

**Synthese und Reaktivität von  
Tetraboraporphyrinogenen und analogen Macrocyclen**

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

VORGELEGT VON  
DIPLOM-CHEMIKER THOMAS KÖHLER  
AUS SPEYER

2002

**Synthese und Reaktivität von  
Tetraboraporphyrinogenen und analogen  
Macrocyclen**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert  
Prof. Dr. Gerald Linti

Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2002

„Und wenn ich wiederum das Vergehen von all diesem betrachtete und die Veränderungen am Himmel und auf der Erde, so kam ich mir am Ende zu dieser ganzen Untersuchung so untauglich vor, daß gar nichts darübergerht. Und davon will ich dir hier hinreichenden Beweis geben. Nämlich was ich schon vorher ganz genau wußte, wie es mir und den andern vorkam, darüber erblindete ich nun bei dieser Untersuchung so gewaltig, daß ich auch das verlernte, was ich vorher zu wissen glaubte von vielen andern Dingen.“ (Platon, Phaidon, Kap. 45, 96c)

Bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Walter Siebert, bedanke ich mich sehr herzlich für die Bereitstellung des bearbeiteten Themas, seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen.

Meinen Eltern, Tante und Onkel

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>8</b>
<b>3. Beschreibung der Ergebnisse</b>	<b>9</b>
3.1 Synthesestrategien	9
3.2 Darstellung der Tetrastannacalixarene <b>10 a,b</b> und Versuche zur Synthese von organylsubstituierten Tetraboraporphyrinogenen <b>2b, 11</b> über Zinn/Bor-Austauschreaktion	<b>12</b>
3.3 Darstellung, Struktur und Reaktivität von Lithium-N-tetrakispyrrolyl- borat ( <b>12</b> )	<b>14</b>
3.4 <b>[2+2]-Cyclisierungen zu Tetraboratetrathiaporphyrinogenen</b>	<b>18</b>
3.4.1 Di(2-thienyl)borane	18
3.4.1.1 Dimethylaminodi(2-thienyl)boran ( <b>1g</b> )	19
3.4.1.2 Versuch zur Darstellung von Pyrrolidinodi(2-thienyl)boran ( <b>1h</b> )	22
3.4.1.3 Diethylaminodi(2-thienyl)boran ( <b>1i</b> )	23
3.4.1.4 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodi(2-thienyl)boran ( <b>1j</b> )	24
3.4.1.5 Duryldi(2-thienyl)boran ( <b>1k</b> )	25
3.4.2 Reaktivität der Diaminodi(2-thienyl)borane <b>1a, g-j</b>	27
3.4.2.1 Versuche zur Spaltung von Diaminodi(2-thienyl)boranen mit HCl zu Chlordi(2-thienyl)boran ( <b>1b</b> )	27
3.4.2.2 Versuche zur Spaltung von <b>1a, g-j</b> mit HCl und Umsetzung zu Meth- oxydi(2-thienyl)boran ( <b>1m</b> )	28
3.4.3 Methyl-di(2-thienyl)boran ( <b>1c</b> )	29
3.4.4 Funktionalisierte Di(2-thienyl)borane <b>1i´, 1n´</b>	31
3.4.4.1 5,5´-Dibromdiethylaminodi(2-thienyl)boran ( <b>1i´</b> )	31
3.4.4.2 Versuch zur Darstellung von 5,5´-Bis(trimethylstannyl)- phenyldi(2-thienyl)boran ( <b>1n´</b> )	33
3.4.5 2,5-Diborylthiophene	34
3.4.5.1 2,5-Bis(diethylaminochlorboryl)thiophen ( <b>14a</b> )	34
3.4.5.2 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)thiophen ( <b>14b</b> )	35
3.4.5.3 Darstellung und Strukturanalyse von 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethyl- piperidinochlorboryl)thiophen ( <b>14c</b> )	37
3.4.5.4 Darstellung von 2,5-Bis(phenylchlorboryl)thiophen ( <b>14d</b> )	39
3.4.6 Ringschlußreaktionen zu Macrocyclen	40
3.4.6.1 Darstellung von Tetraboratetrahiaporphyrinogenen <b>2</b>	40
3.4.6.2 Struktureller Vergleich der Macrocyclen <b>2a</b> und <b>2j</b>	43

3.4.6.3	Versuch zur Cyclisierung von <b>1i'</b> zu <b>2i</b>	47
3.4.6.4	Tetraboratetrathiaporphyrinogene über 2,5-Dilithiothiophenid	47
3.4.6.5	Versuch zur Darstellung eines Organyl-substituierten Tetraboratetrathiaporphyrinogens <b>2b</b>	48
<b>3.5</b>	<b>[2+2]-Cyclisierungen zu Tetraboratetraoxa- und Tetraazaporphyrinogenen</b>	<b>49</b>
3.5.1	Bromierung von Di(2-heteroaryl)boranen und Dipyrrmethanen	50
3.5.2	Cyclisierung nach Metallierung der 5,5'-Position der Borane <b>7a'</b> und <b>9a'</b>	55
<b>3.6</b>	<b>[2+2]-Cyclisierungen zu gemischten Tetraboraporphyrinogenen</b>	<b>58</b>
3.6.1	2,5-Diborylierte Heteroarene	58
3.6.1.1	2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-N-methylpyrrol ( <b>18a</b> )	59
3.6.1.2	Synthese und Kristallstruktur von 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)-N-methylpyrrol ( <b>18b</b> )	60
3.6.1.3	2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-N-benzyl-pyrrol ( <b>20</b> )	62
3.6.1.4	2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)furan ( <b>21</b> )	63
3.6.2	Cyclisierungsversuche von 2,5-diborylierten Heteroarenen mit 2,5-Dilithiothiophen	65
3.6.3	Versuche zur Synthese von Imidazol-enthaltenden Macrocyclen	65
<b>3.7</b>	<b>[3+1]-Cyclisierung zu Tetraboraporphyrinogenen</b>	<b>66</b>
3.7.1	Synthese der Dreicyclen-Bausteine	67
3.7.1.1	2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)thiophen ( <b>26a</b> )	67
3.7.1.2	2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)thiophen ( <b>26b</b> )	68
3.7.1.3	2,5-Bis(diisopropylamino-N-imidazolylboryl)thiophen ( <b>27</b> )	69
3.7.1.4	2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol ( <b>28a</b> )	70
3.7.1.5	2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol ( <b>28b</b> ) und Kristallstrukturanalysen von <b>28a</b> , <b>28b</b>	72
3.7.1.6	2,5-Bis(diisopropylamino-N-imidazolylboryl)-N-methylpyrrole <b>29a,b</b>	75
3.7.1.7	2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-N-benzylpyrrol ( <b>30</b> )	77
3.7.1.8	Synthese und Kristallstruktur von 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)furan ( <b>31</b> )	79
3.7.2	Cyclisierungen zu den Macrocyclen <b>2a</b> , <b>2j</b> , <b>22a</b> , <b>23</b> und <b>32</b>	82
3.7.2.1	Tetraboratetrathiaporphyrinogene <b>2a</b> , <b>j</b>	82
3.7.2.2	Dithiatetraboraporphyrinogene <b>22a</b> , <b>32</b>	83

3.7.2.3	Dioxadithiaporphyrinogen <b>23</b>	85
3.7.2.4	Versuch zur Synthese des Imidazol- und Pyrrol-enthaltenden Macrocyclus <b>25</b>	86
<b>3.8</b>	<b>Reaktivität von 26a, 28a als elektronenarme Analoga von Tri- pyrrinen</b>	<b>87</b>
<b>3.9</b>	<b>Reaktivität der Tetraboraporphyrinogene 2j und 22a</b>	<b>88</b>
3.9.1	Versuche zur Reduktion von <b>2j</b> und <b>22a</b>	88
3.9.2	Versuche zur Derivatisierung der meso-Positionen von <b>2j</b> und <b>22a</b>	89
3.9.3	Umsetzungen zur Komplexierung von <b>2j</b> und <b>22a</b>	90
<b>3.10</b>	<b>Einführung von Schutzgruppen für Pyrrol und Versuche zur Abspaltung der Benzyl- und BOC-Schutzgruppe</b>	<b>91</b>
<b>3.11</b>	<b>Dicarbene aus den Bis(imidazolylboryl)pyrrolen 29a, b</b>	<b>93</b>
3.11.1	Boranadduktbildung zu <b>38a, b, c</b> und Kristallstrukturanalyse von <b>38b</b>	94
3.11.2	Versuche zur Deprotonierung von <b>38a, b</b> und <b>c</b>	98
<b>3.12</b>	<b>Analoge Porphyrinogene</b>	<b>99</b>
3.12.1	Synthese des Tetraboraporphycenogens <b>40a</b>	99
3.12.1.1	5,5'-Bis(dimethylaminochlorboryl)-2,2'-bithiophen ( <b>39a</b> )	99
3.12.1.2	5,5'-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-2,2'-bithiophen ( <b>39b</b> )	101
3.12.1.3	Cyclisierungen zu Porphycen-analogen Systemen	102
3.12.2	Versuch zur Darstellung eines Triboracorrologens <b>41</b>	103
3.12.3	Versuch zur Cyclisierung eines Tetraborasapphyrinogens <b>42</b>	104
3.12.4	Cyclisierung zu Triborahexathiarosarinogen <b>43</b>	105
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>113</b>
5.1	Allgemeines	113
5.2	Beschreibung der Versuche	115
<b>6.</b>	<b>Liste der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>174</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>176</b>
<b>8.</b>	<b>Spektrenanhang</b>	<b>180</b>
<b>9.</b>	<b>Kristallstrukturdaten</b>	<b>192</b>

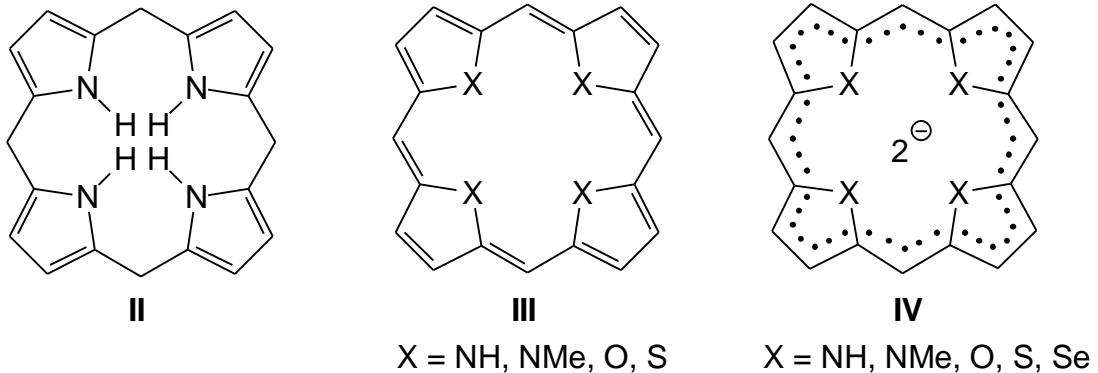






porphinoiden Nickelkomplexes, der als Faktor 430 (Coenzym 430) bekannt ist.<sup>[7]</sup>

In den 50er und 60er Jahren gab es einen sprunghaften Anstieg in der Porphyrin-Forschung. Besonders interessant sind die in der Arbeitsgruppe um Woodward synthetisierten ersten Porphyrinogene und Isophlorine.<sup>[8]</sup>



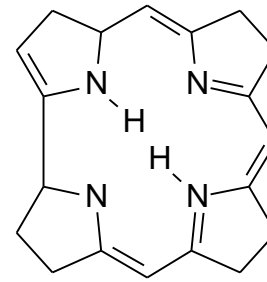
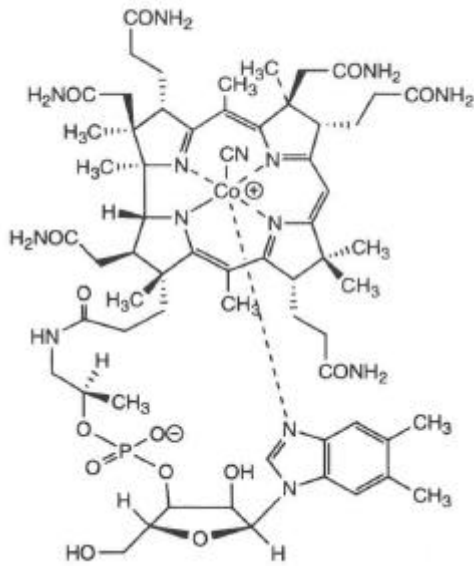
Als Antiaromaten besitzen Isophlorine mit 20 konjugierten  $\pi$ -Elektronen zwei mehr als die Porphyrine. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten die Arbeitsgruppen Franck<sup>[9]</sup> und Vogel<sup>[10]</sup>, denen die zweifache Oxidation zu Porphyrindikationen gelang, die formal als [20]Annulene mit 18  $\pi$ -Elektronen aromatisch sind.

Auch Isophlorin-Derivate, die Heterocyclen mit Chalkogenatomen oder N-methyliertem Pyrrol enthalten, konnten oxidiert werden.<sup>[10]</sup>

Wie erwartet zeigen diese Dikationen einen ausgeprägten diamagnetischen Ringstrom, der die Verbindungen eindeutig als aromatisch klassifiziert. Bemerkenswert ist das tetra-N-methylierte Dikation, das, obwohl alle N-Methylpyrrol-Einheiten aufgrund der sterischen Beanspruchung der N-Methyl-Gruppen aus der Ebene der meso-Kohlenstoffatome herausgedreht sind, einen  $\pi$ -Perimeter ausbilden kann.<sup>[10]</sup>

Die aktuelle Forschung zeigt einen neuen Trend in der Porphyrinchemie: Die Untersuchungen von kontrahierten und expandierten Porphyrinen.

Hervorgerufen durch die Strukturaufklärung von Vitamin B<sub>12</sub> im Jahre 1955<sup>[11,12]</sup> und der Untersuchung von Coenzymen in jüngerer Zeit<sup>[13,14]</sup> wurde die neue Klasse natürlich vorkommender Corrine mit porphyrinähnlicher Struktur gefunden, bei denen eine meso-Kohlenstoffbrücke fehlt.



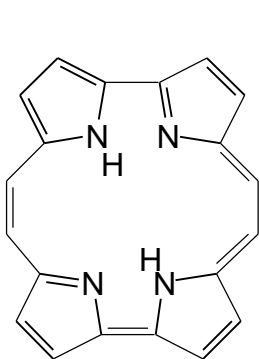
*Freies Corrin V*

*Vitamin B<sub>12</sub> als Cyano-Derivat*

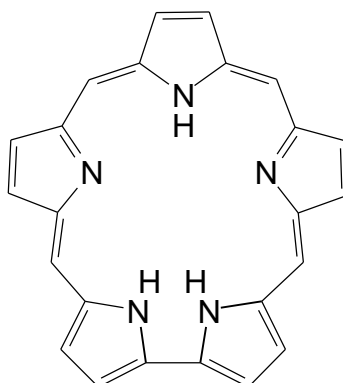
Expandierte Porphyrine sind Analoga von Porphyrinen, die sich in der Anzahl der Pyrrole oder Pyrrol-ähnlichen heterocyclischen Untereinheiten und in der Größe des Macrocyclus unterscheiden.<sup>[15]</sup>

Obwohl expandierte Porphyrine viele Gemeinsamkeiten mit den klassischen Porphyrinen haben, gibt es große Unterschiede, die bedeutende Anwendungen mit sich bringen. So können z. B. Anionen in der Cavität koordiniert oder durch das Koordinationsvermögen große Kationen „in plane“ gebunden werden.

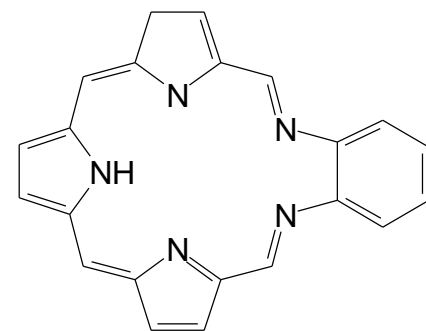
Vielversprechende Versuche sind beim „anion-binding“<sup>[16,17,18]</sup> und bei Anwendungen zur Komplexierung von Ionen aus radioaktivem Müll<sup>[19]</sup> zu verzeichnen. In der klinischen Erprobung befindet sich ein Gadolinium-Komplex von Texaphyrin **VIII** als „radiation-enhancer“ bei metastasiertem Krebs im Gehirn.<sup>[20,21]</sup>



**VI**



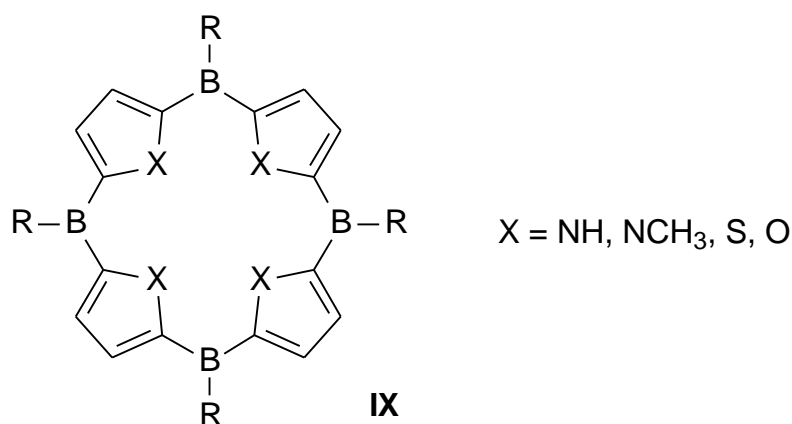
**VII**



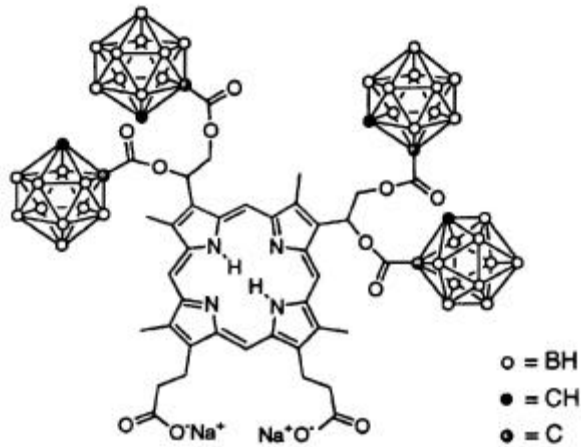
**VIII**

*Expandierte Porphyrine: Porphycen **VI**, Sapphyrin **VII** und Texaphyrin **VIII**)*

In dieser Dissertation werden Möglichkeiten aufgezeigt, Tetraboraporphyrinogene **IX** und analoge Bor-enthaltende Macrocyclen zu synthetisieren. In Tetraboraporphyrinogenen sind die vier meso-Kohlenstoffatome formal durch Boratome ausgetauscht. Dadurch wird die Elektronenanzahl um zwei auf 16  $\pi$ -Elektronen verringert, was wie bei den Isophlorinen zu Antiaromatizität führen sollte. Aufgrund der freien  $p_z$ -Orbitale der meso-Bor-Atome, sollte durch zweifache Reduktion oder Oxidation die Aromatisierung des Moleküls gelingen. In Analogie zu den Porphyrinen bestehen damit auch Möglichkeiten eine mannigfaltige Komplexchemie zu entwickeln.

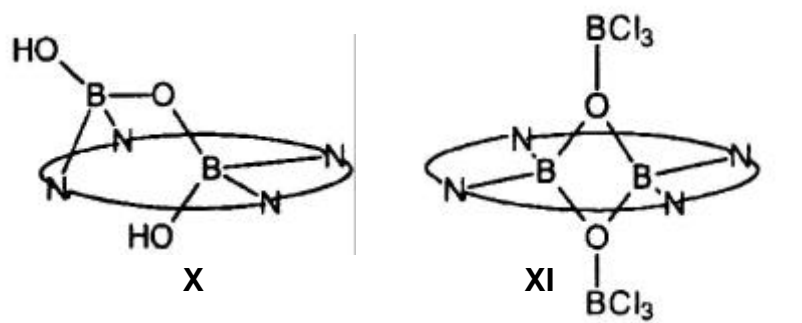


Bor-haltige Porphyrine, die Boratome in den Seitenketten enthalten, sind schon seit einiger Zeit bekannt. Dabei handelt es sich um Porphyrine mit Carboranyl-Einheiten in *meso*-<sup>[22]</sup> oder  $\beta$ -Position<sup>[23]</sup>, die geeignete Substanzen für die BNCT-Studien (boron neutron capture therapy) darstellen. Diese pharmakologisch interessanten Moleküle kombinieren die erhöhte Anreicherung von Porphyrinen in Tumorzellen mit der Kernreaktion zwischen einem <sup>10</sup>B-Isotop und generierten thermischen Neutronen. Die Carboranyl-Porphyrine dienen als Trägermaterial, um <sup>10</sup>B in die Tumorzellen einzuschleusen. Durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen entstehen zelltoxische Spaltprodukte <sup>10</sup>B(n, $\alpha$ )<sup>7</sup>Li, die selektiv das Tumorgewebe schädigen, auch wenn eine Lokalisation des Tumors nicht genau möglich bzw. die Form des Tumors sehr komplex ist.



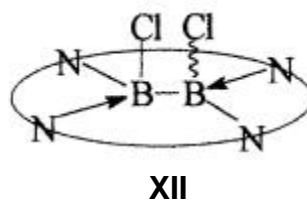
*In b-Position substituiertes Carboranyl-Porphyrin*<sup>[23]</sup>

Über erste Synthesen von Porphyrinen mit Borylgruppen an den pyrrolischen Stickstoffatomen wurde von der Arbeitsgruppe P. Brothers berichtet. Dabei konnte 5,10,15,20-Tetra-p-chlorphenylporphyrin mit  $\text{BF}_3$ -Etherat und Spuren von Wasser in Chlorbenzen zu **X** umgesetzt werden. Die kristallographische Analyse zeigt zwei nicht äquivalente Bor-Zentren.<sup>[24]</sup>

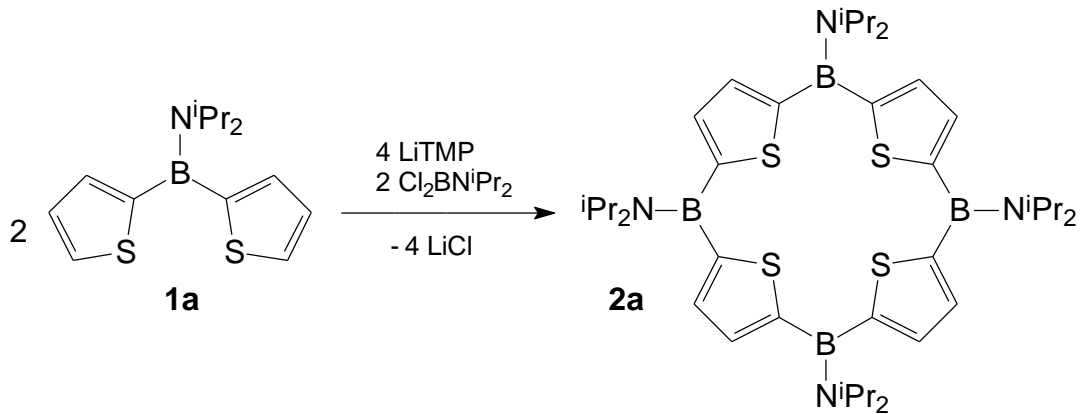


In einer weiteren Reaktion wurde das symmetrische **XI** gebildet, in dem ein  $\text{B}_2\text{O}_2$ -Vierring in der Porphyrinkavität koordiniert ist.<sup>[25]</sup>

In Kooperation mit der Brothers-Arbeitsgruppe konnte A. Weiß das Porphyrin-diboran(4) **XII** aus dilithiiertem Tetra-p-tolylporphyrin und  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  synthetisieren.<sup>[26]</sup>

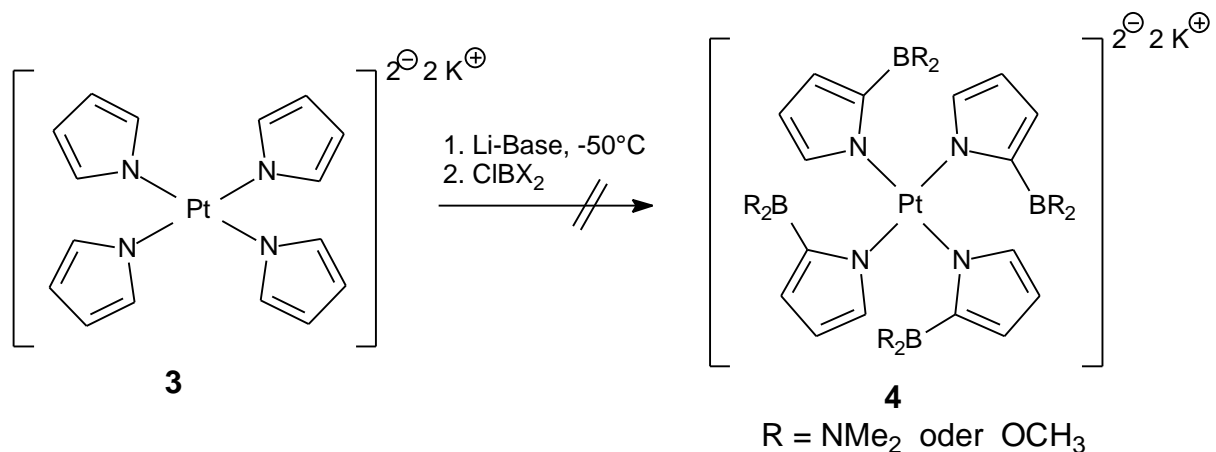


Der Einbau von Borzentren in das Porphyringerüst gelang Corriu, Douglas, Siebert et al.. Durch die Darstellung des Dithienylborans **1a**, dessen Lithiierung mit der sterisch anspruchsvollen Base LiTMP und anschließender Umsetzung mit Dichlorboran konnte das erste 5,10,15,20-Tetraboraporphyrinogen **2a** synthetisiert werden.<sup>[27]</sup>

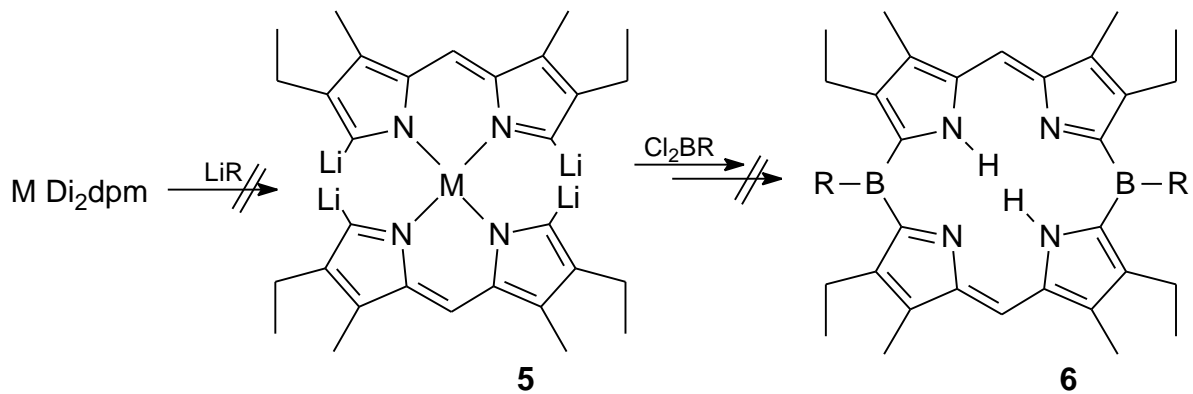


Anknüpfend an diese Arbeit wurden Möglichkeiten zur Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen anderer Heteroarene von Faderl und in dieser Dissertation ausgelotet.<sup>[28,29]</sup>

Durch Umsetzungen unter Ausnutzung des Templateffektes von pyrrolenthaltenden Metallkomplexen sollten Tetraboraporphyrinogen-Metallkomplexe synthetisiert werden. Die Untersuchungen an Tetrapyrrolokomplexen **3** und Bis(dipyrrolmethenato)metall-Komplexen **5** führten nicht zum Erfolg, da es in keinem der Fälle gelang, die metallierte Vorstufe aufzubauen.

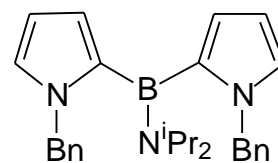
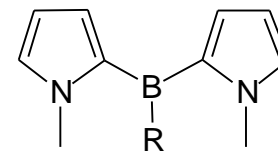
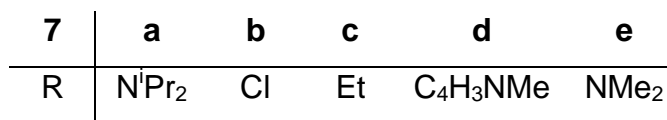
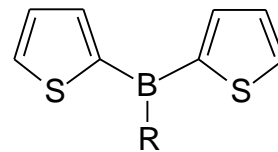
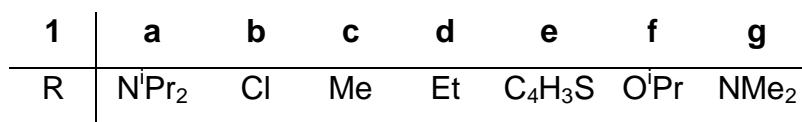


Umsetzungen, die sich an die Methodik der ersten Cyclisierung anlehnten, waren ebenfalls nicht erfolgreich, da die Reaktivität der 5,5'-Wasserstoffatome der Di-N-methylpyrrolyl- und Difuranylborane zu gering war.

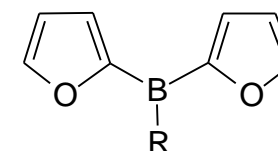
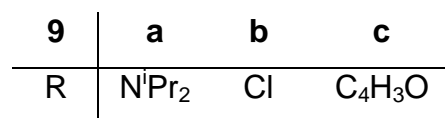


In den 70er Jahren wurden NMR-Studien an zahlreichen Diheteroarylboranen durchgeführt.<sup>[30]</sup> Durch Versuche, zu neuen Tetraboraporphyrinogenen zu gelangen, konnten weitere Bausteine zur Cyclisierung dargestellt werden.

Im folgenden sind die bisher bekannten Di(2-heteroaryl)borane aufgeführt: Di(2-thienylborane),<sup>[27,30,31,32]</sup> Di(N-methyl-2-pyrrolyl)borane,<sup>[30,31,33]</sup> ein Di(N-benzyl-2-pyrrolylboran)<sup>[33]</sup> und Di(2-furanyl)borane.<sup>[30,31]</sup>



8a

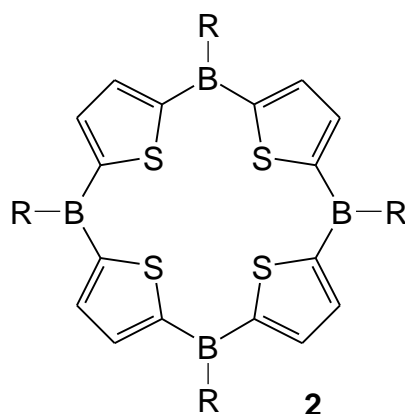




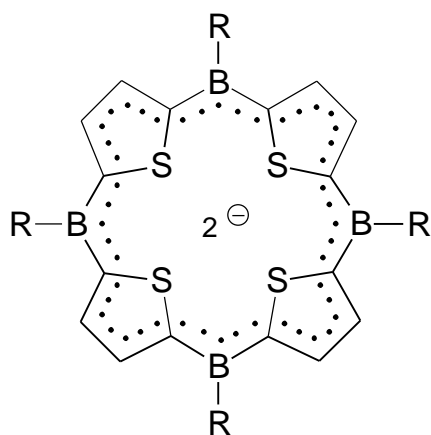
## 2 AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen dieser Dissertation sollen neue Bausteine und Methoden zur Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen entwickelt werden.

Es ist geplant, neue Derivate ( $R = \text{Ph}$ , Dur,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ , TMP) des Tetraboratetra-thiaporphyrinogens **2** herzustellen.



Durch Untersuchung der Reaktivität der substituierten meso-Positionen sollen Möglichkeiten der zweifachen Reduktion zu dianionischen Tetraboraporphyrinogenen sondiert werden, um die Frage hinsichtlich eines konjugierten porphyrinoiden  $\pi$ -Perimeters klären zu können.



Wichtig ist die Darstellung von pyrrolenthaltenden Macrocyklen, um zu ersten Metallkomplexen dieser Verbindungsklasse zu gelangen. Damit einhergehend ist es notwendig, geeignete Schutzgruppen für die bororganische Synthese zu finden.

Weiterhin ist die Entwicklung analoger Bor-haltiger Macrocyklen und deren Reaktivität von Interesse.

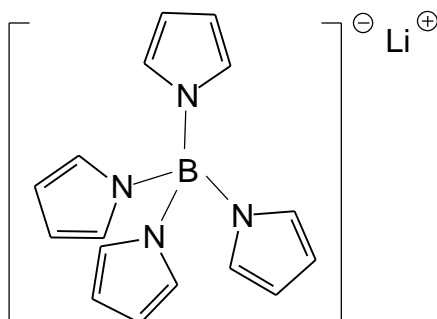
## 3 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

### 3.1 Synthesestrategien

Klassische Porphyrin-Ringschlußreaktionen wie z.B. die MacDonalds-Reaktion<sup>[34]</sup> können bei Boraporphyrinen wegen des stark oxophilen Charakters des Bors nicht angewendet werden. Aufgrund der Vorarbeiten im Arbeitskreis Siebert ist die Knüpfung der Kohlenstoff-Bor-Bindung zu Boraporphyrinen über eine Metallierung des wie auch immer gearteten Synthesebausteins mit einem Chlorboran die Methode der Wahl.

#### Cyclisierung durch Ausnutzung des Templateffektes

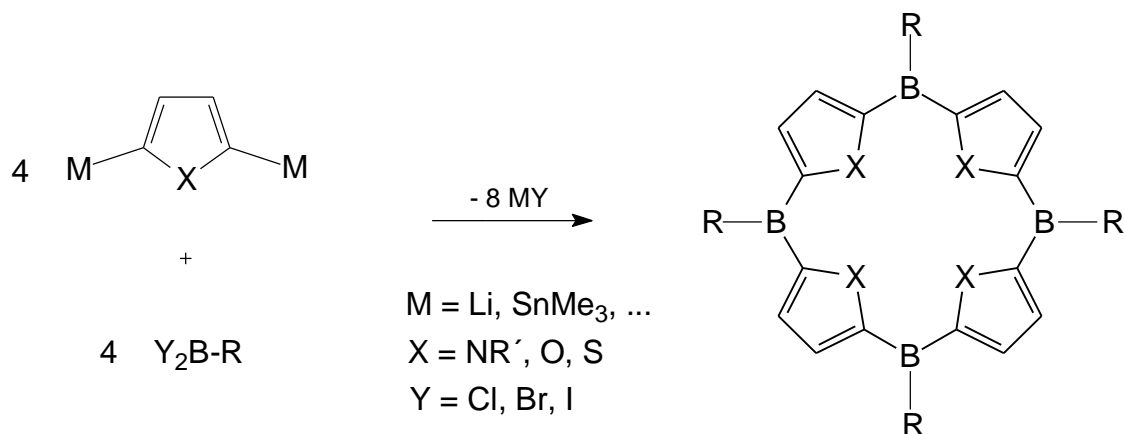
Wie schon erwähnt, sind Versuche zum Templateffekt über Tetrapyrroloplatinat und -titanat sowie Bis(dipyrrylmethenato)metallkomplexe ohne Erfolg verlaufen. Ein weiterer Versuch soll über die Synthese eines Tetrakispyrrolylborats erfolgen. Hier wird eine größere Stabilität des Borats gegenüber einer Bromierung und anschließender Metallierung erwartet.



#### [4+4]-Cyclisierung

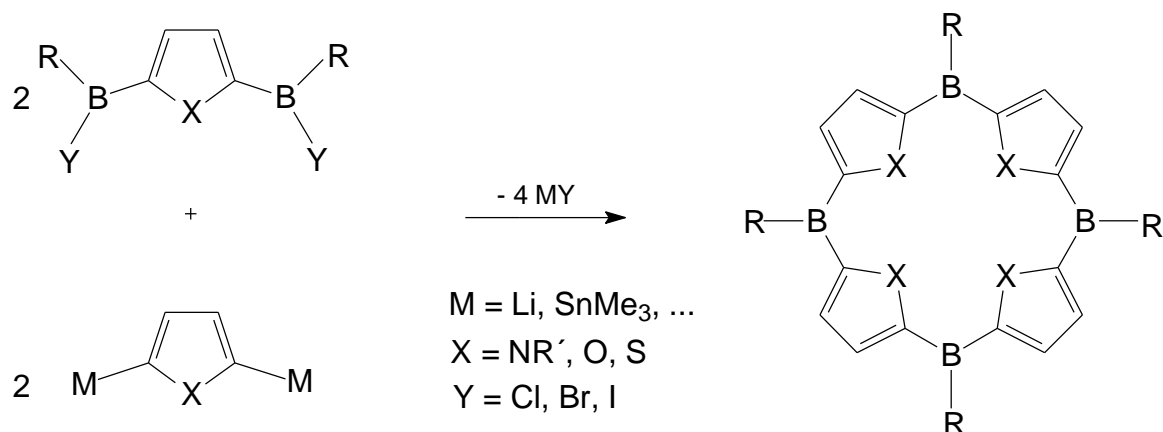
Reagieren vier Moleküle eines Heterocyclus mit vier Molekülen eines entsprechenden Borans, spricht man von [4+4]-Cyclisierung. Die Heterocyclen werden in 2- und 5-Stellung metalliert und mit Dihalogenboranen umgesetzt. Durch Metallhalogenidabspaltung besteht die Möglichkeit einer Cyclisierung.

Gute Ausbeuten sind bei [4+4]-Cyclisierungen wegen der hohen negativen Aktivierungsentropie nicht zu erwarten.



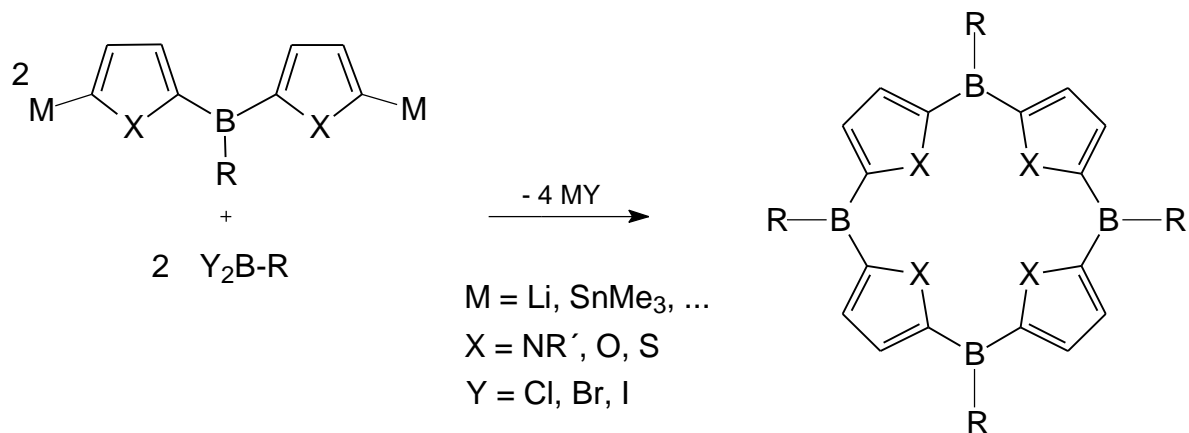
### [2+2]-Cyclisierung

Eine entropisch günstigere Möglichkeit bieten [2+2]-Cyclisierungen. Hierbei sind zwei verschiedene Cyclisierungen möglich: Die eine geht von einem 2,5-Bis(haloboryl)-Heterocyclus aus, der mit einem 2,5-dimetallierten Heterocyclus umgesetzt wird. Metallhalogenidabspaltung führt zu dem gewünschten Macrocyclus.



Hierbei sollte die Möglichkeit einer Ketten- oder Polymerbildung nicht außer Acht gelassen werden.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Darstellung eines Di(2-heteroaryl)borans und dessen Metallierung in 5,5'-Position. Die Cyclisierung mit einem Halogenboran führt zu dem Tetraboraporphyrinogen. Diese Methodik wurde erstmals zur Darstellung des Tetraboratetrathiaporphyrinogens (**2a**,  $\text{R} = \text{N}^i\text{Pr}_2$ ) angewandt (Ausbeute 61%).<sup>[27]</sup> Da die beiden Molekülhälften des Macrocyclus schon vorhanden sind, ist diese Variante geometrisch günstig.

