund der Rigidität des Sechsrings nicht statt, was zur Aufspaltung sowohl der Signale der Methylenprotonen als auch der Cyclopentadienylsignale führt. Durch die Koordination an das Metallzentrum verändert sich die Form der Imidazolringe. Gegenüber dem freien Liganden **18** verlängern sich die C1-N1- und C1-N2-Bindungen um 0.025 beziehungsweise 0.023 Å, während die Bindung C2-C3 um 0.014 Å kontrahiert wird. Gleichzeitig verkleinert sich der Winkel an N1-C1-N2 um 4.4°.

Im Zirkonkomplex **22** ist die Faltung entlang der Zr-C4-Achse weniger stark ausgeprägt. Der Diederwinkel zwischen den Imidazolringen beträgt hier 166° und weicht somit nur um 14° von der Planarität ab (Abbildung 24). Der Sechsring weist aufgrund der längeren M-C1- und M-C5-Abstände eine höhere Flexibilität auf als in **21**, wodurch in Lösung eine fluktuierende Struktur vorliegt. Eine Spiegelebene durch das Zirkon und die Imidazolringe bleibt daher in Lösung erhalten, wodurch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal für die Methylen- und Cyclopentadienyl-protonen detektiert wird.



Abbildung 24. Vergleichende Seitenansicht von 21 (links) und 22 (rechts)

Eine Besonderheit des Zirkonkomplexes **22** ist das Auftreten einer B2-H2A-Zragostischen Wechselwirkung. Durch diese 3z-2e-Bindung wird **22** formal zu einem 18 VE-Komplex, was seine deutlich höhere Stabilität gegenüber dem titanhaltigen Pendant **21** erklärt, das nur 16 VE besitzt. Durch die zweifach negative Ladung der Liganden werden die Carbenkohlenstoffatome formal als Einelektronendonoren betrachtet, während die klassischen 1,3-Dialkylimidazolyl-2-ylidene Zweielektronendonoren darstellen.

Der H2A-Zr-Abstand liegt bei 2.157 Å, der B2-H2A-Abstand bei 1.225 Å. Auch in Lösung scheint nur von einer BH-Bindung eine Wechselwirkung mit dem Zirkon auszugehen. Falls eine fluktuierende Struktur mit beiden Borsubstituenten vorliegt, so ist der Austausch langsam auf der <sup>11</sup>B-NMR-Zeitskala, wie das Auftreten zweier <sup>11</sup>B-Signale zeigt. Die Protonen und Kohlenstoffatome bleiben jedoch unbeeinflusst. Aufgrund ihrer räumlichen Distanz zur B-H-Zr-Bindung werden keine Unterschiede zwischen den Ligandenhälften in den NMR-Spektren detektiert.

Von H. W. Turner *et al.*<sup>[76]</sup> wurde ein Methylzirkonocenderivat beschrieben, an welches das Carboran *nido*- $C_2B_9H_{12}$  allein über eine Zr-H-B 3z-2e-Wechselwirkung gebunden ist. Der Zr-H Abstand dieser Verbindung beträgt 2.12(4) Å und ist somit etwas kürzer als in **22**. Der B-H-Abstand ist mit 1.19(4) Å ebenfalls leicht verkürzt, woraus insgesamt eine festere B-H-Zr-Bindung als in **22** resultiert. Grund hierfür ist die niedrigere Valenzelektronenzahl des Komplexes.

Die 3z-2e-Wechselwirkungen hat Auswirkungen auf die Molekülstruktur: Der C1-Zr-C5-Winkel ist gestaucht und liegt bei nur 75.4°, während der Wert im Titankomplex 88.3° beträgt. Die Abstände C1-Zr und C4-Zr unterscheiden sich mit 2.299 und 2.383 Å nur um über 0.08 A voneinander. Die entsprechenden C-Ti-Abstände von 2.21 Å sind innerhalb der Messgenauigkeit identisch. Sie entsprechen den Ti-C-Abständen, die für den Titan-Carben-Komplex **V** beschrieben wurden.

Der C5-N4-B2-Winkel von **22** liegt bei 117.5° und ist im Vergleich zum Winkel C1-N1-B1 um über 12° gestaucht. Ebenfalls gestaucht ist der N4-B2-H2A-Winkel, der mit 101.5° deutlich kleiner als der zu erwartenden Tetraederwinkel ist. Darüber hinaus unterscheiden sich die N-B-Abstände: Sie betragen in **21** 1.574 Å, ein Wert, der auch für die N1-B1-Bindung in **22** beobachtet wird. Der Abstand B2-N4 ist jedoch verkürzt und liegt bei 1.543 Å.

Die Kristallstrukturanalysen erhaltenen von 21 und 22 lassen die Stabilitätsunterschiede beider Komplexe infolge der unterschiedlichen Valenzelektronenzahlen verstehen. Darüber hinaus werden die Ursachen der der jeweiligen NMR-spektroskopischen Besonderheiten ermittelt. Sie sind begründet in der Aufspaltung der Methylenprotonen von **21** in H<sub>a</sub> und H<sub>e</sub> sowie in der Ausbildung einer 3z-2e-Bindung im Zirkonkomplex 22.

### 3.3 Diboryl- und Diboranyl(4)porphyrine

Die erste *in vitro* Synthese eines Porphyrins gelang P. Rothemund<sup>[77]</sup> 1936. Durch die Kondensation von vier Molekülen Benzaldehyd mit vier Pyrrolmolekülen und anschließender Oxidation mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*para*-benzochinon) konnte 5,10,15,20-Tetra-*para*-phenyl-porphyrin (H<sub>2</sub>TPP) erhalten werden. Die Ausbeuten des nur in zwei Reaktionsschritten erhaltenen Makrocyclus sind moderat. A. D. Adler, F. R. Longo *et al.*<sup>[78]</sup> konnten die Synthese modifizieren: Bei Durchführung der Reaktion in siedender Propionsäure unter Luftzutritt werden *meso*-substituierte Porphyrine in nur einem Reaktionsschritt in bis zu 30 % Ausbeute erhalten. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit der Edukte und der unkomplizierten Isolierung der Produkte durch Filtration stellt diese Methode auch heute noch die gängigste Variante zur Synthese symmetrisch substituierter Porphyrinsysteme dar.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen werden 5,10,15,20-Tetra-*para*tolylporphyrin (H<sub>2</sub>TTP) und 5,10,15,20-Tetra-*para*-chlorphenyl-porphyrin (H<sub>2</sub>TpCIPP) verwendet, die durch die Adler-Longo-Methode zugänglich sind.

Das Einfügen einer B<sub>2</sub>-Brücke in ein Porphyrin sollte zu einer rechtwinkligen Verzerrung des Ringgerüstes führen. Die damit einhergehende Erniedrigung der Symmetrie kann durch das Auftreten von zwei Signalen für die Methylgruppen der Tolylsubstituenten des H<sub>2</sub>TTP im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Darüber hinaus sind Kopplungsmuster der Pyrrolprotonen zu erwarten.

Das Protonen-NMR stellt daher das wichtigste Instrument zur Ermittlung der Symmetrie der Reaktionsprodukte dar, während dem <sup>13</sup>C-NMR nur eine geringe Bedeutung zukommt. Die hohe Anzahl quartärer Kohlenstoffatome im aromatischen Bereich erschwert eine eindeutige Zuordnung.

Einige Versuche wurden mit  $H_2TpCIPP$  durchgeführt, da es aufgrund seiner vier Chloratome bessere Kristallisationseigenschaften aufweisen sollte.<sup>[79]</sup>

Neben den Protonenresonanzspektren sind massenspektrometrische Messungen ein wichtiges Werkzeug zur Charakterisierung von Porphyrinverbindungen. Im Allgemeinen können Porphyrine jedoch nicht ohne Zersetzung in die Gasphase überführt werden, was die Anwendung von Elektronenstoß- und Chemischer Ionisation (EI-MS, CI-MS) ausschließt. Zur massenspektrometrischen Identifikation

von Porphyrinen ist daher das Fast Atom Bombardement (FAB-MS) das Mittel der Wahl.

Ein weiteres Instrument zur Charakterisierung von Porphyrinen ist die UV/Vis-Spektroskopie. Der konjugierte Makrocyclus zeigt eine intensive Absorptionsbande im Bereich von 400 nm (Soret-Bande) neben einigen schwächeren Absorptionen bei höheren Wellenlängen (450-700 nm, Q-Banden). Die Variation der peripheren Substituenten verursacht geringe Veränderungen in der Intensität und der Wellenlänge der Banden, während die Auswirkungen durch die Koordination von Metallionen in das Molekülzentrum gravierender sind.

Die ausgeprägte Absorption sichtbaren Lichtes ist jedoch zugleich ein limitierender Faktor bei der Anfertigung von UV-Spektren. Die zur Messung notwendige hohe Verdünnung (<10<sup>-5</sup> M) führt bei hydrolyseempfindlichen Verbindungen häufig zur Zersetzung der Probe durch geringste Spuren von Wasser im Lösungsmittel. Die im folgenden Kapitel beschriebenen Verbindungen konnten daher nur zum Teil UV/Visspektroskopisch untersucht werden.

## 3.3.1 Umsetzung von 5,10,15,20-Tetra-*para*-tolyl-porphyrin (H<sub>2</sub>TTP), Li<sub>2</sub>TTP und 5,10,15,20-Tetra-*para*-chlorphenyl-porphyrin (H<sub>2</sub>T*p*CIPP) mit Dibortetrachlorid zu Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (23a) und Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>T*p*CIPP (23b)

Die Koordination einer Diboran(4)-Brücke in ein Porphyrin kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Syntheserouten erfolgen, die sich durch den Zeitpunkt der Knüpfung der B-B-Bindung unterscheiden.