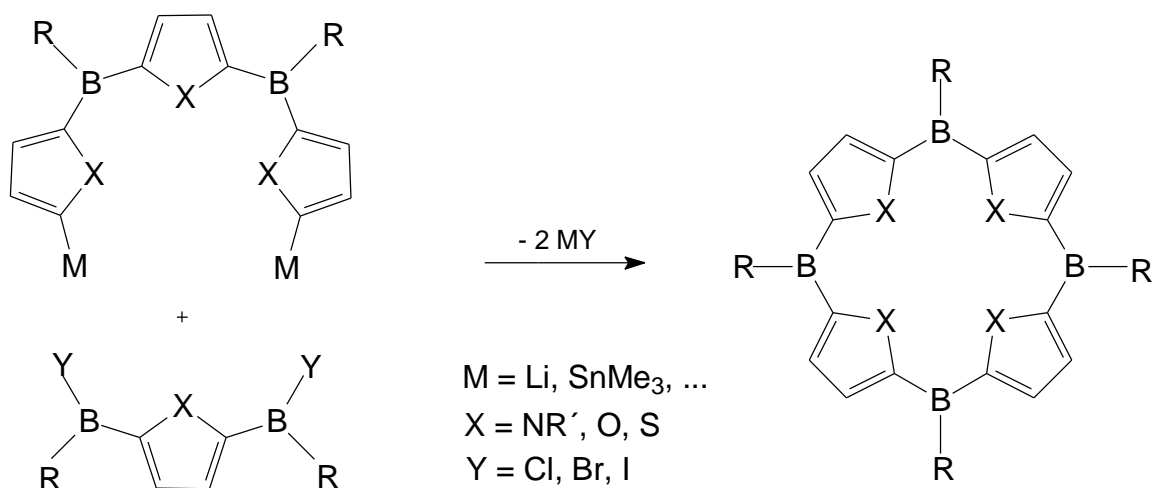


### [3+1]-Cyclisierung

Diese Cyclisierung geht ebenfalls auf die klassische Porphyrinchemie zurück.<sup>[35,36]</sup>

Synthetisch ist diese Variante aufwendiger, da zuerst ein Dreicyclen-Baustein dargestellt werden muss:

Man bringt einen 2,5-Bis(haloboryl)heterocyclus mit einem einfach metallierten Heterocyclus zur Reaktion. Die daraus resultierende Dreicyclen-Kette wird in 5,5'-Position metalliert und erneut mit dem 2,5-Bis(haloboryl)heterocyclus umgesetzt. Aufgrund einer leicht helicalen Verdrillung der dreigliedrigen Kette und der damit verbundenen günstigen geometrischen Voraussetzung wird diese Methode zur Synthese von unsymmetrischen Porphyrinen oder dann angewendet<sup>[37]</sup>, wenn gewöhnliche Cyclisierungen nicht erfolgreich sind.<sup>[38]</sup>



## 3.2 Darstellung der Tetrastannacalixarene 10a, b und Versuche zur Synthese von organylsubstituierten Tetraboraporphyrinogenen über Zinn/Bor-Austauschreaktion

Da Kohlenstoff das gewöhnliche Brückenelement bei natürlichen und synthetisch hergestellten Porphyrinen und Isophlorinen ist, können auch seine Homologen Silicium, Zinn sowie Phosphor als Brückenatome in Macrocyclen fungieren. [39,40] Umfangreiche Studien zur Chemie dieser Calixarene wurden durch die Arbeitsgruppe König betrieben. [39,40] Über die Dilithiierung von Heteroarenen und ihre Umsetzung mit Elementchloriden der vierten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems konnten einige interessante Macrocyclen dargestellt werden. [39,40]

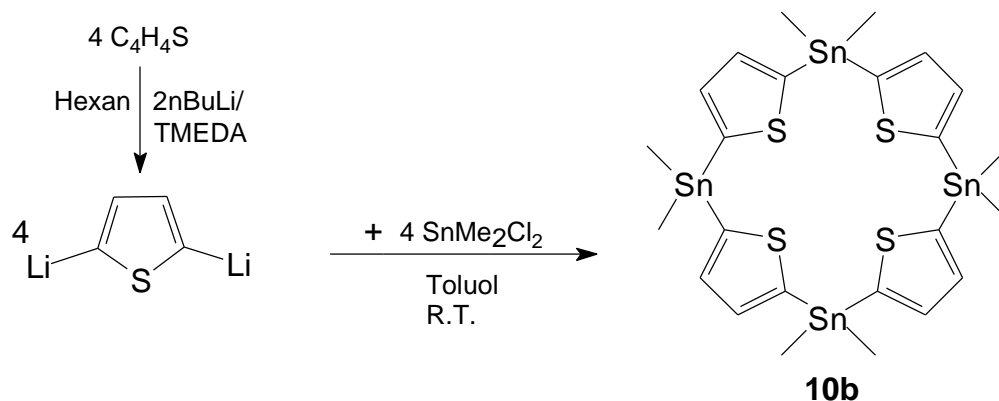
Erwähnenswert sind aufgrund vieler publizierter Zinn/Bor-Austausch-Reaktionen [30,41] Tetrastannamacrocyclen. Die im Vergleich zu Si-C-Bindungen stärker polaren Kohlenstoff-Zinn-Bindungen werden bei Gegenwart von Chlorboranen leicht gespalten. Es entsteht die gewünschte Kohlenstoff-Bor-Bindung neben dem thermodynamisch stabilen Chlorstannan. [41]

### Tetrastannacalixarene 10a, b

Das [1<sub>4</sub>]Dimethylstanna-2,5-(N-methylpyrrolo)calixaren **10a** wird nach Literaturvorschrift über eine Dilithiierung von N-Methylpyrrol mit tBuOK, TMEDA und nButyllithium bei tiefen Temperaturen und anschließender Hochverdünnungsreaktion mit Dimethyldichlorstannan bei Raumtemperatur dargestellt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Silicagel können 9% Produkt gewonnen werden. Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Befunde sind im Einklang mit der Literatur. [39]

Wird Thiophen mit nButyllithium und TMEDA lithiiert und synchron bei R.T. mit einer Lösung von Dimethylzinddichlorid in Toluol umgesetzt, erhält man nach Aufarbeitung und Entfernen aller flüchtiger Bestandteile einen weißen Feststoff in 22% Ausbeute. Die Verbindung zersetzt sich relativ rasch ohne Schutzgasatmosphäre.

Die Konstitution folgt aus den spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man die Symmetrie der Verbindung an zwei Signalen im Verhältnis 1:3. Die <sup>1</sup>J<sub>1H,117/119Sn</sub> und <sup>2</sup>J<sub>1H,117/119Sn</sub>-Kopplungen sind bei



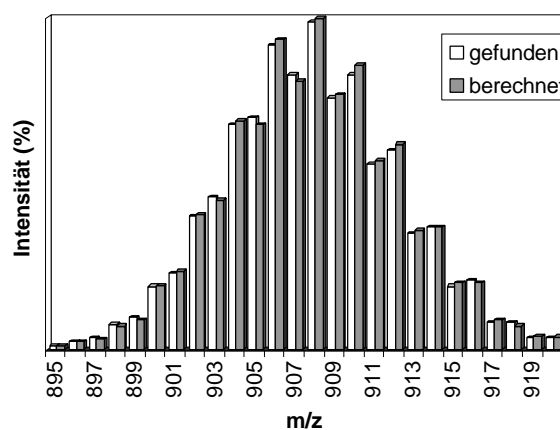
beiden Signalen zu erkennen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Zinn-gebundenen Methylkohlenstoff-Atome im hohen Feld bei  $-5.4$  ppm zu finden, ein Signal für die Methinkohlenstoffe und eines für die quartären Kohlenstoffe ist ebenfalls zu beobachten. In Tabelle 1 sind die NMR-Daten aufgelistet:

**Tabelle 1.** NMR-Daten [ppm] von **10a,b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

	<b>10 a</b>		<b>10 b</b>	
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	0.49 (24H)	-9.3	0.58 (24 H)	-5.4
$\text{NCH}_3$	3.23	38.5	---	---
$\text{CH}_{\text{hetero}}$	6.42 (8H)	119.4	7.38 (8H)	138.4
$\text{C}_{\text{hetero}}$		136.4		143.7
Sn		-63		-66

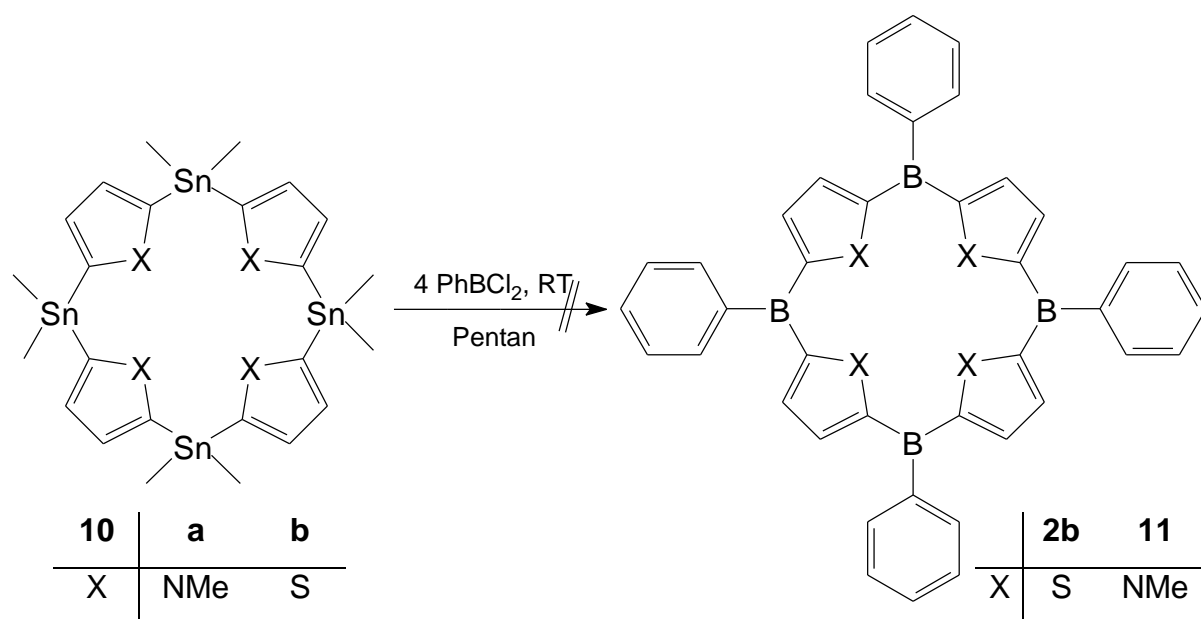
Im FAB-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak mit Methylverlust bei  $m/z = 908$  mit einer Intensität von 6% gefunden. Ein Vergleich des gefundenen mit dem berechneten Isotopenmuster zeigt eine gute Übereinstimmung.

**Abbildung 1.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **10b**.



## Cyclisierungen zu Tetraboraporphyrinogenen 2b, 11

Die Tetrastannacalixarene **10a** und **b** sollen in Hochverdünnungsreaktionen als Ausgangssubstanzen für einen vierfachen Sn/B-Austausch zu den ersten organylsubstituierten Tetraboraporphyrinogenen umgesetzt werden. Als geeignetes Chlorboran dient das aus Tetraphenylzinn und Bortrichlorid dargestellte Phenyldichlorboran.<sup>[42]</sup>



In Hochverdünnungsreaktionen (2.5 - 4 mmol/l) werden jeweils **10a**, **b** in Pentan vorgelegt und bei R.T. vier Äquivalente des Phenyldichlorborans innerhalb einiger Stunden zugetropft. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung erhält man braune Öle; diese zeigen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum Signale bei 7 bzw. 3 und 13 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind keine Protonen im Hochfeld mehr erkennbar. Es findet sich nur ein großer Signalhaufen im aromatischen Bereich. Massenspektrometrische Untersuchungen (EI-MS, FAB, CI) zeigen keinerlei Fragmentationen im Bereich der Macrocyclen, es können nur N-Methylpyrrolfragmentationen (m/z = 79) und Thiophenfragmentationen (m/z = 82) detektiert werden.

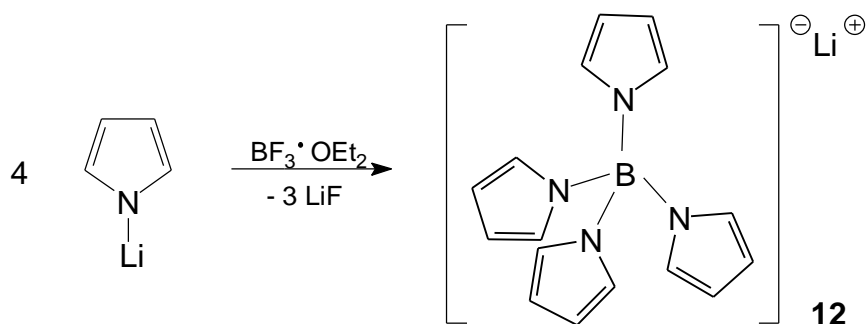
Abschließend muss gefolgert werden, daß ein Sn/B-Austausch zu phenylsubstituierten Tetraboraporphyrinogenen nicht gelang.

## 3.3 Darstellung, Struktur und Reaktivität von Lithium-N-tetrakispyrrolylborat (12)

Metallkomplexe von Pyrrol und von Dipyrrölylmethenen waren als

Ausgangsverbindungen zur Nutzung des Templateffektes nicht erfolgreich. Durch die mangelnde Stabilität der Komplexe gegenüber einem Angriff von Lithiumbasen stellte man sofortige Zersetzung fest.<sup>[28,29]</sup>

Die Anwendung des Pyrrolylborates **12** als Templat sollte zu einer höheren Stabilität führen. Das Boratom ist vierfach koordiniert und somit für einen Basenangriff aufgrund der voluminösen Pyrrolreste ausreichend abgeschirmt. Allerdings kann der Angriff mit einer Lithiumbase wegen der relativ schwachen CH-Acidität der 2- und 5-Positionen des Pyrrols nicht direkt erfolgen, sondern nur über die Zwischenstufe des achtfach bromierten **12**. Nach einer Lithiierung mit reaktivem Lithium-Sand und Umsetzung mit einem Dichlorboran könnte eine Cyclisierung erreicht werden. Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von Pyrrolylboraten wurden veröffentlicht.<sup>[43][44]</sup>



Wird Bortrifluorid-Etherat in THF mit vier Äquivalenten N-Lithiumpyrrolid (dargestellt aus Pyrrol und nButyllithium in THF) versetzt, entsteht unter LiF-Abspaltung in 96% Ausbeute das gewünschte Lithium-N-tetrakispyrrolylborat als weißer Feststoff.

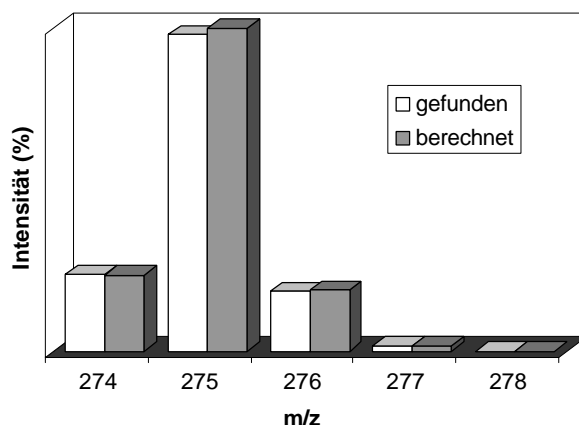
Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2.** NMR-Daten [ppm] von **12** in  $d^8$ -THF.

<b>12</b>	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
$\text{CH}_{\text{pyr}}$	5.84 (m, 8H)	105.8
	6.41 (m, 8H)	123.8
$^{11}\text{B-NMR}$	5.4	



Das FAB-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 275$  mit einer Intensität von 100%. Das gefundene Isotopenmuster deckt sich nahezu mit dem berechneten.



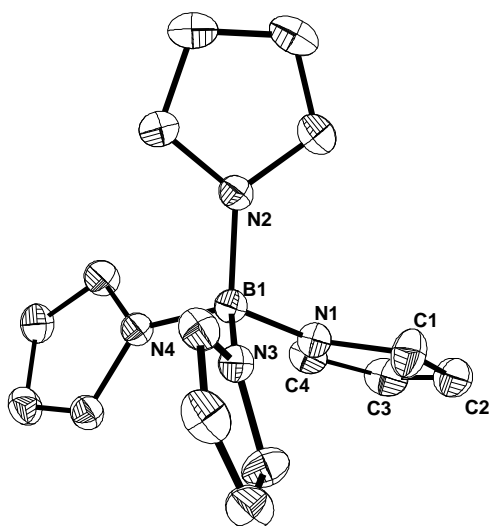
**Abbildung 2.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **12**

### Kristallstrukturanalyse von **12**

Aus einer gekühlten Lösung von **12** in THF konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

**12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit den Zellparametern  $a = 10.1696(5)$  Å,  $b = 10.2316(5)$  Å,  $c = 16.0712(9)$  Å,  $\alpha = 82.5080(10)^\circ$ ,  $\beta = 81.3320(10)^\circ$ ,  $\gamma = 89.9990(10)^\circ$ ,  $V = 1638.69(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Tabelle 3 und 4 zeigen eine Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten.

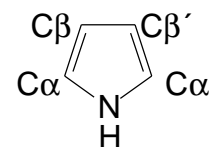
Das Li<sup>+</sup>-Gegenion, das mit vier Molekülen THF koordiniert ist, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das Bor-Atom ist tetraedrisch mit vier Pyrrolsubstituenten umgeben und zeigt sp<sup>3</sup>-Hybridisierung.



**Abbildung 3.** Struktur von **12** im Kristall.

Alle B-N-Abstände sind praktisch einheitlich und liegen durchschnittlich bei 1.543(2) Å. Der gemessene Mittelwert der B-N-B-Bindungswinkel von 109,4(3)° entspricht dem zu erwartenden Wert für ein sp<sup>3</sup>-substituiertes Boratom (Tetraederwinkel von 109,5°).

Die Pyrrolsubstituenten in **12** sind nicht vollkommen symmetrisch. Im Vergleich der Bindungslängen ist der Cα'-N-Abstand etwas kürzer als Cα-N und bedingt somit eine leichte Asymmetrie des Pentagons.



Beim freien Pyrrol<sup>[45]</sup> beobachtet man, daß die Cβ-Cβ'- sowie Cα-Cβ-Bindungen deutlich länger sind als im Falle des Borates **12**.

Beim Vergleich der Innenwinkel wird eine leichte Verzerrung des Pentagons beobachtet. Um bis zu 3° sind die Winkel N-Cα'-Cβ' und Cα'-Cβ'-Cα größer. Der Vergleich mit Pyrrol zeigt einen deutlich kleineren Winkel bei Cα-N-Cα'.

**Tabelle 3.** Ausgewählte Abstände in **12**.

Bindung	Abstand [Å] <b>12</b>	Abstand [Å] Pyrrol
B1-N2	1.542(2)	
B1-N3	1.544(2)	
B1-N4	1.544(2)	
B1-N5	1.539(2)	
N-Cα	1.370(3)	1.370
N-Cα'	1.363(3)	1.370
Cα-Cβ	1.359(2)	1.382
Cα'-Cβ'	1.361(3)	1.382
Cβ-Cβ'	1.390(3)	1.417

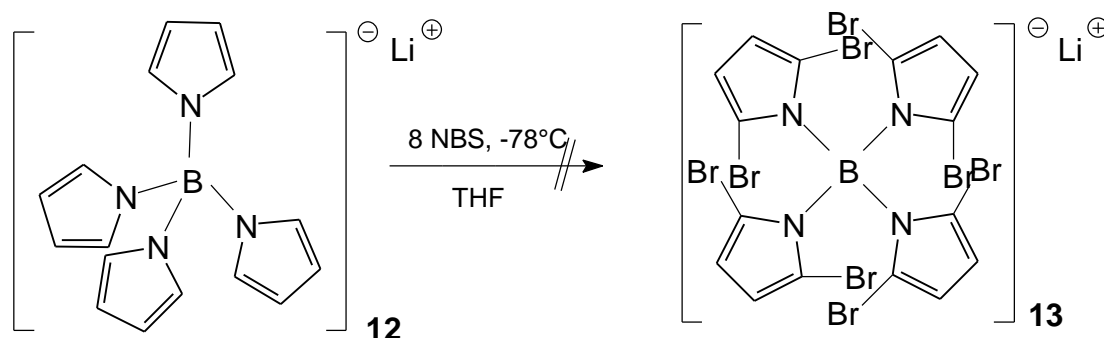
**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungswinkel in **12**.

Bindung	Winkel [°] <b>12</b>	Winkel [°] Pyrrol
∅ N-B1-N	109.4(4)	
Cα-N-Cα'	106.2(2)	109.8
N-Cα-Cβ	109.8(3)	107.7
N-Cα'-Cβ'	110.5(3)	

$C\alpha-C\beta-C\beta'$	106.5(3)	107.4
$C\beta-C\beta'$	107.5(3)	

### Bromierung von 12 mit NBS

Heteroarene wie Pyrrole werden mit NBS in der Kälte nahezu quantitativ zu entsprechenden 2-Brom- oder 2,5-Dibrompyrrolen umgesetzt.<sup>[46]</sup>



12 wird bei tiefer Temperatur mit acht Äquivalenten NBS umgesetzt. Nach Standard-Aufarbeitung kann die Konstitution des dunkelbraunen Produktes weder massenspektrometrisch noch NMR-spektroskopisch aufgeklärt werden. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, massenspektrometrisch werden keine charakteristischen Fragmentationen gefunden.

## 3.4 [2+2]-Cyclisierungen zu Tetraboratetrathiaporphyrienen

Symmetrische [2+2]-Cyclisierungen können auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden. Im ersten Teil dieses Kapitels soll über die Synthese von Di(2-thienyl)boranen und die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung berichtet werden. Der zweite Teil behandelt die Synthese von neuen 2,5-Diborylthiophen-Derivaten als Edukte für Tetraboraporphyriene.

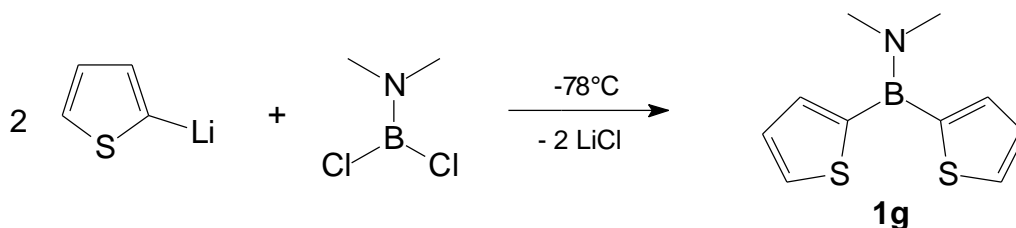
### 3.4.1 Di(2-thienyl)borane

Verschiedene Di(2-thienyl)borane) wurden bereits durch Zinn-Bor-Austausch dargestellt, um NMR-spektroskopisch untersucht zu werden.<sup>[30]</sup> Dabei beschränkte man sich allerdings auf sehr geringe Mengen; ein präparativer Zugang zu einigen Aminodi(2-thienyl)boranen findet sich in Analogie zu dem synthetisierten Diisopropylaminodi(2-thienyl)boran (**1a**).

Dabei wird Thiophen bei 0°C in Hexan mit nBuLi in Gegenwart von TMEDA monolithiert. Die erhaltene Suspension wird in die Lösung des Diisopropylaminodichlorborans getropft. Nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches und Destillation erhält man das Dithienylboran **1a** in 61% Ausbeute. [27]

### 3.4.1.1 Dimethylamindi(2-thienyl)boran<sup>[30]</sup> (**1g**)

2-Lithiumthiophenid in Hexan wird tropfenweise zu dem in Pentan auf -78°C gekühlten Dimethylaminodichlorboran gegeben. Nach der Aufarbeitung wird das gelbliche Öl einer Säbelkolbendestillation unterworfen, wobei das Produkt im Vakuum überdestilliert. Wachsartiges **1g** entsteht in einer Ausbeute von 84%. Wichtig ist die Reaktionstemperatur: Wird die Lösung des metallierten Thiophens auf -50°C gekühltes Dichlorboran getropft, entstehen komplexe Mischungen, die nicht gereinigt werden konnten.

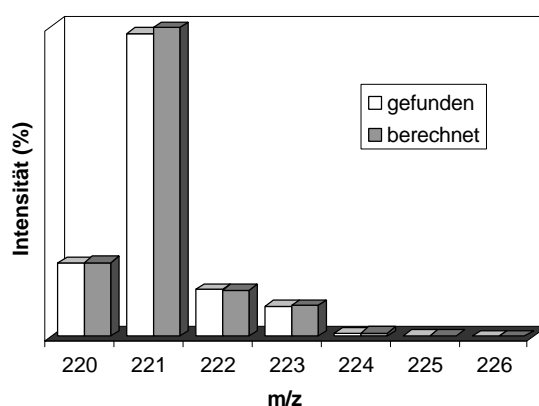


Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Dimethylamino-Einheit am Boratom und drei Signale für die Thiophenprotonen. Das erste und dritte Signal sind zu Dubletts von Dubletts aufgelöst. Wegen der Größe der Kopplungskonstanten kann das Signal bei 7.14 ppm dem Proton in 4-Position des Ringes zugeordnet werden. *Nöth et al.* berichten bei in 2-Position borylierten Fünfring-Aromaten, daß die Signale der Protonen bzw. Kohlenstoffatome in 4-Position bei höherem Feld erscheinen als die der anderen Ringatome. Dies kann mit einer  $\pi$ -Wechselwirkung der Aromaten mit dem Boratom erklärt werden, die zu positiven Partiaalladungen in 1,3 und 5-Position des Ringes führt.<sup>[31]</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird das N-gebundene Kohlenstoffatom der Dimethylaminogruppe erwartungsgemäß bei tiefem Feld gefunden; die Kohlenstoffatome des Heteroaromaten resonieren im tiefen Feld, das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom liefert ein relativ breites Signal.

**Tabelle 5.** NMR-Daten [ppm] von **1g** in  $CDCl_3$

	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.06 (s, 6H)	42.1	35
CH <sub>thienyl</sub>	7.12(dd, 2H)	127.6	
	7.22 (m, 2H)	130.2	
	7.52 (dd, 2H)	135.9	
C <sub>thienyl</sub> -B		142 (br)	
B			

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 221$  mit einer Intensität von 18% beobachtet, dessen Isotopenmuster zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten. Der Verlust der Dimethylaminogruppe bringt ein Fragment bei  $m/z = 177$  und 22% Intensität hervor. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **1g**, die Abweichung der gefundenen von der berechneten Masse beträgt 3.3 mmu.



**Abbildung 4.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1g**.

Aus einer Lösung von **1g** in Hexan wurden nach längerer Zeit Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Es handelt sich hierbei allerdings nicht um Verbindung **1g**, sondern um das Dimethylamin-Addukt von Tri(2-thienyl)boran, **1e'**, das vermutlich aus Spuren von Tri(2-thienyl)boran (**1e**) entstanden ist (Feuchtigkeit, leichter Überschuss an Dimethylaminodichlorboran).

**1e'** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 10.6164(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.067(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.3844(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.69(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1487.4(4) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Ein Thienyl-Ring ist fehlgeordnet.

Die Abstände des Boratoms zu den Kohlenstoffatomen entsprechen Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungen. Auch die Bindung zum Stickstoff-Atom ist mit 1.656 Å sehr lang (Adduktbildung). Die Koordination am Boratom ist tetraedrisch; es sind leichte Abweichungen zu einem  $sp^3$ -substituierten Boratom zu erkennen. Die Bindungsabstände der Thienylgruppen entsprechen im wesentlichen denen des Tri(2-thienyl)borans (**1e**).<sup>[47]</sup>

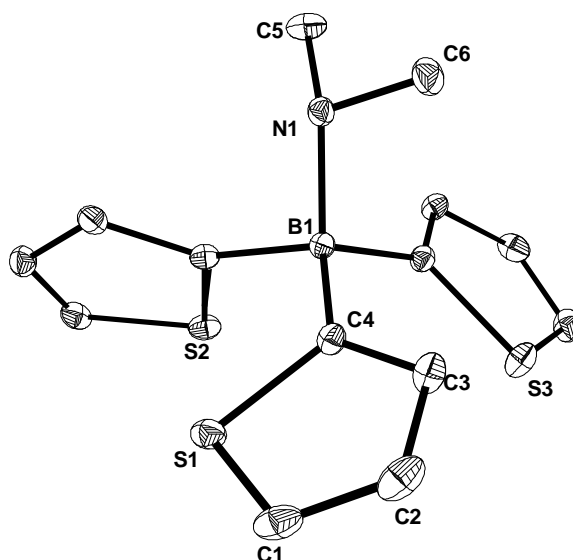


Abbildung 5. Struktur von **1e** im Kristall

Tabelle 6. Ausgewählte Abstände von **1g**.

Bindung	Abstand [Å] <b>1e</b>	Abstand [Å] <b>1e</b>
B1-N1	1.656(2)	
B1-C1	1.608(2)	1.548(4)
S1-C1	1.727(2)	1.721(2)
S1-C4	1.708(2)	1.693(3)
C1-C2	1.400(2)	1.428(3)
C2-C3	1.419(2)	1.401(3)
C4-C3	1.353(2)	1.350(4)

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungswinkel von **1e**.

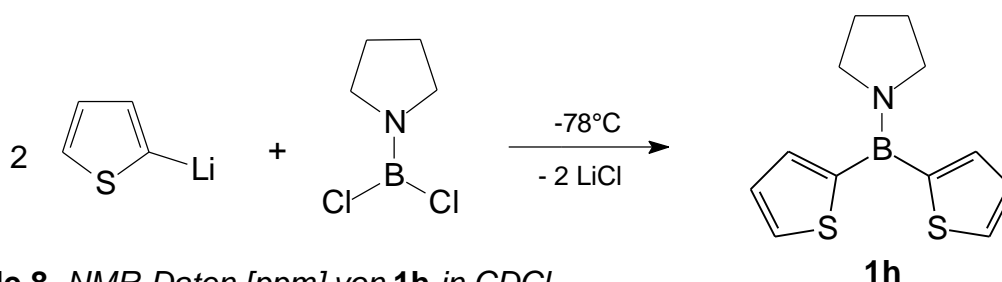
Bindung	Winkel [°] <b>1e</b>	Winkel [°] <b>1e</b>
∅ N-B1-C	108.9(3)	
C1-S1-C4	94.3(2)	93.6(2)

S1-C1-C2	107.8(3)	108.3(2)
S1-C4-C3	110.8(3)	112.0(2)
C1-C2-C3	113.9(3)	112.6(1)
C2-C3-C4	113.1(3)	113.5(1)
B1-C1-C2	132.8(3)	130.6(2)
B1-C1-S1	119.3(3)	121.1(2)

### 3.4.1.2 Pyrrolidinyldi(2-thienyl)boran (**1h**)

Die Synthese von **1h** wurde analog zur Darstellung von **1g** versucht. Nach Aufarbeiten wird festgestellt, daß das gelbliche Öl nur in sehr geringer Ausbeute anfällt (<10%). Die NMR-Spektren zeigen die Verunreinigung des Produktes mit unbekanntem Verbindungen. Eine Reinigung von **1h** gelang nicht.

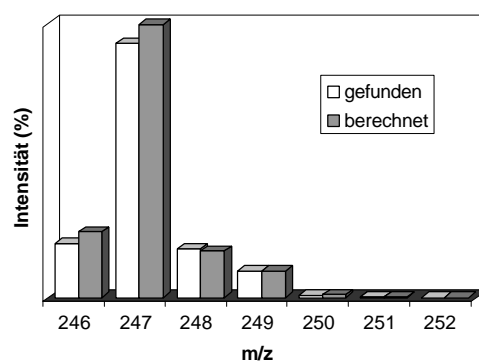
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigen sich fünf Signale, die teilweise quarternisierten Borverbindungen zugeordnet werden können.



**Tabelle 8.** NMR-Daten [ppm] von **1h** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{CH}_2$ ring	1.57 (m, 4H)	
$\text{CH}_2$ -N	2.97 (m, 4H)	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.00-8.00	
B		-4, 9, 25.2, 27.3, 33.4

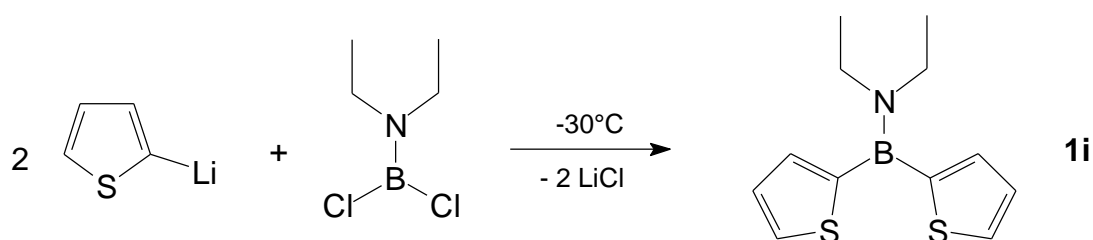
Im EI-Massenspektrum wird eine komplexe Mischung von Fragmentationen gefunden, die nicht zugeordnet werden kann. Mit 14% Intensität wird der Molekülionenpeak  $m/z = 247$  detektiert, dessen berechnetes Isotopenmuster mit dem gefundenen gut übereinstimmt.



**Abbildung 6.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1h**.

### 3.4.1.3 Diethylaminodi(2-thienyl)boran (**1i**)

Die Synthese von **1i** erfolgt in Hexan durch Zutropfen des 2-Lithiumthiophenids in eine auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von Diethylaminodichlorboran. Nach Abtrennen von LiCl wird im Vakuum eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen erstarrt. Die Ausbeute liegt bei 80%.



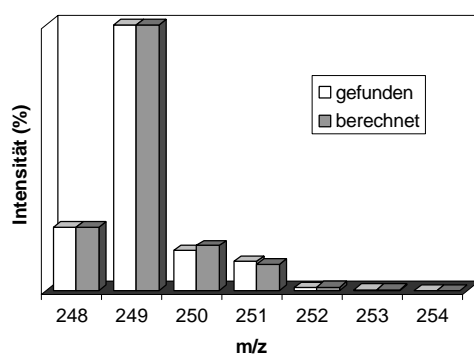
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht aus dem Triplet und Quartett für die Diethylamino-Gruppe und drei Signalen für die Thienylprotonen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen die beiden Signale für die Diethylamino-Kohlenstoff-Atome im erwarteten Bereich; alle vier aromatischen Kohlenstoffatome werden gefunden, wobei das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom ein aufgrund der schnellen Quadrupolrelaxation des Bor-Atoms breites Signal ergibt. Im  $^{11}\text{B-NMR}$  liegt die Resonanz bei 35.5 ppm im für Diheterarylborane erwarteten Bereich.<sup>[30]</sup>

**Tabelle 9.** NMR-Daten [ppm] von **1i** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{-N}$	1.21 (t, 6H)	16.1	35.5
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{-N}$	3.38 (q, 4H)	44.3	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.10(m, 2H)	127.7	
	7.17(m, 2H)	129.8	
	7.50 (m, 2H)	135.2	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		142 (br)	



Im EI-Massenspektrum von **1i** tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 249$  mit einer Intensität von 28% auf. Das berechnete Isotopenmuster stimmt dabei gut mit dem gefundenen überein. Das Fragmention bei  $m/z = 234$  mit einer Intensität von 78% entsteht durch Methylabspaltung. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **1i**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.2 mmu abweicht.

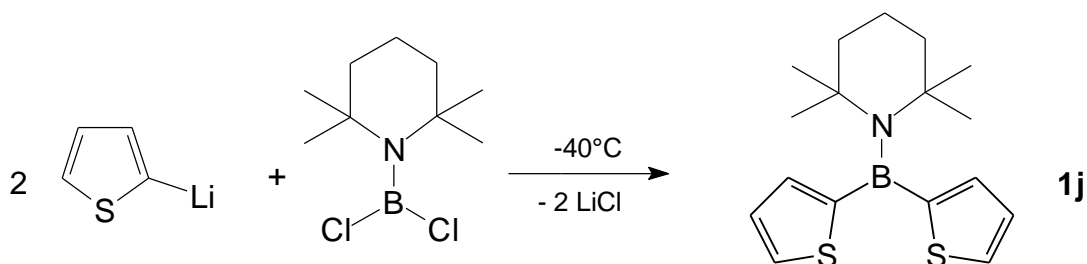


**Abbildung 7.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1i**.

#### 3.4.1.4 Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodi(2-thienyl)boran **1j**

**1j** lässt sich in gleicher Weise wie die zuvor beschriebenen Di(2-thienyl)borane herstellen. In guter Ausbeute von 85% wird der gelbe Feststoff nach Umkristallisieren aus Diethylether erhalten.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt den TMP-Substituenten mit zwei Signalen im aliphatischen Bereich (die zwei Signale der Ring-Methylen-Protonen überlagern sich). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden die Kohlenstoffatome der TMP-Einheit über ein DEPT135-Experiment zugeordnet. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird eine chemische Verschiebung von 42 ppm gefunden. Eine Zusammenstellung aller NMR-Daten von **1j** findet sich in Tabelle 10.

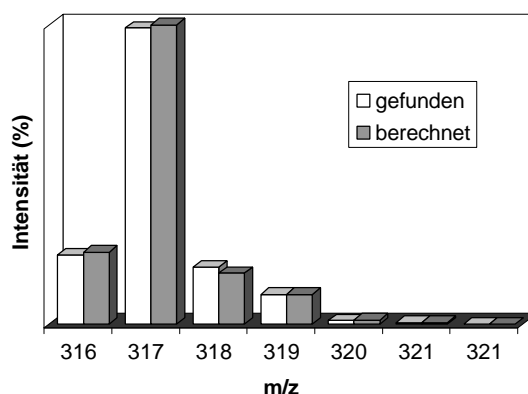


Mit einer Intensität von 2% tritt im EI-Massenspektrum von **1j** der Molekülionenpeak bei  $m/z = 317$  auf, dessen berechnetes Isotopenmuster gute Übereinstimmung mit dem gefundenen zeigt. Als Basispeak wird bei  $m/z = 302$  ein Fragmention 24

beobachtet, welches, wie schon öfters bei Aminodi(2-thienyl)boranderivaten, <sup>[33]</sup> durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von **1j** zeigt eine geringe Diskrepanz zwischen der berechneten und der gefundenen Masse (0.7 mmu).

**Tabelle 10.** NMR-Daten [ppm] von **1j** in CDCl<sub>3</sub>

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>11</sup> B-NMR
CH <sub>3tmp</sub>	1.28 (m, 12H)	35.0	42.0
CH <sub>2tmp</sub>	1.68 (m, 6H)	16.1, 37.7	
C <sub>quart tmp</sub>		56.3	
CH <sub>thienyl</sub>	6.98(m, 2H) 7.08 (m, 2H) 7.41 (m, 2H)	127.0 130.7 133.5	
C <sub>thienyl-B</sub>		151(br)	

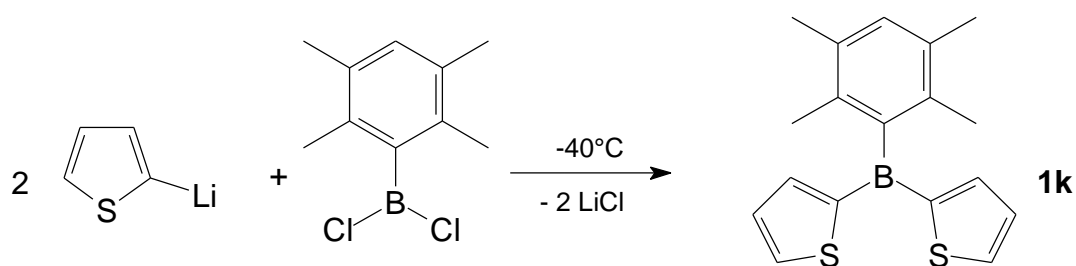


**Abbildung 8.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1j**.

### 3.4.1.5 Darstellung von Duryldi(2-thienyl)boran (**1k**)

Eine wichtige Verbindung für die spätere Cyclisierung stellt **1k** dar. Es ist das erste organylsubstituierte Dithienylboran, das ein abgeschirmtes Boratom enthält und somit in einer [2+2]-Cyclisierung einem Lithium-Basenangriff standhalten könnte.

**1k** wird glatt aus einer 2-Lithiumthiophenid-Suspension und einer Lösung von Durydichlorboran hergestellt. In einer guten Ausbeute von 67% erhält man den weißen Feststoff, der bei Raumtemperatur und bei Luftzutritt reaktiv ist und sich leicht unter Braunfärbung zersetzt.



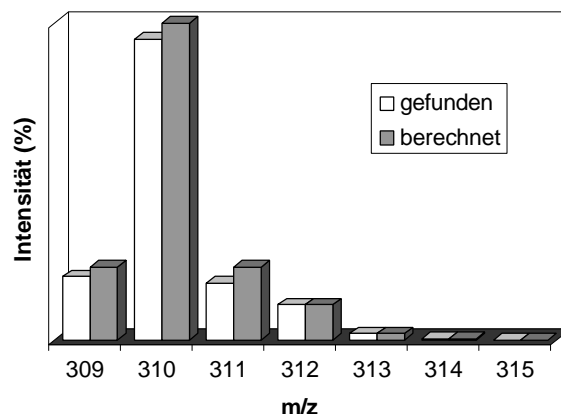
Im Protonenresonanzspektrum finden sich zwei Singulets im höheren Feld, die den ortho- und meta-substituierten Methylgruppen des Durols entsprechen. Im aromatischen Bereich detektiert man das Proton des ipso-C-Atoms des Durols und die Protonen des Thiophens, wobei zwei Signale zusammenfallen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Durol-Methylgruppen erkennbar. Im Tieffeld erhält man sechs Signale; eine Zuordnung der Thienyl- und Duryl-Kohlenstoffatome wird nicht vorgenommen. Borgebundene Kohlenstoffatome wurden nicht beobachtet.

Ein von **1k** aufgenommenes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ergibt ein sehr breites Signal bei 56 ppm, was charakteristisch für Arylborane ist.

**Tabelle 11.** NMR-Daten [ppm] von **1k** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
m-Duryl- $\text{CH}_3$	1.28 (s, 6H)	18.8	56 (br)
o-Duryl- $\text{CH}_3$	2.38 (s, 6H)	19.1	
Duryl-H	7.05 (s, 1H)		
$\text{C}_{\text{aryl}}$		127.9, 130.1	
		130.5, 132.0	
		132.9, 135.6	
CB		n.g.	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.31 (m, 4H)		
	7.91 (m, 2H)		
B			

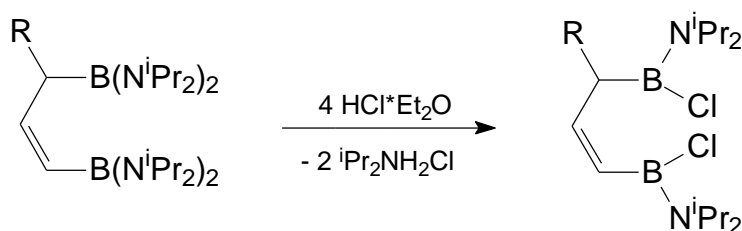
Im EI-Massenspektrum von **1k** wird der Molekülionenpeak mit einer Intensität von 8% bei  $m/z = 310$  beobachtet, dessen Isotopenmuster gut mit dem berechneten übereinstimmt. Den reaktiven Charakter von **1k** zeigt die Anwesenheit von Durylboroxin bei  $m/z = 480$ , da die Verbindung zwangsläufig mit Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren in Kontakt kommt.



**Abbildung 9.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1k**.

### 3.4.2 Reaktivität der Diaminodi(2-thienyl)borane **1a,g-j**

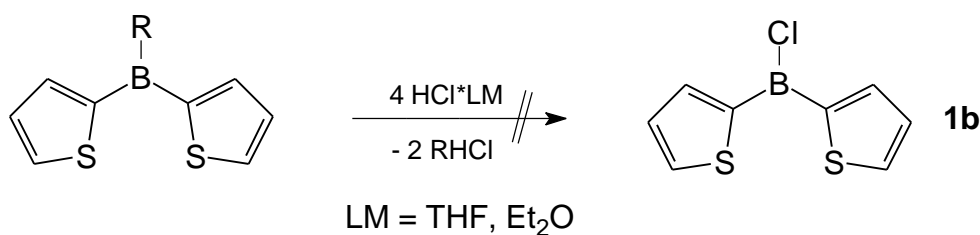
Die Reaktivität des Tetraboraporphyrinogens **2a** bezüglich der Spaltung der B-N-Bindungen wurde durch Faderl getestet.<sup>[28]</sup> Es war nicht möglich, **2a** durch verschiedene Methoden in ein Chlor- oder Methoxyderivat umzuwandeln. Als Modellverbindungen für eine systematische Untersuchung von Aminosubstituenten bei Diheteroarylboranen bieten sich die vorher genannten und synthetisierten Di(2-thienyl)borane an. In der Literatur sind Spaltungen mit HCl bei diisopropylamino-substituierten Propenen<sup>[48]</sup> beschrieben. Allerdings verbleibt dort ein Diisopropylamino-Substituent am Bor, was zu einer Stabilisierung des Chlorboranes führt.



#### 3.4.2.1 Versuche zur Spaltung von Diaminodi(2-thienyl)boranen mit HCl zu Chlordi(2-thienyl)boran (**1b**)

Die Verbindungen **1a** und **g-j** werden in Diethylether respektive THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Innerhalb einiger Minuten werden tropfenweise zwei Äquivalente etherische HCl bzw. THF\*HCl (Konzentration 1 mol/l) zugegeben.

Nach dem Auftauen werden die Ansätze umgehend von allem Flüchtigem befreit. In allen Fällen entstehen rötliche und harzige Produkte, die sich nur sehr schwer in deuterierten Lösungsmitteln lösen.

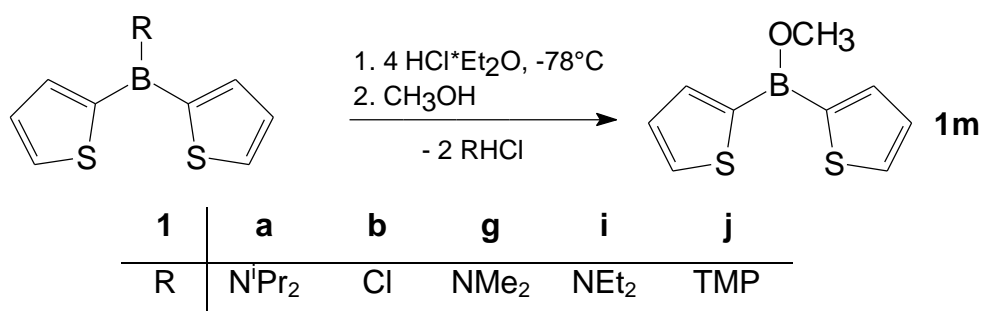


<b>1</b>	<b>a</b>	<b>g</b>	<b>i</b>	<b>j</b>
R	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	TMP

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird in allen Fällen ein Signalhaufen bei 2-4 ppm und im aromatischen Bereich bei 6-8 ppm gefunden. Zuordnungen sind nicht möglich. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum kann nur ein sehr breites Signal bei 15 (bei **1a**, **g**, **i**) und 20 ppm (**1j**) gefunden werden, die auf Bor-Sauerstoffverbindungen hindeuten. Auch bei den massenspektrometrischen Untersuchungen (EI und CI) können keine Schlüsselfragmente zugeordnet werden.

### 3.4.2.2 Versuche zur Spaltung von **1a**, **g-j** mit HCl und Umsetzung zu Methoxyderivaten

Nachdem die Synthese von Chlordi(2-thienyl)boran scheiterte, wurde versucht, die eventuell bei tiefer Temperatur im etherischen HCl-Milieu stabile Verbindung **1b** mit einem Überschuss von Methanol abzufangen.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>g</b>	<b>i</b>	<b>j</b>
R	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	Cl	NMe <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	TMP

Dazu werden die Verbindungen **1a**, **g**, **i** und **j** in Diethylether bei -78°C vorgelegt, mit etherischer HCl tropfenweise versetzt und die entsprechende Menge Methanol zugegeben. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird der bei allen Ansätzen entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und von flüchtigen Bestandteilen befreit. Bei den Ansätzen mit Dimethylamino- und Diethylamino-Substituenten ist die Methoxyverbindung **1m** in über 80% Ausbeute entstanden, bei **1a** und **1j** konnten nur

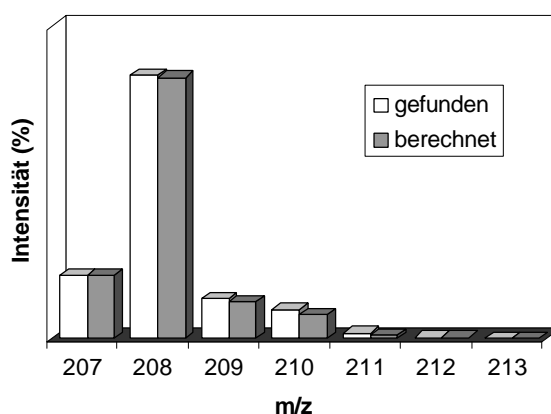
Tristhiénylboroxin und unidentifizierte Produkte isoliert werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1m** wird die Methoxygruppe zugeordnet, die aromatischen Protonen, von denen zwei zusammenfallen, werden im tiefen Feld gefunden. Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigt vier Signale, die borgebundenen Kohlenstoffatome werden nicht detektiert. Im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum findet man die charakteristische Resonanz für sauerstoffgebundene Boratome bei 26 ppm.<sup>[49]</sup>

**Tabelle 12.** NMR-Daten [ppm] von **1m** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
O-CH <sub>3</sub>	3.50	47.4	26
CH <sub>thienyl</sub>	7.13 (m, 4H)	128.1	
	7.60 (m, 8H)	130.6 136.0	
C <sub>thienyl</sub> -B		n.g.	
B			

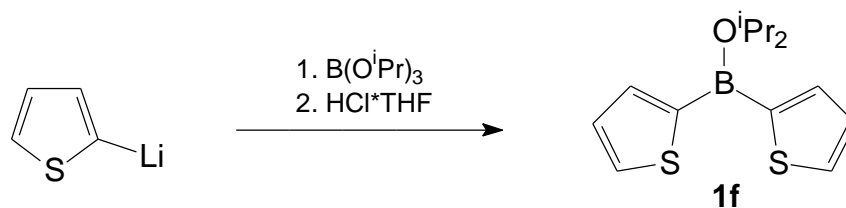
In einem CI-Spektrum von **1m** beobachtet man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 208$  in einer Intensität von 16%, dessen berechnetes und gefundenes Isotopenmuster nahezu deckungsgleich sind. Ein HR-EI zeigt keinen Molekülionenpeak sondern das Fragmentation  $\text{M}^+-\text{CH}_3$ . Hierbei beträgt die Differenz zwischen berechneter und gefundener Masse 1.2 mmu.



**Abbildung 10.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1m**.

### 3.4.3 Methyl-di(2-thienyl)boran (**1c**)

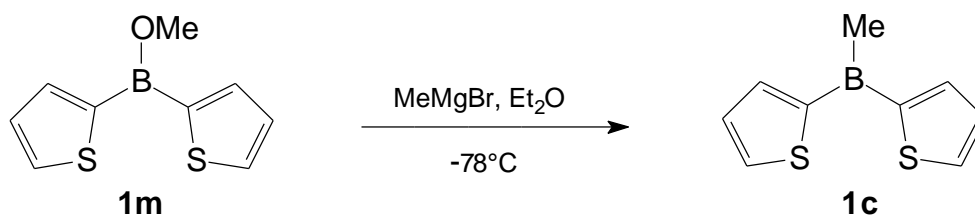
Eine Darstellungsmöglichkeit für Isopropoxydi(2-thienyl)boran (**1f**) findet sich in einer Patentschrift von Lawson und Mound.<sup>[32]</sup>



Direkte Umsetzungen von 2-Lithiumthiophenid mit Isopropoxydichlorboran sind wegen der hohen Reaktivität des Dichlorborans und der mangelnden sterischen Abschirmung des Bor-Atoms nicht erfolgreich.<sup>[29]</sup>

Faderl<sup>[28]</sup> beschreibt die weitere Reaktion von **1f** mit Methyl- und Phenylmagnesiumbromid zu **1c** und **1n**.

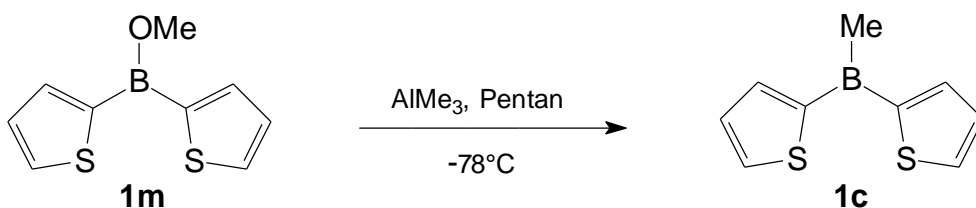
Die im vorigen Kapitel vorgestellte Verbindung **1m** lässt sich analog mit Methylmagnesiumbromid zu **1c** umsetzen.



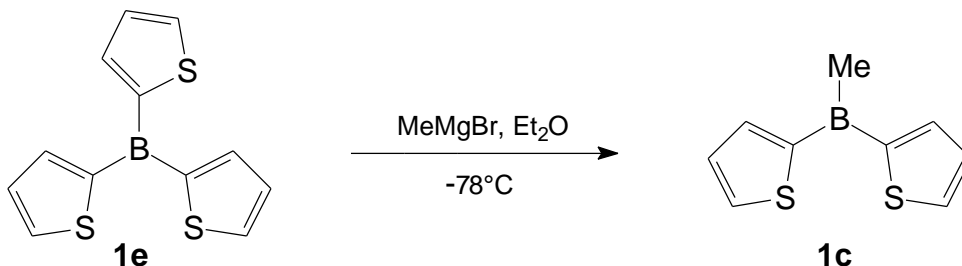
Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird **1m** in Hexan vorgelegt und tropfenweise mit der Grignardlösung in Diethylether versetzt. Nach Auftauen und Aufarbeiten wird der Feststoff aus Hexan bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Das farblose Produkt fällt in einer Ausbeute von 90% an, dessen NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten das Vorliegen von **1c** beweisen.

Eine weitere Möglichkeit, die die Vielseitigkeit von Methoxysubstituenten in der bororganischen Synthese zeigt, ist die Umsetzung mit Aluminiumtrimethyl.

Verbindung **1m** wird in Pentan vorgelegt, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit Aluminiumtrimethyl versetzt. Nach Auftauen und Entfernen aller flüchtigen Komponenten wird mit Hexan bei tiefer Temperatur kristallisiert. Der weiße Feststoff, (Ausbeute 80%) wurde mit NMR-spektroskopischen Methoden als **1c** charakterisiert.



Besser gelingt die Synthese über das leicht herzustellende Tri(2-thienyl)boran (**1e**).



**1e** wird in Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit Methylmagnesiumbromid versetzt. Das gebildete Thienylmagnesiumbromid wird abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten entfernt. Nach Kristallisation mit Pentan erhält man in fast quantitativer (96%) Ausbeute farbloses **1c**.

### 3.4.4 Funktionalisierte Di(2-thienyl)borane **1i'** und **1n'**

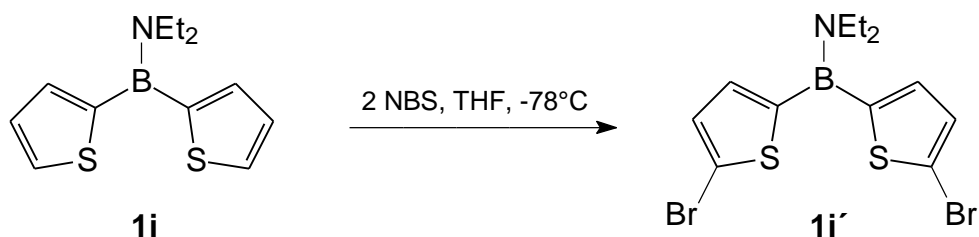
In 5,5'-Stellung funktionalisierte Di(2-thienyl)borane sollen Probleme bei der Lithiierung und anschließenden Cyclisierung zu Tetraboraporphyrinogenen verhindern.

#### 3.4.4.1 5,5'-Dibromdiethylaminodi(2-thienyl)boran (**1i**)

Bei der Kernbromierung eines Heteroarens ist das Reagens der Wahl N-Bromsuccinimid, das bei tiefen Temperaturen in THF eingesetzt wird. Im folgenden wird gezeigt, daß hierbei keine B-N-Bindungsspaltung am Boratom eintritt. Die Dibromierung erfolgt in hohen Ausbeuten ohne Nebenprodukte.

Eine Lösung von **1i** in THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  portionsweise mit zwei Äquivalenten N-Bromsuccinimid versetzt und langsam auf R.T. erwärmt. Nach Aufarbeitung erhält man ein gelbes Öl, das aus Pentan bei tiefer Temperatur in einer Ausbeute von 70% kristallisiert.

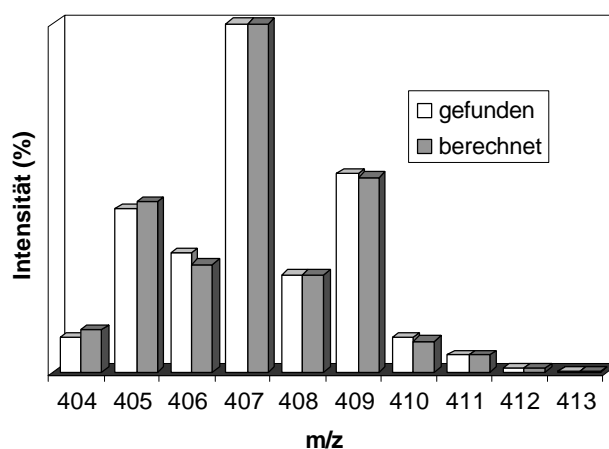




Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Triplett und Quartett für die Diethylamino-Gruppe. Das veränderte Substitutionsmuster am Aromaten führt zu zwei Arylprotonen-Signalen, die zu Dubletts aufgespalten sind. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden sechs Signale detektiert; zwei für die Ethyl-Kohlenstoffatome und vier für die Thienyl-Kohlenstoffatome. Das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom wird als breites Signal detektiert. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt eine geringe Hochfeldverschiebung gegenüber **1i** ( $\delta = 35.5$ ) zu einem Wert von 34 ppm.

**Tabelle 13.** NMR-Daten [ppm] von **1i'** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}_3$	1.15 (t, 6H)	16.3	34
$\text{NCH}_2$	3.28 (q, 4H)	44.9	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	6.79 (d, 2H) 6.90 (d, 2H)	128.8, 130.8, 135.5	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		144(br)	
B			



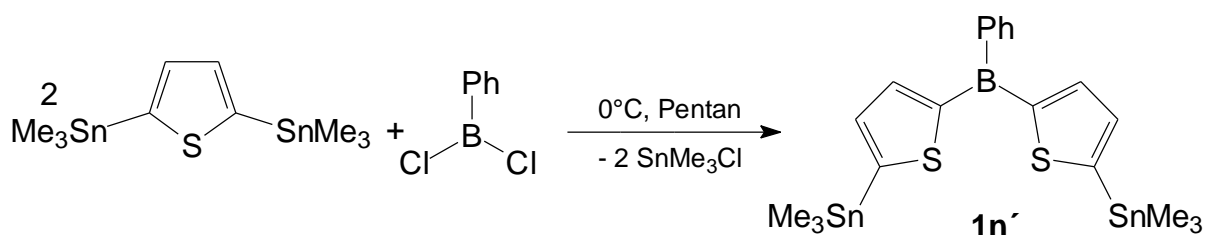
**Abbildung 11.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1i'**.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 407$  mit einer Intensität von 12% detektiert, ein Vergleich von gefundenem mit berechnetem Isotopenmuster zeigt gute Übereinstimmung. Ein Bromverlust führt zu dem Fragmentation von  $m/z = 328$  mit einer Intensität von 47%. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **1i'** mit einer Differenz von gefundenen und berechneten Massen von 1.5 mmu.

### 3.4.4.2 Versuch zur Darstellung von 5,5'-Bis(trimethylstannyl)phenyldi(2-thienyl)boran **1n'**

2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen soll in einer Hochverdünnungsreaktion mit einem halben Äquivalent Phenyldichlorboran umgesetzt werden. Das Problem bei dieser Reaktion besteht in den difunktionalisierten Edukten; entstehende Gemische sollten durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Über einen Zinn-Bor-Austausch und Abspaltung von Trimethylstannylchlorid sollte sich **1n'** bilden.

In einer Hochverdünnungsreaktion (Konzentration 5mmol/l) werden 2,5-Bistrimethylstannylthiophen und Phenyldichlorboran, beide gelöst in Pentan, synchron bei 0°C zugetropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht werden alle flüchtigen Komponenten entfernt und das verbleibende orange Öl untersucht. Kristallisationsversuche schlagen fehl.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können Signale beobachtet werden, die von Trimethylstannyl-Protonen stammen, da  $J_{^1\text{H},^{117-119}\text{Sn}}$ -Kopplungen beobachtet werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann jedoch kein Signal detektiert werden.

Ein aufgenommenes Massenspektrum zeigt aufgrund von extrem breiten Isotopenmustern das Vorhandensein von zinnorganischen Verbindungen an, definierte Fragmentationen können allerdings nicht zugeordnet werden.

Die beiden bisfunktionalen Edukte ermöglichen keine gesteuerte Reaktion zu **1n'**.

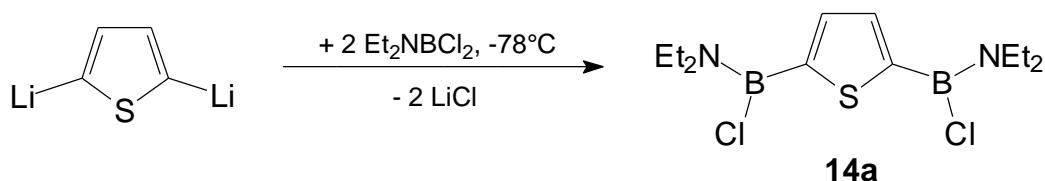
### 3.4.5 2,5-Diborylthiophene

In der Literatur existieren einige 2,5-disilylierte und 2,5-distannylierte Heteroarene. Die Dilithierung von N-Methylpyrrol und Umsetzung mit Diisopropylamino-dichlorboran führt zu einem 2,5-diborylierten N-Methylpyrrol.<sup>[33]</sup>

Die 2,5-Dilithierung von Thiophen ist unter relativ milden Bedingungen möglich. In Hexan und nButyllithium/TMEDA wird Thiophen innerhalb 30 min. Rückfluß in 2- und 5-Position deprotoniert.

#### 3.4.5.1 2,5-Bis(diethylaminochlorboranyl)thiophen (**14a**)

Zu einer Suspension von 2,5-Dilithiumthiophenid in Hexan werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zwei Äquivalente Diethylaminodichlorboran tropfenweise zugesetzt. Nach Auftauen, Rühren über Nacht und Abfiltrieren der ausgefallenen Salze wird alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das bräunliche Öl wird einer Kurzwegedestillation unterworfen, wo es sich bei Temperaturen über  $100^{\circ}\text{C}$  unter Schwarzfärbung zersetzt. Eine Kristallisation gelingt nicht.



Das Protonenresonanzspektrum von **14a** zeigt mehrere Signalhaufen, im  $^{11}\text{B}$ -NMR wird eine dem eingesetzten Dichlorboran ähnliche Verschiebung von 32 ppm beobachtet. Im Massenspektrum kann neben vielen weiteren Fragmentationen bei  $m/z = 318$  der Molekülionenpeak gefunden werden. Ein Isotopenmustervergleich zeigt recht gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten.

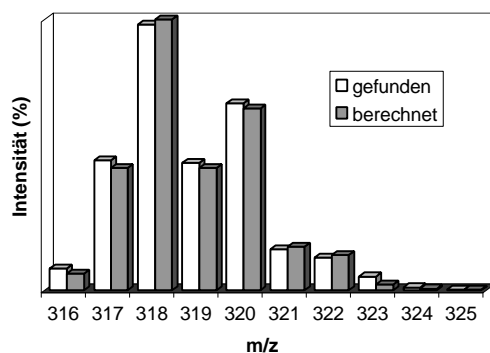
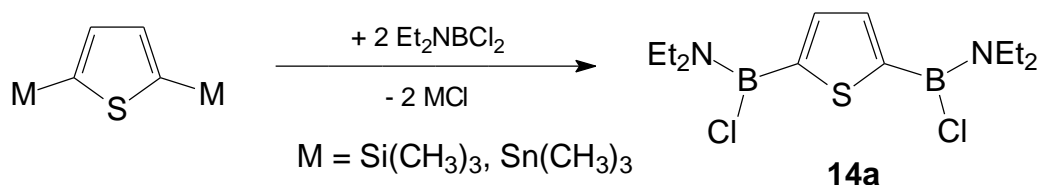


Abbildung 12. Berechnetes undgefundenes Isotopenmuster von **14a**

Aufgrund der hohen Reaktivität der Diethylaminochlorboryl-Gruppe gelang eine Reinigung nicht. Es wird deshalb versucht, **14a** über einen Silicium- oder Zinn-Boraustausch zu synthetisieren.

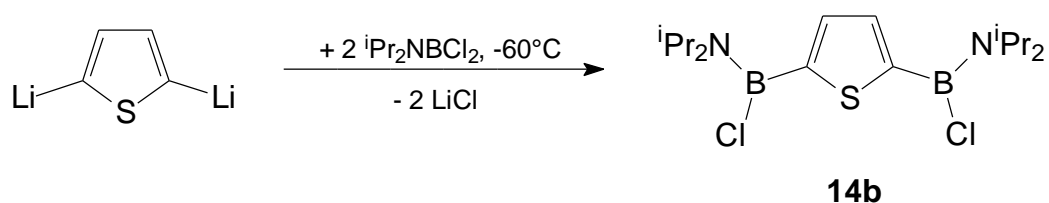


Zur Lösung des 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophens gibt man bei 0°C tropfenweise eine Lösung von Diethylaminodichlorboran in Hexan. Nach Entfernen von allem Flüchtigem werden in der Kühlfallenflüssigkeit die unumgesetzten Edukte spektroskopisch nachgewiesen. Ein weiterer Versuch unter Rückfluß führt gleichfalls zu keiner Reaktion.

2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen wird bei R.T. umgesetzt. Nöth und Wrackmeyer berichten, daß beim Einsatz von Trimethylstannylderivaten von Heteroarenen die Methylierung des Borhalogenids in Konkurrenz zur Borylierung der Heterocyclen treten kann.<sup>[30,50]</sup> Nach Aufarbeitung bleibt lediglich das stannylierte Thiophen zurück. NMR-spektroskopische Analysen zeigen keine Reaktion. Die Reaktivität von Diethylaminodichlorboran reicht nicht aus, einen Si-B oder Sn-B-Austausch herbeizuführen.

### 3.4.5.2 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)thiophen (14b)

Zu einer hellgelben Suspension von 2,5-Dilithiumthiophenid in Hexan wird tropfenweise bei -60°C eine Lösung von Diisopropylaminodichlorboran gegeben. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel entfernt, das gelbe Öl mit Pentan aufgenommen und bei -20°C belassen. **14b** wird als farblose kristalline Substanz in einer Ausbeute von 80% erhalten.



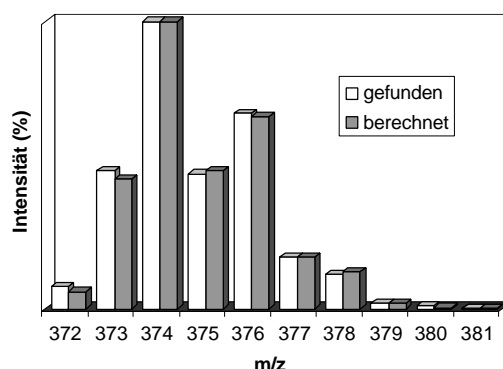
Im <sup>1</sup>H-NMR- wie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt sich aufgrund einer Rotationshinderung der Isopropyl-Substituenten ein doppelter Satz an Signalen. Die Isopropyl-Methylprotonen werden als zwei Dubletts aufgelöst, die Methinprotonen als zwei von

einander separierte Septetts. Im aromatischen Bereich findet sich aufgrund der symmetrischen Anordnung der Sustainenten nur ein Signal für die Thienylprotonen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden je ein Signal für die Methin-Ringkohlenstoffe und die quartären am Bor gebunden Ringkohlenstoffe gefunden. Ein von **14b** aufgenommenes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 33 ppm.

**Tabelle 14** NMR-Daten [ppm] von **14b** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.12 (d, 12H)	22.1	33
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.38 (d, 12H)	23.6	
	3.47 (sept, 2H)	47.7	
	4.33 (sept, 2H)	52.2	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.34	135.0	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		144 (br)	
B			

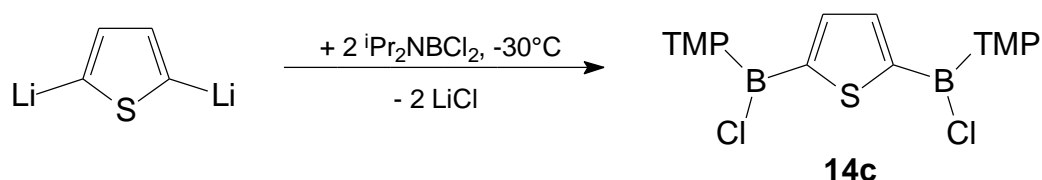
Im EI-Massenspektrum von **14b** lässt sich der Molekülionenpeak bei  $m/z = 374$  in einer Intensität von 8% beobachten. Ein Vergleich des gefundenen mit dem berechneten Isotopenmuster zeigt sehr gute Übereinstimmung. Durch den Verlust einer Methylgruppe entstanden ist ein weiteres Fragmentation bei  $m/z = 359$ , das mit einer Intensität von 17% gemessen wird. Die hochaufgelöste massenspektrometrische Analyse bestätigt das Vorliegen von **14b** mit einer Massenabweichung von 0.9 mmu.



**Abbildung 13.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14b**.

### 3.4.5.3 Darstellung und Strukturanalyse von 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)thiophen (**14c**)

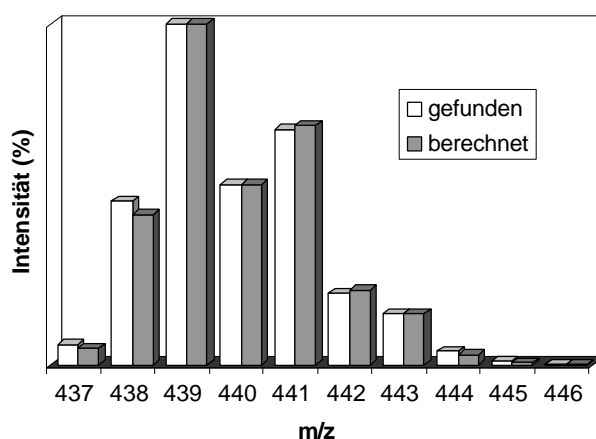
Die Verbindung **14c** wird analog zu **14b** hergestellt. Das Zutropfen des Borans erfolgt bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ; wegen der schlechten Löslichkeit von **14c** werden die ausgefallenen Salze mit heißem Hexan extrahiert und das so gewonnene Produkt umkristallisiert (81% Ausbeute).



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können das Singulett für die TMP-Methylgruppen und zwei Multipletts für die Ring-Methylenprotonen zugeordnet werden. Wie **14b** zeigt **14c** nur ein Signal für beide aromatische Protonen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum erscheinen vier Signale der TMP-Substituenten und eines für die Thienyl-Kohlenstoffatome. Das borgebundene Kohlenstoffatom wird nicht detektiert. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein Signal bei 40 ppm.

**Tabelle 15.** NMR-Daten [ppm] von **14c** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}_{3\text{tmp}}$	1.36 (s, 24H)	33.1	
$\text{CH}_{2\text{tmp}}$	1.45 (m, 4H), 1.65 (m, 8H)	14.9, 36.0	
$\text{C}_{\text{quart tmp}}$		56.7	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.18 (s, 2H)	133.9	40
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		n.g.	



**Abbildung 14.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14c**.

In einer EI-massenspektrometrischen Analyse wird nur der  $M^+-CH_3$  Peak bei  $m/z = 439$  mit einer Intensität von 81% detektiert, dessen Isotopenmuster mit dem berechneten übereinstimmt. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum dieses Peaks weist keine Differenz zur berechneten exakten Masse auf.

### Kristallstrukturanalyse von **14c**

Von **14c** werden aus einer Hexanlösung bei  $-20^\circ\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **14c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 28.325(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.3118(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 30.804(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 117.001(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4906.9(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ .

Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 16 und 17 zusammengefasst.

Die beiden Boratome zeigen planare Koordination, die Winkelsumme beträgt jeweils  $359,97^\circ$ . Auch die Stickstoffatome der TMP-Substituenten sind planar koordiniert.

Die B-N-Bindungen sind etwas kürzer als in vergleichbaren 2,5-Diborylpyrrolen ( $1.425 \text{ \AA}$ )<sup>[33]</sup>, die B-Cl-Bindungen mit  $1.814(3) \text{ \AA}$  liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungslängen und -winkel im substituierten Thiophen **14c** entsprechen den Werten für das unsubstituierte Thiophen.<sup>[45]</sup> Gegenüber der CBN-Ebene sind die TMP-Einheiten um je  $33^\circ$  verdrillt. Der Hauptgrund für diese relativ starke Torsion muß in der großen Raumerfüllung des Substituenten gesucht werden. Die Thiophen-Einheit ist nahezu planar (Abweichung  $0.007 \text{ \AA}$ ) und gegen die CBN-Ebene um  $45^\circ$  geneigt.

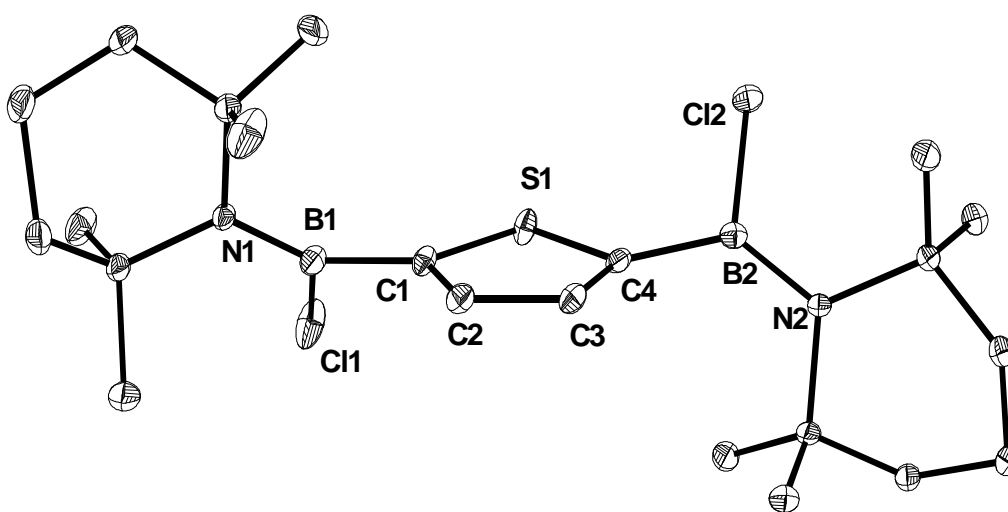


Abbildung 15. Struktur von **14c** im Kristall.

**Tabelle 16.** Ausgewählte Bindungsabstände in **14c**.

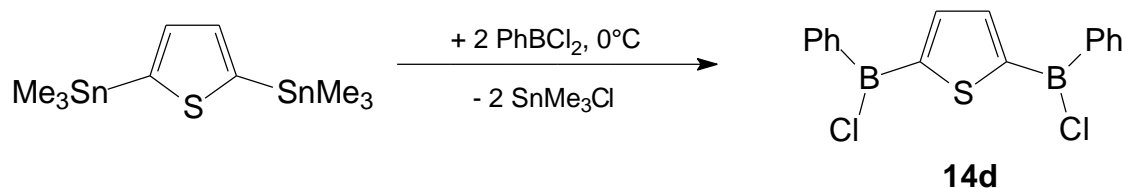
Bindung	Abstand [Å] <b>14c</b>	Abstand [Å] Thiophen
B1-N1	1.399(2)	
B1-C1	1.556(2)	
B1-Cl1	1.814(2)	
S1-C4	1.729(3)	1.714
S1-C1	1.727(3)	1.714
C1-C2	1.367(2)	1.369
C2-C3	1.414(2)	1.424
C4-C3	1.367(2)	1.369

**Tabelle 17.** Ausgewählte Bindungslängen in **14c**

Bindung	Winkel [°] <b>14c</b>	Winkel [°] Thiophen
N1-B1-C1	127.5(4)	
N1-B1-Cl1	121.1(3)	
C1-B1-Cl1	111.3(3)	
C1-S1-C4	94.1(3)	92.16
S1-C1-C2	109.0(3)	111.5
C1-C2-C3	113.9(3)	
C2-C3-C4	114.3(3)	
C3-C4-S1	108.7(3)	111.5

#### 3.4.5.4 Darstellung von 2,5-Bis(phenylchlorboryl)thiophen (**14d**)

Ausgehend von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen, das in Pentan bei 0°C vorgelegt und tropfenweise mit zwei Äquivalenten Phenyldichlorboran versetzt wird, lässt sich **14d** darstellen. Im Vakuum wird das schwerflüchtige Trimethylstanylchlorid entfernt. Eine Kurzwegedestillation des gelbbraunen Öls ergibt 65% einer farblosen, öligen Flüssigkeit.



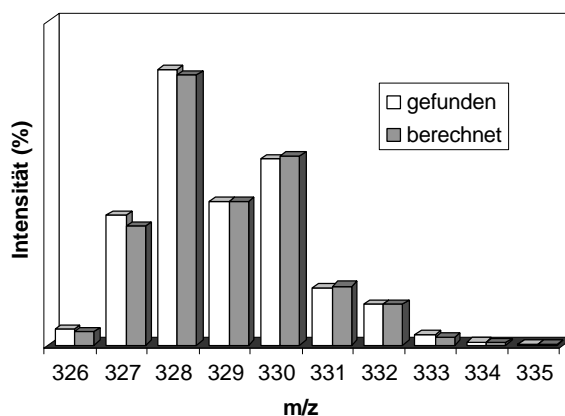


Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind ausschließlich aromatische Protonen zu finden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden ebenfalls nur aromatische Kohlenstoffatome detektiert. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Signal bei 51 ppm, charakteristisch für arylsubstituierte Borane.

**Tabelle 18.** NMR-Daten [ppm] von **14d** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{CH}_{\text{aryl}}$	7.49 (m, 4H) 7.58 (m, 2H) 8.15 (m, 4H)	128.2, 133.9, 137.1, 143.2	51
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	8.10 (s, 2H)		
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		152 (br)	
$\text{C}_{\text{aryl-B}}$		157 (br)	
B			

Im EI-Massenspektrum findet sich der Moleküllionenpeak bei  $m/z = 328$  mit einer Intensität von 91%. Ein Vergleich zwischen der gefundenen und der berechneten Isotopenverteilung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **14d**. Die Abweichung zwischen der gefundenen und der berechneten Masse beträgt 4.1 mmu.



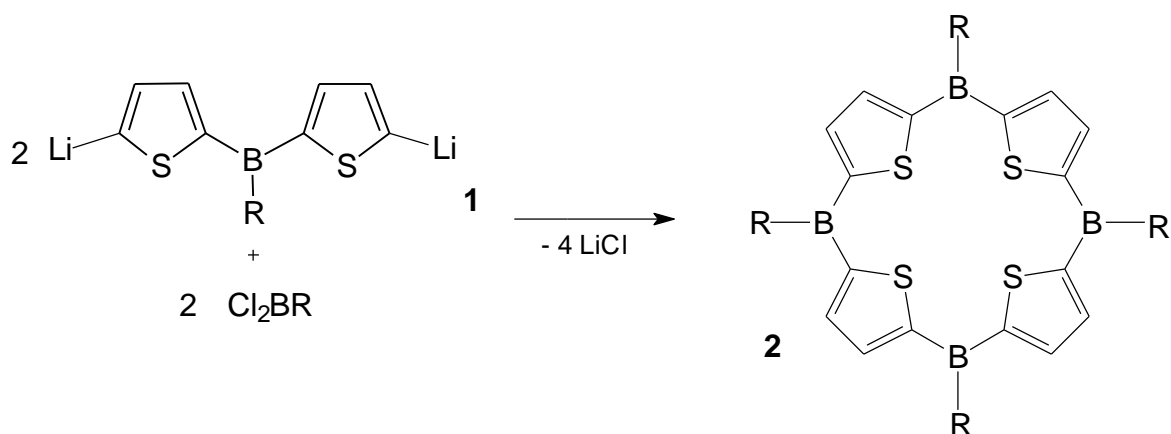
**Abbildung 16.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14d**.

### 3.4.6 Ringschlußreaktionen zu Macrocyclen

#### 3.4.6.1 Darstellung von Tetraboratetrathiaporphyrinogenen 2

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese des Macrocyclus **2a** werden die

entsprechenden Di(2-thienyl)borane **1a-k** in Hexan/Toluol gelöst und in eine auf -20°C gekühlte Lösung von LiTMP in Hexan getropft. Die sofortige Reaktion erkennt man an der beginnenden weißlich gelben Trübung. Das Dichlorboran wird zu der 5,5'-dilithiierten Spezies bei R.T. tropfenweise gegeben und über Nacht gerührt. Vom Ungelösten wird abfiltriert, alles Flüchtige im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand im Falle von **2a** und **2j** in kaltem Pentan kristallisiert. Bei den anderen Umsetzungen erhält man nur sehr wenig öligen Rückstand, der zusammen mit den abfiltrierten Salzen auf etwaige Macrocyclen untersucht wird.



R	Di(2-thienyl)boran	Macrocyclus	Ausbeute
NiPr <sub>2</sub>	<b>1a</b>	<b>2a</b>	68%
NMe <sub>2</sub>	<b>1g</b>	<b>2g</b>	Zersetzung
NEt <sub>2</sub>	<b>1i</b>	<b>2i</b>	Zersetzung
TMP	<b>1j</b>	<b>2j</b>	78%
Duryl	<b>1k</b>	<b>2k</b>	Zersetzung

Der literaturbekannte Macrocyclus **2a** entsteht in 68% Ausbeute. Obwohl diese Cyclisierung nicht nach dem Hochverdünnungsprinzip durchgeführt wurde, läßt sich die für Ringschlüsse gute Ausbeute aus dem Gleichgewicht zwischen monolithiertem **1a** einerseits und dilithiertem bzw. nicht lithiierten **2a** andererseits herleiten. Das Gleichgewicht liegt fast ausschließlich auf der Seite der di/nicht-lithiierten Verbindungen **2a**.<sup>[27,51]</sup> Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit denen in der Literatur sehr gut überein (vgl. Exp. Teil).

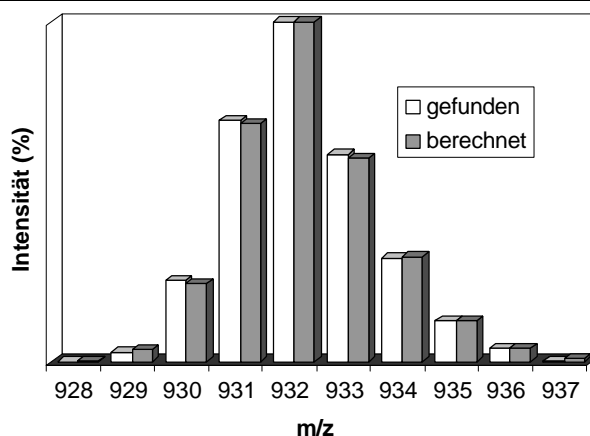
Das neue Derivat **2j** mit den sterisch ebenfalls sehr anspruchsvollen TMP-Substituenten wird in noch höherer Ausbeute synthetisiert. **2j** ist wie **2a** farblos und empfindlich gegen Sauerstoff sowie Feuchtigkeit.

Wegen der hohen Symmetrie der Verbindung **2j** gestaltet sich das <sup>1</sup>H-NMR-

Spektrum als sehr übersichtlich. Man beobachtet lediglich drei Signale, zwei für die TMP-Protonen und eines für die Thienylprotonen (im Verhältnis 6:3:1). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich vier Signale für die TMP-Substituenten, eines für die Thienyl-Kohlenstoffatome; das borgebundene Kohlenstoffatom wird als breites Signal detektiert. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 40 ppm, das mit dem Wert des Macrocyclus **2a** im Einklang steht.

**Tabelle 19.** NMR-Daten [ppm] von **2j** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{CH}_{3\text{tmp}}$	1.31 (s, 48H)	34.1	40
$\text{CH}_{2\text{tmp}}$	1.85 (m, 24H)	16.3, 37.4	
$\text{C}_{\text{quart tmp}}$		57.7	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.45 (s, 8H)	133.8	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		152 (br)	
B			



**Abbildung 17.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **2j**.

Im EI-Massenspektrum erkennt man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 932$  mit einer Intensität von 3%. Der Vergleich zwischen gefundenem und berechneten Isotopenmuster zeigt gute Übereinstimmung. Als Basispeak ist das  $\text{M}^+\text{-CH}_3$ -Fragmentation mit ebenfalls großer Isotopenmuster-Übereinstimmung zu erwähnen. Im hochaufgelösten FAB-Massenspektrum wird nur eine Diskrepanz zwischen gefundenen und berechneten Werten von 3.1 mmu beobachtet, was das Entstehen von **2j** bestätigt.

Andere Derivate des Tetraboratetrathiamacrocyclus lassen sich mit dieser Cyclisierungsmethodik nicht erhalten. Bei den Reaktionen, die zu **2g**, **i** und **k** führen sollten, konnten in den sehr geringen Mengen ölige Rückstände isoliert werden, die

keine aussagekräftigen NMR-Spektren ergaben. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sind schwache Signale um 0 ppm zu erkennen, die auf eine Quarternisierung des Boratoms hindeuten. Auch die CI- und FAB-Massenspektren geben keine Aufschlüsse, um welche Verbindungen es sich handelt. Die abfiltrierten Salze dieser Reaktionen werden auf Spuren von Macrocyclen oder definierten Verbindungen untersucht; sie sind allerdings in organischen Lösungsmitteln unlöslich und geben somit keine spektroskopischen Hinweise. In den Kühlfallen der Umsetzungen zu **2g** und **i** wurden größere Mengen der eingesetzten Dichlorborane gefunden, was darauf hindeutet, daß keine oder nur unwesentliche Umsetzung mit dem Edukt stattgefunden hat. Umsetzungen mit mehreren Äquivalenten Dichlorboran waren gleichfalls erfolglos.

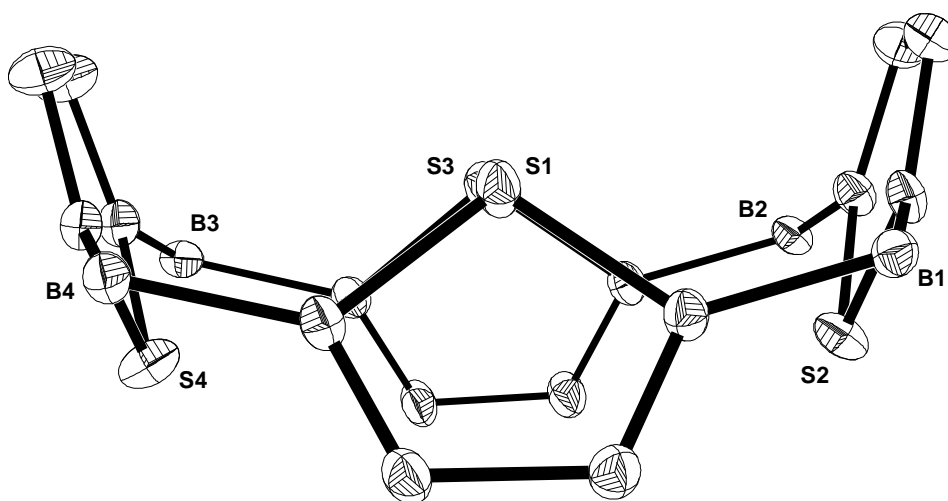
Es bleibt somit nur die Vermutung, daß Verbindungen wie **1g**, **i** und **k** zu reaktiv sind um den Angriff einer Lithiumbase (z.B. LiTMP) an das Boratom zu überstehen.

#### 3.4.6.2 Struktureller Vergleich der Macrocyclen **2a** und **2j**

Verbindung **2a** ist schon strukturell untersucht<sup>[27]</sup>, kristallisierte allerdings mit zwei Molekülen Methylenchlorid oberhalb und unterhalb der Ring-Ebene. Aus einer Lösung der Macrocyclen **2a** und **j** in Toluol konnten für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **2a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit den Zellparametern  $a = 13.8407(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.3485(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.8784(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.282(3)^\circ$ ,  $\beta = 71.262(2)^\circ$ ,  $\gamma = 71.298(3)^\circ$ ,  $V = 2828.2(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . **2j** kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe P-1 mit den Zellparametern  $a = 12.6192(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.406(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.601(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.299(3)^\circ$ ,  $\beta = 97.668(3)^\circ$ ,  $\gamma = 104.551(3)^\circ$ ,  $V = 3505.5(9) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ .

Die Bor- und Stickstoffatome sind in den Tetraboraporphyrinogenen **2a** und **j** jeweils exakt planar koordiniert. Die Winkelsumme beträgt je  $360^\circ$ . Die CBN-Ebenen sind allerdings bei **2a** um durchschnittlich  $13^\circ$ , aufgrund der noch höheren sterischen Beanspruchung im Falle der TMP-Substituenten bei **2j** um  $29^\circ$  gegeneinander verdrillt. Die vier Boratome von **2a** und **j** liegen in einer Ebene, wie bei den entsprechenden Kohlenstoff- und siliciumverbrückten Tetraboraporphyrinogenen. Beide Macrocyclen zeigen eine 1,2-*anti*-Anordnung der fast planaren Thiopheneinheiten (Abweichung  $0.007 \text{ \AA}$ ); dies ist bemerkenswert, da die silacyclischen und carbocyclischen Tetrathiaporphyrinogene eine 1,3-*anti*-Anordnung bevorzugen.<sup>[39]</sup> Die Thiopheneinheiten sind in **2a** mit je  $44^\circ$  und  $67^\circ$  aus der Ebene

herausgedreht, **2j** zeigt eine einheitliche Auslenkung der Thiopheneinheiten um je  $56^\circ$  über- oder unterhalb der Ringebene.