Eine Variante ist die Koordination zweier unabhängiger Boratome in ein Porphyrin, die anschließend durch eine Kupplungsreaktion in der Koordinationssphäre miteinander verknüpft werden.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Koordination einer vorgefertigten B<sub>2</sub>-Einheit in den Makrocyclus. Bei  $-100^{\circ}$ C wird B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> zu einer Suspension aus zweifach lithiiertem 5,10,15,20-Tetra-*para*-tolyl-porphyrin (Li<sub>2</sub>TTP) in Hexan kondensiert. Das Reaktionsprodukt ist in Hexan unlöslich und kann durch Filtration von der Lösung abgetrennt werden. Die Entfernung von gebildetem LiCl erfolgt durch Extraktion des

Rohproduktes mit Toluol. Nach dem Trocknen des Extraktes wird  $Cl_2B_2TTP$  (**23a**) als extrem feuchtigkeitsempfindlicher tiefvioletter Feststoff in 80 % Ausbeute erhalten.



**23a** (R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)

Schema 20. Umsetzung von Li<sub>2</sub>TTP mit B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

Eine alternative Darstellung ist die Umsetzung von  $H_2TTP$  mit  $B_2Cl_4$ . Das freie Porphyrin dient bei dieser Reaktionsführung sowohl als Reaktand als auch als Hilfsbase, die zwei Äquivalente HCl aufnimmt. Das zweifach protonierte Porphyrin kann nach Deprotonierung erneut eingesetzt werden. Naturgemäß liegt bei dieser Methode die theoretische Ausbeute bei nur 50 % bezogen auf das Porphyrin.



Schema 21. Umsetzung von H<sub>2</sub>TTP mit B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

Die Reaktionsführung erfolgt analog der Umsetzung mit Li<sub>2</sub>TTP. Durch Extraktion des Rohproduktes mit Toluol wird von unlöslichem H<sub>4</sub>TTPCl<sub>2</sub> abgetrennt, wodurch **23a** in 92 % Ausbeute (46 % bezogen auf H<sub>2</sub>TTP) erhalten wird. Die spektroskopischen Daten der Produkte beider Reaktionen sind identisch. Die Produkte enthalten jeweils ein Äquivalent Toluol aus dem Extraktionsschritt, welches weder durch Waschen mit Alkanen noch durch Erwärmen im Hochvakuum abgetrennt werden kann.

Die Koordination der B<sub>2</sub>-Einheit führt zu einer rechtwinkligen Verzerrung des Porphyringerüsts. Daraus resultiert die Inäquivalenz der *p*-Tolylsubstituenten, wodurch ein doppelter Satz an Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **23a** erhalten wird. Die Methylgruppen werden als zwei Singuletts bei einer chemischen Verschiebung von 2.71 und 2.76 ppm detektiert, für die *meta*-ständigen Protonen werden zwei Dubletts bei 7.62 und 7.71 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7.9 Hz erhalten. Die *ortho*-ständigen Protonen treten ebenfalls als Dubletts bei  $\delta$  = 8.14 und 8.22 in Resonanz, die Kopplungskonstante beträgt 7.9 Hz. Die *β-P*yrrolprotonen bilden ein AB-System, das bei 9.16 ppm erscheint.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum belegt eine vierfache Koordination der Boratome durch breites Signal bei einer Verschiebung von  $\delta = -12$ .

Der Versuch, ein FAB-Massenspektrum anzufertigen, scheitert an der hohen Reaktivität der Verbindung. In der Matrix (2-Nitrobenzylalkohol, NBA oder 2-Nitrophenyloctylether, NPOE) erfolgt die Zersetzung von **23a**, ein Molekülionenpeak wird nicht detektiert. Alternativ gelingt jedoch die Anfertigung eines Tieftemperatur-FAB-MS<sup>[80]</sup> mit Toluol als Matrix. Durch diese Methode wird  $[M]^+$  bei m/z = 760 mit 1 % Intensität erhalten. Darüber hinaus können die Fragmentionen  $[M-CI]^+$  (7) bei m/z = 725 und  $[M-2CI]^+$  (3) bei m/z = 690 detektiert werden. Das Isotopenmuster von  $[M-CI]^+$  stimmt mit den berechneten Werten überein.



Abbildung 25. *Isotopenmuster von* [23a–Cl]<sup>+</sup>

Im UV/Vis-Spektrum wird die Soret-Bande bei 425 nm (lg  $\varepsilon$  = 4.86) ermittelt, gegenüber H<sub>2</sub>TTP findet eine Rotverschiebung um 6 nm statt. Die Q-Banden liegen bei 370, 559 und 605 nm.

Zur Darstellung des 5,10,15,20-Tetra-*para*-chlorphenyl-porphyrin-Derivates  $Cl_2B_2TpCIPP$  (**23b**) ist die Syntheseroute über das freie Porphyrin vorteilhafter. Grund hierfür ist die schwere Zugänglichkeit der lithiierten Verbindung Li<sub>2</sub>TpCIPP. Überträgt man die von J. Arnold<sup>[81]</sup> beschriebene Vorschrift zur Darstellung lithiierter donorfreier Porphyrine auf H<sub>2</sub>TpCIPP, erhält man aufgrund veränderter Löslichkeitseigenschaften nur sehr geringe Ausbeuten an reinem Li<sub>2</sub>TpCIPP.

Die Umsetzung von H<sub>2</sub>T*p*CIPP mit B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> unter den oben genannten Reaktionsbedingungen liefert das Produkt Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>T*p*CIPP (**23b**) in 68 % Ausbeute (34 % bezogen auf H<sub>2</sub>T*p*CIPP). Es handelt sich ebenfalls um einen tiefvioletten, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff, der zwei Äquivalente gebundenes Toluol enthält. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefert durch die Symmetrieerniedrigung wiederum einen doppelten Satz an Signalen für die Protonen der Phenylringe. Für die *meta*gebundenen Protonen werden zwei Dubletts bei 7.74 und 7.83 ppm mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz und 8.4 Hz erhalten, die Dubletts der *ortho*gebundenen Protonen liegen bei 8.14 und 8.22 ppm (<sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.1 Hz und 8.4 Hz). Das AB-Spinsystem der Pyrrolprotonen tritt bei  $\delta$  = 9.10 in Resonanz.

Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei –14 ppm, welches durch seine Lage eine Vierfachkoordination der Boratome untermauert. Bei **23b** gelingt die Anfertigung eines FAB-Massenspektrums mit konventioneller Matrix (NBA oder NPOE). Der

Molekülionenpeak wird dabei nicht erhalten, jedoch findet sich mit 5 % Intensität ein Signal bei m/z = 807, das durch Abspaltung eines Chloridions entsteht. Das Isotopenmuster dieses Signals stimmt mit den berechneten Werten überein.



**Abbildung 26.** *Isotopenmuster von* [**23b**–C*I*]<sup>+</sup>

Ein weiteres Signal wird durch ein formales Hydrolyseprodukt bei m/z = 788 (5) gebildet. Es entspricht dem Molekülionenpeak von OB<sub>2</sub>T*p*CIPP. Da die NMR-Daten keine Hinweise auf diese Verbindung liefern, kann von einer Bildung bei den MS-Untersuchungen ausgegangen werden.

## 3.3.2 Reaktivität von $Cl_2B_2TTP$ (23a), Halogenaustausch zu $F_2B_2TTP$ (24) und Darstellung der Catecholverbindung $C_6H_4O_2B_2TTP$ (25)

Die Verbindung Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**23a**) stellt durch die Chlorfunktionalitäten der Boratome eine vielversprechende Ausgangsverbindung für Folgereaktionen dar. Ausgehend von **23a** sind eine reduktive Eliminierung der Chloratome sowie die Abstraktion zweier Chlorid-Anionen von hohem Interesse. Diese Umsetzungen werden in späteren Kapiteln beschrieben. Darüber hinaus besitzt die B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Einheit ein hohes Potential in Hinblick auf Substitutionsreaktionen am Boratom. Die Einführung von Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenstoffsubstituenten wird daher untersucht. Außerdem sind Halogenaustausch und Halogen-Hydrid-Austausch von Interesse.



Schema 22. Substitutionsversuche an 23a

Die Einführung einer Aminogruppe an ein Boratom erfolgt in der Regel unter milden Bedingungen mit Me<sub>3</sub>SiNR<sub>2</sub>-Reagentien. Eine Aminierung der Boratome in **23a** sollte daher durch Umsetzung mit Trimethylsilyldimethylamin erfolgen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes liefert jedoch neben der Ausgangsverbindung **23a** Zersetzungsprodukte, welche nicht weiter charakterisiert werden. Eine alternative Methode zur Darstellung der Verbindung  $(Me_2N)_2B_2TTP$  sollte folgende Umsetzung darstellen:

$$Li_{2}TTP + B-B \xrightarrow{\text{NMe}_{2}} (NMe_{2})_{2}B_{2}TTP$$

$$CI \qquad CI \qquad - 2 \text{ LiCI}$$

Auch diese Reaktionsführung liefert nicht das gewünschte Produkt, es werden lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen nachgewiesen. In diesem Zusammenhang stellt sich generell die Frage nach der Stabilität einer anionischen Diboranverbindung, deren Boratome jeweils drei Stickstoffsubstituenten tragen. In Beispiele der Literatur finden sich nur zwei solcher Verbindungen,  $[Ph_{3}P=N=PPh_{3}]_{2}^{+}[(SCN)_{3}BB(NCS)_{3}]^{2-}[82]$  und  $K_{2}[(pz)_{3}BB(pz)_{3}]^{[83]}$  (pz = Pyrazolat). In beiden Fällen handelt es sich bei den Stickstoffsubstituenten um schwache  $\pi$ -Donoren. Die Einführung einer Aminogruppe erhöht durch den Elektronendruck des freien Elektronenpaares die Elektronendichte am Boratom, was möglicherweise zu einer Spaltung der B-B-Bindung führt.