**Abbildung 18.** *Perspektivische Ansicht der ORTEP-Darstellung von **2j** zur Demonstration der 1,2-anti-Anordnung der Thiopheneinheiten. Die TMP-Substituenten wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.*

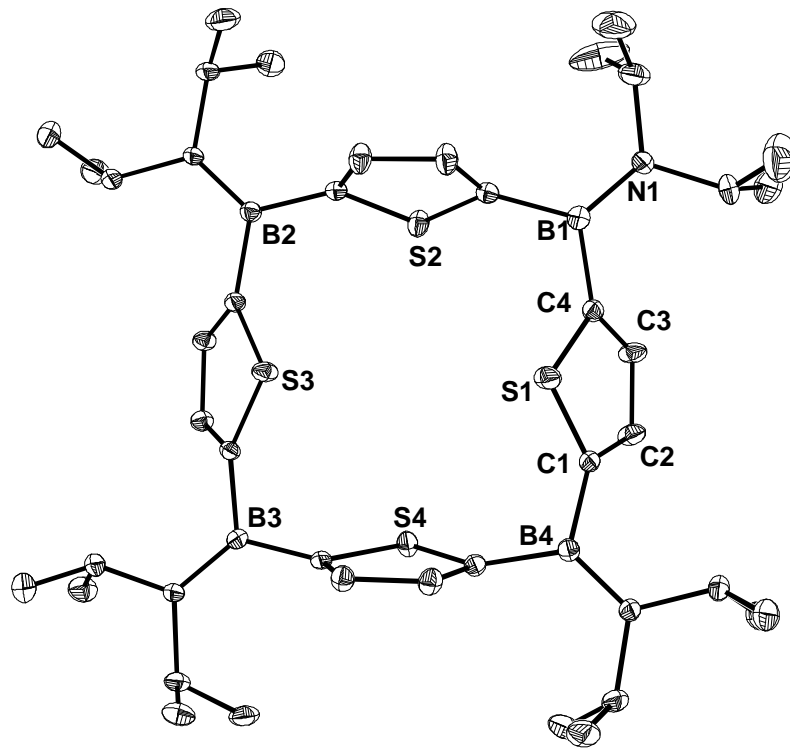
In **2a** und **j** liegt eine kleinere Kavität als im silacyclischen Tetrathiaporphyrinogen ( $5.6 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$ ) vor.<sup>[40]</sup> Bei **2a** wird eine rechteckige Fläche von  $4.7$  auf  $5.5 \text{ \AA}$  gefunden, bei **2j** eine quadratische von  $5 \text{ \AA}$  auf  $5 \text{ \AA}$ . Der Abstand zwischen den benachbarten Schwefelatomen ist bei beiden Verbindungen gleich groß und liegt bei  $3.8 \text{ \AA}$  (der doppelte van-der-Waals-Radius von Schwefel beträgt  $3.6 \text{ \AA}$ ).<sup>[52]</sup> Der B-C-Abstand liegt bei beiden Cyclen im erwarteten Bereich einer Einfachbindung ( $1.56 \text{ \AA}$ ).<sup>[53]</sup> Die Thiophen-Einheiten haben ein Bindungslängenverhältnis von  $C4-C3 < C2-C3$ . Macrocyclen mit delokalisiertem  $\pi$ -System zeigen ein umgekehrtes Verhältnis.<sup>[54]</sup> Neben den spektroskopischen Eigenschaften (der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Wert ist charakteristisch für Aminothiethylborane<sup>[49]</sup>) zeigt die strukturelle Untersuchung, daß beide Verbindungen keine elektronische Wechselwirkung zwischen den Thiopheneinheiten über die Boratome ausbilden und somit kein konjugierter  $\pi$ -Perimeter beobachtet wird.

**Tabelle 20.** Ausgewählte Bindungslängen von **2a** und **2j**

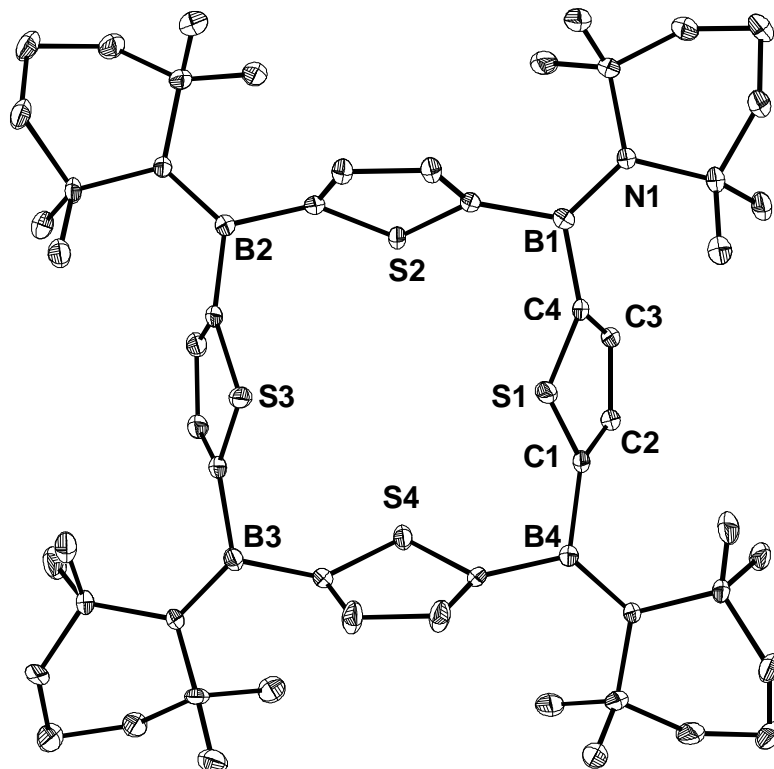
Bindung	Abstand [Å] <b>2a</b>	Abstand [Å] <b>2j</b>
B1-N1	1.398(2)	1.407(2)
B1-C4	1.576(2)	1.590(2)
S1-C4	1.714(2)	1.725(2)
S1-C1	1.723(2)	1.728(2)
C1-C2	1.363(2)	1.363(1)
C2-C3	1.410(2)	1.410(1)
C4-C3	1.365(2)	1.367(1)
S1...S2	3.869(5)	3.786(5)
S2...S3	3.815(5)	3.845(5)
S3...S4	3.806(5)	3.836(5)
S4...S1	3.850(5)	3.761(5)
S1...S3	4.688(7)	4.981(8)
S4...S2	5.489(7)	5.051(8)

**Tabelle 21.** Ausgewählte Bindungslängen von **2a** und **j**.

Bindung	Winkel [°] <b>2a</b>	Winkel [°] <b>2j</b>
N1-B1-C4	121.6(2)	123.1(2)
B1-C4-S1	118.9(2)	121.5(2)
C1-S1-C4	95.9(2)	94.6(2)
S1-C1-C2	107.8(2)	108.3(2)
C1-C2-C3	114.5(2)	114.4(2)
C2-C3-C4	114.2(2)	114.3(2)
C3-C4-S1	108.2(2)	108.2(2)



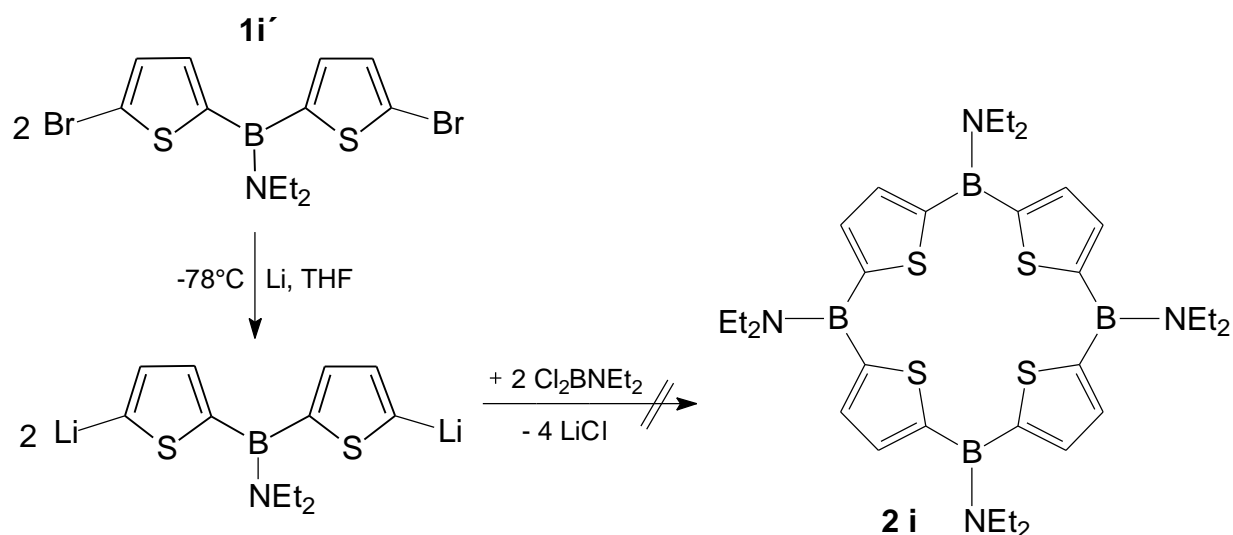
**Abbildung 19.** *Struktur von 2a im Kristall.*



**Abbildung 20.** *Struktur von 2j im Kristall.*

### 3.4.6.3 Versuch zur Cyclisierung von 5,5'-Dibromdiethylaminodithienylboran zu **2i**

Wird statt **1i** die 5,5'-dibromierte Verbindung **1i'** eingesetzt, sollte eine gesteuerte Dilithierung eintreten und somit die Möglichkeit zur Synthese von **2i** bestehen.



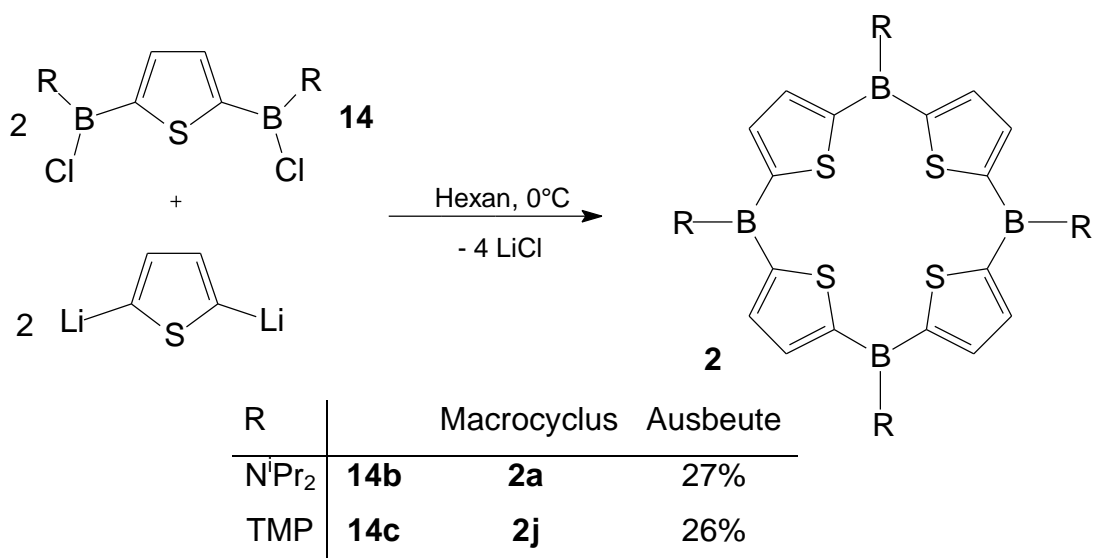
Bei -60°C wird Verbindung **1i'** innerhalb einer Stunde zu Lithium-Sand in THF gegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich von farblos nach dunkelrot. Nach Auftauen und Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums kühlt man erneut und gibt tropfenweise Diethylaminodichlorboran zu. Nach Abfiltrieren vom Ungelösten und Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein oranges Öl zurück. Leider waren Kristallisationsversuche erfolglos.

Spektroskopische Untersuchungen ergeben weder Hinweise auf **2i** noch auf andere definierte Produkte. Massenspektrometrische Analysen liefern auch keinen Aufschluß. Die Cyclisierung schlug fehl.

### 3.4.6.4 Alternative Darstellung von Tetraboratetraphthaloporphyrinogenen über 2,5-Dilithiothiophen

[2+2]-Cyclisierungen können, wie bereits einleitend zu diesem Kapitel erwähnt, auch über 2,5-disubstituierte Heteroarene durchgeführt werden.



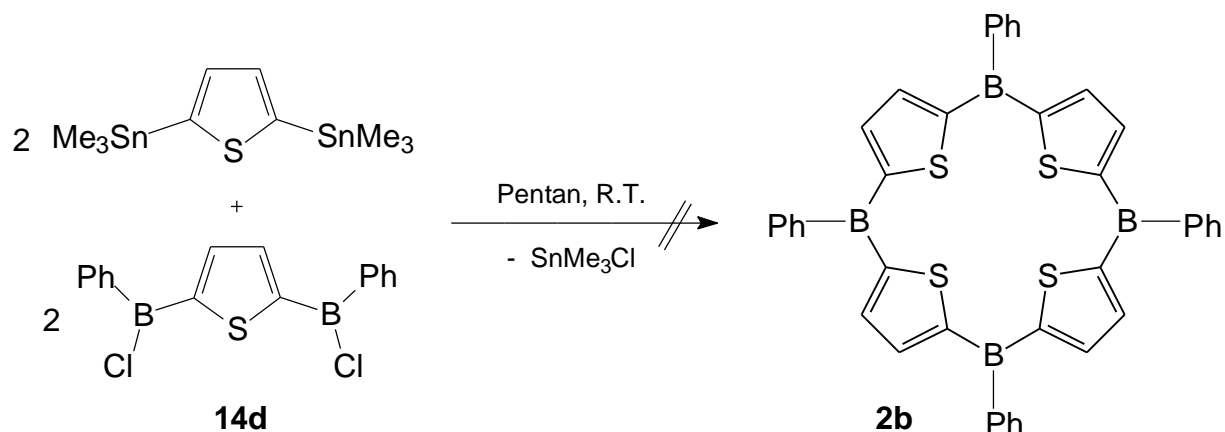


Ein synchrones Zutropfen von **14b** oder **c** und 2,5-Dilithiothiophenid in Pentan bei 0°C unter Hochverdünnungsbedingungen (7 mmol/l) führt in beiden Fällen zu den gewünschten Macrocyklen **2a** und **j** als hellgelbe bzw. beige Feststoffe in 27% bzw. 26% Ausbeute. Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch werden **2a** und **j** identifiziert. Vor der Reinigung über eine Kristallisation mit Pentan sind beide Produkte mit oligomeren Verbindungen verunreinigt, erkennbar am Aufschäumen des zähen Öls beim Anlegen von Vakuum.

### 3.4.6.5 Versuch zur Darstellung eines Organyl-substituierten Tetraboraporphyrinogens **2b**

Ein Ziel dieser Dissertation ist die Darstellung von organylsubstituierten Tetraboraporphyrinogenen, da man bei diesen Verbindungen am ehesten eine zweifache Reduktion und die Ausbildung eines  $\pi$ -Perimeters mit allen daraus folgenden Konsequenzen erwartet.

Eine Umsetzung von **14d** in einer [2+2]-Cyclisierung mit 2,5-Bistrimethylstannylthiophen sollte erfolgversprechend sein.



In Analogie zu den erfolgreichen Synthesen von **2a** und **j** werden synchron 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen und **14d** in Pentan bei R.T. unter Hochverdünnungsbedingungen (10 mmol/l) getropft. Durch Aufarbeiten der Reaktionsmischung erhält man ein beiges Produkt, das im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Trimethylstannylprotonen mehr zeigt. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird kein Hinweis auf eine borhaltige Verbindung beobachtet. Im EI- wie auch CI-Massenspektrum sind keine spezifischen Fragmentationen zuzuordnen. Auch mit dieser Cyclisierungsmethodik ist die Synthese von **2b** nicht gelungen.

### 3.5 [2+2]-Cyclisierungen zu Tetraoxa- und Tetraazaporphyrinogenen

Systematische Dilithiierungsversuche<sup>[28,29]</sup> von Diisopropylaminodi(2-N-methylpyrrolyl)boran **7a** und Diisopropylaminodi(2-furanyl)boran **9a** mit LiTMP lieferten bei tiefen Temperaturen Produktgemische aus Edukt, monoboryliertem und sehr wenig diboryliertem Produkt. Bei R.T. entstanden vorwiegend Zersetzungsprodukte und unter Rückflußbedingungen wurde nur Zersetzung beobachtet. Bei den Zersetzungsprodukten handelte es sich um Verbindungen, bei denen die B-C-Bindung durch Basenangriff gespalten wurde und um quarternisierte Bor-haltige Produkte. Der Hauptgrund für die Produktgemische ist wohl in der um Größenordnungen niedrigeren CH-Acidität der Wasserstoffatome in 2- und 5-Stellung des Pyrrols und Furans im Vergleich zum Thiophen zu suchen.<sup>[55,56]</sup>

Eine Erhöhung der CH-Aktivität an den 5,5'-Positionen ist durch zwei Faktoren möglich:

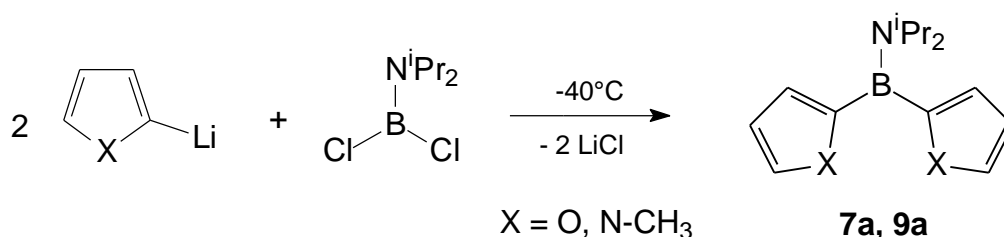
- Steigerung der Reaktivität an den 5,5'-Positionen durch eine Bromierung und

anschließende Dilithiierung mit elementarem Li.

- Steigerung der Elektronendichte innerhalb des Heterocyclus, verbunden mit einer höheren CH-Acidität an den 5,5'-Positionen durch Einführung von Substituenten mit elektronenschiebenden Effekten, zum Beispiel Methyl- oder Ethylgruppen.

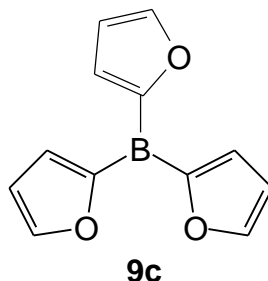
### 3.5.1 Bromierung von Di(2-heteroaryl)boranen und Dipyrromethanen

In Analogie zur Darstellung von Di(2-thienyl)boranen werden Furan und N-Methylpyrrol in Hexan mit nBuLi und TMEDA in 2-Position monolithiiert.



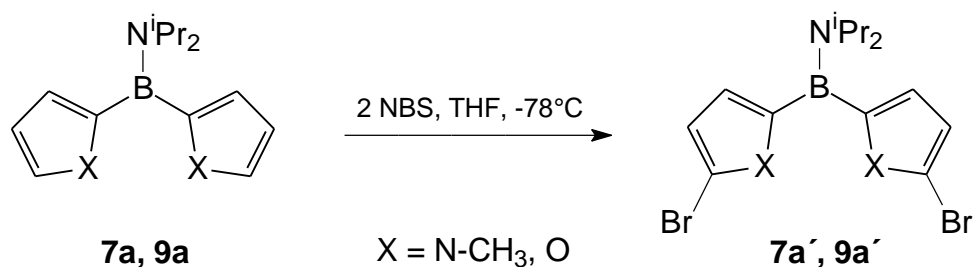
Zu Diisopropylaminodichlorboran gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  tropfenweise die zuvor generierte Suspension von 2-Lithium-N-methylpyrrolid. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird ein gelbliches Öl erhalten, das einer Kurzwegedestillation unterworfen wird. Das farblose Öl kristallisiert beim Abkühlen. (Ausbeute: 91%). Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten der Verbindung **7a** stehen im Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[57]</sup>

Wird dieselbe Reaktionsführung zur Herstellung von **9a** angewandt, erhält man neben wenig **9a** hauptsächlich Tri(2-furanyl)boran **9c**. Die analytischen Daten bestätigen die Bildung der  $C_{3v}$ -symmetrischen Verbindung, die zudem durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde.



Das Zutropfen des Dichlorborans in die metallierte Furanlösung führt zum gewünschten Produkt **9a**. Nach einer destillativen Aufarbeitung kann es in einer Ausbeute von 75% isoliert werden. Bestätigung erhält man von den NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen.

Die 5,5'-Dibromierung der beiden Heteroarylborane **7a** und **9a** folgt nach der beim Thiophenderivat **2j** erstmals angewandten Methodik über NBS.



Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden **7a** und **9a** in THF gelöst und portionsweise zwei Äquivalente NBS zugegeben. Nach dem Aufarbeiten wird aus Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**7a'** wird als farbloser, temperaturstabiler Feststoff in einer Ausbeute von 87% erhalten, **9a'** als orange Öl, das sich binnen kurzer Zeit über  $0^\circ\text{C}$  zu einem schwarzen Feststoff zersetzt.

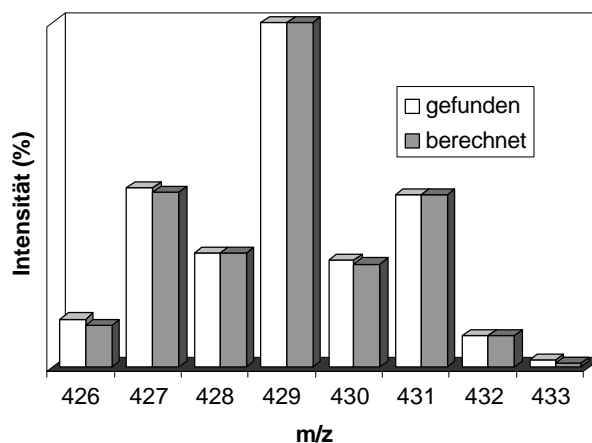
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7a** finden sich drei Signale im aliphatischen Bereich; ein Dublett und Septett für die Isopropylprotonen, ein Singulett für die Methyl-N-Protonen. Im aromatischen Bereich lassen sich zwei Dubletts für in 2- und 5-Stellung verschieden substituierter Heteroarene beobachten. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden sieben Signale den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet. Das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom erscheint stark verbreitert im tieferen aromatischen Feld.

**Tabelle 22.** NMR-Daten [ppm] von **7a'** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.15	25.0	35
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.02	49.3	
NMe	3.94	34.5	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.08 (d, 2H) 6.22 (d, 2H)	105.2, 110.2, 116.4	
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		139 (br)	
B			

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 429$  mit einer Intensität von 60% detektiert. Der Vergleich von gefundenem mit berechnetem Isotopenmuster

zeigt gute Übereinstimmung. Ein Bromverlust führt zu dem Fragmentation von  $m/z = 350$  mit einer Intensität von 15%. Die Ausführung eines hochaufgelösten Massenspektrums bestätigt die Darstellung von **7a'** mit einer Differenz von gefundenen und berechneten Massen von 0.4 mmu.



**Abbildung 21.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **7a'**.

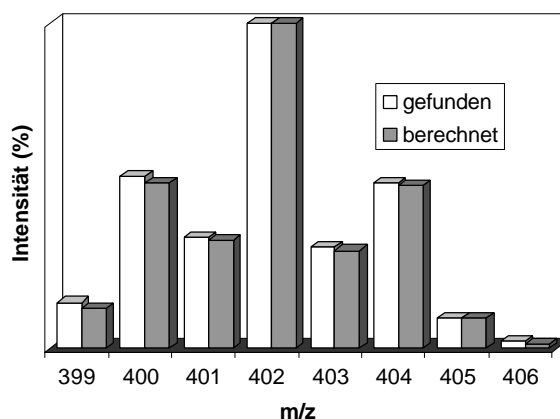
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a'** zeigt ein Dublett und Septett für die Isopropylamino-Protonen. Das veränderte Substitutionsmuster am Aromaten führt zu zwei Arylprotonen-Signalen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden fünf Signale detektiert; zwei für die Isopropyl-Kohlenstoffatome und drei für die Furanyl-Kohlenstoffatome. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt eine geringe Hochfeldverschiebung gegenüber **9a** zu einem Wert von 29 ppm.

**Tabelle 23.** NMR-Daten [ppm] von **9a'** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.16	23.8	29
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.82	48.3	
$\text{CH}_{\text{furanyl}}$	6.21 (m, 2H) 6.41 (m, 2H)	112.0, 125.7, 145.5	
$\text{C}_{\text{furanyl-B}}$		n.g.	
B			

Im EI-Massenspektrum erkennt man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 403$  mit einer Intensität von 6%. Der Vergleich zwischen gefundenem und berechneten Isotopenmuster zeigt große Übereinstimmung. Das HR-Massenspektrum bestätigt

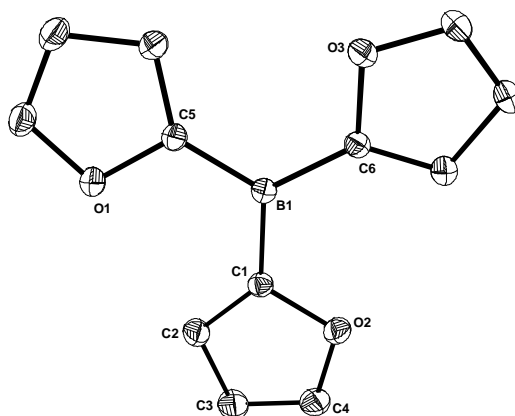
die Bildung von **9a'**.



**Abbildung 22.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **9a'**.

### Kristallstrukturanalyse von **9c**

Von **9c** werden aus einer Hexanlösung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **9c** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P2_13$ , die Elementarzelle hat die Parameter  $a = b = c = 10.2961(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ,  $V = 1091.49(7) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 24 und 25 zusammengefasst. Im Vergleich mit Tri(2-thienyl)boran (**1e**) sind die B1-C1-Bindungen kürzer (1.548, 1.541, 1.552 Å im Molekül **1e**). Noch länger als die Bindungen von **1e** sind B-C-Bindungen im Triphenylboran, die bei 1.585 Å liegen.<sup>[58]</sup> Die Bindung C3-C4 von **9c** ist mit 1.415 Å länger als C2-C3 oder C1-C2. Im strukturverwandten **1e** ist allerdings C1-C2 mit 1.428 Å die längste Heteroaren-Bindung, gefolgt von C4-C3 und C3-C2. Vergleicht man die O1-C1-Bindung, ist sie etwas länger als O1-C4, dies korrespondiert wieder mit **1e**, wo ebenfalls die S1-C1-Bindung länger ist. Dies ist aufgrund der Substitution in 2-Position zu erklären.<sup>[47]</sup> Das Boratom ist in **9c** planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt  $360^{\circ}$ , alle C-B-C-Bindungen haben einen Winkel von  $120^{\circ}$ . Die Furaneinheiten sind jeweils um  $10^{\circ}$  aus der C-B-C-Ebene herausgedreht, in **1e** findet man größere Werte ( $32.5^{\circ}$ ,  $27.5^{\circ}$ ,  $16^{\circ}$ ). Korrespondierend zu **1e** sind die Winkel des Heteroatoms zu C1 und C4 kleiner als die Winkel, die vom Heteroatom, C2 und C3 eingeschlossen werden.



**Abbildung 23.** Struktur von **9c** im Kristall.

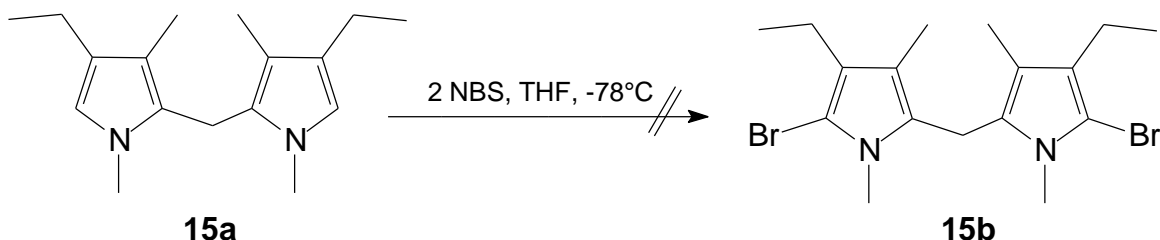
**Tabelle 24.** Ausgewählte Bindungslängen von **9c**.

Bindung	Abstand [Å] <b>9c</b>	Abstand [Å] <b>1e</b>
B1-C1	1.536(2)	
B1-C1A	1.536(2)	1.548(4)
B1-C1B	1.536(2)	
O1-C1	1.389(2)	1.721(2)
O1-C4	1.353(2)	1.693(3)
C1-C2	1.368(2)	1.428(3)
C2-C3	1.338(2)	1.401(3)
C4-C3	1.415(2)	1.350(4)

**Tabelle 25.** Ausgewählte Bindungswinkel von **9c**.

Bindung	Winkel [°] <b>9c</b>
C1A-B1-C1	120.0(2)
C1B-B1-C1	120.0(2)
C1B-B1-C1A	120.0(2)
O1-C1-B1	119.20(2)
C4-C1-B1	133.35(2)
C1-O1-C2	94.3(2)
O1-C1-C2	107.4(3)
O1-C4-C3	111.3(3)
C2-C3-C4	106.3(2)
O1-C1-C2	107.4 (2)
C1-C2-C3	107.9(2)

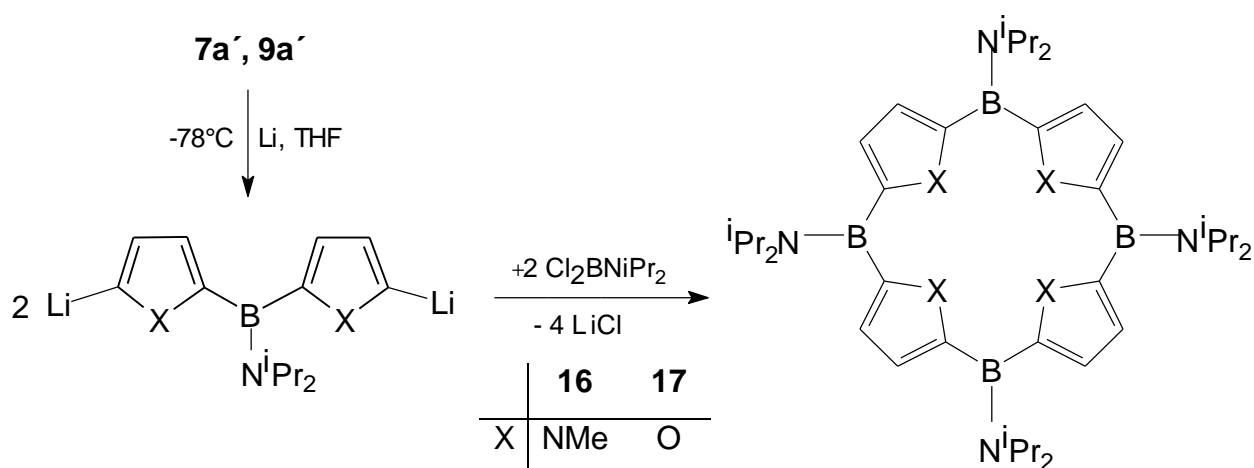
Im folgenden wird eine NBS-Bromierung mit einem Dipyrromethan-Derivat<sup>[59,60]</sup> durchgeführt. Durch Einführung von Brom-Substituenten in 5,5'-Position wird versucht eine Dilithiierung mit elementarem Li günstig zu beeinflussen.



Die Reaktionsführung ist die gleiche wie bei den Synthesen von **2j'**, **7a'** und **9a'**. Es kann allerdings kein **15b** isoliert werden, sondern nur ein dunkelblauer harzartiger Festkörper, der sich durch seine Unlöslichkeit allen spektroskopischen Analysen entzieht. In der Literatur sind Oxidationen mit elementarem Brom bekannt,<sup>[61]</sup> die **15** in ein Pyrromethen-Derivat überführen. Nach Umlagerungen, die ebenfalls Brom-katalysiert sind, und HBr-Abspaltung ist die Bildung von polymeren Ketten möglich.<sup>[61]</sup>

### 3.5.2 Cyclisierung nach Metallierung der 5,5'-Position der Borane **7a'** und **9a'**

Nach Aktivierung der 5,5'-Positionen durch Brom-Substituenten sollte die Metallierung durch elementares Lithium in 5,5'-Stellung möglich sein.



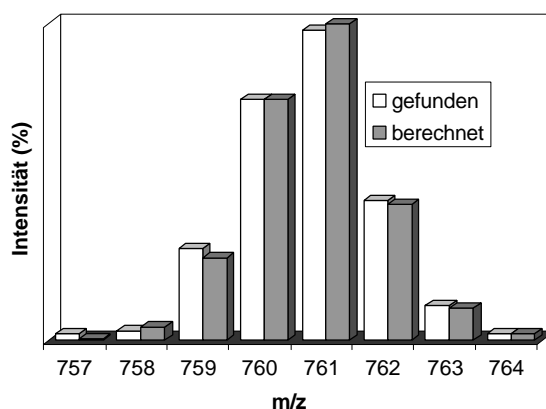
Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  werden Verbindung **7a'** bzw. **9a'** zu Lithium-Sand in THF gegeben. Die Farbe der Lösung verändert sich von farblos nach leuchtend orange. Nach Auftauen und Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums kühlt man erneut und gibt tropfenweise Diisoprylaminodichlorboran zu. Nach Aufarbeitung bleibt ein orange Öl zurück. Im



Falle von **16** lässt sich durch erneutes Versetzen mit Pentan ein beiger Feststoff ausfällen, das Tetraoxaporphyrinogen **17** entzieht sich der Umwandlung in einen Feststoff.

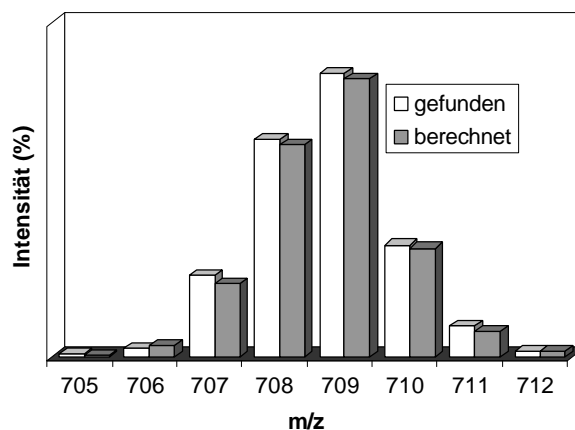
Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **16** können das Dublett und Septett der Diisopropylamino-Protonen, ein Signal für die  $\text{NCH}_3$ -Protonen und ein aromatisches Signal für die pyrrolischen Wasserstoffatome zugeordnet werden. Die Verbindung ist leicht mit unbekanntem Substanzen verunreinigt. Eine Reinigung durch Kristallisationen in verschiedenen Lösungsmitteln mißlingt. In anderen Lösungsmitteln als Pentan bleibt von **16** nur ein bräunliches Öl zurück. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert man ein Signal bei 38 ppm, entsprechend anderer Aminoborane.<sup>[30]</sup>

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 761$  mit 3 % detektiert. Auch das Fragmentation mit  $m/z = 717$  und 2% Intensität weist gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenmuster auf.



**Abbildung 24.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **16**.

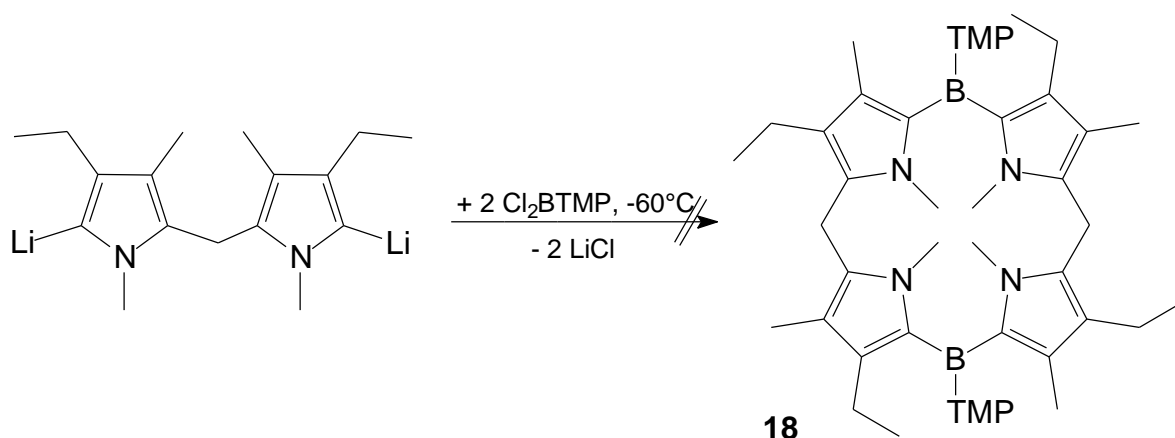
Verbindung **17** zeigt ein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bei 33 ppm, welches erste Hinweise auf die Entstehung des Tetraoxaporphyrinogens gibt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren hingegen sind nicht sehr aussagekräftig. Neben **17** scheinen polymere Ketten entstanden zu sein. Im EI-Massenspektrum kann der Molekülionenpeak bei  $m/z = 708$  mit einer Intensität von 2% dem berechneten Isotopenmuster zugewiesen werden.



**Abbildung 25.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **17**.

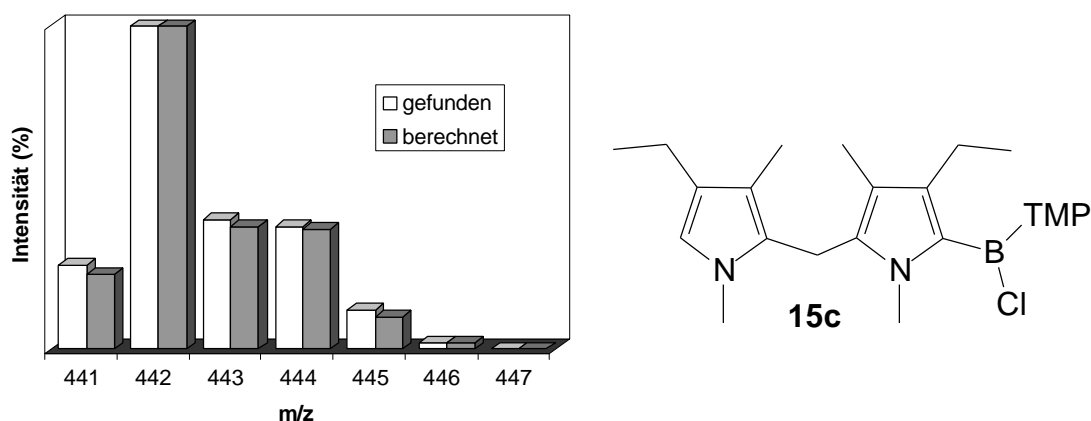
Die Versuche zeigen, daß trotz der schlechten Dilithierungsneigung der beiden Heteroarene Furan und N-Methylpyrrol die Reaktion nach Einführung von Bromsubstituenten und Umsetzung mit elementarem Lithium erfolgreich verläuft. Massenspektrometrische und spektroskopische Daten bestätigen die Bildung der Macrocyklen **16** und **17** in einer [2+2]-Cyclisierung.

Wie schon einleitend erwähnt, sollte die Reaktivität der 5,5'-Positionen durch Einführung von Alkylgruppen über den +I-Effekt gesteigert werden können. Erstens wird eine Konkurrenzlithiierung in 4-Position unmöglich und zweitens ordnet sich das Dipyrromethan helical verdrillt an, was zu einer gesteigerten Angriffsfläche bei der Cyclisierung führt.



Wird das Dipyrromethan-Derivat **15a** mit zwei Äquivalenten nBuLi und TMEDA in Hexan bei tiefer Temperatur versetzt und erhitzt man anschließend unter Rückfluß, kann nach Zugabe von TMP-Dichlorboran bei tiefer Temperatur und entsprechender Aufarbeitung kein Macrocyclus **18** erhalten werden. Das braune Öl, das sich durch Zugabe von Toluol teilweise kristallisieren läßt, enthält nach massenspektro-

metrischer Auskunft eine Mischung von unumgesetztem **15a**, einfach bzw. zweifach diboryliertem Dipyrrromethan und nicht identifizierten Produkten. Das Isotopenmuster des einfach diborylierten Dipyrrromethans **15c** stimmt mit dem berechneten gut überein. Der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Wert von 34 ppm bestätigt das Vorliegen eines Aminoborans.



**Abbildung 26.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **15b**

Aus diesen Ergebnissen muss gefolgert werden, daß selbst unter drastischen Bedingungen nur teilweise 5,5'-Dilithiierung bei elektronenreichen Pyrrolderivaten wie z.B. **15a** eintritt.

### 3.6 [2+2]-Cyclisierungen zu gemischten Tetraboraporphyrinogenen

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese der Tetrathiamacrocyclen über eine [2+2]-Cyclisierung mittels 2,5-diborylierter Thiophene und 2,5-metalliertem Thiophen ist eine entsprechende Anwendung auf 2,5-diborylierte Heteroarene und 2,5-Dilithiumthiophenid eine Möglichkeit zu neuen gemischten Tetraboraporphyrinogenen zu gelangen.

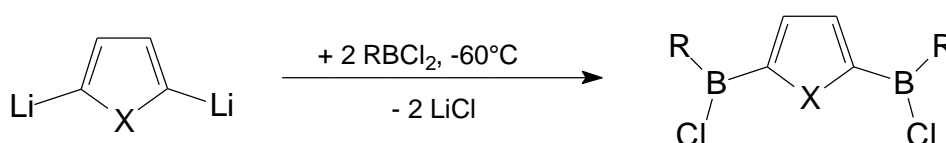
#### 3.6.1 2,5-Diborylierte Heteroarene

In Kapitel 3.4.2 wurde bereits die Synthese von 2,5-diborylierten Thiophenen besprochen. In analoger Weise sollen auch 2,5-diborylierte Furane und Pyrrole dargestellt werden.

Zu beachten ist allerdings die unterschiedliche CH-Acidität der Protonen in 2- bzw. 5-

Position der verschiedenen Heteroarene:

Während Thiophen innerhalb 30 min. in Hexan/TMEDA/nBuLi 2,5-metalliert wird, dauert es bei Furan drei Stunden, bei N-Methylpyrrol acht Stunden und bei N-Benzylpyrrol gar 16 Stunden bis vollständige Dilithiierung erreicht ist; Grundlage für diese Reaktionsbedingungen waren systematische Untersuchungen der Lithiierung von 5-Ring-Heterocyclen,<sup>[62,63]</sup> bei denen sich die in situ-Darstellung von 2,5-dilithiierten Heteroarenen über eine Mischung von je zwei Äquivalenten nBuLi und TMEDA als beste Methode zeigte. TMEDA koordiniert die Lithiumzentren der metallierten Heteroarene und stabilisiert sie dadurch.

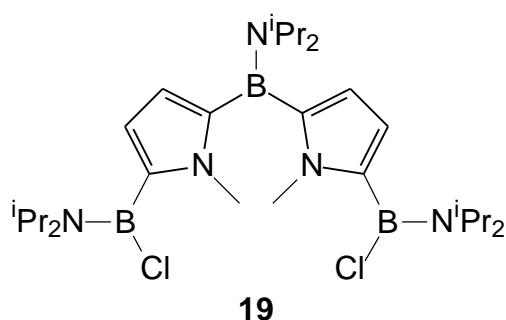


	<b>18a</b>	<b>18b</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
R	NiPr <sub>2</sub>	TMP	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
X	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	N-Benzyl	O

Literaturbekannt ist das 2,5-Diboryl(N-methyl)pyrrol **18a** und das Nebenprodukt **19**.<sup>[33]</sup>

### 3.6.1.1 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-N-methylpyrrol<sup>[33]</sup> (**18a**)

Zur in situ dargestellten braungrauen Suspension von 2,5-Dilithium-N-methylpyrrolid werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  tropfenweise zwei Äquivalente Diisopropylaminodichlorboran gegeben. Nach Auftauen, Rühren über Nacht und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird das orange Öl einer Kurzwegedestillation unterworfen. Es destilliert eine farblose sehr viskose Flüssigkeit über, die beim Erkalten langsam kristallisiert. Der Rückstand wird mit Pentan versetzt und ein beiger Feststoff abfiltriert. Durch die destillative Aufarbeitung kann die Ausbeute des Produktes **18a** und seines Nebenproduktes **19** deutlich gesteigert werden. Insgesamt erhält man 67% (Lit.<sup>[33]</sup> 29%) an **18a** und 22% (Lit.<sup>[33]</sup> 15%) **19**.



Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten entsprechen den Literaturwerten. Eine Synopse aller Werte ist im experimentellen Teil zu finden (Versuch 41).

### 3.6.1.2 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)-N-methylpyrrol (18b)

Veranlasst von den schlechten Kristallisationseigenschaften von **18a**, wird Strukturderivat **18b** hergestellt, das eine Konstitutionsaufklärung ermöglichen sollte.

Die Synthese erfolgt nach der gleichen Vorschrift. Eine Aufarbeitung durch Überschichtung des öligen Rückstandes mit Hexan führt zu farblosen Prismen von **18b** in einer Ausbeute von 60%.

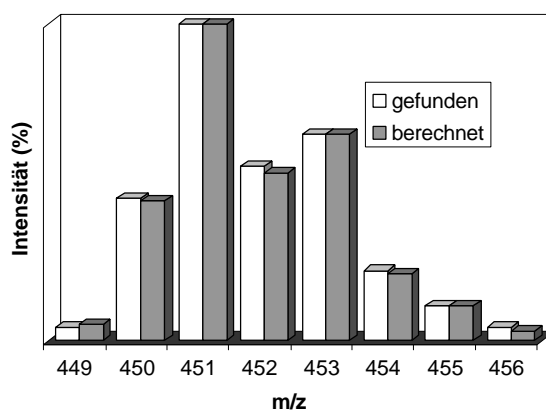
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden vier Signale gefunden; drei in aliphatischen Regionen für die zwei unterschiedlichen Arten von TMP-Protonen und ein scharfes Singulett für die  $\text{NCH}_3$ -Protonen. Im aromatischen Bereich kann ein Signal für die beiden Pyrrol-Protonen beobachtet werden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden sechs aliphatische Signale und zwei Pyrrol-Kohlenstoffsignale detektiert, wobei das borgebundene quartäre Kohlenstoffatom als breites Signal erkennbar ist.

**Tabelle 26.** NMR-Daten [ppm] von **18b** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}_{3\text{tmp}}$	1.35	32.0	37
$\text{CH}_{2\text{tmp}}$	1.67	15.2, 35.5	
$\text{C}_{\text{quart tmp}}$		56.4	
$\text{NCH}_3$	2.75	36.4	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.07 (s, 2H)	115.5	
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		145 (br)	

Ein aufgenommenes EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 451$  in einer Intensität von 9%. Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Isotopenmuster ist signifikant. Basispeak ist bei  $m/z = 436$  das durch einen Methylverlust entstandene Fragmention.

Das Hochauflösungs-Massenspektrum (EI) bestätigt die Synthese von **18b** mit einer Massendifferenz von 2.3 mmu.



**Abbildung 27.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **18b**

### Kristallstruktur von **18b**

Von **18b** werden aus einer Hexanlösung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **18b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 15.778(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.8465(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.3601(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 110.285(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ ,  $V = 2532.8(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ .

Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

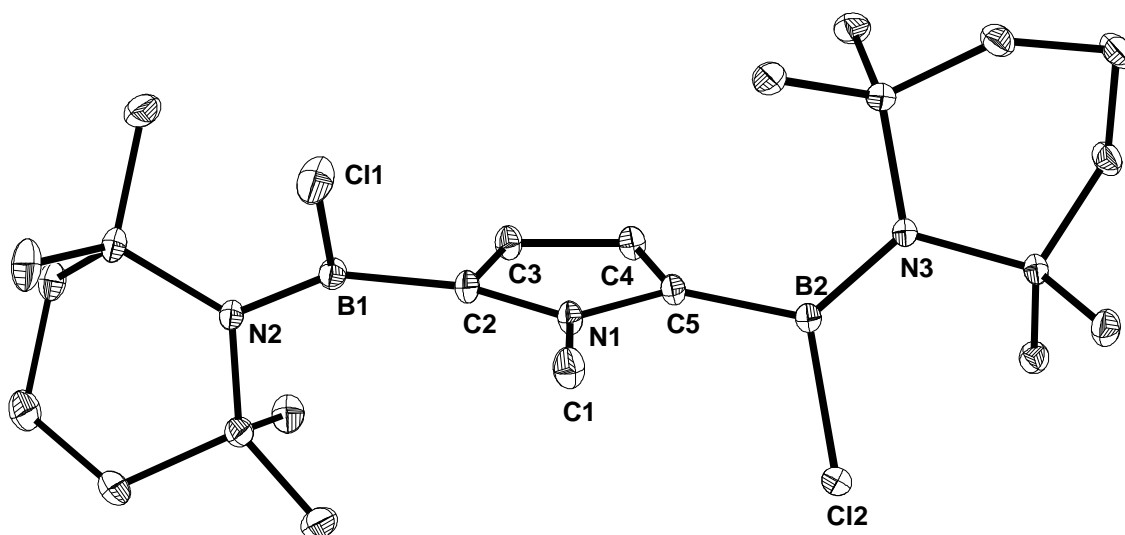
Die beiden Boratome zeigen planare Koordination, die Winkelsumme beträgt jeweils  $360^{\circ}$ . Auch die Stickstoffatome der TMP-Substituenten sind planar koordiniert.

Die B-N-Bindungen sind etwas kürzer als in vergleichbaren 2,5-Diborylpyrrolen ( $1.425 \text{ \AA}$ ), die B-Cl-Bindungen mit  $1.821(3) \text{ \AA}$  liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungslängen und -winkel im substituierten Pyrrol entsprechen den Werten für das unsubstituierte Pyrrol. Gegenüber der CBN-Ebene sind die TMP-Einheiten um  $28^{\circ}$  verdrillt. Der Hauptgrund für diese relativ starke Torsion muß in der großen Raumerfüllung des Substituenten gesucht werden. Die Pyrrol-Einheit ist nahezu planar (Abweichung  $0.006 \text{ \AA}$ ) und gegen die CBN-Ebene um  $57^{\circ}$  verdrillt. Die N-Methylgruppe ist um  $2.7^{\circ}$  aus der Pyrrol-Ebene geneigt.

**Tabelle 27.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18b**.

Bindung	Abstand [ $\text{\AA}$ ] <b>18b</b>	Bindung	Winkel [ $^{\circ}$ ] <b>18b</b>
B1-N2	1.406(2)	N2-B1-C2	127.52(3)
B1-C2	1.553(2)	N2-B1-Cl1	121.12(3)
B1-Cl1	1.821(2)	C2-B1-Cl1	111.32(3)
N1-C1	1.454(2)	C2-N1-C5	110.6(2)

N1-C2	1.385(2)	N1-C2-C3	106.4(2)
N1-C5	1.382(2)	C2-C3-C4	108.3(2)
C2-C3	1.390(2)	C3-C4-C5	108.0(2)
C3-C4	1.411(2)	C4-C5-N1	106.7(2)
C4-C5	1.391(2)		



**Abbildung 28.** Struktur von **18b** im Kristall.

### 3.6.1.3 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-N-benzylpyrrol (**20**)

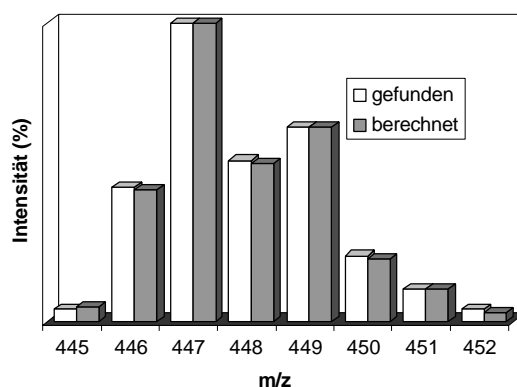
Die 2,5-dilithiierte N-Benzylpyrrol-Spezies wird analog zu **18a** mit zwei Äquivalenten Diisopropyldichlorboran umgesetzt. Das dunkelbraune Öl wird einer Kurzwegedestillation unterworfen; das farblose extrem viskose Öl erstarrt bei Kälte glasartig. Kristallisationsversuche führen nicht zum Erfolg.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt für die Methin- und Methylprotonen der Isopropylgruppe ein doppelter Satz an Signalen auf, dies läßt wie bei dem Thiophen-Derivat **14a** auf eine verminderte freie Drehbarkeit der Isopropylreste schließen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum wird dies ebenfalls beobachtet. Das Pyrrol-Kohlenstoffatom ist im Aromatenbereich zu erkennen, eine Zuordnung der Benzyl-Kohlenstoff-Atome (mit Ausnahme des quartären Benzyl-C) wird nicht durchgeführt. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum erhält man eine chemische Verschiebung von 34 ppm für das N-gebundene-Boratom.

**Tabelle 28.** NMR-Daten [ppm] von **20** in  $C_6D_6$ .

	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.79 (d, 12H) 1.29 (d, 12H)	21.6 23.3	34
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.15(sept, 2H) 4.06 (sept, 2H)	52.2 53.0	
NCH <sub>2</sub> benzyl	5.56 (s, 2H)	46.4	
CH <sub>pyrrolyl</sub>	6.48 (s, 2H)	115.2	
CH <sub>benzyl</sub>	6.97-7.08 (m, 5H)	127.2, 127.9 128.9	
C <sub>benzyl</sub>		139.9	
C <sub>pyrrolyl</sub> -B		n.g.	
B			

Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 447$  mit einer Intensität von 19% auf. Gefundenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen dabei gut überein. Ein Isopropylverlust führt zu dem Fragmention bei  $m/z = 404$  mit einer Intensität von 18%. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **20**. Der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Masse beträgt 0.0 mmu.



**Abbildung 29.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **20**.

### 3.6.1.4 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)furan (**21**)

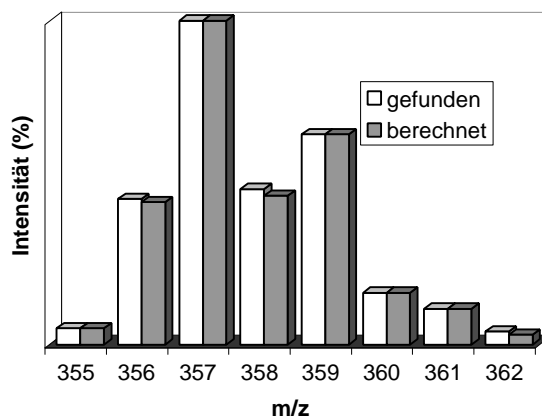
Die orangebraune Suspension von 2,5-Dilithiumfuranid wird mit zwei Äquivalenten



Dichlorboran versetzt. Das daraus erhaltene orange Öl wird in einer Kurzwegedestillation gereinigt, das in einer Ausbeute von 16% anfällt. Eine spektroskopische Analyse zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die zuvor beobachtete eingeschränkte Drehbarkeit des Diisopropylamino-Substituenten. Im Aromatenbereich befindet sich erwartungsgemäß nur ein Signal für die Furanprotonen. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Beobachtungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überein. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird ein Signal bei 29 ppm detektiert.

**Tabelle 29.** NMR-Daten [ppm] von **21** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	0.93 (d, 12H)	21.7	29
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	1.37 (d, 12H)	23.7	
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	3.29 (sept, 2H)	47.0	
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	4.75 (sept, 2H)	50.7	
$\text{CH}_{\text{furanyl}}$	7.22	125.8	
$\text{C}_{\text{furanyl-B}}$		161 (br)	
B			

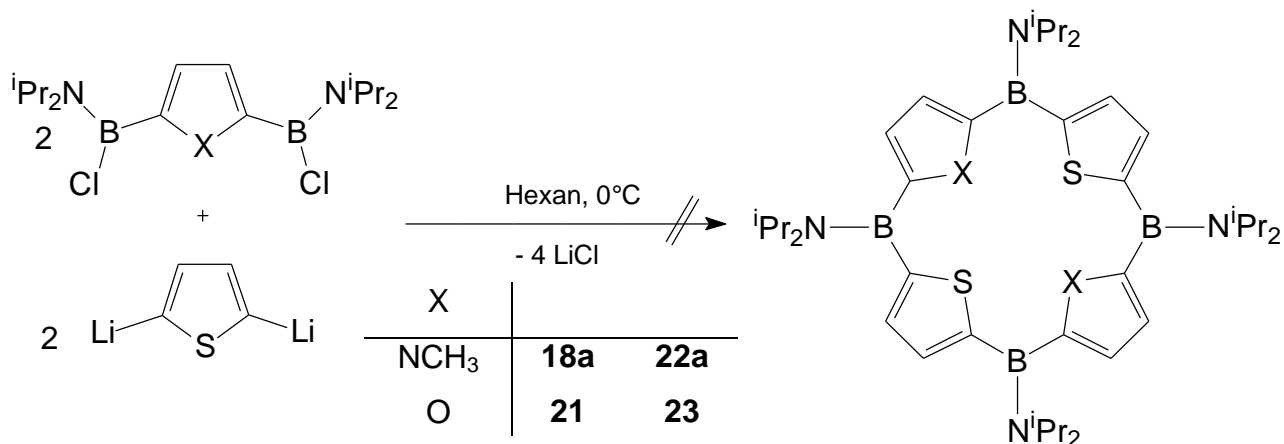


**Abbildung 30.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **21**.

Bei  $m/z = 358$  kann der Molekülionenpeak im EI-Massenspektrum gefunden werden. Mit einer Intensität von 4% decken sich die berechneten und gefundenen Isotopenmuster. Ein einfacher Methylverlust und ein Chlorverlust führen zu Fragmentationen bei  $m/z = 343$ , respektive 328 und einer Intensität von 58 % bzw. 38%. Das Vorliegen von **21** wird durch das HR-Massenspektrum bewiesen. Die Diskrepanz zwischen berechneter und gefundener Masse liegt bei 0.9 mmu.

### 3.6.2 Versuche zur Cyclisierung der 2,5-diborylierten Heteroarene mit 2,5-Dilithiothiophen

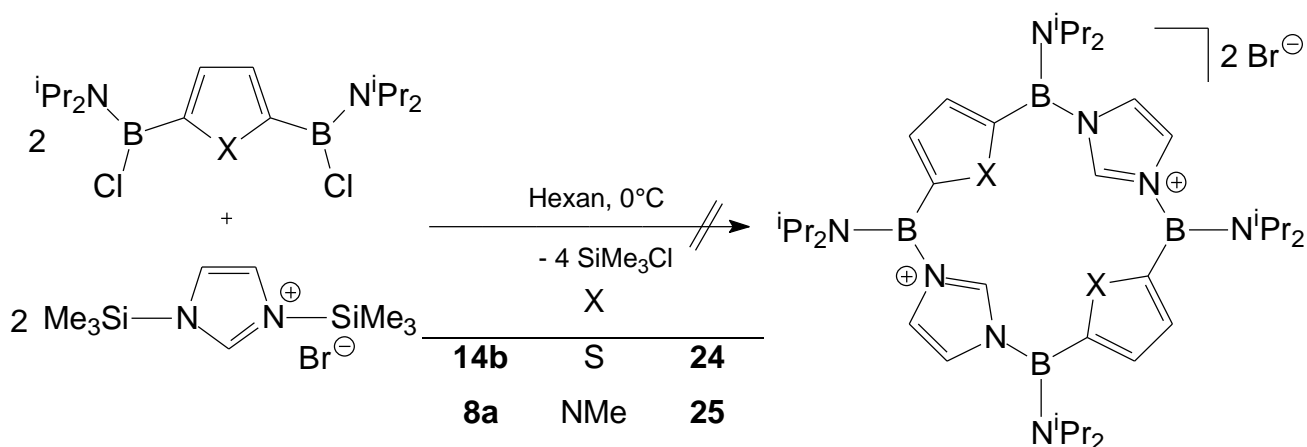
Die Reaktionsbedingungen für die Cyclisierungen werden ähnlich denen der erfolgreichen Cyclisierung von **2j** mit 2,5-Dilithiothiophen gewählt.



Ein separates, synchrones Zutropfen von **18a** bzw. **21** und 2,5-Dilithiothiophenid in Hexan bei 0°C unter Hochverdünnungsbedingungen (5 mmol/l) führt in beiden Fällen zu gelblichen bis braunen hochviskosen öligen Flüssigkeiten oder Schäumen. Kristallisationen in verschiedenen Lösungsmitteln waren nicht erfolgreich. Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch sind keine charakteristischen Signale zu detektieren.

### 3.6.3 Versuche zur Synthese von imidazolenthaltenden Macrocyclen **24**, **25**

Als Baustein in Macrocyclen kann neben den neu synthetisierten 2,5-diborylierten Heteroarenen auch 2,5-Bis(trimethylsilyl)imidazoliumbromid<sup>[64]</sup> verwendet werden. Silicium-Boraustausch-Reaktionen treten häufig bei N-borylierten Verbindungen ein; deshalb sollen die derivatisierten Imidazoliumbromide auf ihre Cyclisierungsneigung untersucht werden.



In einer Hochverdünnungsreaktion (4mmol/l) werden die beiden Komponenten **14b** bzw. **18a** und Imidazoliumbromid in Dichlormethan bei 0°C eingetropt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergibt in beiden Fällen einen beigen Feststoff, der sich nur schwer in organischen Lösungsmitteln löst. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in deuteriertem Methylenchlorid zeigen extrem breite Signale ohne Aufspaltungen. Massenspektrometrische Beobachtungen bringen keine Klärung, es finden sich nur Fragmentationen, die weder auf Imidazol noch auf Heteroaren-Verbindungen schließen lassen. Ein Ansatz wird in siedendem Dichlormethan durchgeführt, um die Reaktivität zu steigern; allerdings sind auch hier keine charakteristischen Signale bei spektroskopischen Analysen zu beobachten.

### 3.7 [3+1]-Cyclisierungen zu Tetraboraporphyrinogenen

Neben der Darstellung von organylsubstituierten Boraporphyrinogenen ist ein Ziel der Arbeit die Einführung von Heteroaren-Einheiten in den Macrocyclus. Die vorangegangenen Kapitel beschäftigen sich mit der Einführung von Pyrrol- und Furanbausteinen. Nach wie vor liegt das größte Problem in der erfolgreichen 5,5'-Dilithiierung synthetisierter Di(2-heteroaryl)borane. Eine zweifache Metallierung mit Li-Basen führt weder bei unsubstituierten Pyrrolen/Furanen noch bei elektronenreichen und somit zur Metallierung prädestinierten 3-Ethyl-,4-Methyl-Pyrrolderivaten zum Erfolg. Borylierte Furane und Pyrrole werden somit nur über den Umweg einer 5,5'-Dibromierung mit anschließender Metallierung dilithiiert.

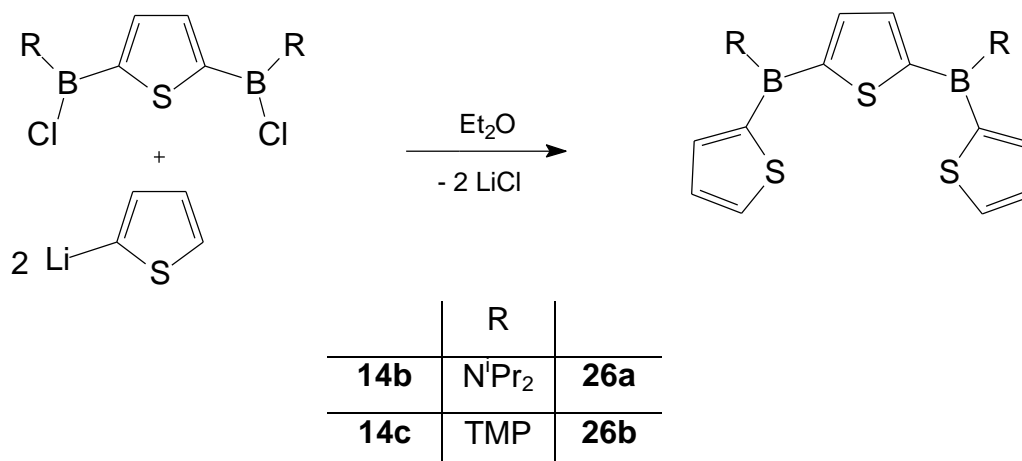
Eine Cyclisierung über 2,5-funktionalisierte Furane und Pyrrole mit 2,5-Dilithiumthiophenid führt schließlich nur zu polymeren Produkten und nicht, wie bei der Reaktion von Thiopheneinheiten untereinander zum Macrocyclus.

Ein Ausweg aus dieser Situation bietet die [3+1]-Cyclisierung zu gemischten Tetraboraporphyrinogenen. Die 2,5--Bis(chlorboryl)-Heteroarene **18a**, **18b**, **20**, **21** bieten sich als Grundbausteine an. Kombiniert man diese mit zwei Äquivalenten monolithiertem Thiophen unter Metallhalogenid-Abspaltung, erhält man eine tricyclischen Baustein, der eine wichtige Voraussetzung zur späteren Cyclisierung erfüllt: Die erfolgreiche Dilithiierung aufgrund der aciden Thiophenprotonen in 5,5'-Stellung.

### 3.7.1 Synthese der Dreicyclen-Bausteine

Neben den 2,5-Bis(chlorboryl)heteroarenen **18a**, **18b**, **20** und **21** können auch die Thiophenverbindungen **14b** und **c** umgesetzt werden. Somit ist es möglich, die ausschließlich Thiopheneinheiten enthaltenden Macrocyclen **2a** und **j** über eine weitere alternative Cyclisierungs-Technik zu synthetisieren.

#### 3.7.1.1 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)thiophen (**26a**)



**14b** wird in Diethylether vorgelegt, auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit zwei Äquivalenten einer 2-Lithiumthiophenid-Lösung in Diethylether versetzt. Nach Aufarbeitung erhält man ein gelbes Öl, das in Hexan kristallin in einer Ausbeute von 80% anfällt.

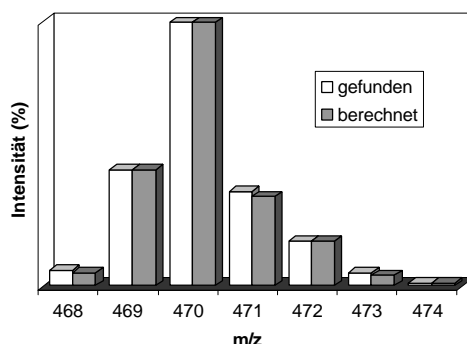
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Dublett und Septett für die Diisopropylamino-Wasserstoffatome, im Aromatenbereich findet man ein durch Überlagerung entstandenes Multiplett mit einer Intensität von sechs Wasserstoffatomen und weiter tieffeldverschoben ein Multiplett für zwei Thienylprotonen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden zwei aliphatische Kohlenstoffatome und sechs aromatische Kohlenstoffatome gefunden, wobei zwei verbreiterte Resonanzen den quartären borgebundenen Kohlenstoffatome zugeordnet werden können. Der  $^{11}\text{B-NMR}$ -Wert bei 37 ppm lässt die Bildung von **26a** als plausibel erscheinen.

Im EI-Massenspektrum von **26a** wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 470$  mit einer Intensität von 14% gefunden. Ein Vergleich des gefundenen und berechneten Isotopenmusters zeigt eine gute Übereinstimmung. Der Verlust einer Methylgruppe führt zu dem Fragmentation bei  $m/z = 455$ , mit einer Intensität von 38%. Ein

hochaufgelöstes EI-Massenspektrum mit einer Massendifferenz von 1.7 mmu bestätigt das Vorliegen von **26a**.

**Tabelle 30.** NMR-Daten [ppm] von **26a** in  $CD_2Cl_2$

	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
$NCH(CH_3)_2$	1.21 (d, 24H) 4.00 (sept, 4H)	24.2 49.7	37
$CH_{thienyl}$	7.00 (m, 6H) 7.41 (m, 2H)	127.1, 128.8 132.6, 133.3	
$C_{thienyl-B}$		145 (br) 149 (br)	
B			



**Abbildung 31.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **26a**.

### 3.7.1.2 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)thiophen (**26b**)

In ähnlicher Weise wird Verbindung **26b** synthetisiert. Wegen der generell schlechteren Löslichkeit wird die Reaktion bei Temperaturen von  $-20^\circ C$  durchgeführt. Nach Kristallisation in Toluol erhält man **26b** in 84% Ausbeute.

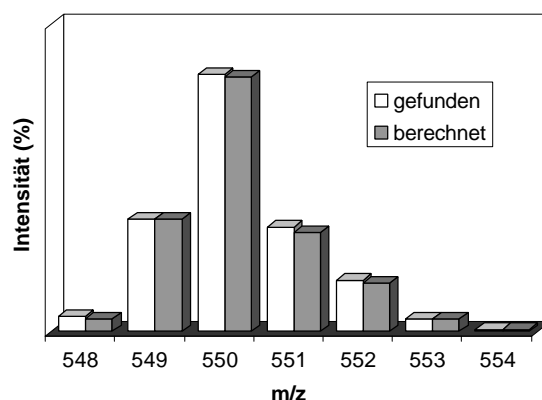
Die  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektren ähneln **26a**. In Tabelle 31 sind die einzelnen Werte aufgeführt. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum detektiert man einen Wert bei 42 ppm. Das Signal ist aufgrund einer etwas stärkeren Verdrillung der Aminosubstituenten am Boratom im tieferen Feld zu finden.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 550$  mit einer Intensität von 2% detektiert. Eine Übereinstimmung des berechneten und gefundenen

Isotopenmusters ist in Abbildung 32 deutlich zu sehen. Hochaufgelöste EI-Massenspektren bestätigen das Vorliegen von **26b** ( $\Delta = 0.5$  mmu).

**Tabelle 31.** NMR-Daten [ppm] von **26b** in  $CDCl_3$ .

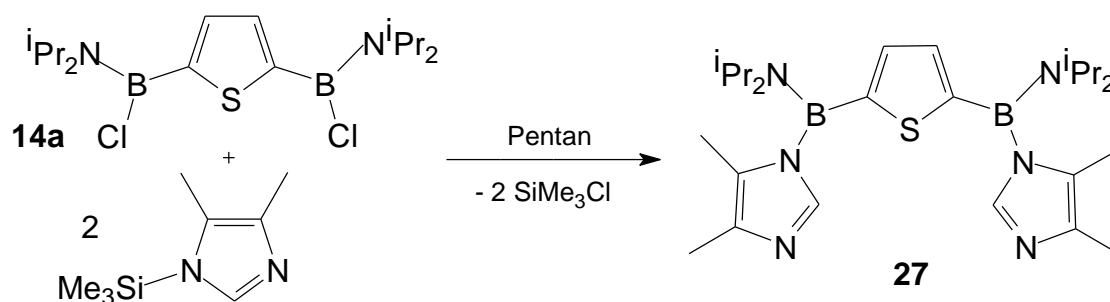
	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
$CH_{3tmp}$	1.25	34.1	42
$CH_{2tmp}$	1.68	14.3, 37.0	
$C_{quart\ tmp}$		56.2	
$CH_{thienyl}$	7.00 (s, 2H) 7.02 (m, 2H) 7.19 (m, 2H) 7.41 (m, 2H)	126.7 126.9 130.7 133.5	
$C_{thienyl-B}$		151 (br) n.g.	



**Abbildung 32.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **26b**.

### 3.7.1.3 2,5-Bis(diisopropylamino-N-imidazolylboryl)thiophen (**27**)

Eine interessante Möglichkeit bietet sich mit der Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-4,5-dimethylimidazol und **14b**. Es wird ein N,N-Bisimidazolylthiophen **27** synthetisiert, das in weiteren Reaktionen entweder cyclisierbar oder in ein Carben umwandelbar



ist. Das Trimethylsilylimidazol-Derivat wird bei 0°C in Pentan vorgelegt und **14a** zugetropft. Die entstandene weiße Suspension wird abfiltriert und mehrfach mit Pentan gewaschen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Trimethylsilylgruppen des Imidazols verschwunden. Es wird ein doppelter Signalsatz der Isopropylaminosubstituenten detektiert, die Methylgruppen des Imidazols sowie die aromatischen Wasserstoffatome des Imidazols respektive Thiophens. Neben den zuzuordnenden Signalen findet man Signale von Verunreinigungen. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei 30 ppm zu beobachten. Das Signal bei 37 ppm (Ausgangsverbindung **14b**) fehlt völlig. Reinigungsversuche schlagen allerdings wegen der Instabilität der Verbindung in Methylenchlorid fehl (es tritt sehr schnell Abspaltung von Diisopropylammoniumchlorid ein, verbunden mit einer Zersetzung des Moleküls).

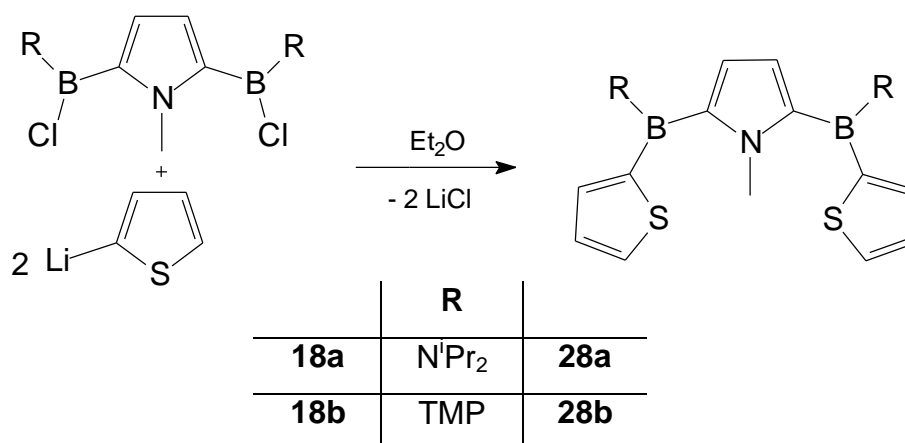
**Tabelle 32.** NMR-Daten [ppm] von **27** in CDCl<sub>3</sub>.

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>11</sup> B-NMR
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.03 (d, 12H) 1.22 (d, 12H) 3.45 (sept, 2H) 4.23 (sept, 2H)	30
CH <sub>3</sub> Imid	1.68 (s, 6H) 2.05 (s, 6H)	
CH <sub>Imid</sub>	6.88 (s, 2H)	
CH <sub>thienyl</sub>	7.31 (s, 2H)	

Leider konnten in EI-, CI- und FAB-massenspektrometrischen Experimenten nur wenige Fragmentationen erhalten werden, die die Bildung von **27** nicht bestätigten. Nach Erfahrungen von Weiß<sup>[65]</sup> und Wacker,<sup>[66]</sup> die sich mit ähnlichen Systemen beschäftigten, lassen sich solche Verbindungen nicht oder nur sehr schlecht massenspektrometrisch untersuchen.

#### 3.7.1.4 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol (**28a**)

In ähnlicher Weise wie **14b** lässt sich auch das Pyrrolderivat **18a** umsetzen. Bei gleichen Reaktionsbedingungen erhält man ein oranges Öl als Rohprodukt, das mit Toluol überschichtet bei tiefer Temperatur in einer Ausbeute von 62% kristallisiert.



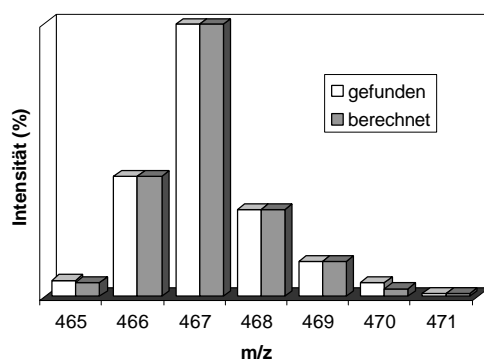
Die Konstitution von **28a** folgt aus den spektroskopischen Daten und wird durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden je zwei Dubletts und Septetts für die Isopropylprotonen gefunden. Ein Singulett ergibt sich für die N-Methylgruppe des Pyrrols. Im Aromatenbereich wird ein Signal für die beiden Pyrrolprotonen gefunden, die sich deutlich durch das höhere Feld von den Thiophenprotonen unterscheiden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können alle Signale detektiert werden, als breite Signale sind auch die borgebundenen quartären Kohlenstoffe des Thiophens und des N-Methylpyrrols sichtbar. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum findet sich ein Wert von 36 ppm, der charakteristisch für Diaminoborane ist, die mit zwei Heteroarenen substituiert sind.<sup>[33]</sup>

**Tabelle 33.** NMR-Daten [ppm] von **28a** in CDCl<sub>3</sub>

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>11</sup> B-NMR
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.12 (d, 12H)	23.1	36
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.16 (d, 12H)	25.3	
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.51 (sept, 2H)	47.2	
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.00 (sept, 2H)	51.1	
NCH <sub>3</sub>	2.76 (s, 3H)	36.5	
CH <sub>pyrrolyl</sub>	6.12 (s, 2H)	113.5	127.6, 130.3
CH <sub>thienyl</sub>	6.98 (m, 4H)	127.6, 130.3	
CH <sub>thienyl</sub>	7.86 (d, 2H)	134.7	
C <sub>pyrrolyl</sub> -B		140 (br)	145 (br)
C <sub>thienyl</sub> -B		145 (br)	



Im EI-Massenspektrum findet man der Molekülionenpeak bei  $m/z = 467$  mit einer Intensität von 22%, der sich im Isotopenmuster nahezu mit dem berechneten deckt. Als Basispeak ist das Fragmentation bei  $m/z = 424$  zu beobachten, das durch Isopropylabspaltung entsteht. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **28a**.



**Abbildung 33.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **28a**.

### 3.7.1.5 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol (**28b**)

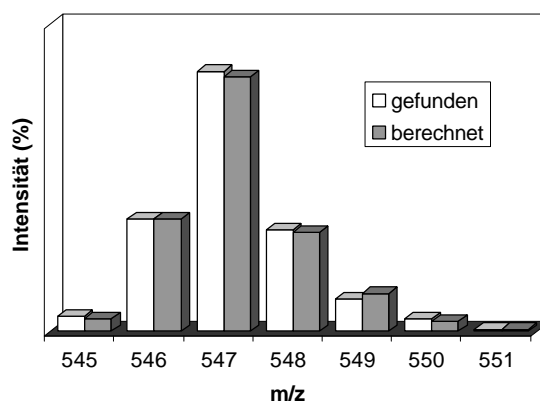
Die Umsetzung von **18b** mit 2-Lithiothiophenid führt bei gleichen Reaktionsbedingungen zu dem in Prismen kristallisierenden **28b** in 70% Ausbeute. Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ähneln denen von **26b**. In Tabelle 34 sind die einzelnen Werte aufgeführt. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum detektiert man einen Wert bei 40 ppm, der der  $^{11}\text{B-NMR}$ -Resonanz von **26b** ( $\delta = 42$ ) entspricht.

**Tabelle 34.** NMR-Daten [ppm] von **28b** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}_{3\text{tmp}}$	1.34 (s, 24H)	35.0	40
$\text{CH}_{2\text{tmp}}$	1.72 (m, 12H)	15.2, 37.0	
$\text{C}_{\text{quart tmp}}$		56.3	
$\text{NCH}_3$	2.33	36.1	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.21 (s, 2H)	114.1	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	6.93 (m, 2H)	127.2	
	6.99 (m, 2H)	130.1	
	7.39 (d, 2H)	133.1	
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		147 (br)	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		150 (br)	

Ein EI-Massenspektrum führt zu dem Molekülionenpeak mit  $m/z = 547$  bei 29% Intensität. Der für diese Verbindungen charakteristische Methylverlust kann bei  $m/z = 532$  als Basispeak detektiert werden. Gefundene und berechnete Isotopenmuster stimmen gut überein; das gleiche gilt für den Molekülionenpeak im HR-EI, der eine Abweichung von 1.7 mmu aufweist.

Eine Kristallstrukturanalyse von **28b** bestätigt die Konstitution der Verbindung.



**Abbildung 34.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **28b**.

### Kristallstrukturanalysen von **28a**, **b**

Von **28a** werden aus einer Hexanlösung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **28a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 9.8239(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3650(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.5636(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.8790(10)^{\circ}$ ,  $\beta = 102.1040(10)^{\circ}$ ,  $\gamma = 111.1250(10)^{\circ}$ ,  $V = 1378.62(15) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . **28b** kristallisiert aus Toluol in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 11.0600(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.8790(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.5937(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ,  $V = 3099.8(3) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Es liegt jeweils eine Fehlordnung eines Thiophen-Ringes vor. Dies wird bei Strukturanalysen von Thiophenverbindungen öfters beobachtet.<sup>[67]</sup>

In beiden Verbindungen sind alle Boratome planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt  $360^{\circ}$ . In Verbindung **28a** sind die Thiophen-Substituenten um  $37^{\circ}$  aus der  $\text{C}_2\text{BN}$ -Ebene herausgedreht, das N-Methylpyrrol um  $69^{\circ}$ , was dem Molekül ein schraubenförmiges Äußeres gibt. Die Isopropylamino-Substituenten sind um jeweils  $7^{\circ}$  verdreht. In Macrocyclus **2a** liegen diese Werte ähnlich. Der Pyrrol-Ring ist fast planar, die N-Methylgruppe ist um  $1^{\circ}$  aus der Pyrrol-Ebene ausgelenkt.

Verbindung **28b** hat eine ähnliche Konstitution wie **28a**. Die Thiophen-Gruppen sind um  $38^\circ$  aus der  $C_2BN$ -Ebene herausgedreht, das Pyrrol steht um  $55^\circ$  gekippt. In Übereinstimmung mit Verdrillungswinkeln des Macrocyclus **2j** sind die TMP-Gruppen stärker verdreht, nämlich um  $25^\circ$ . Der Pyrrolring ist planar, die N-Methylgruppe minimal ausgelenkt. Die 2-substituierten Thienyleinheiten weisen ähnliche Bindungslängen und -winkel auf wie das Tri(2-thienyl)boran (**1e**).<sup>[47]</sup> Die B-N-Bindungen sind mit 1.398 bzw. 1.421 Å etwas kürzer als in vergleichbaren 2,5-Diborylpyrrolen (1.425 Å)

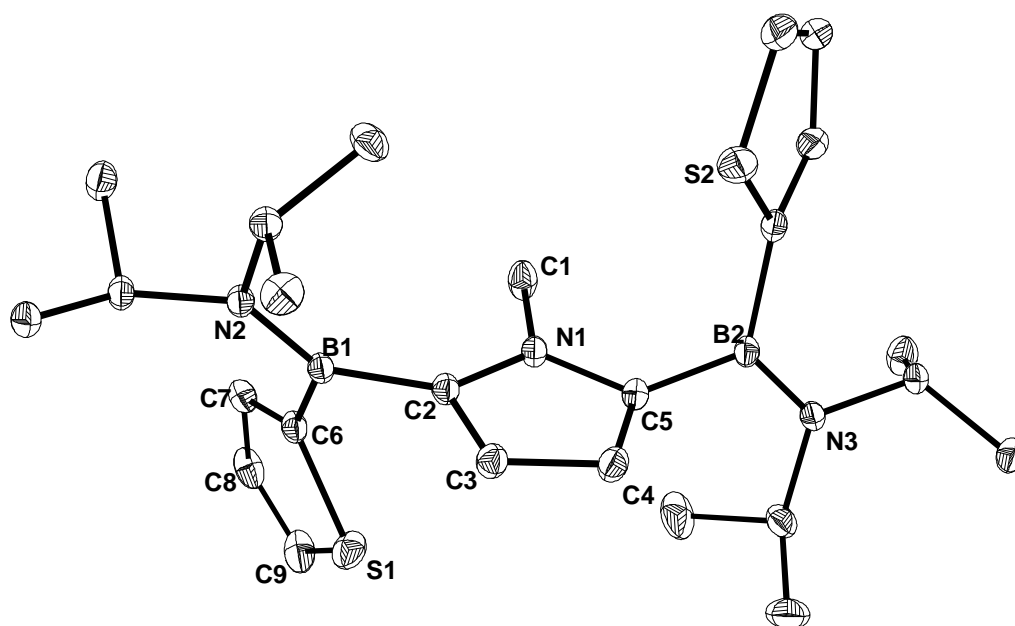


Abbildung 35. Struktur von **28a** im Kristall.

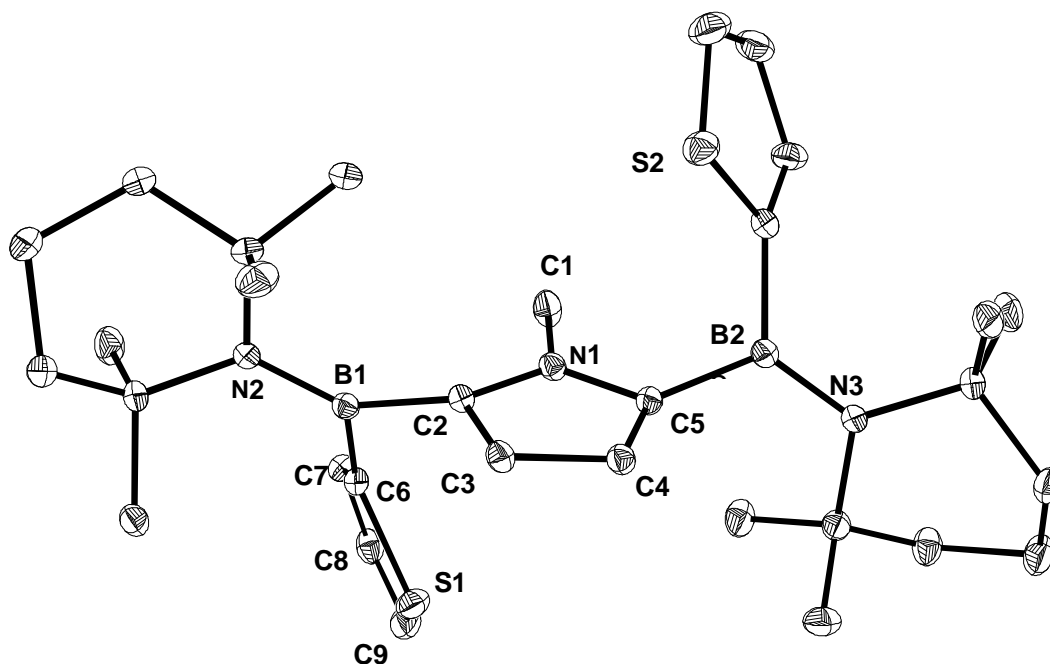


Abbildung 36. Struktur von **28b** im Kristall.