Ein niedrigerer Elektronendruck geht von kohlenstoffhaltigen Substituenten aus. In Form von Lithiumorganylen findet sich eine Vielzahl potentieller Reaktionspartner. Die an den Substituenten gebundenen H-Atome geben sehr leicht Aufschluss über den Erfolg der Reaktion: Durch ihre axiale Lage über dem aromatischen Makrocyclus erfahren sie durch den Ringstrom eine signifikante Hochfeldverschiebung und sind daher im Protonen-NMR-Spektrum leicht zu identifizieren.

Untersucht werden die Umsetzungen von **23a** mit den Lithiumorganylen MeLi, *t*BuLi und *t*BuCCLi, die unterschiedliche Raumerfüllung und Basizität besitzen. Es können jedoch bei keinem der drei Ansätze die gewünschten Produkte isoliert werden. Die Umsetzung mit *t*BuLi führt zur vollständigen Zersetzung der Ausgangsverbindung. Im <sup>1</sup>H-NMR werden nur breite, unspezifische Signale detektiert, im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum liegt ein breites Signal bei etwa 1 ppm.

Die Umsetzung mit MeLi liefert ein Produktgemisch, dessen Auftrennung nicht gelingt. Ein Singulett geringer Intensität im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei –6.3 ppm weist auf

die Lage einer Methylgruppe im Anisotropiekegel des Porphyrins hin, jedoch können die zugehörigen Porphyrinsignale nicht zugeordnet werden.

Die Reaktion von **23a** mit Lithium *t*Butylacetylid liefert ebenfalls ein Produktgemisch. Es werden zwei Signale im negativen Bereich der <sup>1</sup>H-NMR-Skala detektiert (-0.87 und -1.48 ppm), die ebenfalls nicht zu einem spezifischen Reaktionsprodukt zugeordnet werden können.

Die Einführung von Sauerstoffliganden wird durch die Umsetzungen von **23a** mit Dilithium-Ethandiolat und Benzylalkohol untersucht. Erstere Reaktion sollte zur Ausbildung eines 2,3-Dibora-1,4-dioxacyclohexanderivates führen, woraus eine synfaciale Anordnung der Boratome bezüglich der Porphyrinebene resultiert. Aus der Reaktion werden jedoch zur Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindung erhalten. Die B-N-Bindungen werden gebrochen, im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum werden keine Signale erhalten. Bei der Umsetzung mit Benzylalkohol bildet sich weder das gewünschte Produkt, noch findet eine Alkoholyse von **23a** durch die Protonen des Alkohols statt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können beide Edukte nebeneinander identifiziert werden.

Ein Halogen-Hydridaustausch soll durch die Umsetzung von **23a** mit NaBH₄ erreicht werden, die in Toluol bei R.T. erfolgt. Trotz der verhältnismäßig geringen Reaktivität des Hydrierungsreagenzes wird eine vollständige Zersetzung der Ausgangsverbindung beobachtet. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt von grün nach rotbraun um. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefert sehr breite, sich überlagernde Signale, im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum werden Resonanzen bei –3, –27 und –41 ppm detektiert.

Die Einführung von Fluorsubstituenten gelingt in vielen Fällen durch einen Halogenaustausch mit Antimon(III)fluorid unter milden Bedingungen.<sup>[84]</sup> Um eine Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten, sollte das Reagenz in großem Überschuss eingesetzt werden.

$$Cl_2B_2TTP \xrightarrow{SbF_3 (exc.)} F_2B_2TTP$$
23a 24

Schema 23. Fluorierung von 23a mit SbF<sub>3</sub>

**23a** wird mit 24 Äquivalenten SbF<sub>3</sub> über Nacht bei R.T. in Toluol gerührt. Überschüssiges SbF<sub>3</sub> und SbF<sub>2</sub>Cl werden abfiltriert, aus dem Filtrat wird tiefviolettes  $F_2B_2TTP$  in 69 % Ausbeute erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die zwei Signale der Methylgruppen leicht hochfeldverschoben, sie liegen bei 2.63 und 2.68 ppm. Auch für die am Phenylring gebundenen Protonen wird eine leichte Hochfeldverschiebung beobachtet. Die Protonen in *meta*-Position werden als Dubletts bei 7.54 und 7.62 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.8 Hz detektiert, die Signale der *ortho*gebundenen Protonen treten ebenfalls als Dubletts bei 8.07 und 8.12 ppm mit Kopplungskonstanten von 7.9 und 8.0 Hz auf. Die Resonanz des AB-Spinsystems der Pyrrolprotonen wird bei 9.03 ppm beobachtet.

Einen ausgeprägteren Effekt hat der Halogenaustausch auf die chemische Verschiebung im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum. Das Signal für die Boratome ist um fast 7 ppm auf  $\delta$  = –5.3 verschoben. Eine B-F-Kopplung wird nicht beobachtet.

Im Massenspektrum kann weder durch Verwendung einer NPOE- noch durch eine Toluol-Matrix bei tiefen Temperaturen der Molekülionenpeak detektiert werden. Die hohe Sauerstoffaffinität von Verbindung **24** führt zur Aufnahme eines Sauerstoffatoms während der Durchführung der Messung, weshalb die Signale  $[M+O]^+$  (10) bei m/z = 744 und  $[M-F+O]^+$  (9) bei m/z = 725 detektiert werden. Die beobachteten Isotopenmuster stimmen gut mit den Berechnungen überein.



**Abbildung 27.** *Isotopenmuster von* [**24**+O]<sup>+</sup>

Dass es sich bei der synthetisierten Verbindung **24** nicht um das im Massenspektrum beobachtete  $F_2B_2OTTP$  (**T**) handelt, zeigt ein Vergleich der NMR-Daten. Die literaturbekannte Verbindung **T**<sup>[44]</sup> liefert zwei <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen bei –15.1 und –16.8 ppm. Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt deutliche Unterschiede: Da die

(FBOBF)-Einheit unsymmetrisch bezüglich zur Porphyrinebene koordiniert ist, wird die Gesamtsymmetrie stärker erniedrigt als bei der Koordination einer  $B_2F_2$ -Einheit. Es werden drei Signale im Verhältnis 2:1:1 für die Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten beobachtet, während für **24** nur zwei Signale auftreten.

Die Umsetzung von  $Cl_2B_2TTP$  (**23a**) mit Catechol unter Verwendung von  $H_2TTP$  als Hilfsbase führt zum Catechol-1,2-diboran-Derivat **25**.



Schema 24. Reaktion von 23a mit Catechol

Eine Mischung aus **23a** und H<sub>2</sub>TTP in Toluol wird bei –78°C mit Brenzcatechin versetzt. Das freie Porphyrin dient dazu, die zwei freiwerdenden Äquivalente HCl zu binden und gebildetes H<sub>4</sub>TTPCl<sub>2</sub> wird von der Reaktionslösung abfiltriert. Aus dem Filtrat wird **25** in 40 % Ausbeute als schwarzer, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten.

Die Kopplungsmuster der Porphyrinprotonen in **25** sind vergleichbar mit denen der Verbindungen **23** und **24**, das Produkt besitzt daher eine ähnliche Symmetrie. Die Protonensignale des Porphyrinkörpers sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verglichen mit der Ausgangsverbindung leicht hochfeldverschoben. So liegen die Methylsignale bei 2.68 und 2.69 ppm, die Dubletts der in *meta*-Stellung gebundenen Protonen bei 7.48 und 7.58 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.8 und 7.9 Hz. Die Signale der *ortho*-ständigen Protonen fallen zusammen und bilden ein einzelnes, verbreitertes Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 8.10 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 7.9 Hz. Bei 9.10 ppm treten die pyrrolischen Protonen als AB-Spinsystem in Resonanz.

Sehr charakteristische Signale liefern die Protonen der Catecholeinheit. Durch ihre räumliche Nähe zur Porphyrinebene liegen sie im Einfluss des diamagnetischen Ringstromes und erfahren dadurch eine drastische Hochfeldverschiebung. Die näher am Porphyrinzentrum gelegenen *meta*-ständigen Protonen liefern ein Multiplett bei 4.15 ppm, während die etwas weiter entfernten *ortho*-ständigen Protonen bei 5.43 ppm ebenfalls als Multiplett in Resonanz treten.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes, breites Signal bei einer Verschiebung von –15 ppm.

Der Molekülionenpeak wird im FAB-Massenspektrum bei m/z = 798 mit einer Intensität von 10 % erhalten. Durch Abspaltung der Catecholeinheit entsteht das Fragmention  $[M-C_6H_4O_2]^+$  bei m/z = 690 mit 18 % Intensität. Die Isotopenverteilung des Molekülionenpeaks stimmt mit den berechneten Werten überein.



Abbildung 28. Isotopenmuster von 25

Das UV/Vis-Spektrum liefert eine sehr intensive Soret-Bande (Ig  $\varepsilon$  = 5.12) bei 419 nm. Zwei Q-Banden werden bei den Wellenlängen 370 und 516 nm ermittelt. Die Fixierung der B<sub>2</sub>-Einheit durch das Porphyrin führt zur Bildung des ungewöhnlichen Catechol-1,2-diboran-Sechsrings. Kürzlich konnte ein erster Vertreter dieser Art synthetisiert und strukturell untersucht werden.<sup>[85]</sup> Durch Umsetzung von 1,2-B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Dinatriumcatecholat wurde folgende Verbindung erhalten:



Der Versuch, daraus die 1,2-Biscatecholatverbindung darzustellen, scheiterte aufgrund einer Umlagerung zum 1,1-Isomer. *Ab initio* Berechnungen führten zu dem Ergebnis, dass die 1,1-Isomere von Biscatecholat-diboran und Bisthiocatecholat-diboran energetisch günstiger als die 1,2-Isomere liegen.

#### 3.3.3 Synthese und Kristallstrukturanalyse von *n*Bu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (26)

Die Umsetzungen von **23a** mit den Lithiumorganylen MeLi, *t*BuLi und *t*BuCCLi liefern uneinheitliche Produktgemische und führen im Fall von *t*BuLi zur vollständigen Zersetzung der Ausgangsverbindung. Die Reaktion von **23a** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi bei -78°C liefert jedoch glatt das *trans*-Di-*n*butylderivat *n*Bu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**26**). Nach der Umsetzung wird **26** durch Extraktion mit Dichlormethan in 71 % Ausbeute als olivgrüner, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten.



Schema 25. Darstellung von nBu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (26)

Die Molekülgeometrie ist identisch mit der der Ausgangsverbindung, wodurch die Anzahl der NMR-Signale für das Porphyringerüst konstant bleibt. Die Butylsubstituenten üben nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen der p-Tolylgruppen aus. Das AB-Spinsystem der Pyrrolprotonen lieat bei δ = 8.34 und ist damit 0.82 ppm ppm um hochfeldverschoben.

Interessante Verschiebungen zeigen die Protonen der *n*Butylgruppen. Durch ihre unterschiedliche Entfernung vom Porphyrinzentrum dienen sie quasi als Sonde für

die Reichweite diamagnetischer Ringstromeffekte und die damit verbundene Hochfeldverschiebung. Die endständige Methylgruppe wird am wenigsten beeinflusst und tritt bei –0.56 ppm als Triplett in Resonanz. Die Methylenprotonen liefern Multipletts bei –1.13, –3.47 und –5.70 ppm. Diese Werte sind konsistent mit den chemischen Verschiebungen der Protonen der axialen *n*Butylgruppen in *n*BuAITPP<sup>[86]</sup>, *n*BuGaTPP<sup>[87]</sup> und *n*BuInTPP<sup>[88]</sup> (vergleiche Tabelle 9). Ein *n*Butylsubstituierter Thalliumporphyrinkomplex ist nicht bekannt.

| Tabelle 9.                                  | belle 9. Chemische Verschiebungen (in ppm) der Butylprotonen in |  |                      |                      |  |
|---|---|--|----------------------|----------------------|--|
|   | NMR-Spektren  | von nBu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> TTP ( <b>26</b> ), | nBuAITPP,            | nBuGaTPP und         |  |
|   | nBulnTPP  |  |                      |                      |  |
|   | α (CH <sub>2</sub> )  | β (CH <sub>2</sub> )                                   | γ (CH <sub>2</sub> ) | δ (CH <sub>3</sub> ) |  |
| <i>n</i> Bu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> TTP | -5.70   | -3.74  | -1.13                | -0.56                |  |
| <i>n</i> BuAITPP                            | -5.63   | -2.89  | -1.06                | -0.37                |  |
| <i>n</i> BuGaTPP                            | -5.64   | -3.34  | -1.50                | -0.60                |  |
| <i>n</i> BuInTPP                            | -4.25   | -2.24  | -1.53                | -0.48                |  |

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **26** liefert ein einzelnes, breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von –6 ppm. Diese Resonanz ist verglichen zur Ausgangsverbindung um 6 ppm tieffeldverschoben.

Die Soret-Bande wird im UV/Vis-Spektrum bei einer Wellenlänge von 419 nm ermittelt, Q-Banden befinden sich bei 443, 517 und 553 nm.

Bei der Anfertigung eines FAB-Massenspektrums erweist sich wiederum die Tieftemperaturmethode mit einer Toluolmatrix am günstigsten. Es können der Molekülionenpeak bei m/z = 804 (3) sowie die Fragmentionensignale für  $[M-nBu]^+$  bei m/z = 747 (7) und  $[M-2nBu]^+$  bei m/z = 690 (17) ermittelt werden.

Durch Reaktion mit Sauerstoff während der Probenvorbereitung oder der Aufnahme des Spektrums entstehende Produkte werden bei  $m/z = 723 (10) [O_2B_2TTP]^+$  und 716 (9)  $[OB_2TTP]^+$  detektiert.

Der Molekülionenpeak weist eine zu geringe Intensität auf, um einen Isotopenvergleich vorzunehmen, da das Grundrauschen des Spektrums nicht mehr vernachlässigt werden kann. Das Isotopenmuster des Fragmentions  $[M-nBu]^+$  stimmt jedoch gut mit den berechneten Werten überein.



**Abbildung 29.** *Isotopenmuster von* [**26**–*nBu*]<sup>+</sup>

Aus einer gesättigten Lösung von **26** in Dichlormethan werden Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 aufgeführt.



**Abbildung 30.** Struktur von **26** im Kristall . Das Dichlormethan-Molekül und die p-Tolylsubstituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

| Bindung | Abstand [Å] | Bindung    | Winkel [°] |
|---------|-------------|------------|------------|
| B1-B1A  | 1.769(7)    | N1-C4-C5   | 129.9(3)   |
| N1-B1A  | 1.577(4)    | C4-C5-C6   | 130.9(3)   |
| N2-B1   | 1.584(5)    | C5-C6-N2   | 129.1(3)   |
| C25-B1  | 1.622(5)    | N2-C9-C10  | 122.2(3)   |
| N1-C4   | 1.376(4)    | C9-C10-C1A | 119.0(3)   |
| C4-C5   | 1.399(5)    | N1-C1-C10A | 122.6(3)   |
| C5-C6   | 1.409(4)    | B1A-B1-C25 | 111.9(3)   |
| N2-C9   | 1.378(4)    | B1A-B1-N2  | 109.8(4)   |
| C9-C10  | 1.388(5)    | B1A-B1-N1A | 110.2(3)   |
| C10-C1B | 1.392(5)    | N1B-B1-N2  | 104.0(3)   |
|         |             | N1B-B1-C25 | 111.1(3)   |
|         |             | N2-B1-C25  | 109.6(3)   |

 Tabelle 10.
 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in 18

Im Kristall besitzt **26** ein Inversionszentrum. Die Elementarzelle enthält ein Dichlormethanmolekül. Die Kohlenstoffatome in *meso*-Position (C5-C10-C5A-C10A) spannen eine Ebene auf, aus der die *p*-Tolylsubstituenten um 70.1° beziehungsweise 78.5° herausgedreht sind. Das Porphyringerüst ist nicht exakt planar, die an B1 gebundenen Pyrrolringe sind um 6.6 und 8.4° nach oben gekippt, die an B1A gebundenen Pyrrolringe um den gleichen Betrag nach unten.

Die beiden Boratome befinden sich jeweils 0.44 Å oberhalb und unterhalb der Koordinationsebene, woraus für die *n*Butylsubstituenten eine antarafaciale Anordnung resultiert. Der Abstand der zwei Boratome beträgt 1.77 Å und ist somit im mittleren Bereich der B-B-Einfachbindungen. Die N-B-Abstände liegen bei einem für N-B-Einfachbindungen durchschnittlichen Wert von 1.58 Å.

Die Koordination der B<sub>2</sub>-Einheit führt zu einer rechtwinkligen Aufweitung des Porphyringerüstes. Der Abstand der beiden Stickstoffatome parallel zur B-B-Achse beträgt 3.28 Å, während der Abstand zweier senkrecht dazu gelegenen Stickstoffatome mit 2.49 Å um fast 0.8 Å kürzer ist. Wie erwartet ist dieser Betrag geringer als in  $(CI_3B \leftarrow O-B)_2TpCIPP$  (**U**) ( $\Delta = 1.1$  Å), da im Falle von **U** keine bindende Wechselwirkung zwischen den Boratomen vorliegt. Die Verzerrung wirkt sich auf die Bindungswinkel des Porphyrins aus: Die Winkel N1-C4-C5, C4-C5-C6 und C5-C6-N2 liegen bei etwa 130°, während die Winkel N2-C9-C10, C9-C10-C1A und N1-C1-C10A nur durchschnittlich 121° betragen. Die Bindungsabstände werden hingegen weniger stark beeinflusst. Der Abstand von C4-C5 und C5-C6 ist gegenüber C9-C10 und C10-C1A nur um 0.01 Å verlängert.

Die Bildung von **25** und **26** ausgehend von **23a** zeigt, dass sowohl eine syn- als auch eine antarafaciale Anordnung der Boratome bezüglich der Porphyrinebene möglich ist. Anhand der Substitutionsprodukte kann somit kein Rückschluss auf die Ausgangskonfiguration in **23a** gezogen werden.

Die Koordination eines Alkylmetallfragments durch ein Porphyrin verursacht in manchen Fällen eine latente Aktivierung der M-C  $\sigma$ -Bindung. Ein photoinduzierter M $\rightarrow \pi^{*}$ [Porphyrin]-Elektronenübergang kann dann zu einer homolytischen Spaltung der M-C-Bindung führen. Bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht bei der Bestrahlung von EtGaTPP die Peroxoverbindung EtOOGaTPP.<sup>[89]</sup> Ein analoges Verhalten wird bei Et<sub>2</sub>GeTPP beobachten.<sup>[90]</sup> Es kommt zur sukzessiven Insertion zweier Sauerstoffmoleküle in beide Ge-C  $\sigma$ -Bindungen, wobei der zweite Reaktionsschritt deutlich langsamer erfolgt. Der diradikalische Charakter des Sauerstoffmoleküls ist für die Reaktion nicht zwingend erforderlich, wie die Insertion von CO<sub>2</sub> in die M-C-Bindung bei der Bestrahlung von CH<sub>3</sub>InTPP unter Kohlendioxidatmosphäre zeigt.<sup>[91]</sup>

Aufgrund dieser Resultate wird untersucht, ob unter Lichteinfluss eine Insertion von  $O_2$  in die B-B- oder in die B-C  $\sigma$ -Bindungen stattfindet. Darüber hinaus ist das Verhalten von **26** unter Lichteinfluss in einer inerten Atmosphäre von Interesse. Bei einer homolytischen Spaltung beider B-C-Bindungen ist in Abwesenheit von geeigneten Reaktionspartnern eine Rekombination der zwei ungepaarten Elektronen der Orbitale am Boratom zu einer  $\pi$ -Bindung denkbar.