**Tabelle 35. Ausgewählte Bindungswinkel in 28a und b.**

Bindung	Winkel [°] <b>28a</b>	Winkel [°] <b>28b</b>
N2-B1-C6	122.6(1)	123.0(2)
N2-B1-C2	123.6(1)	122.7(2)
C6-B1-C2	113.8(1)	114.3(2)
B1-C2-C3	131.3(1)	125.3(2)
B1-C2-N1	122.1(1)	126.9(2)
C2-N1-C5	111.4(1)	111.2(2)
C2-C3-C4	108.5(1)	108.4(2)
C3-C4-C5	108.3(1)	108.2(2)
C3-C2-N1	105.8(1)	105.9(2)
C2-C1-N1	106.0(1)	106.3(2)
C4-C5-N1	106.3(1)	106.0(2)

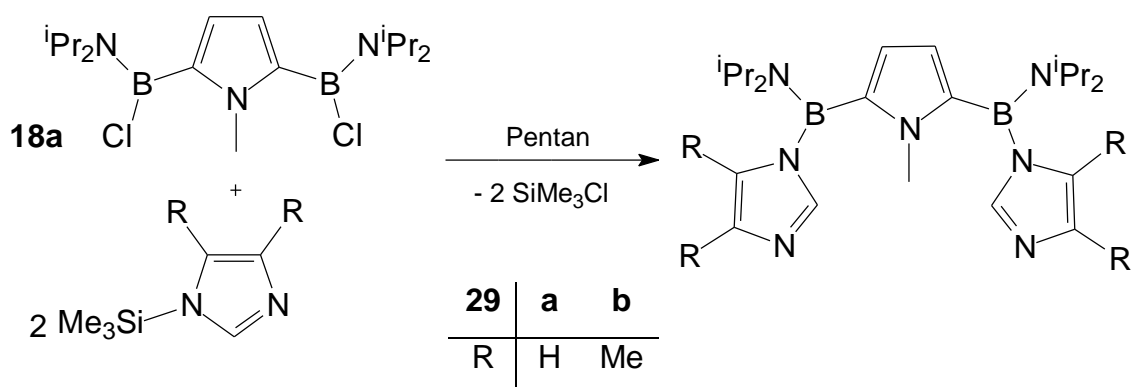
**Tabelle 36. Ausgewählte Bindungslängen von 28a und b.**

Bindung	Abstand [Å] <b>28a</b>	Abstand [Å] <b>28b</b>
B1-N2	1.398(2)	1.421(3)
B1-C6	1.582(2)	1.578(3)
B1-C2	1.577(3)	1.565(3)
N1-C2	1.387(2)	1.386(3)
N1-C1	1.449(2)	1.452(3)
N1-C5	1.383(2)	1.381(3)
C2-C3	1.381(2)	1.388(3)
C3-C4	1.417(2)	1.412(3)
C4-C5	1.381(2)	1.387(3)

### 3.7.1.6 2,5-Bis(diisopropylamino-N-imidazolylboryl)-N-methylpyrrole 29a, b

Analog zu **27** werden die Bisimidazolylpyrrole **29a** und **b** hergestellt. Edukt **18a** wird jeweils in gekühlte Pentan-Lösungen von N-Trimethylsilylimidazol bzw. 1-Trimethylsilyl-4,5-dimethylimidazol getropft. Nach Auftauen und Rühren werden die weißen Suspensionen abfiltriert und der weiße Feststoff mit Pentan gewaschen.

**29a** wird in 57% Ausbeute erhalten, **29b** in 43%.



Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **29a** zeigt ein Multiplett und zwei Septetts für die Isopropylprotonen, ein Singulett für die N-Methyl-Substituenten des Pyrrols und im aromatischen Bereich jeweils vier Singuletts, beginnend mit dem Signal beider Pyrrolprotonen und den drei Peaks der Imidazol-Wasserstoffe.

Die Signale des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums lassen sich ebenfalls leicht den Kohlenstoffatomen von **29a** zuordnen (siehe Tabelle 37). Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt analog zu **27** eine chemischen Verschiebung von 30 ppm.

**Tabelle 37.** NMR-Daten [ppm] von **29a** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.19 (m, 24H)	22.8 25.7	30
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.51 (sept, 2H) 4.07 (sept, 2H)	46.5 49.7	
$\text{NCH}_3$	2.45 (s, 3H)	35.1	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.37 (s, 2H)	117.2	
$\text{CH}_{\text{imid}}$	6.67 (s, 2H) 6.91 (s, 2H)	121.4 130.1	
$\text{NCH}_{\text{imid-N}}$	7.22 (s, 2H)	141.4	
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		137 (br)	
B			

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Tetramethylderivates **29b** zeigen große Ähnlichkeit mit

denen von **29a**, im Aliphatenbereich sind beide Methylgruppen des Imidazols zu erkennen. In der aromatischen Region treten nur zwei Signale auf, hervorgerufen durch die Pyrrol-Wasserstoffatome und den Protonen der ipso-Kohlenstoffatome der Imidazol-Einheiten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können ebenfalls alle Signale zugeordnet werden. Das  $^{11}\text{B}$ -Signal zeigt analog zu **29a** eine chemische Verschiebung von 30 ppm.

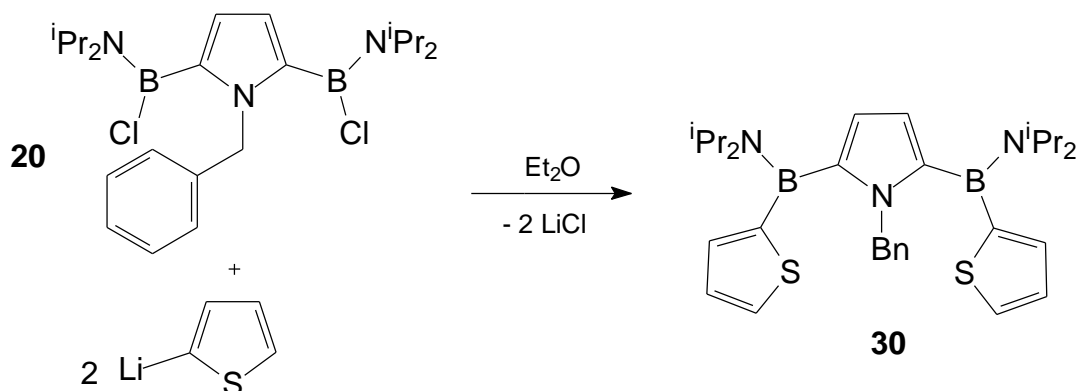
**Tabelle 38.** NMR-Daten [ppm] von **29b** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.13 (d, 12H)	24.3	30
	1.18 (d, 12H)	24.5	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.64 (sept, 2H)	46.4	
	3.93 (sept, 2H)	49.0	
$\text{CH}_3$ imid	1.50 (s, 6H)	9.7	
	1.95 (s, 6H)	12.2	
$\text{NCH}_3$	2.40 (s, 3H)	34.4	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.35 (s, 2H)	118.2	
$\text{C}_{\text{quartär imid}}$		124.8, 135.3	
$\text{CH}_{\text{imid}}$	7.17 (s, 2H)	137.4	
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		n.g.	

EI, CI und FAB-Matrix-Spektren geben keinen Aufschluß zur Bildung von **29a** und **b**. Eine Kristallstruktur von **29a** mit einem Triethylboran-Addukt wird im weiteren Verlauf dieser Dissertation diskutiert.

### 3.7.1.7 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-N-benzylpyrrol **30**

Wie schon die vorigen Bis(2-thienyl)borylpyrrole wird **30** als hellbeiger Feststoff in 28% Ausbeute gewonnen.

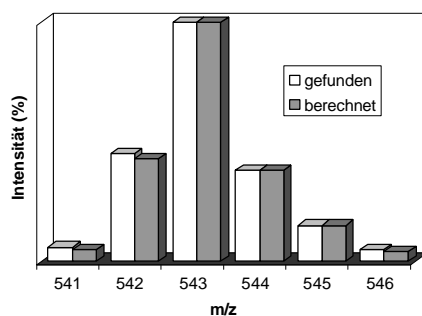


Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die doppelten Signalsätze der Diisopropylaminogruppen beobachtet. Die Benzylsubstitution ist ebenfalls markant. Als Tracer dient die Methylenverbrückung des Benzylrestes, die bei 4.20 ppm zu finden ist. Die Signale der Thienyl- und Phenylprotonen fallen teilweise zusammen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird auf die Zuordnung der Phenyl- und Thienylkohlenstoffatome verzichtet. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt eine breite Resonanz bei 43 ppm.

**Tabelle 39.** NMR-Daten [ppm] von **30** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.03 (d, 12H) 1.13 (d, 12H)	24.7 24.9	43
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.93(sept, 4H)	48.7, 50.3	
$\text{NCH}_2$ benzyl	4.20 (s, 2H)	46.3	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.31 (s, 2H)	113.6	
$\text{CH}_{\text{benzyl}}$	6.53 (m, 2H) 6.97 (m, 3H)	126.6, 127.5 127.7, 129.6 130.3, 134.3	
$\text{C}_{\text{benzyl}}$		140.6	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.02 (m, 4H) 7.38 (d, 2H)		
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		141 (br)	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		145 (br)	

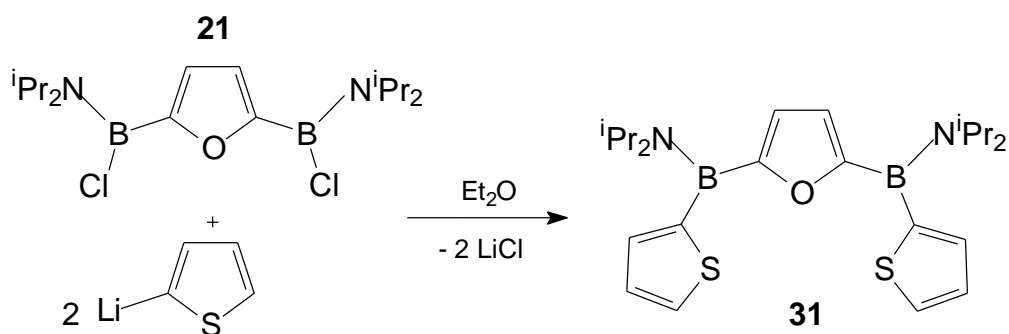
Das EI-Massenspektrum von **30** zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 543$  mit einer Intensität von 18%. Die berechnete Isotopenverteilung stimmt dabei gut mit der gefundenen überein. Als Fragmentationen lassen sich  $M^+ - CH_3$  bei  $m/z = 528$  (Intensität 17%) und  $M^+ - C_3H_7$  (Intensität 11%) bei  $m/z = 500$  erkennen. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt das Entstehen von **30**. Der Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Masse des Molekülions beträgt 3.2 mmu.



**Abbildung 37.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **30**.

### 3.7.1.8 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-furan (**31**)

Auch das 2,5-diborylierte Furan **21** lässt sich mit metalliertem Thiophen zu dem Dreicyclen-Baustein **31** umsetzen.

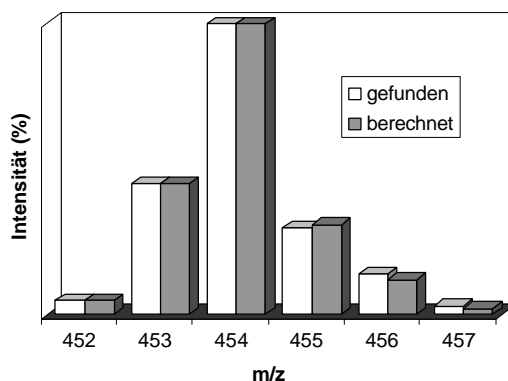


Die Kristallisation des Produktes **31** in Diethylether führt zu farblosen Nadeln in einer Ausbeute von 48%. Der doppelte Signalsatz der Diisopropylamino-Gruppen ist im  $^1\text{H}$ -NMR gut zu erkennen, des weiteren die beiden Furanprotonen als Singulett im Aromatenbereich und die Signale der Thienylprotonen im tieferen Feld. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die doppelten Signale der Isopropyl-Kohlenstoffatome zu finden. Detektierbar sind die sechs Signale der Furanyl und Thienyl-Kohlenstoffatome, als verbreiterte Resonanzen die beiden quartär an das Boratom gebundenen Kohlenstoffatome. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt im Vergleich zu **21** einen kleinen Tieffeldshift ( $\delta = 33$ ).



**Tabelle 40.** NMR-Daten [ppm] von **31** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.13 (d, 12H)	23.7	33
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.17 (d, 12H)	24.3	
	3.80 (sept, 2H)	48.9	
	4.15 (sept, 2H)	49.7	
$\text{CH}_{\text{furan}}\text{yl}$	6.29 (s, 2H)	125.0	
$\text{CH}_{\text{thien}}\text{yl}$	7.00 (m, 4H)	127.7, 127.9	
	7.38 (d, 2H)	132.2	
$\text{C}_{\text{thien}}\text{yl-B}$		144 (br)	
$\text{C}_{\text{furan}}\text{yl-B}$		165 (br)	
<b>B</b>			



**Abbildung 38.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **31**

Der Molekülionenpeak im EI-Massenspektrum wird bei  $m/z = 454$  und einer Intensität von 8% detektiert, desweiteren das Fragmentation des Methylverlustes bei  $m/z = 439$  (Basispeak). Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster stimmen gut überein. Ein HR-EI-Massenspektrum belegt die Bildung von **31**, dessen Massendiskrepanz mit 1.1 mmu gering ist.

### Strukturanalyse von **31**

Aus einer Lösung von **31** in Diethylether werden bei  $-30^\circ\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 8.8851(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.2696(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 80$

13.3975(13) Å,  $\alpha = 92.736(2)^\circ$ ,  $\beta = 106.091(2)^\circ$ ,  $\gamma = 94.070(2)^\circ$ ,  $V = 1282.5(2) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . Beide Thiophen-Substituenten sind fehlgeordnet.<sup>[67]</sup>

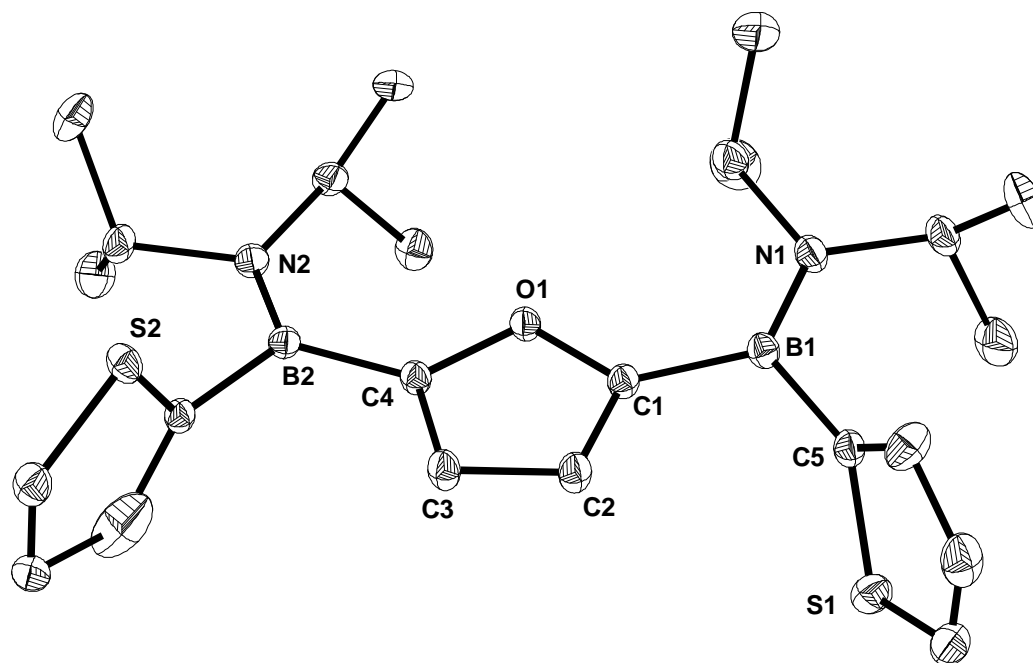


Abbildung 39. Struktur von **31** im Kristall.

Tabelle 41. Ausgewählte Bindungslängen und –Winkel von **31**.

Bindung	Abstand [Å] <b>31</b>	Bindung	Winkel [°] <b>31</b>
N1-B1	1.392(3)	N1-B1-C5	122.8(2)
C5-B1	1.587(3)	C5-B1-C1	110.2(2)
B1-C1	1.570(3)	C1-B1-N1	126.9(2)
C1-O1	1.385(2)	B1-C1-O1	125.7(2)
C1-C2	1.365(3)	B1-C1-C2	126.8(2)
C2-C3	1.410(2)	C1-O1-C4	109.1(2)
C3-C4	1.366(2)	C1-C2-C3	108.1(2)
C4-O1	1.384(2)	C2-C3-C4	108.0(2)
		C2-C1-O1	107.4(2)
		C3-C4-O1	107.4(1)

In **31** sind alle Bor- und Stickstoffatome planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt  $360^\circ$ . Während sich in **28a** und **b** die Thiophen-Gruppen gegenläufig aus den Ebenen drehen, sind die Thiophen-Substituenten in **31** gleichsinnig um je  $86^\circ$  aus

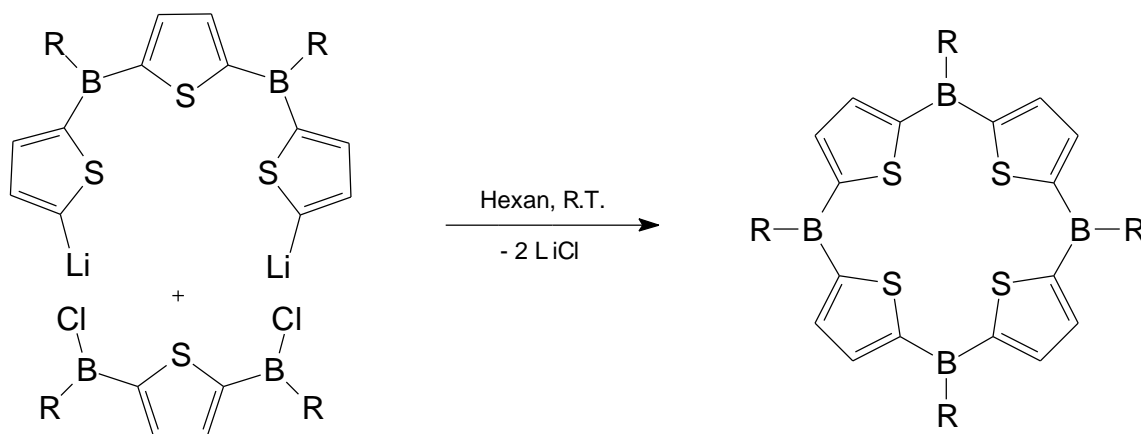
der C<sub>2</sub>BN-Ebene gelenkt, das Furan um 7°. Die Isopropylamino-Substituenten sind um jeweils 10° verdrillt. In Macrocyclus **2a** und in **28a** liegen diese Werte ähnlich. Der Furan-Ring ist fast planar. Die 2-substituierten Thiopheneinheiten weisen ähnliche Bindungslängen und –winkel auf wie das Tri(2-thienyl)boran (**1e**). Die B-N-Bindungen sind mit 1.392 Å ähnlich lang wie bei Verbindung **28a** (1.391 Å).

### 3.7.2 Cyclisierungen

Diese Cyclisierungen werden nicht unter Hochverdünnungsbedingungen sondern in Konzentrationen von 30-50 mmol/l durchgeführt.

#### 3.7.2.1 Tetrathiatetraboraporphyrinogene **2a, j**

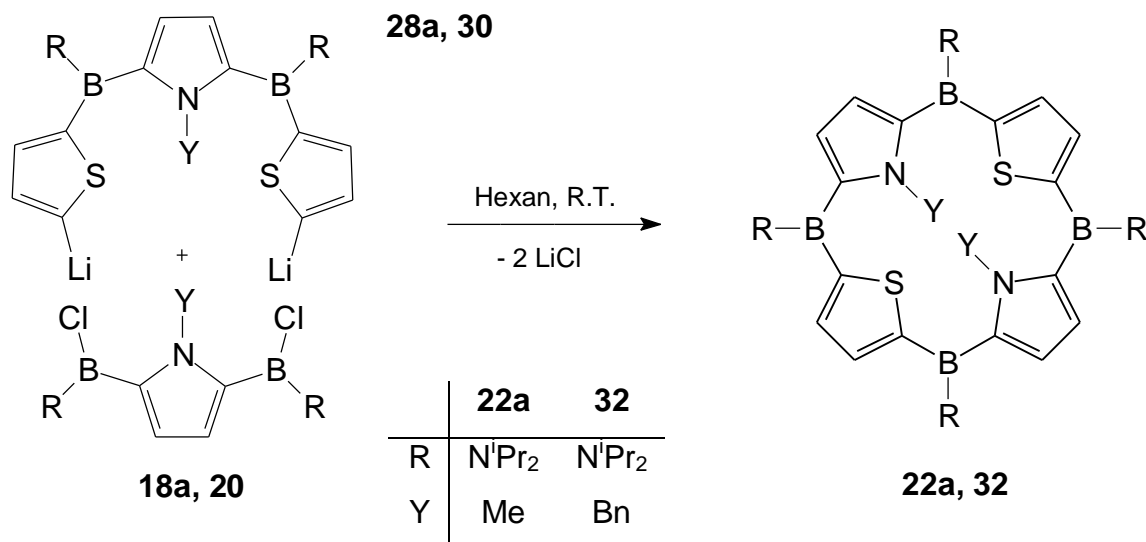
Bei 0°C werden die Bisthienylborylthiophene **26a, b** mit zwei Äquivalenten LiTMP dilithiiert und mit den entsprechenden 2,5--Bis(chlorboryl)thiophenen bei R.T. umgesetzt. Die öligen Produkte werden mit Toluol kristallisiert und man erhält die schon vorgestellten Tetraboraporphyrinogenen in 84% (für **2a**) bzw. 77% (für **2j**) Ausbeute. Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Analysen bestätigen die Synthese der Verbindungen. Für analytische Daten siehe Kap. 5.2.



R		Macrocyclus	Ausbeute
N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	<b>26a + 14b</b>	<b>2a</b>	84%
TMP	<b>26b + 14c</b>	<b>2j</b>	77%

### 3.7.2.2 Dithiatetaboraporphyrinogene **22a** und **32**

Die Dilithiierung von **28a** erfolgt bei 0°C. Tropfenweise wird **18a** bei R.T. zugegeben und nach Aufarbeitung erhält man ein gelborange Öl, aus dem mit Hexan ein weißer Feststoff ausfällt. Macrocyclus **22a** entsteht in 64% Ausbeute.

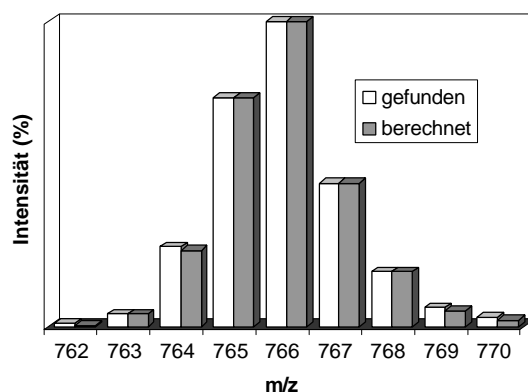


Begründet durch die Symmetrie vereinfachen sich die NMR-Spektren. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden für Verbindung **22a**, hervorgerufen durch die Behinderung der Rotation um die C-N-Achse der Isopropylamino-Substituenten, je zwei Dubletts und Septetts detektiert, ein Singulett für die NCH<sub>3</sub>-Funktion, je ein Singulett für die Pyrrol-Protonen und der Thienyl-Protonen im Aromatenbereich. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum setzt sich der Trend fort. Je zwei Signalsätze für die Diisopropylamino-Kohlenstoffatome, eines für NCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome sind erkennbar. Die aromatischen Pyrrol- und Thiophen-Kohlenstoffatome werden im tiefen Feld detektiert. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird für die vier äquivalenten Boratome ein Signal bei 37 ppm gefunden (vgl. Tabelle 42).

Ausgesprochen gutes Ionisationsvermögen im EI-Massenspektrum zeigt Verbindung **22a**. Mit einer Intensität von 62% kann der Molekülionenpeak bei *m/z* = 766 detektiert werden. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster decken sich nahezu. Während der M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-Peak wenig stark ausgeprägt ist (Intensität 4%), wird das Fragmentation mit Isopropylverlust als Basispeak detektiert. Ein Hochauflösungs-EI-Massenspektrum zeigt eine Differenz zwischen gefundener und berechneter Masse von 1.1 mmu.

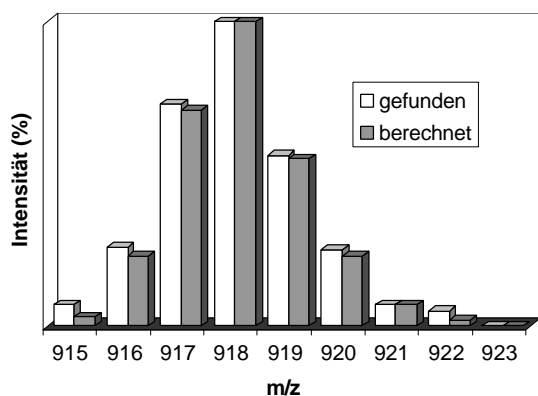
**Tabelle 42.** NMR-Daten [ppm] von **22a** in  $CDCl_3$ .

	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR	
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.33 (d, 24H)	25.2		
	1.38 (d, 24H)	26.5		
	3.52 (sept, 4H)	45.4		
	4.51 (sept, 4H)	51.5		
NCH <sub>3</sub>	2.75 (s, 6H)	36.3		
CH <sub>pyrrolyl</sub>	6.17 (s, 2H)	113.2		
CH <sub>thienyl</sub>	7.30 (m, 4H)	132.1		
C <sub>pyrrolyl</sub> -B		141 (br)		37
C <sub>thienyl</sub> -B		154 (br)		



**Abbildung 40.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **22a**.

Der sterisch sehr anspruchsvolle Macrocyclus **32** wird in gleicher Weise wie die zuvor besprochenen synthetisiert. Das braune, sehr zähe Öl fällt in 15% Rohausbeute an und lässt sich nicht zu einem Feststoff aufarbeiten. Sublimationen und Diffusions-kristallisationsversuche scheitern. NMR-spektroskopische Daten zeigen Signalhaufen in den erwarteten Bereichen, im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wird ein sehr breiter Peak bei 38 ppm detektiert, in Übereinstimmung mit den zuvor

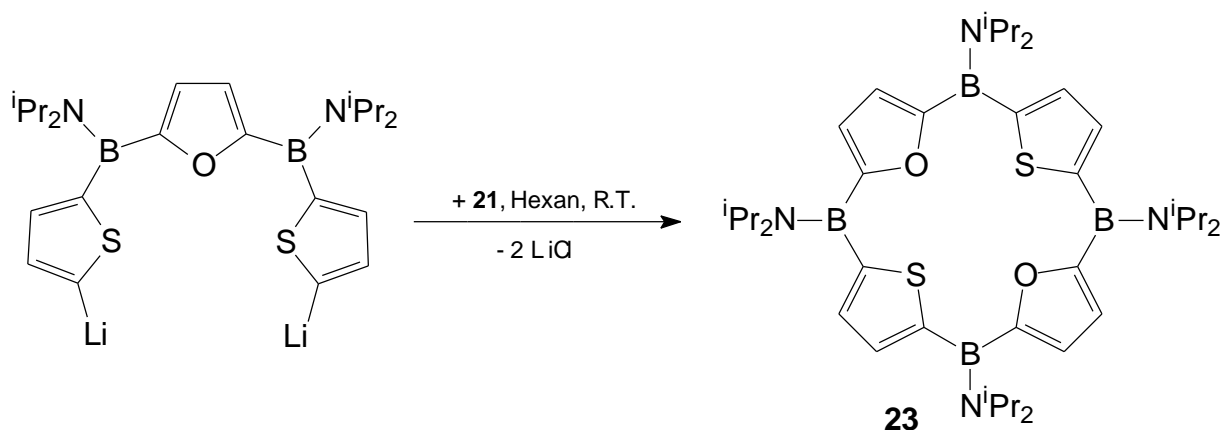


**Abbildung 41.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **32**.

besprochenen Macrocyclen. Das FAB-Massenspektrum bestätigt anhand des Vorliegens des Molekülionenpeaks bei  $m/z = 918$  (Intensität 4%) die Darstellung von **32**.

### 3.7.2.3 Dioxadithiatetraboraporphyrinogen **23**

Auch die Furan-Derivate **21** und **31** können in entsprechender Weise cyclisiert werden. Das leuchtend orange Öl lässt sich durch Zugabe von Hexan in einen beigen Feststoff umwandeln, der in einer Ausbeute von 41% gewonnen wird.

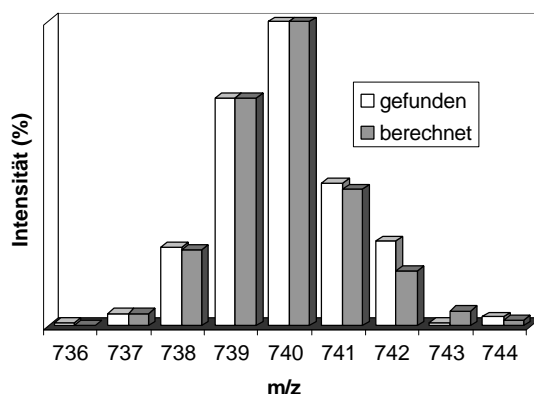


Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt dem des Macrocyclus **22a**. Es werden wieder doppelte Signalsätze für die Diisopropylamino-Protonen gefunden, ebenso wie die beiden Singulets für die vier Furan- und vier Thiophen-Protonen. Die Übereinstimmung lässt sich im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachten. Im  $^{11}\text{B-NMR}$  wird eine Resonanz bei 34 ppm gefunden.

**Tabelle 43.** NMR-Daten [ppm] von **23** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	1.11 (d, 24H) 1.25 (d, 24H) 3.43 (sept, 4H) 4.60 (sept, 4H)	23.0 24.1 46.1 49.0	
$\text{CH}_{\text{furanyl}}$	6.57 (s, 4H)	126.1	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.32 (s, 4H)	134.6	
$\text{C}_{\text{furanyl-B}}$		n.g.	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		n.g.	
<b>B</b>			34

Mit einer Intensität von 2% kann im EI-Massenspektrum der Molekülionenpeak bei  $m/z = 740$  des Macrocyclus **23** gefunden werden. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster stimmen gut überein. Es werden weitere zwei Fragmentationen mit Intensitäten von jeweils 2% bei  $M^+-CH_3$  und  $M^+-C_2H_5$  detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung des Macrocyclus **23**.



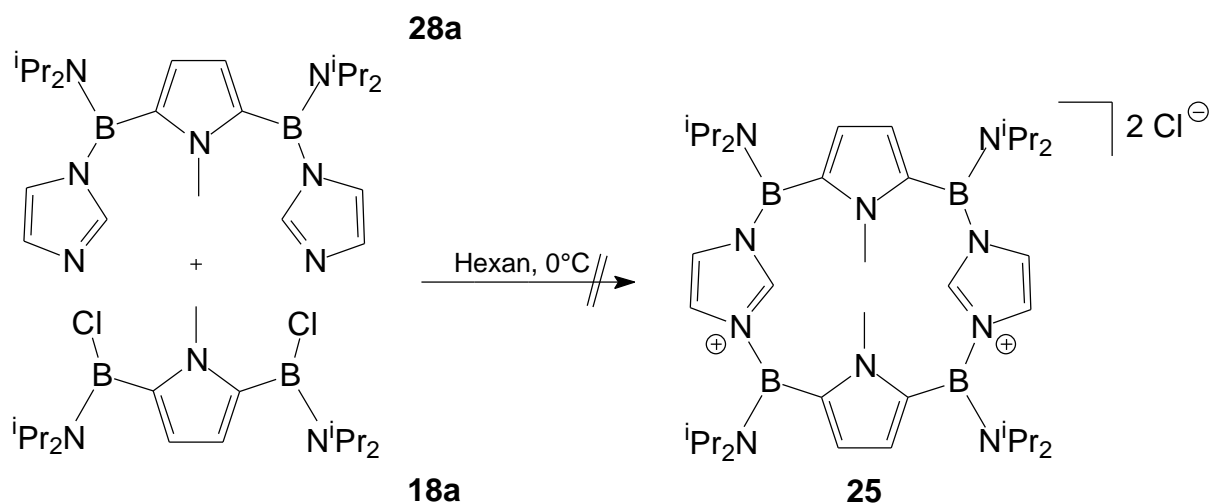
**Abbildung 42.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **23**

Die vorangegangenen Synthesen zeigen eine breite Einsatzmöglichkeit zur Darstellung von aminosubstituierten Tetraboraporphyrinogenen. Durch die trotz sterisch anspruchsvoller Substituenten große Neigung zu amorphen Feststoffen oder zu Feststoffen, die sich durch Zugabe von Lösungsmitteln in Öle verwandeln, war keine Konstitutionsaufklärung der gemischten Tetraboraporphyrinogenen möglich.

#### 3.7.2.4 Versuch zur Synthese von **25**, einem Imidazol- und Pyrrol-enthaltenden Macrocyclus

Die Reaktion des Bisimidazolylpyrrols **29a** mit dem 2,5-Bis(chlorboryl)heteroaren **18a** sollte zu einem Imidazol/Pyrrol-enthaltenden Macrocyclus führen, der zwei Arten von Borbindungen besitzt: Einmal aminosubstituierte C-B-C-Bindungen und adduktartige kationische Imidazolyl-N-B-C-Bindungen, bei denen eine andere Geometrie vorherrscht.

Zur Synthese von **25** werden bei 0°C nach dem Verdünnungsprinzip je ein Äquivalent **29a** und **18a** synchron in eine Hexanlösung getropft. Nach Aufarbeitung der gelben Lösung wird ein schaumig oranges Pulver erhalten.

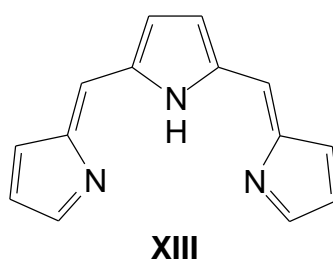


Zuordnungen im  $^1\text{H-NMR}$  können die Darstellung der Verbindung nicht bestätigen, im  $^{11}\text{B-NMR}$  wird ein schwaches Signal bei 6 ppm gefunden. Das erwartete Signal bei 30 ppm fehlt. Auch Electrospray-Massenspektren geben keinen Aufschluß über die Konstitution der Verbindung. Sie zersetzt sich während der Messung.

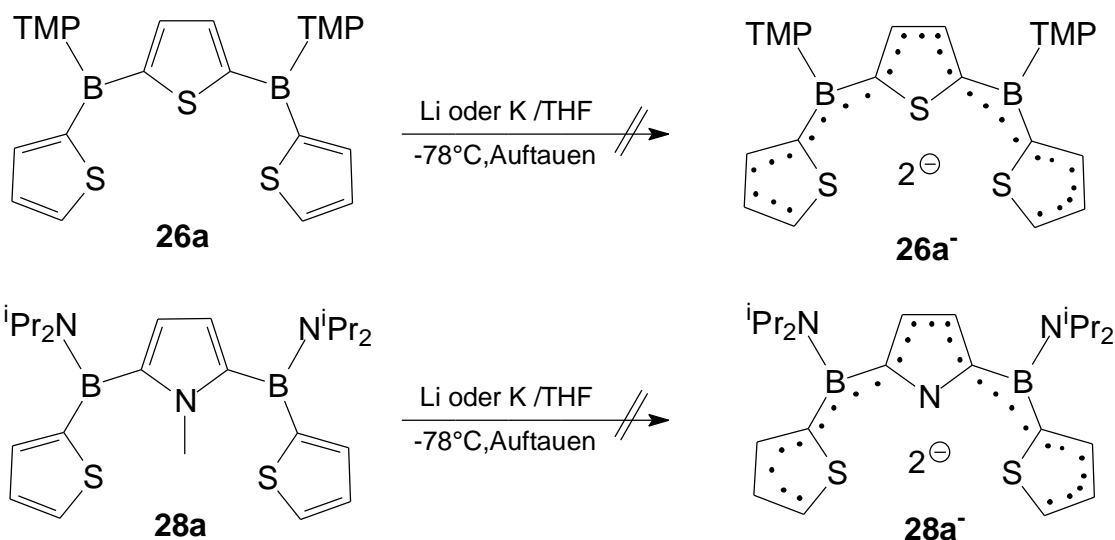
Kristalle von **25** konnten nicht erhalten werden, Kristallisationsansätze in Methylenchlorid zeigten nur Diisopropylammoniumchlorid als Zersetzungsprodukt.

### 3.8 Reaktivität von **26a**, **28a** als elektronenarme Analoga von Tripyrrinen

Porphyrine und Dipyrriene sind schon seit langem bekannte Verbindungen, die zu zahlreichen interessanten Untersuchungen und Entdeckungen im biochemischen wie auch komplexchemischen Bereich führten. Das Bindeglied zwischen beiden, das Tripyrrin **XIII**, wurde erst kürzlich vorgestellt und über einen Pd-Komplex strukturell charakterisiert.<sup>[68,69]</sup> In Tripyrrinen sind drei Pyrrole über Methyleneinheiten verknüpft. In den Diboranaloga sind die zwei verbrückenden Methyleneinheiten durch Borylgruppen ersetzt. Versuche zur Reduktion könnten in einem konjugierten aromatischen System enden.







Dazu werden die Verbindungen jeweils in mit Lithium-Sand und Kalium beschickten THF-Lösungen bei tiefer Temperatur zugetropft und die Reaktion NMR-spektroskopisch bei steigender Temperatur verfolgt.

Während sich die Verbindungen nach Zugabe von Li-Sand und Auftauen auf 0°C ohne vorherige Reaktion zersetzen (sofortige Braunfärbung bei 0°C) wird mit Kalium keine Reaktion beobachtet.

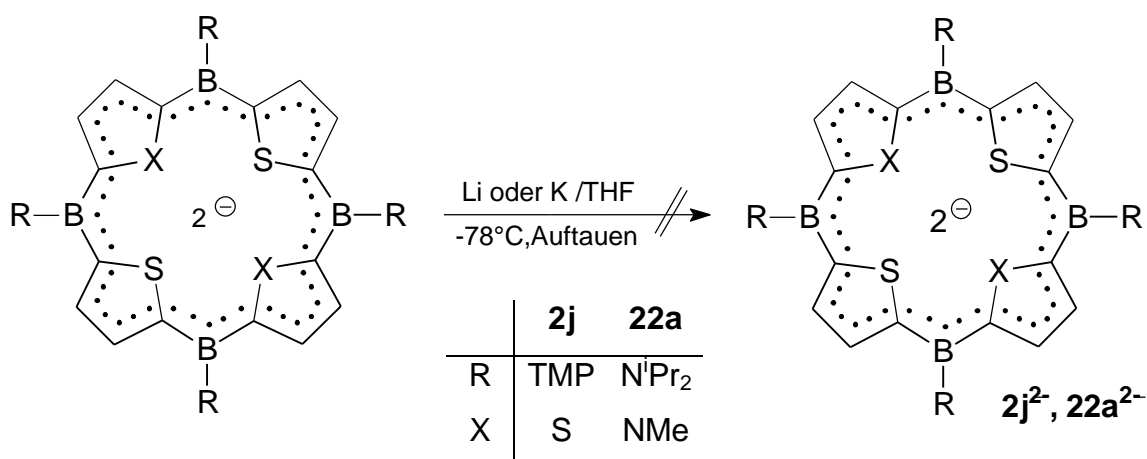
Die Boratome scheinen in den Fällen der Diboraanaloga **26a** und **28a** elektronisch durch die Aminsubstitution zu stark abgesättigt zu sein. Eine über die  $p_z$ -Orbitale der beiden Boratome laufende Delokalisation von Elektronen ist nicht möglich. Dies führt bei der Verwendung von Lithium-Sand zur sofortigen Zersetzung oberhalb gewisser Temperaturbereiche bzw. zu keiner Umsetzung bei Kaliumzugabe.

### 3.9 Reaktivität der Tetraboraporphyrinogene **2j** und **22a**

Verschiedene Versuche zur Reaktivität des Tetraboraporphyrinogens **2a** wurden bereits durchgeführt.<sup>[28]</sup> Außer  $\pi$ -Komplexen von Chromtricarbonyl-Fragmenten mit dem Boraporphyrinogen **2a** konnten keine Synthesen beschrieben werden.

#### 3.9.1 Versuche zur Reduktion von **2j** und **22a**

Wie einleitend ausgeführt wurde, ist eines der Ziele die zweifache Reduktion der Boraporphyrinogene zur Ausbildung eines  $\pi$ -Perimeters. Dies sollte durch den diamagnetischen Ringstrom und die Möglichkeit einer Komplexbildung nachgewiesen werden.



Versuche zur Reduktion werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ausgeführt. Lösungen der Macrocyklen **2j** und **22a** in THF werden in Suspensionen von Lithium-Sand bzw. Kalium eingetroppt und langsam erwärmt. Wie schon bei **26a** und **28a** färbt sich die Reaktionslösung mit Lithium-Sand ab  $0^{\circ}\text{C}$  bräunlich und es können nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Mit Kalium tritt keine Umsetzung ein.

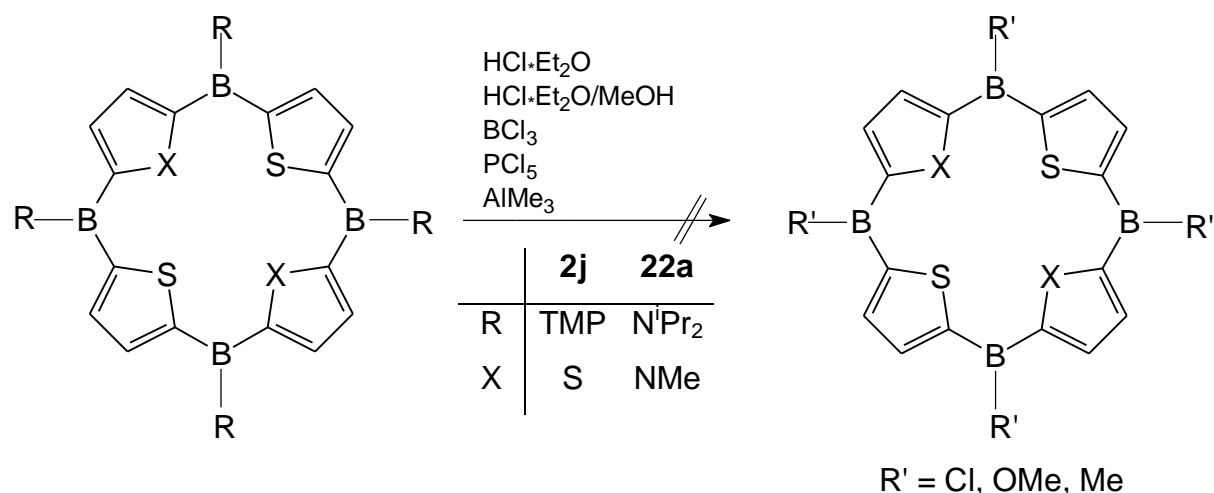
### 3.9.2 Versuche zur Derivatisierung der meso-Positionen von **2j** und **22a**

Alle Cyclisierungsversuche, die zu anderen Substituenten am meso-Boratom der Macrocyklen hätten führen sollen, scheiterten. Deshalb soll versucht werden, nachdem die Bedingungen der Derivatisierung der Di(2-thienyl)borane intensiv untersucht worden sind, nicht-donorsubstituierte Macrocyklen direkt über das Tetraboraporphyrinogen darzustellen. Der Austausch der Aminosubstituenten an den meso-Boratomen soll mit etherischer HCl als Hilfssäure durchgeführt werden, die die Abspaltung der Aminogruppe erleichtert und Rückreaktionen verhindern soll.

Der Austausch von Amino- gegen Chlorsubstituenten ist mit Bortrichlorid oder  $\text{PCl}_5$  bekannt. Auch diese Synthesemöglichkeiten werden überprüft.

Ein anderer Versuch beschäftigt sich mit der direkten Umwandlung in Alkoxyderivate, die potentiell weiter derivatisiert werden können.

Mit dem hochreaktiven Aluminiumtrimethyl können schließlich direkt Methyl-Substituenten eingeführt werden.



In Reihenversuchen wurden die Macrocyclen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit etherischer HCl, etherischer HCl und Methanol, Trimethylaluminium, Phosphor(V)-chlorid und Bortrichlorid versetzt. Nach Aufarbeitung wurden die Rückstände analytisch untersucht. Bei der Umsetzung der Macrocyclen mit etherischer HCl konnten wenigstens massenspektrometrisch Hinweise für eine teilweise Umsetzung gefunden werden. In Cl-Massenspektren konnten chlorierte Ketten von zwei und drei Thiopheneinheiten detektiert werden. Bei Umsetzungen von etherischer HCl mit Methanol konnte Tri(2-thienyl)boran (**1e**) isoliert werden, Umsetzungen mit Trimethylaluminium und Bortrichlorid führten zu keiner Reaktion, die Macrocyclen wurden unzersetzt wieder gewonnen. Die Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  führte zu einem harzartigen Produkt, das sich einer analytischen Untersuchung entzog.

### 3.9.3 Umsetzungen zur Komplexierung von **2j** und **22a**

Eine Komplexierung der Thiopheneinheiten über  $\sigma$ -Komplexe ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Über  $\pi$ -Komplexe von Thiophenverbindungen wurde in einer Vielzahl von Publikationen berichtet.<sup>[70]</sup>

Von Nickel sind Monothiaporphyrin-Komplexe bekannt, bei denen die Thiopheneinheit einen  $\sigma$ -Komplex mit Nickel bildet. Dabei liegt der Pyramidalisierungs-Winkel um das Schwefel-Atom des Thiophens bei  $115^{\circ}$ . Das Porphyrin ist also nicht mehr in der planaren Struktur des freien Liganden, sondern in einer Art „puckered conformation“ fixiert.<sup>[71]</sup>

a) Die Tetrathiamacrocyclen sollen mit Ni(0)-Fragmenten umgesetzt werden, damit es zu einer zweifachen Elektronenübertragung und zur Ausbildung eines planaren Ni(II)-Komplex des Tetrathiatetraboraporphyrinogen-Dianions kommen kann.

b) Die gemischten Tetraboraporphyrine enthalten zwar Einheiten des sehr guten  $\sigma$ -Donors Pyrrol, allerdings sind die Pyrrol-Einheiten durch Methylgruppen „geschützt“. Eine Aufgabe soll sein, in siedendem DMF unter Zugabe von Cu(II)chlorid und wasserfreiem Nickel(II)-chlorid eine Abspaltung des thermodynamisch stabilen Methylchlorid und den Einbau der Zentralatome Ni(II) und Cu(II) zu erreichen.

c) Die Umsetzung mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  soll entweder dazu führen, eine Thiophen-Einheit als  $\sigma$ -Donor gegen ein CO zu substituieren, einen  $\eta^5$ -Komplex unter Ersetzen von drei CO zu bilden oder es könnte Entschwefelung der Thiophenringe eintreten.

Bei den Ansätzen unter Punkt a) kommt es zur Zersetzung des Nickeltetracarbonyls, die Macrocyclen werden zurückerhalten.

Bei Versuchen, die unter b) ausgeführt wurden, wird völlige Zersetzung der Boraporphyrinogene beobachtet. Es konnten keine Fragmentationen in der massenspektrometrischen Analyse gefunden werden. Die Zersetzungen sind auf das siedende DMF zurückzuführen. Das Umsetzen eines Nickelchlorid-Pyridin-Komplexes bei Raumtemperatur in THF führt zu keiner Reaktion.

Aus Umsetzung c) wurde ein schwarzer Feststoff isoliert, dessen massenspektrometrische Analyse keine Hinweise für eine definierte Verbindung gibt.

### **3.10 Einführung von Schutzgruppen für Pyrrol und Versuche zur Abspaltung der Benzyl- und BOC-Schutzgruppe**

Ausschließlich thiophenenthaltende Macrocyclen sind komplexchemisch wenig interessant; bisher wurde nur ein  $\pi$ -Komplex mit  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten erhalten. Pyrrol-Einheiten enthaltende Tetraboraporphyrinogene werden in dieser Arbeit dargestellt, jedoch sind diese durch Methylgruppen „geschützt“. Eine komplexchemische Abspaltung unter Ausnutzung des Entstehens des thermodynamisch sehr stabilen und gasförmigen Methylchlorids konnte nicht erreicht werden. Im Ergebnis sollte eine Schutzgruppe gesucht werden, die sich bei den teils drastischen Bedingungen der Boraporphyrinogensynthese als resistent erweist und zudem nach Synthese des Macrocyclus leicht entfernt werden kann. Vorversuche wurden bereits mit Trimethylsilyl- und Phenylsulfonsäuregruppen durchgeführt. Bei der Umsetzung von N-trimethylsilylgeschützten Pyrrolen mit Dichlorboranen kommt es allerdings zu einem unerwünschten Si-B-Austausch am Stickstoffatom resultierend in 1,2-diborylierten Verbindungen.<sup>[29,72]</sup> Nach Dilithierung und Umsetzung von

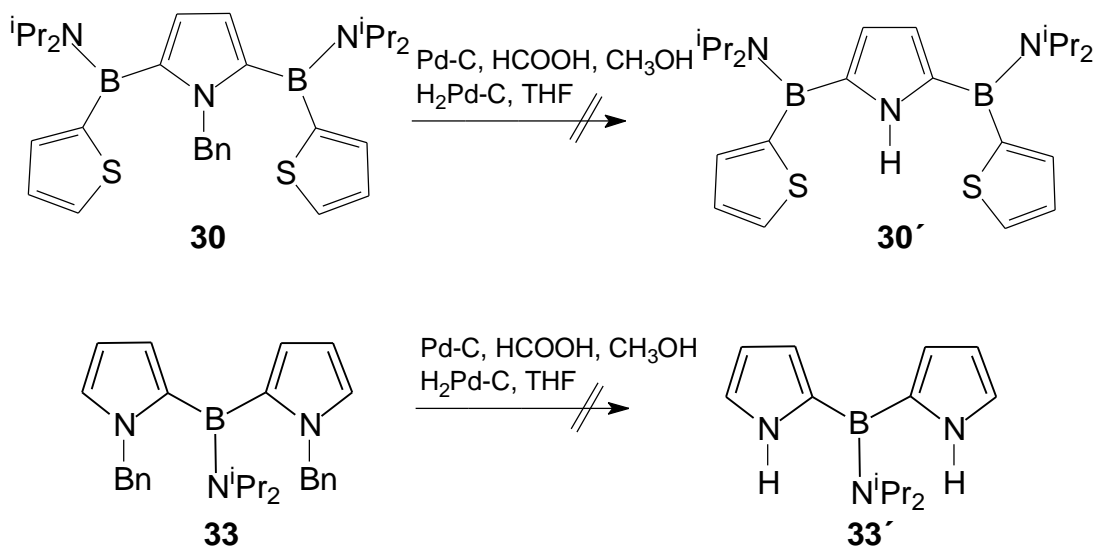
Dichlorboranen mit N-geschütztem Phenylsulfonylpyrrol kam es zu totaler Zersetzung der Reaktionsprodukte. Als mögliche weitere Schutzgruppen sollten Benzyl-Reste und BOC eingesetzt werden.

### Die Benzylschutzgruppe

Sehr stabil erweist sich die Benzylgruppe gegenüber den drastischen Dilithierungsreaktionen zum Aufbau von Macrocyclen.

Wie bereits in Kapitel 3.6.1 beschrieben, läßt sich N-Benzylpyrrol problemlos nach 16 h Rückfluß in 2,5-Stellung dilithieren und mit Dichlorboranen umsetzen. Die Bildung des Dreicyclen-Bausteins **30** mit 2-Lithiothiophenid ist ebenfalls möglich. Bei der Cyclisierung treten allerdings wegen der sterischen Überfrachtung der Pyrrol-Einheiten durch zwei Benzylgruppen große Probleme auf. In geringer Ausbeute entsteht Macrocyclus **32**, der nicht weiter gereinigt werden konnte.

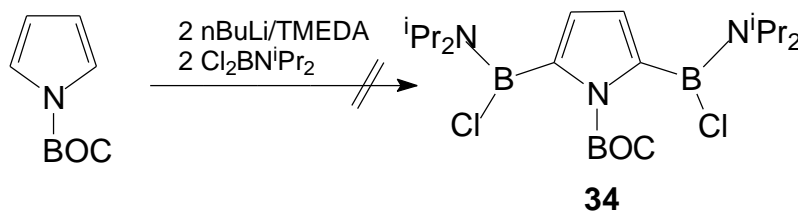
Versuche zur Abspaltung der Schutzgruppe werden deshalb nicht an diesem Macrocyclus durchgeführt, sondern an dem 2,5-Bis(diamino-2-thienylboryl)pyrrol **30** und an der Modellverbindung **33**, die literaturbekannt ist und problemlos synthetisiert werden kann.<sup>[33]</sup>



Die Umsetzung der Verbindungen in einer Ameisensäure/Methanol-Mischung mit Palladiumkohle<sup>[73]</sup> und der Umsetzung mit Paladiumkohle und eingeleitetem Wasserstoff in THF führten nur zu totaler Zersetzung.<sup>[74]</sup> Es konnten keine Hinweise auf definierte Produkte erhalten werden.

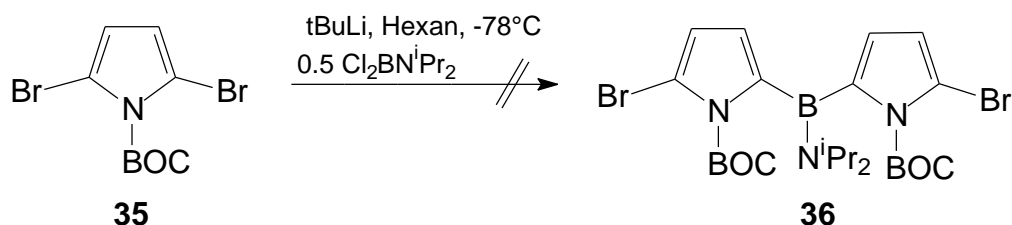
## Die BOC-Schutzgruppe

In der Literatur wird auch die BOC-Schutzgruppe für geschützte Pyrrole verwendet.<sup>[75]</sup> Die 2,5-Dilithiierung von N-BOC-Pyrrol in siedendem Hexan mit nBuLi und TMEDA und anschließende Umsetzung mit einem Dichlorboran führt zu einem roten Harz, in dem sich nur Spuren des gewünschten Produktes ausfindig machen lassen.

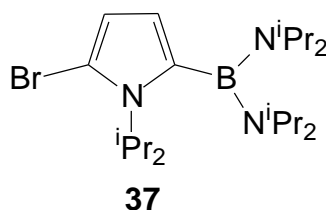


Deshalb soll versucht werden, über eine 2,5-Dibromierung mildere Reaktionsbedingungen für die Dilithiierung zu schaffen.

Nach einer Dibromierung mit NBS<sup>[76]</sup> wird das instabile 2,5-Dibrom-N-BOC-pyrrol **35** bei -60°C in Diethylether mit tBuLi dilithiiert<sup>[77]</sup> und mit einem halben Äquivalent Diisopropylaminodichlorboran umgesetzt.



Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird im <sup>1</sup>H-NMR und massenspektrometrisch festgestellt, daß die BOC-Schutzgruppe abgespalten wurde und sich Verbindung **37** gebildet hat.



## 3.11 Dicarbene aus den Bis(imidazolylboryl)-pyrrolen 29a,b

Die Imidazol-enthaltenden Verbindungen **29a, b** können in Analogie zu von Wacker<sup>[78]</sup> und Weiß<sup>[79]</sup> durchgeführten Additionen von Boranen an Imidazole zu für



ipso-C-Atoms ins tiefere Feld. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist dem von **29a** nahezu identisch, das ipso-C-Atom unterscheidet sich nur geringfügig (vgl. Imidazolium-Ion  $\delta = 135.0$ ).<sup>[80]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum finden sich zwei Resonanzen, eines als breites Singulett bei 31 ppm für das aminosubstituierte dreifachkoordinierte Boratom und ein schlankes Quartett bei -21 ppm durch die Kopplung mit den Wasserstoffatomen. Die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{B,H}}$  beträgt 89 Hz; dies liegt im üblichen Bereich für Hydridoborate.<sup>[81]</sup>

**Tabelle 44.** NMR-Daten [ppm] von **38a** in  $\text{CDCl}_3$

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.19 (m, 24H)	21.6 23.9	31,-21(q)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.56 (sept, 2H)	47.1	
	3.97 (sept, 2H)	50.1	
$\text{NCH}_3$	2.55 (s, 3H)	35.7	
$\text{CH}_{\text{pyrrolyl}}$	6.44(s, 2H)	118.5	
$\text{CH}_{\text{imid}}$	6.70 (s, 2H)	122.4, 125.0	
	6.88 (s, 2H)		
$\text{NCH}_{\text{imid-N}}$	7.41 (s, 2H)	140.5	
$\text{C}_{\text{pyrrolyl-B}}$		n.g.	

Wie schon bei den Verbindungen **29a**, **b** können in Massenspektren keine Fragmentationen des Adduktes erhalten werden.

Das ethylsubstituierte Boranaddukt **38b** (Ausbeute 81%) zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zusätzlich zwei relativ breite Signale im hohen Feld. Die Integration liefert ein Verhältnis von 2:3, was auf die Bor-gebundenen Ethylgruppen zutrifft. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Kohlenstoffatome erkennbar. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum beobachtet man zwei Signale, je ein breites bei 34 ppm und für das tetrakoordinierte Boratom bei -2 ppm.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden erhalten (siehe S.97).



**Tabelle 45.** NMR-Daten [ppm] von **38b** in  $CDCl_3$ .

	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
$BCH_2CH_3$	0.18 (m, 4H)	10.3	34,-2
$BCH_2CH_3$	0.45 (m, 6H)	15.4	
$CH(CH_3)_2$	1.18 (m, 24H)	23.5	
		26.0	
$CH(CH_3)_2$	3.57 (sept, 2H)	47.8	
	3.90 (sept, 2H)	50.0	
$NCH_3$	2.45 (s, 3H)	35.5	
$CH_{\text{pyrrolyl}}$	6.43(s, 2H)	118.8	
$CH_{\text{imid}}$	6.69 (s, 2H)	121.7, 126.0	
	7.02 (s, 2H)	138.9	
$NCH_{\text{imid-N}}$	7.26 (s, 2H)		
$C_{\text{pyrrolyl-B}}$		136 (br)	
<b>B</b>			

Das am Imidazol 4,5-dimethylsubstituierte Produkt **38c** (Ausbeute 71%) zeigt ein ähnliches spektroskopisches Verhalten wie **38a**. Die Werte dazu sind in Tabelle 46 zu finden. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum detektiert man zwei Signale; ein breites Signal bei 30 ppm und ein schlankes Signal, als Quartett aufgespalten, bei -20 ppm.

**Tabelle 46.** NMR-Daten [ppm] von **38c** in  $CDCl_3$ .

	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	$^{11}B$ -NMR
$CH(CH_3)_2$	1.15 (d, 12H)	24.5	30, -20(q)
	1.19 (d, 12H)	25.0	
$CH(CH_3)_2$	3.60 (sept, 2H)	47.2	
	3.84 (sept, 2H)	48.8	
$CH_3_{\text{imid}}$	1.52 (s, 6H)	9.8	
	1.90 (s, 6H)	12.0	
$NCH_3$	2.46 (s, 3H)	34.9	
$CH_{\text{pyrrolyl}}$	6.45 (s, 2H)	117.8	
$C_{\text{quartär imid}}$		123.9, 134.7	
$CH_{\text{imid}}$	7.37 (s, 2H)	137.9	

### Kristallstrukturanalyse von **38b**

Aus einer Lösung von **38b** in Methylenchlorid werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **38b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, die Elementarzelle hat die Parameter  $a = 8.9975(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.8278(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.4247(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 72.2300(10)^{\circ}$ ,  $\beta = 89.0270(10)^{\circ}$ ,  $\gamma = 82.895(10)^{\circ}$ ,  $V = 2048.13(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ .

Während in **38b** B1 und B4 tetraedrisch koordiniert sind, sind B1 und B3, sowie N1, N2, N5 planar koordiniert; die Winkelsumme beträgt jeweils  $360^{\circ}$ . Nur die B-N-Bindungen zu den Aminosubstituenten zeigen Doppelbindungscharakter ( $1.387 \text{ \AA}$ ),<sup>[33]</sup> die Bindung B2-N6 liegt im Einfachbindungsbereich mit  $1.512 \text{ \AA}$ . Gegen die  $\text{CBN}_2$ -Ebene verdreht sind die Imidazolsubstituenten mit  $36^{\circ}$ . Die Isopropylaminosubstituenten sind um  $15^{\circ}$  gegen diese Ebene verdrillt. Die Struktur der Imidazol-Substituenten ähnelt denen von Imidazolium-Ionen<sup>[80]</sup>, was an den kurzen C1-N2-Bindungen ersichtlich ist (C1-N2  $135.9 \text{ \AA}$ , N1-C1  $132.0 \text{ \AA}$ ). Die Differenz der beiden C2-N-Bindungen in **38b** von  $0.039 \text{ \AA}$  ist durch die unterschiedliche Natur der Substituenten begründet, während die Bindungen in symmetrisch substituierten Imidazolium-Ionen gleich lang sind.<sup>[79]</sup> Der N1-B1-Abstand ist mit  $1.624 \text{ \AA}$  sehr lang und stimmt mit ähnlichen Addukten<sup>[78]</sup> überein.

**Tabelle 47.** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **38b**

Bindung	Abstand [ $\text{\AA}$ ] <b>38b</b>	Bindung	Winkel [ $^{\circ}$ ] <b>38b</b>
C1-N2	1.359(2)	N1-C1-N2	111.7 (4)
N1-C1	1.320(2)	C1-N2-C3	105.6(3)
N2-C3	1.390(2)	N2-C3-C2	107.5(3)
C3-C2	1.351(2)	C3-C2-N1	108.9(3)
C2-N1	1.382(2)	C2-N1-C1	106.3(3)
N1-B1	1.624(2)	N2-B2-C4	112.1(3)
N2-B2	1.512(2)	C4-B2-N6	127.7(3)
B2-N6	1.387(2)	N6-B2-N2	120.1(3)
B2-C4	1.567(2)		

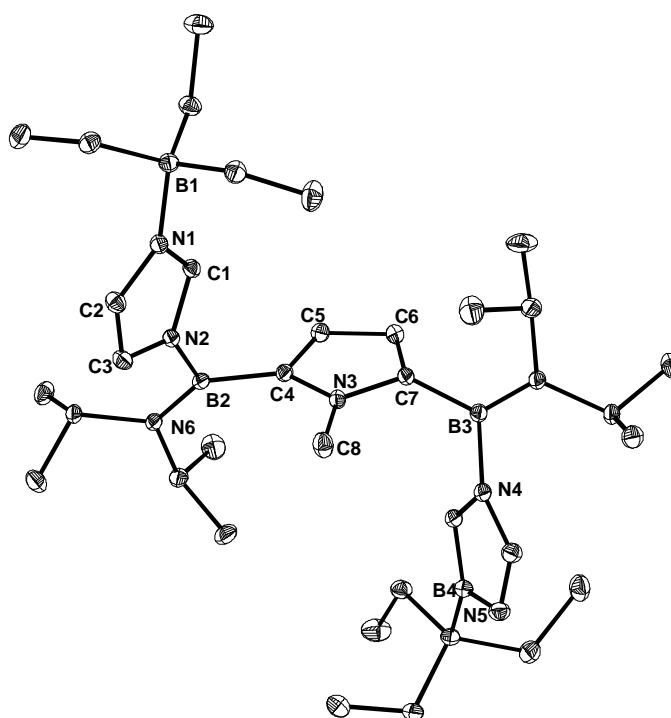
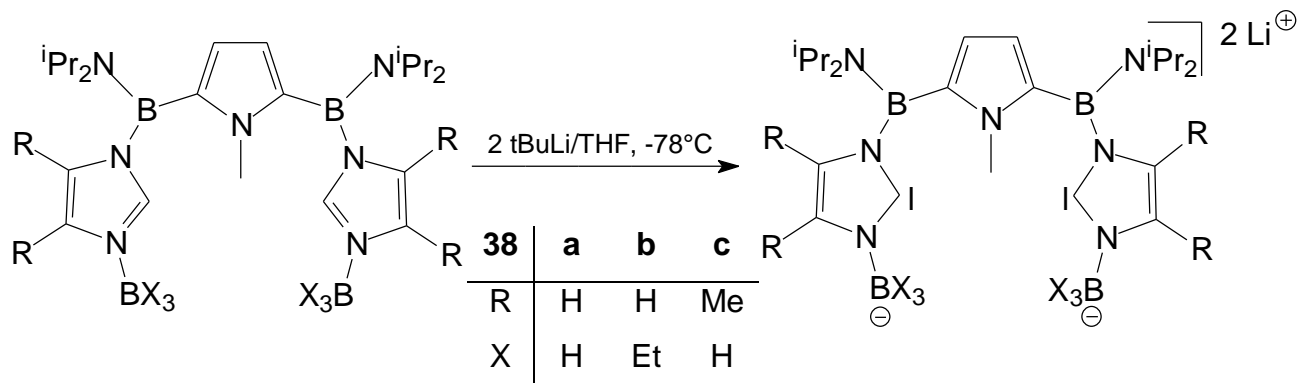


Abbildung 43. Struktur von **38b** im Kristall.

### 3.11.2 Versuche zur Deprotonierung von **38a**, **b** und **c**

Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung der Boran-Addukte **38a**, **b**, **c** wird tButyllithium zugegeben. Die anfangs nach Basenzugabe zitronengelbe Lösung entfärbt sich sofort. Nach Auftauen und Entfernen aller flüchtiger Bestandteile werden NMR-Spektren aufgenommen. In allen Fällen tritt Zersetzung ein, erkenntlich am nicht mehr vorhandenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal für das aminosubstituierte Boratom. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen ebenfalls kein Signal im Tieffeld, wie für Carben-Kohlenstoffatome üblich. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist nicht zu interpretieren.



In weiteren Ansätzen werden die Addukte bei  $-78^{\circ}\text{C}$  lithiert und direkt bei dieser Temperatur zu einer Lösung von zwei Äquivalenten Methyljodid getropft. Damit sollen die *in situ* erzeugten Dicarbene im Falle einer Temperaturlabilität sofort

abgefangen werden. Nach Aufarbeitung ist auch in diesen Reaktionsansätzen nur Zersetzung zu beobachten.

Anscheinend begründet sich die Instabilität der Boranaddukte auf die Bor-Brückenatome, die einem Basenangriff nicht standhalten und quarternisiert werden. Ähnliches wird bei aminoborylverbrückten Bisimidazolen berichtet.<sup>[78]</sup> Dies kann durch die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren bewiesen werden, bei denen in allen Fällen das Signal bei 30 ppm verschwindet und schlanke Signale im quartären Bereich auftauchen.

### 3.12 Analoge Porphyrinogene

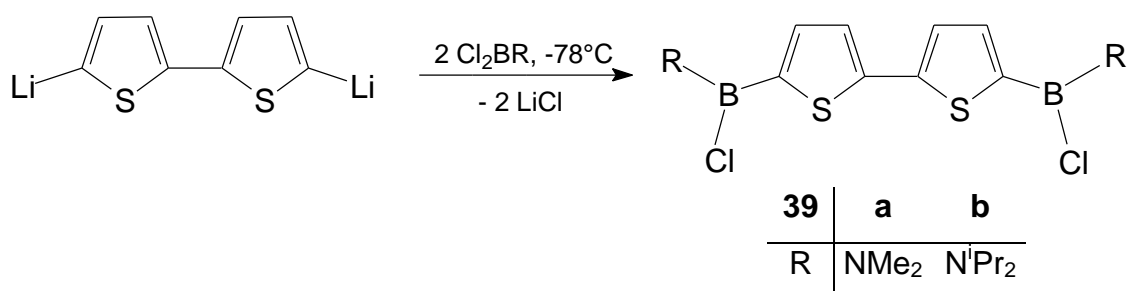
Bisherige Untersuchungen zu Boraporphyrinogenen hatten nur die Analogie zu „gewöhnlichen“ Porphyrinsystemen einbezogen. Interessante Geometrien und Eigenschaften können aber auch von kontrahierten oder expandierten Porphyrinogenen ausgehen. In diesem Kapitel soll über Untersuchungen zu Cyclisierungen von Corrol-, Sapphyrin-, Porphycen- und Rosarin-analogen Systemen berichtet werden.

#### 3.12.1 Synthese eines Tetraboratetrathiaporphycenogens

Bithienylborane sind bisher weitgehend unbekannt; es existiert bislang ein Bithienyl-Derivat mit Mesitylboranen in 5,5'-Position.<sup>[82]</sup>

Prinzipiell sind zwei Möglichkeiten zur Darstellung eines Porphycen-analogen Systems denkbar: Die erste führt über die 5,5'-Dilithiierung von 2,2'-Bithiophen und anschließende Chlorborylierung mit einem Dichlorboran. Eine reduktive Enthlogenierung mit Kalium oder NaK<sub>2,8</sub> sollte zum gewünschten Macrocyclus führen. Die zweite Möglichkeit besteht in der [2+2]-Cyclisierung von Dimethylaminodichlordiboran(4) mit einem 5,5'-dilithiierten Bithiophen.

##### 3.12.1.1 5,5'-Bis(dimethylaminochlorboryl)-2,2'-bithiophen (39a)



Die *in situ* generierte 5,5'-dilithiierte Verbindung wird in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von Dimethylaminodichlorboran getropft. Nach Aufarbeitung wird der hellgelbe Feststoff in einer Ausbeute von 43% erhalten.

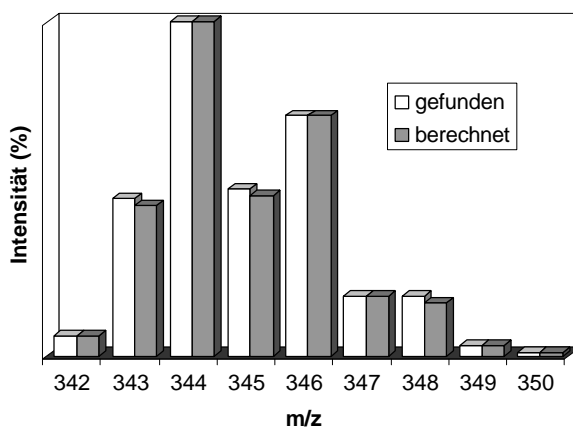
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das Singulett der Dimethylamino-Gruppe detektiert. Die aromatischen Protonen von **39a** werden als zwei Multipletts im tiefen Feld erkannt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal für Dimethylamino-Kohlenstoffatome und drei Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird für die beiden äquivalenten Boratome eine chemische Verschiebung bei 41 ppm detektiert.

**Tabelle 48.** NMR-Daten [ppm] von **39a** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
N-(CH <sub>3</sub> )	2.85 (s, 12H)	46.1	41
CH <sub>thienyl</sub>	7.10 (d, 2H) 7.28 (d, 2H)	125.9, 134.1, 143.1	
C <sub>quart</sub>			
C <sub>thienyl</sub> -B		n.g.	

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 344$  und einer Intensität von 6% gefunden; dessen Isotopenmuster stimmt gut mit dem berechneten überein. Als Fragmentationenpeak wird mit einer Intensität von 16% das  $\text{M}^+$ -CH<sub>3</sub>-Ion bei  $m/z = 329$  detektiert.

**Abbildung 44.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **39a**.



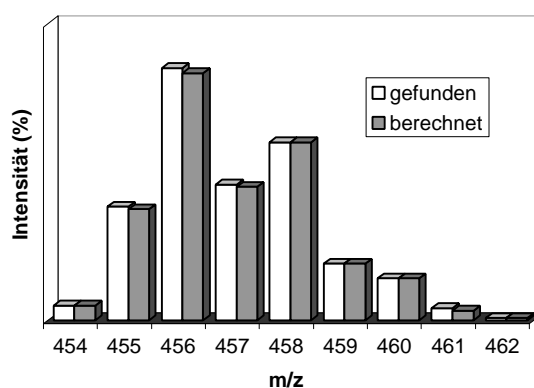
### 3.12.1.2 5,5'-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-2,2'-bithiophen (39b)

**39b** wird in analoger Weise hergestellt. Die Ausbeute der gelblichen Kristalle beträgt 57%. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird die für diesen Substituenten häufig vorkommende Einschränkung in der Rotation der C-N-Achse beobachtet, sichtbar an dem doppelt auftretenden Signalsatz für die Diisopropylamino-Protonen. Dies ist im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ebenso wahrzunehmen. Der  $^{11}\text{B}$ -Wert liegt mit 38 ppm im erwarteten Bereich.<sup>[30]</sup>

**Tabelle 49.** NMR-Daten [ppm] von **39b** in  $\text{CDCl}_3$ .

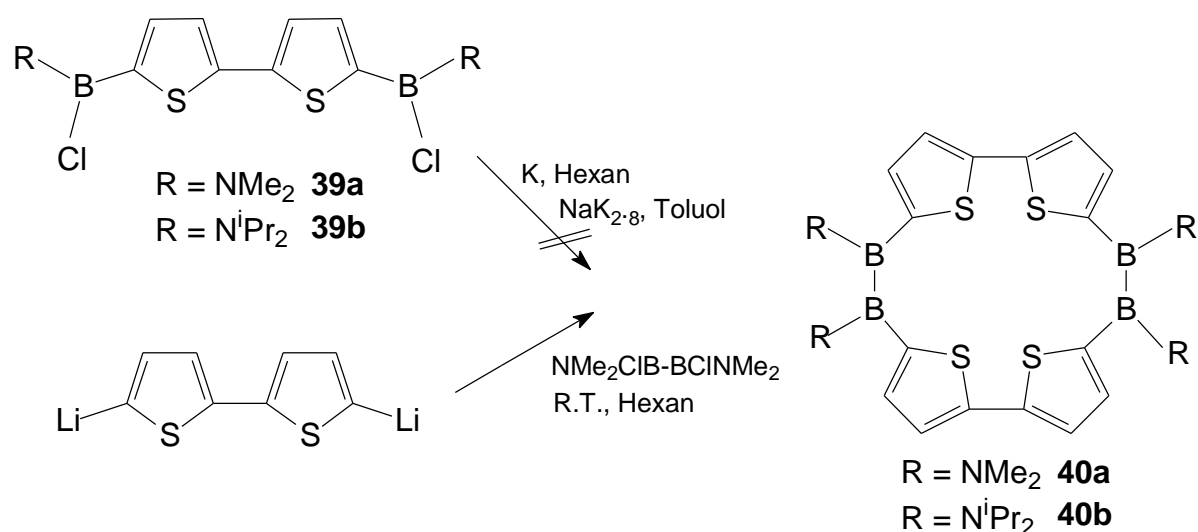
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.15 (d, 12H)	22.1	38
	1.39 (d, 12H)	23.6	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.55 (sept, 2H)	47.8	
	4.45 (sept, 2H)	52.2	
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.22 (d, 2H)	125.0,	
	7.33 (d, 2H)	135.8,	
$\text{C}_{\text{quart}}$		142.3	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		140 (br)	

Das EI-Massenspektrum detektiert den Molekülionenpeak bei  $m/z = 456$  mit einer Intensität von 28%. Das berechnete und gefundene Isotopenmuster decken sich nahezu. Bei  $m/z = 441$  (Intensität 11%),  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  und  $m/z = 413$  (Intensität 18%) werden weitere Fragmentationen von **39b** gefunden. Die Bildung von **39b** wird durch ein HR-EI-Massenspektrum bestätigt. Die Abweichung der gefundenen von der berechneten Masse beträgt 0.9 mmu.



**Abbildung 45.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **39b**.

### 3.12.1.3 Cyclisierungen zu Porphycen-analogen Systemen



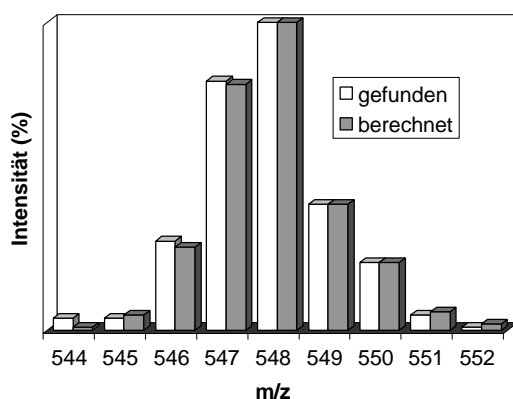
Werden die beiden chlorborylierten Bithiophene **39a**, **b** mit Kalium in Hexan für mehrere Tage gerührt, so kann bei **39a** Zersetzung zu unidentifizierten Verbindungen detektiert werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird bei 3 ppm ein kleines Signal gefunden. Verbindung **39b** mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten reagiert nicht und wird quantitativ zurückerhalten. Kochen in Hexan bzw. mehrtägiges Rühren mit Kalium/Natrium-Legierung führt bei beiden Edukten zur Zersetzung.

Bei einer Hochverdünnungsumsetzung des *in situ* generierten 5,5'-Bithiophen mit einem Diboran(4)-Derivat kann nach Aufarbeitung und Extraktion der ausgefallenen Salze mit heißem Toluol der Macrocyclus **40a** in 16% Ausbeute erhalten werden. Der hellgelbe Feststoff, der sich sehr schlecht in allen gängigen Lösungsmitteln löst, zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal für die Dimethylamino-Einheiten und zwei Multipletts der Bithiophen-Protonen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden drei aromatische Signale der Bithiophen-Kohlenstoff-Atome detektiert, die borgebundenen Kohlenstoffatome werden nicht gefunden. Die aminosubstituierten Boratome werden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 41 ppm beobachtet.

**Tabelle 50.** NMR-Daten [ppm] von **40a** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
$\text{NCH}_3$	2.69 (s, 24H)	47.3	41
$\text{CH}_{\text{thienyl}}$	7.10 (m, 4H) 7.18 (m, 4H)	124.5, 137.3	
$\text{C}_{\text{quart}}$		142.1	
$\text{C}_{\text{thienyl-B}}$		n.g. (br)	

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 548$  und 10% Intensität beobachtet. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster weisen gute Übereinstimmung auf. Der Verlust einer Dimethylaminogruppe bringt das Fragmentation bei  $m/z = 504$  (Intensität 9%) hervor. Das HR-EI-Massenspektrum zeugt von der Bildung des Macrocyclus. Die Massendifferenz zwischen berechnetem und gefundenen Wert beträgt 1.9 mmu.

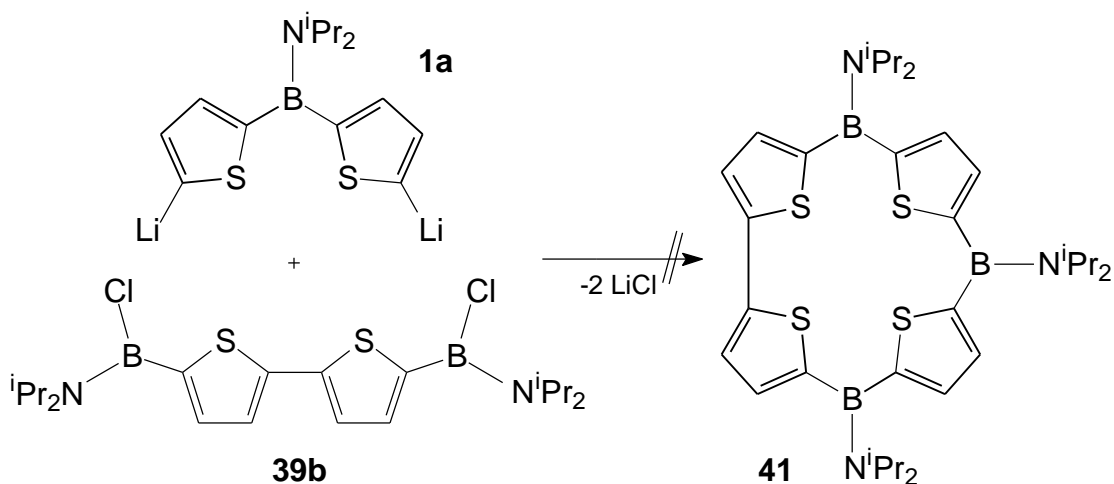


**Abbildung 46.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **40a**.

Die schlechte Löslichkeit von **40b** macht die Züchtung von Einkristallen unmöglich.

### 3.12.2 Versuch zur Darstellung eines Triboracorrologens **41**

Das literaturbekannte Diisopropylaminodi(2-thienyl)boran (**1a**) wird mit LiTMP bei tiefer Temperatur lithiiert und bei R.T. mit dem dichlorborylierten Bithiophen **39b** versetzt. Nach Rühren bei R.T und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man ein schaumig gelbes Öl in geringer Ausbeute. Eine Kristallisation oder weitere Reinigung mißlingen.



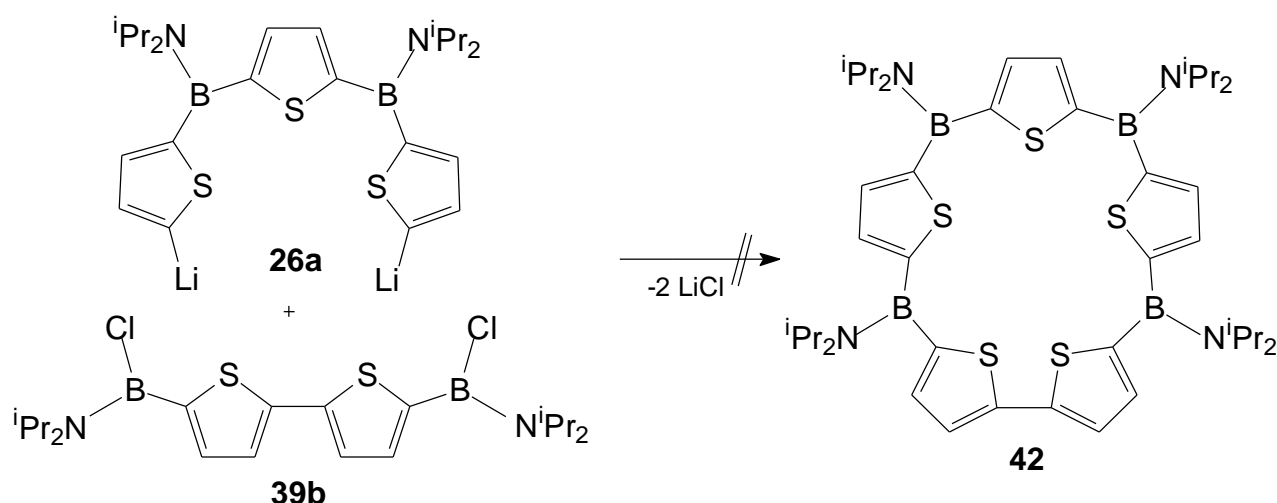


Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen mehrere Signalhaufen; im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erkennt man einige Signale bei 28, 12 und 4 ppm. Im Massenspektrum kann kein Fragmention definierter Zusammensetzung gefunden werden.

Durch die unterschiedlichen Geometrien der Ausgangsverbindungen ist eine Cyclisierung zu einem Corrologen nicht möglich. Die B-Thiophen-B-Winkelspannung scheint so stark zu sein, daß eine definierte Reaktion verhindert wird.

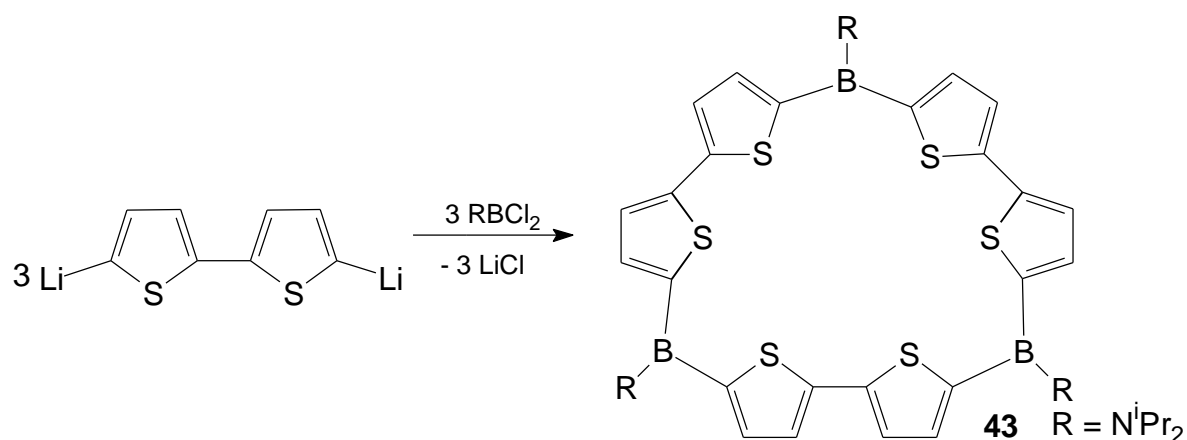
### 3.12.3 Versuch zur Cyclisierung eines Tetraborasapphyrinogens **42**

In einer Hochverdünnungsreaktion (8 mmol/l) in Hexan werden synchron bei R.T. Bis(2-thienylboryl)thiophen **26a** und das 5,5'-Bis(chlorboryl)bithiophen **39b** zugetropft.



Die gelbliche Suspension wird über Nacht gerührt und nach Aufarbeitung ein gelber Feststoff erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen mehrere Signale von Isopropylgruppen und einige Multipletts im aromatischen Bereich. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum wird ein sehr breites Signal bei 40 ppm erhalten. Massenspektrometrische Untersuchungen liefern keine Hinweise auf die Bildung von **42**. Es scheinen sich Oligomere gebildet zu haben, jedoch keine definierten macrocyclischen Verbindungen.

### 3.12.4 Cyclisierung zu Triborahexathiarosarinogen **43**



In einer Hochverdünnungsumsetzung wird in situ hergestelltes 5,5'-Dilithiobithiophenid synchron mit Diisopropylaminodichlorboran in Hexan bei R.T. zur Reaktion gebracht. Es fällt ein gelborange Niederschlag aus. Die Aufarbeitung ergibt das leicht verunreinigte gelborange Produkt in 11%iger Ausbeute, das sich nach Trocknen im Vakuum extrem schlecht in organischen Lösungsmitteln löst.