Dazu werden Lösungen von **26** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 2.5 h mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Eine Probe befindet sich in einer Argon-, die zweite Probe in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Insertion eines Sauerstoffmoleküls sollte zu einer Abstandsvergrößerung der Butylprotonen vom Porphyrinring und damit zu einer Tieffeldverschiebung der Protonensignale führen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung beider Proben zeigt jedoch, dass weder eine Insertion in die B-C- noch in die B-B-Bindung stattgefunden hat; **26** ist stabil gegenüber Lichteinstrahlung und Sauerstoff.



Schema 26. Bestrahlung von 26

### 3.3.4 Umsetzung von H<sub>2</sub>TTP und Li<sub>2</sub>TTP mit Trihalogenboranen

Die Umsetzungen von H<sub>2</sub>T*p*CIPP mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> und BCl<sub>3</sub> unter Einfluss von Feuchtigkeitsspuren liefern die Produkte F<sub>2</sub>B<sub>2</sub>OT*p*CIPP ( $\mathbf{T}$ )<sup>[44]</sup> und (Cl<sub>3</sub>B←O-B)<sub>2</sub>T*p*CIPP ( $\mathbf{V}$ )<sup>[45]</sup>. Diese können als Hydrolyseprodukte eines primär gebildeten Diborylporphyrins (X<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>T*p*CIPP betrachtet werden:

Bildung von **T**:  $2 H_2 T_p CIPP + 2 BF_3 OEt_2 \rightarrow H_4 (T_p CIPP)F_2 + (F_2B)_2 T_p CIPP$  $(F_2B)_2 T_p CIPP + H_2O \rightarrow 2 HF + F_2B_2 OT_p CIPP (T)$ 

Bildung von **U**:  $2 H_2 T_p CIPP + 2 BCI_3 \rightarrow H_4(T_p CIPP)CI_2 + (CI_2B)_2 T_p CIPP$  $(CI_2B)_2 T_p CIPP + 2 H_2O \rightarrow H_4(T_p CIPP)CI_2 + (CI_3B \leftarrow O-B)_2 T_p CIPP (U)$ 

Da es sich bei den Diborylporphyrinen um vielversprechende Ausgangsstoffe für weitere Syntheseschritte handelt, werden die Reaktionen unter inerten Bedingungen

bei Verwendung von Li<sub>2</sub>TTP durchgeführt, um die entsprechenden Diborylporphyrine zu isolieren und zu charakterisieren. Erweitert werden die Umsetzungen durch den Einsatz von BBr<sub>3</sub> und Bl<sub>3</sub>.

Li<sub>2</sub>TTP wird in dem entsprechenden Lösungsmittel bei –78°C vorgelegt. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> und BI<sub>3</sub> werden in flüssiger beziehungsweise fester Form zugegeben, BCI<sub>3</sub> und BBr<sub>3</sub> werden unter Vakuum auf die Reaktionslösung kondensiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung liefert dunkelblauviolette, sehr hydrolyseempfindliche Feststoffe.



Schema 27. Umsetzungen von Li<sub>2</sub>TTP mit Trihalogenboranen

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes **27** aus der Umsetzung mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zeigt zwei Signale gleicher Intensität für die Methylprotonen bei 2.71 und 2.76 ppm (siehe Tabelle 11). Im Gegensatz dazu liefert  $F_2B_2OTpCIPP$  (**T**) aufgrund niedrigerer Symmetrie drei Signale im Verhältnis 2:1:1. Es handelt sich daher bei dem Produkt **27** nicht um **T** sondern um eine Verbindung höherer Symmetrie.

Die Signale der *meta*-ständigen Protonen fallen bei  $\delta$  = 7.62 zusammen und bilden ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7.4 Hz. Die Resonanzen der Protonen in *ortho*-Position werden als zwei Dubletts (<sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.5 und 7.7 Hz) bei 8.10 und 8.13 ppm erhalten. Im Unterschied zu den Verbindungen **23-26**, deren Boratome verknüpft sind, bilden die Pyrrolprotonen von **27** kein AB-Spinsystem sondern werden als zwei Dubletts bei 8.42 und 8.64 ppm detektiert. Die Kopplungskonstante beträgt 4.8 Hz. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal tritt bei –4.0 ppm in Resonanz.

Ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum bestätigt die Zusammensetzung von **27**. Der Molekülionenpeak wird mit einer Intensität von 2 % bei m/z = 766 erhalten, das zugehörige Isotopenmuster stimmt mit den berechneten Werten überein.



Abbildung 31. Isotopenmuster von 27

Durch Feuchtigkeitsspuren während der Probenvorbereitung entsteht das Hydrolyseprodukt **U**, dessen Molekülionenpeak bei m/z = 744 (7) [M–2F+O]<sup>+</sup> und das Fragmentionensignal [M–3F+O]<sup>+</sup> bei m/z = 725 (9) erhalten werden.

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

 Tabelle 11.
 NMR-Daten von 27-29 (Chemische Verschiebungen in ppm)

Aus der Reaktion von Li<sub>2</sub>TTP mit BCl<sub>3</sub> entsteht **28** in 95 % Ausbeute. Die NMRspektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 11. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale unterscheiden sich nur wenig von **27**: Die Resonanzen der *ortho*-gebundenen Protonen fallen bei 8.45 ppm zusammen, die zwei Signale der Pyrrolprotonen sind gegenüber **27** tieffeldverschoben. Ebenfalls tieffeldverschoben ist das <sup>11</sup>B-NMR-Signal, das bei 5.6 ppm detektiert wird.

Die Umsetzung von Li<sub>2</sub>TTP mit BBr<sub>3</sub> liefert ein Produktgemisch. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen zweier Produkte im Verhältnis 3.2 zu 1. Aufgrund der großen Ähnlichkeit einer Signalgruppe (Hauptprodukt) mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **27** und **28** wird diese der Verbindung (Br<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>TTP **29** zugeordnet (Tabelle 11). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Nebenprodukts zeigt große Ähnlichkeit mit dem von Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**23a**), weshalb die Signale der entsprechenden Bromverbindung Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**31**) zugeordnet werden.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum liefert zwei Signale bei 15.7 und –17.8 ppm. Ersteres wird Verbindung **29** zugeordnet, da es in einer Reihe mit den Signalen von **27** und **28** steht. Aufgrund der fallenden Elektronegativität in der Reihe der Halogene sind die <sup>11</sup>B-NMR-Siganale von **27**, **28** und **29** tieffeldverschoben. Das zweite Signal bei – 17.8 ppm besitzt geringere Intensität und wird **31** zugeordnet.

Die Methylsignale von **31** liegen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 2.71 und 2.79 ppm. Für die *meta*- und *ortho*-ständigen Protonen werden jeweils zwei Dubletts bei 7.73 und 7.81 beziehungsweise 8.28 und 8.34 ppm erhalten, deren Kopplungskonstanten 7.6 und 7.8 Hz betragen. Wie bei allen bislang untersuchten Porphyrinen, die eine B<sub>2</sub>-Brücke enthalten, wird auch hier ein AB-Spinsystem ( $\delta$  = 9.33) für die Pyrrolprotonen erhalten.

Die Umsetzung von Li<sub>2</sub>TTP mit BI<sub>3</sub> liefert wiederum nur ein Produkt. Die Pyrrolprotonen zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem bei 9.61 ppm. Dieser Befund legt nahe, dass es im Falle der intermediär gebildeten lodverbindung  $(I_2B)_2$ TTP (**30**) zu einer vollständigen reduktiven Dehalogenierung zu **32** kommt, welches in 64 % Ausbeute erhalten wird.

 $(I_2B)_2$ TTP  $\longrightarrow$   $I_2B_2$ TTP +  $I_2$ 30 32

Unterstützt wird diese Vermutung durch ein Signal von –13.3 ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum, dessen Verschiebung mit **32** in Einklang steht. In der Reaktionslösung der Umsetzung kann elementares lod nachgewiesen werden.

Die Reaktionen von H<sub>2</sub>TTP mit BCl<sub>3</sub> und BBr<sub>3</sub> führen zu denselben Resultaten wie die zuvor beschriebenen Umsetzungen mit Li<sub>2</sub>TTP. Da bei dieser Reaktionsführung die Hälfte des eingesetzten Porphyrins als Hilfsbase dient, ist die Ausbeute naturgemäß geringer. Dafür muss eine vorherige Lithiierung des Porphyrins nicht durchgeführt werden.

Aufgrund der hohen Reaktivität und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen **28**-**32** gelingt weder die Aufnahme von UV-Spektren noch kann in den Massenspektren der Molekülionenpeak nachgewiesen werden. Es werden lediglich die Fragmentionen der Hydrolyseprodukte bei  $m/z = 723 [O_2B_2TTP+H]^+$ , 706  $[OB_2TTP]^+$ , 690  $[B_2TTP]^+$  und 671  $[H_3TTP]^+$  detektiert.

Die beschriebenen Reaktionen von  $H_2$ TTP und Li<sub>2</sub>TTP mit Halogenboranen zeigen, dass eine glatte Umsetzung zu Diborylporphyrinen nur bei den Fluor- und Chlorderivaten **27** und **28** erfolgt. Bei der Verwendung von BBr<sub>3</sub> kommt es zur partiellen Dehalogenierung, was zu einem Produktgemisch führt, während die Umsetzung mit Bl<sub>3</sub> unter Abspaltung von elementarem lod die reine Diboran(4)-Verbindung **32** liefert.

# 3.3.5 Alternative Synthese von 23a durch Dechlorierung von (Cl<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>TTP (28)

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Umsetzungen von  $H_2TTP$  und  $Li_2TTP$  mit BBr<sub>3</sub> und Bl<sub>3</sub> zeigen, dass es im zweiten Reaktionsschritt zu einer reduktiven Dehalogenierung kommt. Ohne dass ein Reduktionsmittel hinzugefügt werden muss, sind so die Verbindungen **31** und **32** zugänglich, die eine B<sub>2</sub>-Brücke enthalten.

Die im Folgenden beschriebene Umsetzung zeigt, dass eine Reduktion auch ausgehend von dem in hohen Ausbeuten leicht zugänglichen  $(Cl_2B)_2TTP$  (28) möglich ist. Dazu wird 28 mit einem Überschuss an NaK<sub>2.8</sub> bei –78°C in Toluol versetzt. Man lässt innerhalb von drei Stunden erwärmen und rührt eine weitere Stunde bei R.T.. Nach der Aufarbeitung wird 23a in 39 % Ausbeute erhalten.



Schema 28. Dehalogenierung von 28 mit NaK<sub>2.8</sub> zu 23a

Durch das Alkalimetall kommt es zu einer homolytischen Spaltung zweier B-Cl-Bindungen unter Bildung von MCI (M = Na, K). **23a** entsteht durch Rekombination der Borradikale.

Nach längeren Reaktionszeiten kann **23a** nicht mehr isoliert werden. Es werden lediglich nicht weiter identifizierte Zersetzungsprodukte erhalten, was darauf schließen lässt, dass die Verbindung in Gegenwart von Alkalimetallen weiterreagiert. Die spektroskopischen Eigenschaften von **23a** sind identisch mit denen aus der mit  $B_2CI_4$  erhaltenen Verbindung.

Durch diese Reaktion wurde ein Zugang zu Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**23a**) geschaffen, bei dem anstelle des höchst aufwendig herzustellenden B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> das kommerziell erhältliche BCl<sub>3</sub> sowie einfach herstellbare NaK<sub>2.8</sub>-Legierung verwendet werden können. Wie bei reduktiven Kupplungsreaktionen üblich, ist die Ausbeute moderat, da es bei dem radikalischen Mechanismus zu Nebenreaktionen wie intermolekularen Kupplungen kommt und das Reaktionsprodukt seinerseits in Anwesenheit von überschüssigem Reduktionsmittel weiterreagiert.

# 3.3.6 Spontane Bildung einer Diboranyl(4)-Brücke bei der Umsetzung von (Cl<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>TTP (28) mit *n*Butyllithium

Durch die Reaktion von  $(Cl_2B)_2$ TTP (**28**) mit vier Äquivalenten *n*BuLi bei –78°C in Hexan sollen die Chlorsubstituenten durch *n*Butylgruppen ersetzt werden. Die spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigt jedoch überraschenderweise, dass die Verbindung *n*Bu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**26**) entstanden ist.



Schema 29. Darstellung von 26 durch Umsetzung von 28 mit nBuLi

Die Verbindung entsteht zu etwa 25 % Ausbeute im Gemisch mit nicht weiter charakterisierten Nebenprodukten. Aufgrund der Signallage der *n*Butylprotonen im negativen Bereich der <sup>1</sup>H-NMR-Skala kann **26** jedoch eindeutig identifiziert werden. Darüber hinaus werden von **26** Kristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Die Molekülstruktur ist identisch mit **26**, das durch Umsetzung von **23a** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi dargestellt wurde.

Vermutlich entsteht im ersten Reaktionsschritt die Verbindung  $(nBu_2B)_2$ TTP. Die B-C  $\sigma$ -Bindungen sind in Analogie zu den oben beschriebenen Ge-, Ga- und In-Porphyrinkomplexe durch die Koordination an das Porphyrin aktiviert, weshalb es aufgrund sterischer Überfrachtung in  $(nBu_2B)_2$ TTP zu einer homolytischen Spaltung zweier B-C-Bindungen kommt. Die gebildeten *n*BuB<sup>-</sup>-Substituenten mit einem ungepaarten Elektron rekombinieren unter Bildung von **26**, die Butylradikale können zu Octan dimerisieren oder aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit einem Porphyrinring reagieren, wofür die große Menge an Nebenprodukten spricht.

Die Reaktion erfolgt auch unter Ausschluss von Licht, was bedeutet, dass die Spaltung der B-C  $\sigma$ -Bindungen nicht lichtinduziert ist. Ein ähnliches Verhalten wird für die Insertion von SO<sub>2</sub> in die M-C-Bindung von Methylgalliumoctaethylporphyrin (MeGaOEP) beschrieben.<sup>[92]</sup>

Zur Manifestierung des vorgeschlagenen Mechanismus wird Li<sub>2</sub>TTP mit zwei Äquivalenten  $nBu_2BCI$  umgesetzt, wodurch aber weder  $(nBu_2B)_2TTP$  noch **26** erhalten wird, da keine Reaktion stattfindet.

### 3.3.7 Partielle Hydrolyse von (Cl<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>TTP (28) und (Br<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>TTP (29)

Zur Bildung von  $(CI_3B \leftarrow O-B)_2 T p CIPP$  (**U**) aus  $H_2 T p CIPP$  mit  $BCI_3$  in einer Eintopfreaktion in feuchtem Lösungsmittel wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:

 $2 H_2 T_p CIPP + 2 BCI_3 \rightarrow H_4 (T_p CIPP) CI_2 + (CI_2B)_2 T_p CIPP$ (CI\_2B)\_2 T\_p CIPP + 2 H\_2O  $\rightarrow H_4 (T_p CIPP) CI_2 + (CI_3B \leftarrow O-B)_2 T_p CIPP (\mathbf{U})$ 

Es konnte gezeigt werden, dass unter inerten Bedingungen die Zwischenstufe (Cl<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>TTP (**28**) isolier- und charakterisierbar ist. Dies gilt ebenfalls für das Fluorderivat **27** und eingeschränkt für das Bromderivat **29**, bei dem es zu einer partiellen Dehalogenierung kommt.

Während die Umsetzung von **28** und **29** mit einem Überschuss an Wasser zur vollständigen Hydrolyse zu  $H_2$ TTP und Borsäure führt, lassen sich mit zwei
Äquivalenten H<sub>2</sub>O die Verbindungen (Cl<sub>3</sub>B $\leftarrow$ O-B)<sub>2</sub>TTP (**33**) und (Br<sub>3</sub>B $\leftarrow$ O-B)<sub>2</sub>TTP (**34**) gezielt darstellen.



Schema 30. Partielle Hydrolyse von 28 und 29

Um die Stöchiometrie exakt einhalten zu können wird eine Lösung von  $H_2O$  in THF verwendet. Die Produkte werden in 48 % (**33**) beziehungsweise 44 % Ausbeute (**34**) erhalten.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beider Verbindungen sind nahezu identisch, da die Porphyrinprotonen durch die Art der an die Sauerstoffatome gebundenen Lewis-Säuren kaum beeinflusst werden. Die maximale Abweichung der Signale von **33** und **34** beträgt 0.03 ppm. Für die Methylgruppen werden zwei Singuletts bei 2.69 und 2.76 ppm detektiert. Die *meta*-ständigen Protonen ergeben Dubletts bei 7.56 und 7.70 ppm mit einer Kopplungskonstanten von <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, die Dubletts der in *ortho*-Position gelegenen Protonen liegen bei 8.20 und 8.29 ppm (<sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz). Für die Pyrrolprotonen wird ein AB-Spinsystem bei 9.09 ppm in Form eines Pseudotripletts erhalten.



In der Literatur wird eine Fülle von Boroxinen beschrieben, dies sind sechsgliedrige Ringe, die alternierend aus Borund Sauerstoffatomen aufgebaut sind.<sup>[93]</sup> B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringe sind hingegen rar, es wurden bislang erst fünf Kristallstrukturen beschrieben.<sup>[45,94-96]</sup> Die Synthese des Dianions [(F<sub>2</sub>B)O]<sub>2</sub>(BF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, an dessen Sauerstoffatomen wie in **33** und **34** Lewissäuren koordiniert sind, veranlassten T.

Marder *et al.*<sup>[97]</sup> zur Durchführung von *ab initio* Berechnungen. Diese ergaben antibindende  $\sigma^*$ -Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen in B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringen, die das System destabilisieren. Durch eine Koordination von Lewis-Säuren wird die Population des  $\sigma^*$ -Orbitals gesenkt und der Ring dadurch stabilisiert. Die Strukturdaten der bislang untersuchten B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringe zeigen, dass keine nennenswerten Verzerrungen vorliegen und die Sauerstoffatome planar von den drei Boratomen umgeben sind. Diese Planarität belegt eine  $\sigma$ -Koordination der Lewissäuren an die Sauerstoffatome.

## 3.3.8 Diborenyl(4)-porphyrin oder Diboranyl(4)-isophlorin: Theoretische Betrachtungen zu B<sub>2</sub>(Porphyrin) und zum Dikation [B<sub>2</sub>(Porphyrin)]<sup>2+</sup>

Neben Substitutionsreaktionen am Boratom bieten die Chloratome in 23a eine Chance zur reduktiven Eliminierung. Für die resultierende Verbindung B<sub>2</sub>TTP können verschiedene Bindungsverhältnisse in Betracht gezogen werden. Abbildung 32 zeigt das Diborenyl(4)-porphyrin sowie das Diboranyl(4)-isophlorin. Die wenigen in der Literatur beschriebenen Systeme mit BB- $\pi$ -Bindungsanteil sind entweder durch ein aromatisches System stabilisiert<sup>[98]</sup> oder es handelt sich um dianionische Diboran(4)-Verbindungen.<sup>[99,100]</sup> Ein Grund für die Seltenheit von BB-Doppelbindungen ist die zwischen den kleinen Borzentren. hohe Ladungsdichte Gelänge eine Enthalogenierung von Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP zu B<sub>2</sub>TTP, so könnte eine Verschiebung der beiden  $\pi$ -Elektronen aus den p-Orbitalen der Boratome in das  $\pi$ -System des Porphyrinrings erfolgen.



**Abbildung 32.** *Diborenyl*(4)-*porphyrin* (*links*) *und Diboranyl*(4)-*isophlorin* (*rechts*)

Dadurch würde das Porphyrin formal reduziert und läge als Isophlorin mit 20π-Perimeter vor. Erstmals wurden Isophlorine von R. B. Woodward<sup>[101]</sup> bei der Synthese des Chlorophylls postuliert. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um vierfach überbrückte [20]Annulene, die antiaromatischen Charakter aufweisen. Freies Isophlorin ist bislang nicht bekannt, jedoch gelang Vogel *et al.*<sup>[102]</sup> die Synthese eines Tetra-N-methylderivats. Die Darstellung metallhaltiger Isophlorine ist hingegen einfacher und kann durch Reduktion von Metalloporphyrinen<sup>[103]</sup> bewerkstelligt werden. <sup>1</sup>H-NMR-Daten belegen durch paramagnetische Ringstromeffekte den antiaromatischen Charakter dieser Verbindungen.

Um die Bindungsverhältnisse von  $B_2TTP$  aufzuklären, werden *ab initio* Berechnungen durchgeführt. Neben der Verbindung  $B_2$ (Porphyrin) ist die Struktur des Oxidationsprodukts  $[B_2(Porphyrin)]^{2+}$  von Interesse. Das entsprechende Tetra*para*-tolylderivat könnte durch eine zweifache Chloridionenabstraktion aus  $CI_2B_2TTP$ hergestellt werden. Für  $[B_2TTP]^{2+}$  ist eine höhere Stabilität als für das neutrale  $B_2TTP$ zu erwarten, da es weder zu einer stark erhöhten Elektronendichte zwischen den Boratomen kommen sollte, noch durch Elektronenverschiebung die Aromatizität des Porphyrinrings aufgehoben würde.

Zur Verkürzung der Rechenzeit wird ein in *meso*-Position unsubstituiertes Porphyrin verwendet. Die Optimierung der Geometrien<sup>[105]</sup> von B<sub>2</sub>(Porphyrin) und B<sub>2</sub>(Porphyrin)<sup>2+</sup> erfolgt auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 aufgelistet. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von  $nBu_2B_2$ (Porphyrin)<sup>[104]</sup> und  $nBu_2B_2$ TTP (**26**, Strukturdaten) zusätzlich aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl bei  $B_2(Porphyrin)^{2+}$  als auch bei  $B_2(Porphyrin)$ aufgrund des Übergangs von vierfach- zu dreifach koordinierten Boratomen kürzere B-B-Abstände zu erwarten sind als in  $nBu_2B_2TTP$ . Weitaus drastischer ist die Verkürzung der B-N-Abstände. Diese erfolgt allerdings nicht aufgrund einer Verkürzung entlang der B-B-Achse des rechtwinklig aufgeweiteten Porphyrins, sondern durch Kontraktion des Porphyringerüsts senkrecht zur B-B-Achse, wodurch die Differenz der nichtbindenden N-N-Abstände senkrecht und parallel zur B-B-Achse noch vergrößert wird (Abbildung 33).

|  | B-B      | B-N                  | B-C<br>(Butyl) | N-B-N    | N…N<br>parallel | N…N<br>senkrecht |
|--|----------|----------------------|----------------|----------|-----------------|------------------|
| <i>n</i> Bu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> TTP<br>(Strukturdaten)                       | 1.769(7) | 1.577(4)<br>1.584(5) | 1.622(5)       | 104.0(3) | 3.278           | 2.491            |
| <i>n</i> Bu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (Porphyrin)<br>(Berechnung) <sup>[104]</sup> | 1.79     | 1.58                 | 1.64           | 104.1    | 3.32            | 2.49             |
| B <sub>2</sub> (Porphyrin)<br>(Berechnung)   | 1.73     | 1.44<br>1.46         | _              | 112.8    | 3.33            | 2.41             |
| B <sub>2</sub> (Porphyrin) <sup>2+</sup><br>(Berechnung)                             | 1.70     | 1.45                 | -              | 113.0    | 3.31            | 2.42             |

**Tabelle 12.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **26**,  $nBu_2B_2$ (Porphyrin),  $B_2$ (Porphyrin)<sup>2+</sup> und  $B_2$ (Porphyrin)



**Abbildung 33.** Kontraktion des Porphyringerüsts bei Übergang von nBu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(Porphyrin) zu B<sub>2</sub>(Porphyrin)

Sehr auffällig ist der im Vergleich zur dikationischen Verbindung [B<sub>2</sub>(Porphyrin)]<sup>2+</sup> größere B-B-Bindungsabstand im B<sub>2</sub>(Porphyrin). Eine bindende  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Boratomen liegt daher nicht vor. Die Betrachtung der Elektronendichteverteilung des HOMO's im B<sub>2</sub>(Porphyrin) gibt Aufschluss über die überraschenden Ergebnisse. Ein Großteil der Elektronendichte ist ungleichmäßig über das Porphyringerüst delokalisiert. Darüber hinaus werden bindende N-B-N-Wechselwirkungen ermittelt, woraus die verkürzten **B-N-Bindungsabstände** resultieren. Zusammenfassend kann somit eine B-B-Doppelbindung in dem Diboranyl(4)-porphyrin ausgeschlossen werden; es ist eine Verbindung vom Isophlorin-Typ mit antiaromatischem Charakter zu erwarten.



Abbildung 34. HOMO in B<sub>2</sub>(Porphyrin) (B3LYP/6-31G(d))

Die Qualität der verwendeten Methoden und Basissätze (B3LYP/6-31G(d)-Niveau) bezüglich borhaltiger Porphyrine wurde von P. D. W. Boyd<sup>[104]</sup> durch Vergleich der Strukturdaten von *n*Bu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**26**) mit einem berechneten Modell überprüft. Zur Verkürzung der Rechenzeit wurde ein in *meso*-Position unsubstituiertes Porphyrin verwendet. Sowohl die Konformation (siehe Abbildung 33) als auch die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (siehe Tabelle 12) der Butylprotonen stimmen recht gut überein und belegen die Güte der Rechenmethode.

|   | α (CH <sub>2</sub> ) | β (CH <sub>2</sub> ) | γ (CH <sub>2</sub> ) | δ (CH <sub>3</sub> ) |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <i>n</i> Bu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> TTP       | -5.70                | -3.74                | -1.13                | -0.56                |
| <i>n</i> Bu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Porphyrin | -6.15                | -4.17                | -1.58                | -0.63                |

**Tabelle 13.** <sup>1</sup>*H*-*NMR*-Verschiebungen (in ppm) von nBu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (gemessen) und nBu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Porphyrin (berechnet)



**Abbildung 35.** Vergleich der Molekülstrukturen von nBu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(Porphyrin) (links, berechnet) und nBu<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (**26**, rechts, Kristallstrukturanalyse; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die p-Tolylgruppen nicht abgebildet.

## 3.3.9 Reduktive Dehalogenierung von Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>TTP (23a) zu B<sub>2</sub>TTP (35)

Durch eine Reduktion von  $Cl_2B_2TTP$  (**23a**) soll  $B_2TTP$  (**35**) dargestellt und die tatsächlichen Bindungsverhältnisse ermittelt werden.

Da die reduktive Eliminierung von zwei Chloratomen aus **28** mit NaK<sub>2.8</sub> erfolgreich verlief und auf diesem Wege die Verbindung **23a** dargestellt werden konnte, soll nun versucht werden, die verbliebenen Chloratome in **23a** wiederum mit NaK<sub>2.8</sub> unter Bildung von neutralem B<sub>2</sub>TTP reduktiv zu entfernen.

**23a** wird mit einem Überschuss an NaK<sub>2.8</sub> versetzt und bei R.T. gerührt. Zur Kontrolle des Rektionsverlaufs wird zu verschiedenen Zeitpunkten eine Probe der Reaktionslösung entnommen, von überschüssiger Legierung abfiltriert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Innerhalb der ersten zwei Stunden ist keine Veränderung gegenüber den Signalen der Ausgangsverbindung festzustellen. Danach treten jedoch vermehrt breite Signale auf, deren Zuordnung nicht gelingt, da

keine Kopplungsmuster erkennbar sind und sich eine Vielzahl von Signalen überlagert. Nach einem Tag sind die Signale der Ausgangsverbindung vollständig verschwunden. Das gewünschte Produkt B<sub>2</sub>TTP wird nicht erhalten, eine Interpretation der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes gelingt aufgrund einer Vielzahl breiter, sich überlagernder Signale nicht.

Die Umsetzung wird mit Kaliumgraphit C<sub>8</sub>K sowie Lithiumpulver wiederholt. Die Reduktionsmittel werden im Überschuss eingesetzt, da aufgrund der großen Unterschiede der Molmassen der Reaktionspartner eine äquimolare Umsetzung nicht möglich ist. Die Reaktionskontrolle durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie liefert jedoch ein ähnliches Bild wie bei dem Reduktionsversuch mit NaK<sub>2.8</sub>. Nach einem Tag ist die Ausgangsverbindung **23a** durch Umsetzung mit C<sub>8</sub>K und Li vollständig zersetzt.



Schema 31. Reduktive Eliminierung von 23a

Eine stöchiometrische Umsetzung gelingt bei Verwendung von Bogdanovic-Magnesium<sup>[106]</sup> (Magnesium-Anthracenid). Innerhalb weniger Minuten wird ein Farbumschlag von grünbraun zu rotbraun beobachtet. Das Reaktionsprodukt ist hochempfindlich und zersetzt sich unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit augenblicklich unter Grünfärbung. Nach der Aufarbeitung der rotbraunen Lösung wird schwarzes B<sub>2</sub>TTP (**35**) erhalten.

Verglichen mit der Ausgangsverbindung **23a** sind drastische Signalverschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten. Am auffälligsten ist die Lage der Pyrrolprotonen, die um über 8 ppm hochfeldverschoben sind. Anstelle eines AB-Spinsystems werden zwei Dubletts bei 0.51 und 1.05 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 4.4 Hz detektiert. Die Position dieser Signale ist ein deutlicher Hinweis für einen paramagnetischen Ringstromeffekt, wodurch die Reduktion des Porphyrins zum Isophlorin mit 20 $\pi$ -Perimeter belegt wird. Dieses

Ergebnis untermauert die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Berechnungen: B<sub>2</sub>TTP liegt als Diboranyl(4)-isophlorin vor. Unterstützt wird dies durch den Vergleich mit den <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen von zweifach reduziertem ZnTTP<sup>[103]</sup> (siehe Tabelle 14). Durch die niedrigere Symmetrie des Diboranyl(4)isophlorins wird ein doppelter Satz an Signalen erhalten.

|   | H <sub>Pyrrol</sub> | $CH_3$      | Hortho      | H <sub>meta</sub> |
|---|---------------------|-------------|-------------|-------------------|
| ZnTTP <sup>2-</sup>                               | -0.9                | 1.50        | 4.95        | 6.05              |
| B <sub>2</sub> TTP ( <b>35</b> )                  | 0.51 / 1.05         | 1.62 / 1.64 | 5.69 / 5.84 | 6.27 / 6.38       |
| ZnTTP   | 8.95                | 2.70        | 8.10        | 7.55              |
| Cl <sub>2</sub> B <sub>2</sub> TTP ( <b>23a</b> ) | 9.16                | 2.71 / 2.76 | 8.14 / 8.22 | 7.62 / 7.71       |

**Tabelle 14.** <sup>1</sup>*H*-*NMR*-*Daten (in ppm) von ZnTTP*<sup>2-</sup>,  $B_2TTP$  (**35**), *ZnTTP und Cl*<sub>2</sub> $B_2TTP$  (**23a**) *im Vergleich* 

Die Hochfeldverschiebung der Protonensignale in 35 gegenüber der Ausgangsverbindung **23a** ist weniger stark ausgeprägt, je weiter die Protonen vom Porphyrinring entfernt sind. Sie beträgt etwa 2.5 ppm bei den ortho-ständigen Protonen und 1.3 ppm bei den *meta*-ständigen. Die Methylprotonen werden nur um um etwa 1.1 ppm verschoben. Insgesamt ist die Hochfeldverschiebung der Protonensignale beim Übergang von ZnTTP zu ZnTTP<sup>2-</sup> etwas stärker als beim Übergang von 23a zu 35. Dies kann zum einen in der zweifach negativen Ladung des Zinkkomplexes begründet sein, zum anderen spielt Delokalisierung von Elektronendichte über die N-B-N-Bindungen in 35 eine Rolle, wie aus den Berechnungen zu folgern ist (siehe Abbildung 34).

## 3.3.10 Enthalogenierung von 23a mit NaB $(Ar_F)_4$ zum dikationischen Diboranyl(4)-Porphyrin B<sub>2</sub>TTP<sup>2+</sup> (36)

Die Oxidation von  $B_2TTP$  (**35**) zur dikationischen Verbindung  $B_2TTP^{2+}$  sollte ein stabileres Produkt liefern, da der antiaromatische Charakter des Isophlorins

aufgehoben würde. Einen direkten Zugang zu B<sub>2</sub>TTP<sup>2+</sup> könnte die Chloridionenabstraktion in **23a** darstellen.

Die Umsetzungen von **23a** mit den Enthalogenierungsreagenzien TIPF<sub>6</sub> und NaBPh<sub>4</sub> liefern nicht das gewünschte Produkt. Während mit TIPF<sub>6</sub> keine Reaktion stattfindet und **23a** unverändert vorliegt, führt die Umsetzung mit NaBPh<sub>4</sub> zur Zersetzung zu nicht weiter identifizierten Folgeprodukten.

Ein weiteres Reagenz zur Chloridionenabstraktion ist Natrium-Tetrakis[3,5-(bistrifluormethyl)phenyl]borat<sup>[107]</sup> [NaB(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>]. Die Triebkraft der Reaktion ist die Gitterenergie des gebildeten Natriumchlorids. Das B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>-Anion erhöht einerseits die Löslichkeit des ionischen Reaktionsproduktes, andererseits ist es in der Lage, reaktive kationische Spezies zu stabilisieren, da es eine sehr niedrige Nucleophilie aufweist, weil die negative Ladung über einen großen Raum delokalisiert ist.



**Schema 32.** Darstellung von dikationischem Diboran(4)-Porphyrin  $B_2TTP^{2+}$  (36)

Nach der Zugabe von NaB(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub> zu einer Lösung von **23a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird sofort ein Farbumschlag von braungrün nach grün beobachtet. Die Aufarbeitung liefert in hohen Ausbeuten einen grünen Feststoff, der unbegrenzt haltbar ist, sich in Lösung aber innerhalb eines Tages zersetzt.

Die zweifach positive Ladung in **36** beeinflusst die Signallage der *para*-Tolylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur geringfügig. Die Methylgruppen treten bei 2.70 und 2.75 ppm in Resonanz. Für die *meta*-ständigen Protonen werden verbreiterte Signale bei 7.65 und 7.73 ppm erhalten, die Signale der *ortho*-ständigen Protonen sind ebenfalls verbreitert und liegen bei 7.73 und 8.20 ppm. Gegenüber der Ausgangsverbindung erfahren die pyrrolischen Protonen eine Tieffeldverschiebung um 0.36 ppm nach  $\delta$  = 9.52. Die Signale des Anions werden als Singuletts bei 7.36 (*para*-H [B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>]) und 7.57 ppm (*ortho*-H [B(Ar<sub>F</sub>)<sub>4</sub>]) erhalten. Das entsprechende Signal im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum liegt bei –6.8 ppm. Für die porphyrinkoordinierten Boratome kann auch bei Variation der Parameter kein <sup>11</sup>B-NMR-Signal erhalten werden. Das Signalmuster des Porphyrins im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt jedoch, dass eine rechtwinklige Aufweitung des Makrocyclus vorliegt und somit zwei Boratome koordiniert sind.

Ein Tieftemperatur-FAB-MS liefert den Molekülionenpeak ( $[B_2TTP+H]^+$ ) mit einer Intensität von 60 %. Das Isotopenmuster stimmt akzeptabel mit den berechneten Werten überein.



**Abbildung 36.** *Isotopenmuster von* [*B*<sub>2</sub>*TTP*+*H*]<sup>+</sup>

Der Basispeak liegt bei m/z 707 ([B<sub>2</sub>TTP+O+H]<sup>+</sup>). Die Aufnahme eines Sauerstoffatoms bei der Probenvorbereitung belegt die hohe Sauerstoffaffinität von **36**.

Die Verbindungen **35** und **36** können durch Oxidation / Reduktion ineinander überführt werden. Zur Ermittlung der Redoxpotentiale werden cyclovoltammetrische Messungen an **36** durchgeführt.

$$B_{2}TTP^{2\oplus} \xrightarrow{e^{\ominus}} B_{2}TTP^{\oplus} \xrightarrow{e^{\ominus}} B_{2}TTP$$

$$36 \qquad 35$$

Im Cyclovoltammogramm von **36** treten zwei Reduktionswellen auf, die bei tiefen Temperaturen ( $-30^{\circ}$ C) reversibel sind. Die Potentiale liegen bei -1.05 und -1.66 V. Das freie Porphyrin H<sub>2</sub>TTP lässt sich unter gleichen Bedingungen ebenfalls zweifach reduzieren, jedoch sind hierzu höhere Potentiale erforderlich. Die Reduktionswellen werden bei -1.39 und -1.79 V detektiert.



Abbildung 37. Cyclovoltammogramm von 36

Für die elektrochemische Reduktion des ZnTTP<sup>[103]</sup> zu ZnTTP<sup>2+</sup> wurden zwei reversible Reduktionspotentiale bei –1.44 V und – 1.98 V ermittelt. Allerdings lagen die entsprechenden Reduktionspotentiale des freien Porphyrins H<sub>2</sub>TTP unter diesen Messbedingungen bei –1.19 V und –1.54 V, wodurch die Werte nur sehr eingeschränkt miteinander verglichen werden können. Qualitativ scheint eine Reduktion von B<sub>2</sub>TTP<sup>2+</sup> bei niedrigeren Potentialen zu erfolgen als bei H<sub>2</sub>TTP, wohingegen die Reduktion von ZnTTP höhere Potentiale erfordert.