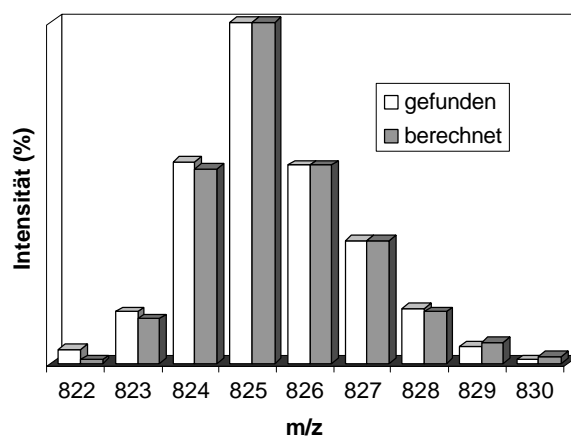
Ein aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt einen Signalsatz für die Protonen der Diisopropylaminogruppe und zwei aromatische Signale für die Bithiophenyl-Protonen. Die Signalsätze sind aufgrund der schlechten Löslichkeit verbreitert, eine Feinstruktur ist nicht zu erkennen. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum weist mit einem Signal bei 38 ppm auf die Entstehung des expandierten Rosarinogens hin.

**Tabelle 51.** NMR-Daten [ppm] von **43** in CDCl<sub>3</sub>

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>11</sup> B-NMR
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.31 (36H)	23.2	
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.10 (6H)	47.8	
CH <sub>thienyl</sub>	6.95 (6H)	128.1	
	7.13 (6H)	134.6 140.3	
C <sub>thienyl</sub> -B		n.g.	38

Im EI-Massenspektrum wird das Molekülion bei  $m/z = 825$  in einer Intensität von 3% mit guter Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Isotopenmuster gefunden. Das Molekül zeigt eine schlechte Ionisierbarkeit mit vielen Fragmenten im

niedrigen Massenbereich was auf eine thermische Zersetzung während der Durchführung des Experimentes hindeutet.



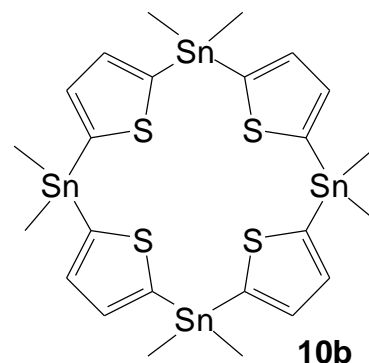
**Abbildung 47.** Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **43**.

Das erste expandierte Boraporphyrinogen kann in niedriger Ausbeute dargestellt werden. Die extrem schlechte Löslichkeit verhindert eine Konstitutionsaufklärung mittels einer Strukturanalyse. Die Verbindung zersetzt sich sehr schnell unter Diisopropylammoniumchlorid-Abspaltung in chlorierten Lösungsmitteln.

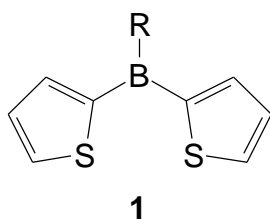
## 4 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Bausteine und die Entwicklung von Syntheserouten zur Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen.

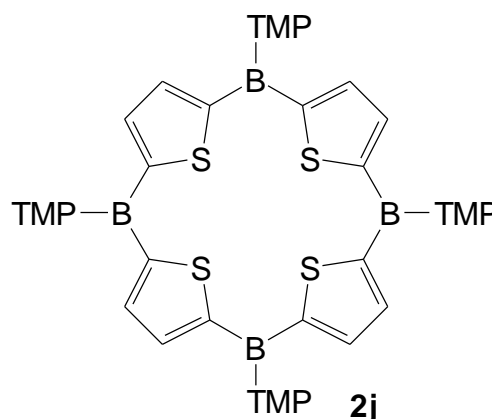
Im ersten Teil der Arbeit wird die [4+4]-Cyclisierung über einen vierfachen Zinn-Bor-Austausch an Stannacalixarenen untersucht. Zwar gelingt die Darstellung des neuen Tetrastannacalixarens **10b** in guter Ausbeute, aber leider verläuft die Synthese von Organyl-substituierten Tetraboraporphyrinogenen durch Umsetzung der Stannamacrocyclen **10a, b** mit Phenyldichlorboran nicht erfolgreich.



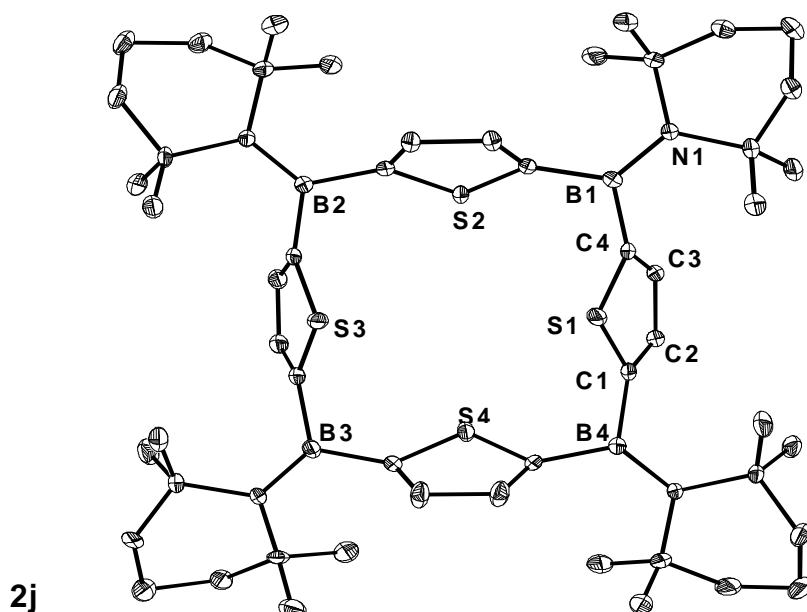
Für die [2+2]-Cyclisierung sind Di(2-thienyl)boran-Derivate **1** notwendig, deren Darstellung ausgehend von 2-Lithiumthienyl in guten Ausbeuten gelingt.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>i</b>	<b>j</b>	<b>k</b>	<b>m</b>
R	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	TMP	Dur	OMe

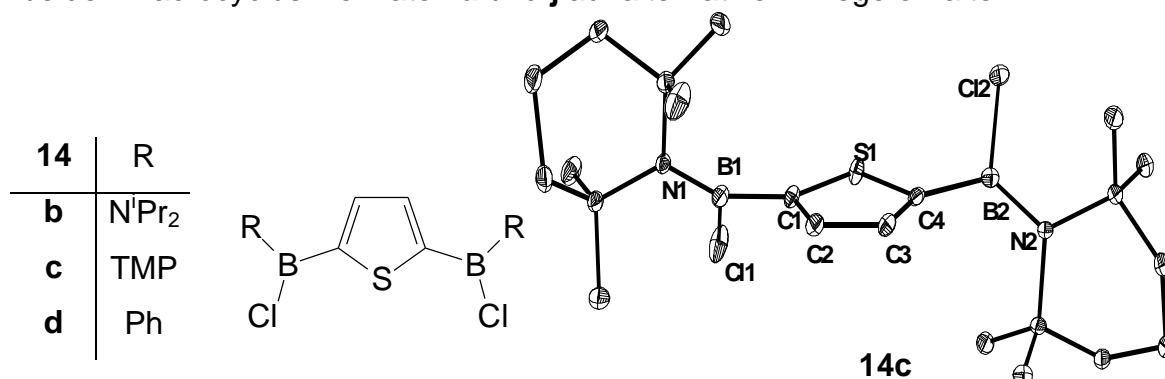


Systematische Untersuchungen zur Substitution von Di(2-thienyl)boranen mit HCl\*OEt<sub>2</sub> als Modellverbindungen für Tetraboraporphyrinogene zeigen, daß bei Anwesenheit eines Reagenzes z.B. Methanol die Abspaltung der Dimethylamino- und Diethylamino-Substituenten am Bor möglich ist. Dies führt zur Darstellung der neuen Methoxy-Verbindung **1m**. Ein Austausch des Methoxy- durch den Methyl-Substituenten unter Bildung von **1c** verläuft erfolgreich. Versuche zur Cyclisierung von **1** führen nur im Falle des Dithienylborans **1j** zu dem Macrocyclus **2j** in hoher Ausbeute. Die Konstitution von **2j** wurde durch eine Strukturanalyse bestätigt und mit der Struktur des Macrocyclus **2a** verglichen.



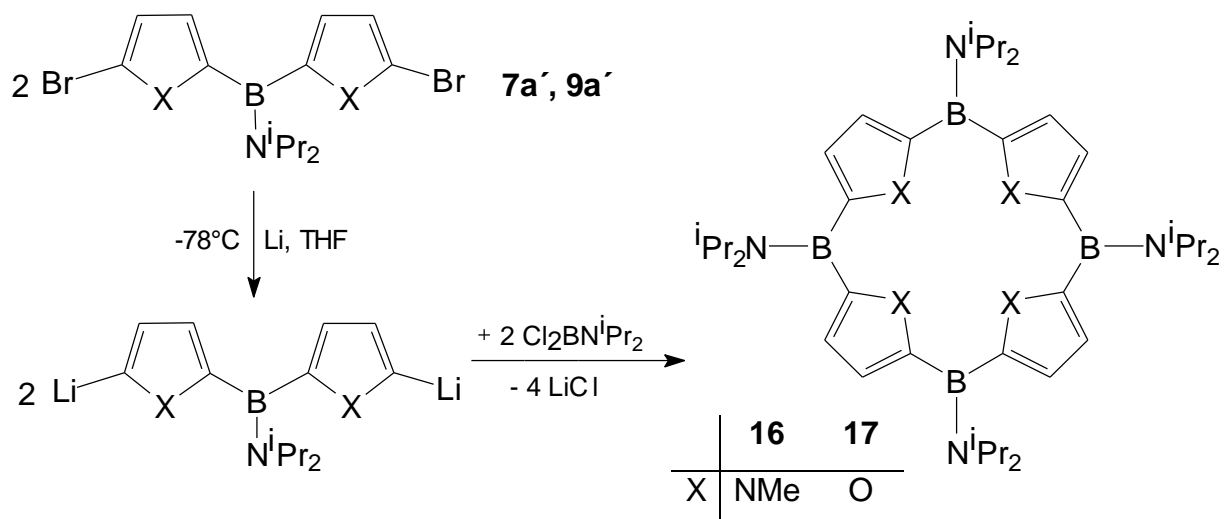
Die 2,5-Bis(chlorboryl)thiophene **14b**, **c** und **d** können über eine 2,5-Dimetallierung von Thiophen und Umsetzung mit verschiedenen Dichlorboranen hergestellt und spektroskopisch sowie strukturell (**14c**) charakterisiert werden.

Über die [2+2]-Cyclisierung von **14b**, **c** mit 2,5-dilithiiertem Thiophen lassen sich die beiden Macrocyclus-Derivate **2a** und **j** auf alternativem Wege erhalten.

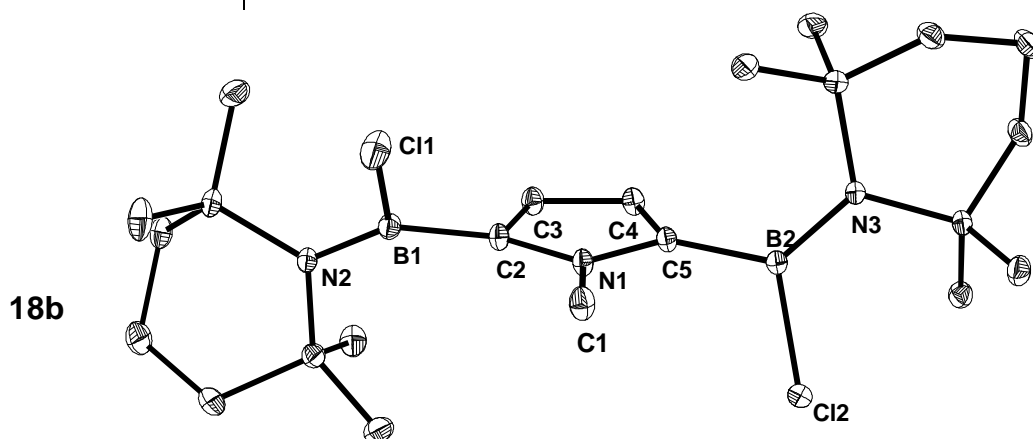
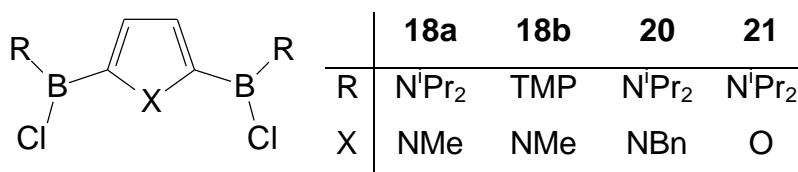


Umsetzungen der Di(2-furanyl)- und Di(2-N-methylpyrrolyl)borane **7a** und **9a** mit LiTMP und Dichlorboranen führten bislang zu keinen macrocyclischen Produkten. Der Grund liegt wohl in der um Größenordnungen geringeren CH-Acidität in 5,5'-Stellung von **7a** und **9a** im Vergleich zu den Di(2-thienyl)boranen **1**.

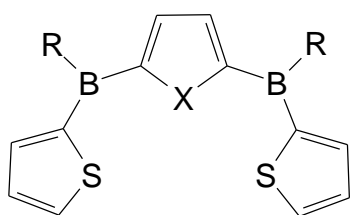
Über eine selektive 5,5'-Dibromierung mit NBS lassen sich die neuen Verbindungen **7a'** und **9a'** herstellen, deren Metallierung mit Li-Sand und Cyclisierung in beiden Fällen erfolgreich verläuft. **16** kann NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert, **17** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Eine Reinigung der Verbindungen gelang aufgrund der Zersetzung bei der Chromatographie nicht.



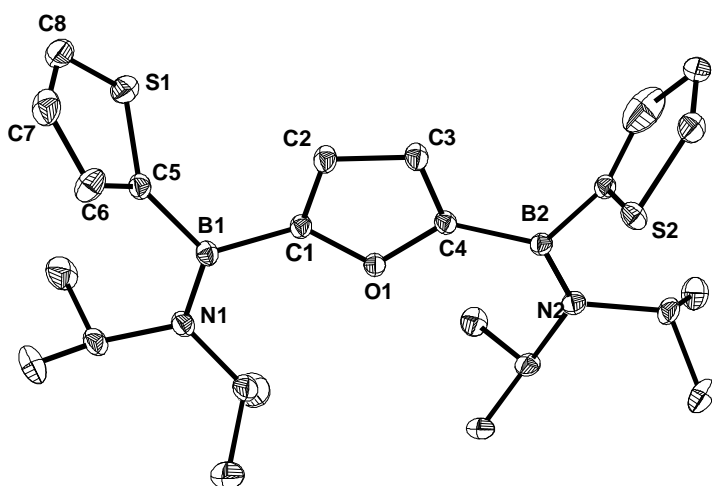
Über eine [3+1]-Cyclisierung, bei der die hohe CH-Acidität von Thiophen ausgenutzt wird, sollten erstmals gemischte Tetraboraporphyrinogene synthetisiert werden. Die Edukte 2,5-Bis(chloroboryl)furane, -N-benzyl- und -N-methylpyrrole können in zum Teil guten Ausbeuten erhalten und strukturell (**18b**) charakterisiert werden.



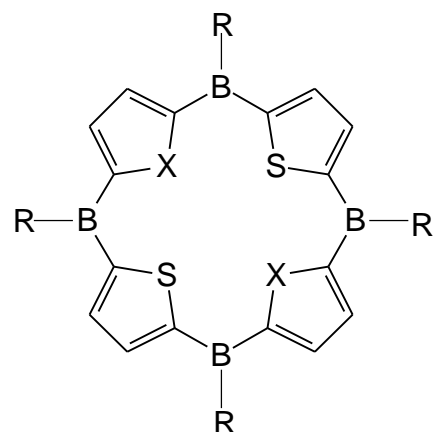
Die für die Cyclisierung benötigten Dreicyclen-Bausteine **26**, **28**, **30** und **31** werden aus 2,5-Bis(chloroboryl)heteroarenen mit 2-Lithiumthienyl hergestellt und strukturell (**28a**, **b**, **31**) untersucht.



	26a	26b	28a	28b	30	31
R	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	TMP	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	TMP	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
X	S	S	NMe	NMe	NBn	O



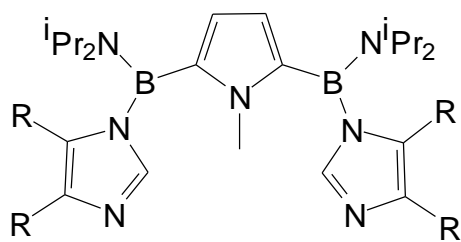
31



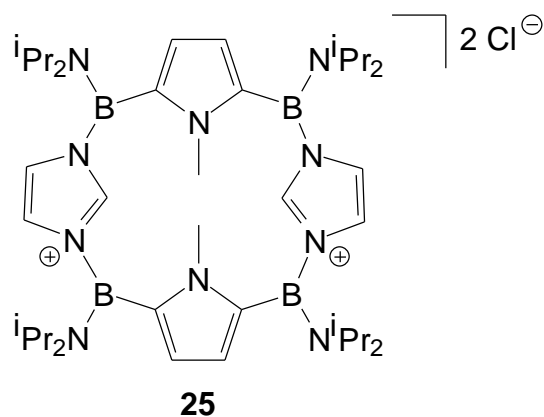
	22a	23	32
R	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
X	NMe	O	NBn

Die Cyclisierung zu den gemischten Macrocyclen gelingt in allen Fällen, das Benzylderivat **32** konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. **22a** und **23** werden NMR-spektroskopisch und über HR-Massenspektrometrie identifiziert.

Um Imidazol- und Pyrrol-enthaltende Macrocyclen zu synthetisieren, wurden Dreicyclen-Bausteine mit Imidazol über eine Silicium-Bor-Austausch-Reaktion hergestellt. Eine Cyclisierung von **29a** zu dem N-Methylpyrrol-Imidazol-Macrocyclus **25** gelang nicht.

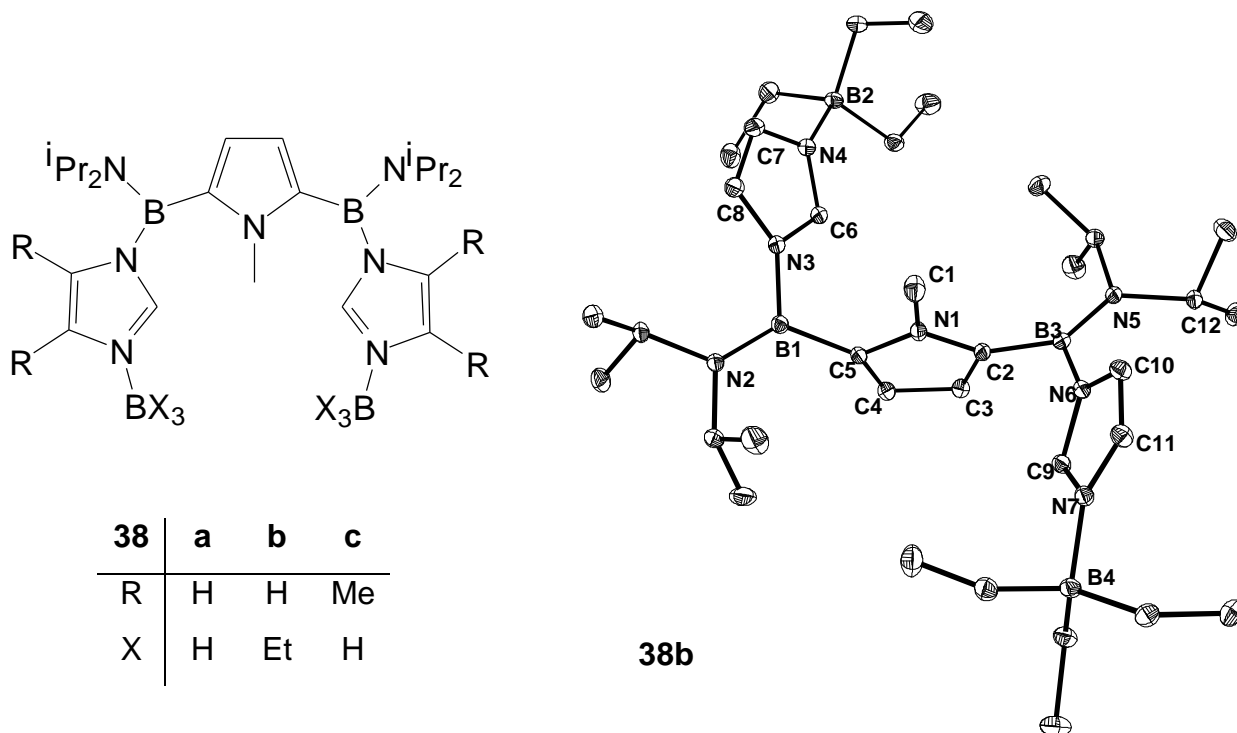


29	a	b
R	H	Me



25

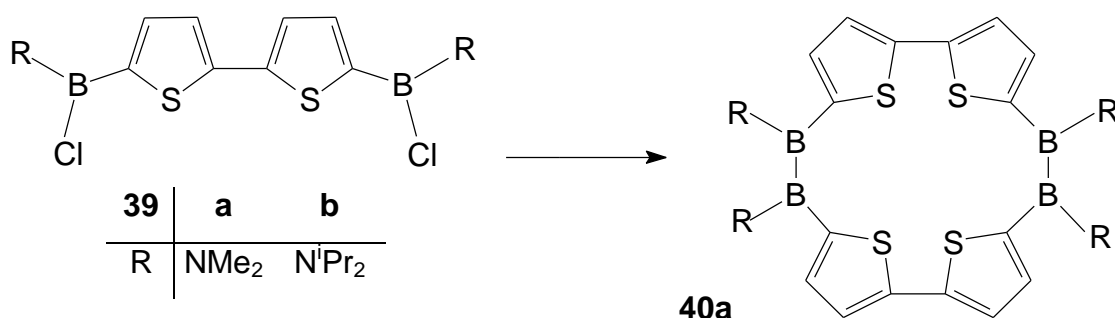
Die Umsetzung der Bisimidazolpyrrole **29a, b** mit Boranen führt zu den Addukten **38a-c**, die hinsichtlich einer Bildung von Carbenen untersucht wurden; die Deprotonierung schlug wegen Zersetzung fehl. Die Konstitution des Bisimidazoladduktes **38b** wird durch die Strukturanalyse bestätigt.



Nicht erfolgreich verliefen die Untersuchungen zur Derivatisierung der Macrocyclen an den meso-Boratomen, da jeweils die Spaltung des Ringes beobachtet wurde.

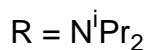
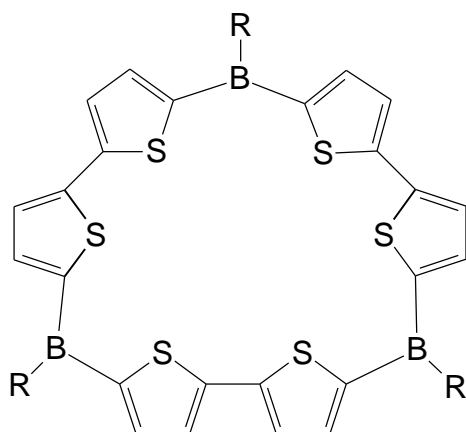
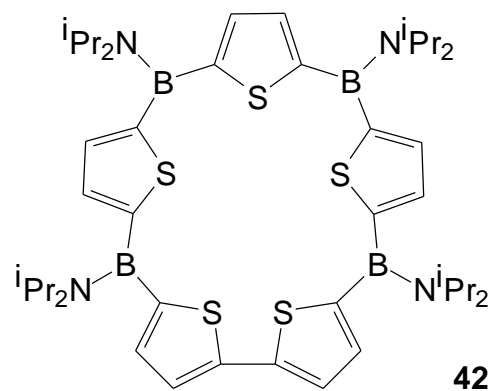
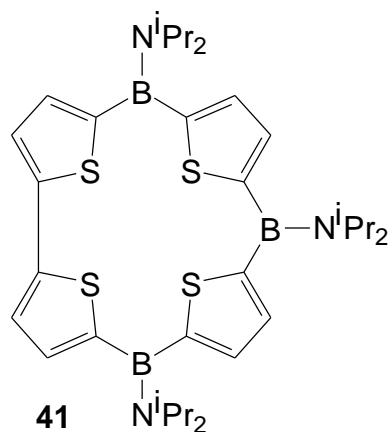
Die Einführung von abspaltbaren Schutzgruppen an Pyrrol vor der Cyclisierung sollte einen Zugang zur Komplexchemie der neuen Macrocyclen eröffnen. Leider gelangen Versuche zur Abspaltung von Benzylgruppen der eingesetzten Modellverbindungen nicht.

Das letzte Kapitel ist porphyrinanalogen Systemen gewidmet. Es wird über die Darstellung von ersten 5,5'-dichlorborylierten Bithiophenen **39a,b** berichtet, deren reduktive Enthlogenierung nicht zur Bildung eines porphycenanalogen Systems führt. Erst die Umsetzung von 5,5'-dilithiiertem Bithiophen mit Bis(dimethylamino)dichlordiboran(4) ergibt den gewünschten Macrocyclus **40a**.





Corrol- oder Sapphyrin-analoga Verbindungen (**41**, **42**) konnten nicht erhalten werden, das expandierte Triborarosarinogen **43** lässt sich durch Hochverdünnungsreaktion aus 5,5'-dilithiiertem Bithiophen und einem Dichlorboran als extrem schwerlöslicher, gelber Feststoff synthetisieren.



## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Allgemeines

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

#### Instrumentelle Analytik:

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

NMR-Gerät	Kern	Frequenz	OperatorIn
JEOL FX-90 Q	$^1\text{H}$	89.55 MHz	Frau B. Termin
	$^{11}\text{B}$	28.75 MHz	Frau D. Gutruf
	$^{119}\text{Sn}$	79.63 MHz	
Bruker DRX 200	$^1\text{H}$	200.13 MHz	Frau B. Termin
	$^{11}\text{B}$	64.21 MHz	Frau D. Gutruf
	$^{13}\text{C}$	50.32 MHz	

Für massenspektrometrische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

Massenspektrometer	Methode	OperatorIn
MAT CH-7	EI	Frau B. Termin Frau D. Gutruf

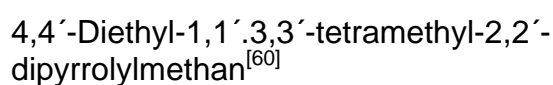
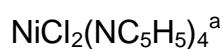
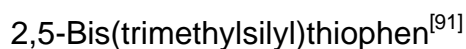
ZAB-2F VH Micromass CTD	EI	Herr Dr. J. Gross Frau A. Seith Herr N. Nieth
Jeol MS Station JMS 700	EI CI FAB HR-EI	Herr Dr. J. Gross Frau A. Seith Herr N. Nieth

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

Die Röntgenstrukturanalysen sind von Herrn Dr. H. Pritzkow mit einem Vierkreis-Diffraktometer SIEMENS Stoe AED2 und einem Bruker AXS Smart CCD (Mo-Ka-Strahlung,  $\omega$ -scans,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator) durchgeführt worden. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93, SHELXL-97 und SHELXTL NT5.1)

### Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und teilweise von Mitarbeitern der Arbeitskreise Siebert, Hofmann und Blümel zur Verfügung gestellt.<sup>a</sup>



## 5.2 Beschreibung der Versuche

### Versuch 1: Darstellung von 2-Lithiumthiophenid

<b>Ansatz:</b>	1.68 g	20.0 mmol	Thiophen
	8.00 ml	20.0 mmol	nButyllithium (2.5 M in Hexan)
	2.28 g	20.0 mmol	TMEDA
	LM	40 ml	Pentan/Hexan

Thiophen wird in Pentan/Hexan gelöst, mit TMEDA versetzt, auf 0°C gekühlt und nButyllithium zugetropft. Die entstandene Suspension läßt man 30 min. bei R.T. rühren. Für weitere Versuche wird diese so erhaltene Suspension direkt eingesetzt.

### Versuch 2: Darstellung von 2,5-Dilithiumthiophenid

<b>Ansatz:</b>	1.68 g	20.0 mmol	Thiophen
	16.10 ml	40.1 mmol	nButyllithium (2.5 M in Hexan)
	4.56 g	40.0 mmol	TMEDA
	LM	40 ml	Hexan

Thiophen wird in Pentan/Hexan gelöst, mit TMEDA versetzt, auf 0°C gekühlt und nButyllithium zugetropft. Die entstandene Suspension läßt man 30 min. bei R.T. rühren und hält sie danach 30 min. am Rückfluß. Nach Abkühlen wird diese Suspension für weitere Versuche direkt eingesetzt.

### Versuch 3: Darstellung von [1<sub>4</sub>]Dimethylstanna-2,5-thienylcalixaren 10b

<b>Ansatz:</b>	0.96 g	10.0 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
	2.20 g	10.0 mmol	Dimethylzinndichlorid
	LM	130 ml	Toluol

Eine Suspension des Lithiumthiophenids wird synchron mit einer Lösung von Dimethylzinndichlorid in Toluol bei R.T. innerhalb 2 h eingetropt. Die entstehende milchig-trübe Suspension wird nach weiteren 16 h Rühren vom entstandenen LiCl abgetrennt und das LM im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißes Pulver.

**Ausbeute:** 2.81 g (4.35 mmol) 22 %

**Eigenschaften:** Weißer Feststoff, Smp.: >220°C

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 200 MHz):** δ = 0.49 (t, 24H, <sup>2</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 30 Hz, Sn-CH<sub>3</sub>), 7.38 [t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>H,117Sn</sub> = 11.8 Hz, (7.1%), <sup>3</sup>J<sub>H,119Sn</sub> = 14.3 Hz, (7.7%) CH<sub>th</sub>]

**<sup>119</sup>Sn-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 79.6 MHz):** δ = -66

**<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 MHz):** δ = -5.4 (<sup>1</sup>J<sub>C,Sn</sub> = 198 Hz, 207 Hz, Sn-CH<sub>3</sub>), 138.4 (<sup>2</sup>J<sub>C,Sn</sub> = 21 Hz, 30 Hz, CH<sub>th</sub>), 143.7 (Sn-C<sub>th</sub>)

**EI-MS:** m/z (rel. Int. %) = 908 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 6)

**Ergebnis:** Der Macrocyclus **10b** kann in recht guter Ausbeute erhalten werden.

#### **Versuch 4: Umsetzung der Tetrastannamacrocyclus-Derivate **10a,b** mit Phenyldichlorboran**

##### **Ansatz 1: Umsetzung mit 10a zu 11a**

450 mg	0.49 mmol	Macrocyclus <b>10a</b>
311 mg	1.96 mmol	Phenyldichlorboran
LM	100 ml	Pentan

Zu einer Lösung des Macrocyclus **10a** in Pentan tropft man innerhalb 1 h bei R.T. ebenfalls in Pentan gelöstes Phenyldichlorboran. Nach 16 h Rühren bei R.T. werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wird ein bräunliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** nicht interpretierbar

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 7

**EI-MS:** keine produktspezifischen Fragmentationen detektierbar

##### **Ansatz 2 : Umsetzung mit 10b zu 2b**

423 mg	0.46 mmol	Macrocyclus <b>10b</b>
292 mg	1.84 mmol	Phenyldichlorboran
LM	200 ml	Pentan

Bei Ansatz 2 wird in noch größerer Verdünnung gearbeitet: Zu dem Macrocyclus **10b**, gelöst in Pentan, werden innerhalb 2 h Phenyldichlorboran, ebenfalls in Pentan gelöst, bei R.T. zugegeben. Nach 16 h Rühren bei R.T. entfernt man alle flüchtigen

Bestandteile im Vakuum und erhält ein dunkelbraunes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** nicht interpretierbar

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 3, 13$

**EI-MS:** keine produktspezifischen Fragmentationen detektierbar

**Ergebnis:** Der vierfache Sn-B-Austausch zu Verbindung **2b** und **11a** findet nicht statt.

### **Versuch 5: Darstellung von Lithiumtetrakis(N-pyrrolyl)borat (12)**

<b>Ansatz:</b>	670 mg	10.00 mmol	Pyrrol
	4.00 ml	10.00 mmol	nButyllithium (2.5 M in Hexan)
	355 mg	2.50 mmol	Bortrifluorid-Diethyletherat
	LM	80 ml	THF

Zu einer Lösung von Pyrrol in THF wird unter leichter Kühlung nButyllithium gegeben. Nach 1 h Rühren bei R.T. kühlt man auf  $-30^{\circ}\text{C}$  und tropft langsam Bortrifluorid-Diethyletherat in THF zu. Nach Auftauen und 16 h Rühren wird alles Flüchtige im Vakuum entfernt und mit einer Pentan/Methylenchlorid (1:1)-Mischung versetzt. Das ausgefallene LiF wird abgetrennt und nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen weißen Feststoff.

**Ausbeute:** 780 mg (2.43 mmol) 90%

**Eigenschaften:** Farbloser kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 5.84$  (m, 8H, CH<sub>py</sub>),  $6.41$  (m, 8CH<sub>py</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 5.4$  (s)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta = 105.8$  (C<sub>3,4py</sub>),  $123.8$  (C<sub>2,5py</sub>)

**FAB-MS:** m/z (rel. Int. %) = 275 (M<sup>+</sup>, 100)

**Ergebnis:** **12** lässt sich in sehr guter Ausbeute synthetisieren.

### **Versuch 6: Umsetzung von Lithiumtetrakis(N-pyrrolyl)borat (12) mit N-Bromsuccinimid**

**Ansatz:**

281 mg	1.00 mmol	Lithiumtetrakis(N-pyrrolyl)borat
1.20 g	8.00 mmol	N-Bromsuccinimid
70 ml	LM	THF

Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von **12** in THF gibt man portionsweise N-Bromsuccinimid unter kräftigem Rühren. Nach 16 h Auftauen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  entfernt man alles Flüchtige im Vakuum. Der dunkelbraune Feststoff wird mit einer Mischung aus THF und Hexan vom entstandenen Succinimid separiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen schlagen wegen der Unlöslichkeit in gängigen deuterierten Lösungsmitteln fehl. In Massenspektren sind keine typischen Fragmentationen detektierbar.

**Ergebnis:** Eine achtfache Bromierung des Pyrrolylborates **12** findet nicht statt. Das Edukt zersetzt sich zu einem unlöslichen, nicht charakterisierbaren Produkt.

### **Versuch 7: Darstellung von Dimethylaminodi(2-thienyl)boran (1g)<sup>[30]</sup>**

**Ansatz:**

1.82 g	20.0 mmol	2-Lithiumthiophenid
1.26 g	10.0 mmol	Dimethylaminodichlorboran
LM	70 ml	Pentan

Das in Pentan vorgelegte Dimethylaminodichlorboran wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  herabgekühlt und innerhalb 30 min. die auf  $-20^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Suspension von 2-Lithiumthiophenid zugetropft. Nach Auftauen und 16 h Rühren bei R.T. wird das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das gelbliche Öl wird einer Säbelkolbendestillation unterworfen. Bei  $65^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$  mbar destilliert das Produkt über, das im Säbelkolben langsam erstarrt.

**Ausbeute:** 1.85 g (8.4 mmol) 84%

**Eigenschaften:** Farbloser, wachsartiger Feststoff, Smp.:  $73-75^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 3.06$  [s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.12(dd, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz

und 3.3 Hz, C<sub>4</sub>H<sub>th</sub>), 7.22 (m, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.52 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 35

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 42.1 (NCH<sub>3</sub>), 127.6 (C<sub>4</sub>H<sub>th</sub>), 130.2 (CH<sub>th</sub>), 135.9 (CH<sub>th</sub>), 142 (br, C<sub>th</sub>B)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int. %) = 221 (M<sup>+</sup>, 18), 178 (M<sup>+</sup> – N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 22)

**HR-EI-MS:** 221.0537 (M<sup>+</sup>) gefunden, 221.0504 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>10</sub><sup>1</sup>H<sub>12</sub><sup>11</sup>B<sup>14</sup>N<sup>32</sup>S<sub>2</sub>), *Dmmu* = 3.3

**Ergebnis:** **1g** wird auf diesem Wege in großer Ausbeute synthetisiert.

### **Versuch 8: Darstellung von Pyrrolidinodi(2-thienyl)boran (1h)**

<b>Ansatz:</b>	2.05 g	22.5 mmol	2-Lithiumthiophenid
	1.71 g	11.3 mmol	Pyrrolidindichlorboran
	LM	70 ml	Hexan

Das in Hexan vorgelegte Boran wird auf –78°C gekühlt und innerhalb 30 min. die auf –20°C vorgekühlte Suspension von 2-Lithiumthiophenid in Hexan zugetropft. Nach Auftauen und 16 h Rühren bei R.T. wird abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Die Reinigung des bräunlichen Öls (Roh-Ausbeute < 10%) mißlingt.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Ring), 2.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 7.00-8.00 (m, verschiedene Signale, CH<sub>th</sub>), sowie weitere Signale im Aliphatenbereich

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = -4, 9, 25, 27, 33

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 247 (M<sup>+</sup>, 14)

**Ergebnis:** Die Darstellung von reinem **1h** gelingt nicht.

### **Versuch 9: Darstellung von Diethylaminodi(2-thienyl)boran (1i)**

<b>Ansatz:</b>	2.01 g	22.1 mmol	2-Lithiumthiophenid
	2.00 g	11.0 mmol	Diethylaminodichlorboran



LM            70 ml            Hexan

Zur auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von Lithiumthiophenid in Hexan gibt man innerhalb 10 min. Diethylaminodichlorboran in Hexan. Nach Auftauen und 16 h Rühren bei R.T. wird vom entstandenen LiCl abgetrennt und die gelbe Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das ölige Produkt wird einer Säbelkolbendestillation unterworfen, wobei bei  $98^{\circ}\text{C}/2.8 \cdot 10^{-2}$  mbar eine farblose Flüssigkeit destilliert, die im Kolben langsam erstarrt.

**Ausbeute:**                            2.43 g (8.8 mmol)            80%

**Eigenschaften:**                    Farbloses, kristallines Produkt, Smp.:  $103^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.21$  (t, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz),  $3.38$  (q, 8H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz),  $7.10$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $7.17$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $7.52$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 35$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 16.1$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ),  $44.3$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ),  $127.7$  ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $129.8$  ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $135.2$  ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $142$  (br,  $\text{C}_{\text{th}}\text{B}$ )

**EI-MS:**                                     $m/z$  (rel. Int.%) = 249 ( $\text{M}^+$ , 28), 234 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 78)

**HR-EI-MS:**                            249.0819 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 249.0817 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_{20}^{11}\text{B}^{14}\text{N}^{32}\text{S}_2$ ),  $D_{\text{mmu}} = 0.2$

**Ergebnis:**                                **1i** wird in hoher Ausbeute erhalten.

### **Versuch 10: Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodi(2-thienyl)boran(1j)**

**Ansatz:**                            1.38 g            15.3 mmol    2-Lithiumthiophenid  
    1.69 g            7.6 mmol    Tetramethylpiperidinodichlorboran  
    LM            50 ml            Diethylether

Zu einer auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 2-Lithiumthiophenid in Diethylether gibt man eine ebenfalls etherische Lösung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodichlorboran, läßt auftauen und rührt über Nacht. Die gelbe Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Komponenten der Lösung im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird aus Diethylether bei  $-20^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert.

**Ausbeute:** 2.06 g (6.50 mmol) 85.5 %  
**Eigenschaften:** gelblicher Feststoff, Smp.: 116-118°C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.26 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 6H, CH<sub>2,tmp</sub>), 6.98 (dd, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.08 (m, 2 H, CH<sub>th</sub>), 7.41 (m, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 42

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 16.1 (CH<sub>2,tmp</sub>), 35.0 (CH<sub>3</sub>), 37.7(CH<sub>2,tmp</sub>), 56.3(C<sub>quart,tmp</sub>) 127.0, 130.7, 133.5 (je CH<sub>th</sub>), 151 (br, C<sub>th</sub>B)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 317 (M<sup>+</sup>, 2), 302 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 100)

**HR-EI-MS:** 317.1434 (M<sup>+</sup>) gefunden, 317.1441 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>17</sub><sup>1</sup>H<sub>24</sub><sup>11</sup>B<sup>14</sup>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), *Dmmu* = 0.7

**Ergebnis:** 1j wird in guter Ausbeute synthetisiert.

### Versuch 11: Darstellung von Duryldi(2-thienyl)boran (1k)

**Ansatz:**

1.39 g	15.4 mmol	2-Lithiumthiophenid
1.69 g	7.8 mmol	Duryldichlorboran
LM	65 ml	Hexan

Die Suspension von 2-Lithiumthiophenid wird in Hexan vorgelegt, auf –40°C gekühlt und mit einer Lösung von Duryldichlorboran innerhalb 30 min. versetzt. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation mit Pentan bei –30°C erhält man das Produkt.

**Ausbeute:** 1.58 g (5.2 mmol) 67%

**Eigenschaften:** Weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.28 (6H, m-Duryl-CH<sub>3</sub>), 2.38 (6H, o-Duryl-CH<sub>3</sub>), 7.05 (m, 4H, Duryl-H, CH<sub>th</sub>), 7.31, 7.91 (je CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 58 (br)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 18.8, 19.1 (o-, m-Duryl-CH<sub>3</sub>), 127.9, 130.1, 130.5 132.0, 132.9, 135.6 (je C<sub>aryl</sub>)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 310 (M<sup>+</sup>, 8)

**Ergebnis:** Das durylsubstituierte Di(2-thienyl)boran **1k** kann in analoger Weise hergestellt werden.

**Versuch 12: Versuche zur Darstellung von Chlordi(2-thienyl)boran (1b)**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1 a	<b>1a</b> 1.05 g, 4.75 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 9.50 ml, 9.50 mmol Et <sub>2</sub> O*HCl	-78°C ? R.T.
1 b	<b>1a</b> 0.93 g, 4.21 mmol	40 ml THF 8.50 ml, 8.50 mmol THF*HCl	-78°C ? R.T.
2 a	<b>1g</b> 0.76 g, 2.75 mmol	30 ml Et <sub>2</sub> O 5.60 ml, 5,60 mmol Et <sub>2</sub> O *HCl	-78°C ? R.T.
2 b	<b>1g</b> 0.91 g, 3.28 mmol	30 ml THF 6.70 ml, 6.70 mmol THF*HCl	-78°C ? R.T.
3 a	<b>1i</b> 1.10 g, 3.46 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 7.00 ml, 7.00 mmol Et <sub>2</sub> O*HCl	-78°C ? R.T.
3 b	<b>1i</b> 0.64 g, 2.02 mmol	20 ml THF 2.10 ml, 2.10 mmol THF*HCl	-78°C ? R.T.
4 a	<b>1j</b> 0.75 g, 2.71 mmol	25 ml Et <sub>2</sub> O 5.50 ml, 5.50 mmol Et <sub>2</sub> O*HCl	-78°C ? R.T.
4 b	<b>1j</b> 0.95 g, 3.43 mmol	35 ml THF 7.00 ml, 7.00 mmol THF*HCl	-78°C ? R.T.

Die jeweiligen Dithienylborane werden unter oben genannten Bedingungen im Lösungsmittel gelöst, das Reagens zugegeben und nach dem Auftauen auf R.T. alles Flüchtige entfernt. Es entstehen in allen Fällen schlecht lösliche rötliche und harzige Produkte.

<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz): Ansatz 1,2,3: δ = 15 (br) Ansatz: 4 δ = 20 (br)

**CI-MS:** Keine spezifischen Fragmentationen detektierbar

**Ergebnis:** Die Darstellung von Chlordithienylboran über die Reaktionen 1-4 führt zur Bildung von oligomeren Produkten.

### Versuch 13: Darstellung von Methoxydi(2-thienyl)boran (1m)

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>1a</b> 0.85 g, 3.85 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 7.80 ml, 7.80 mmol Et <sub>2</sub> O·HCl, 0.20 ml Methanol	-78°C ? R.T.
2	<b>1g</b> 0.73 g, 2.91 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 5.80 ml, 5.80 mmol Et <sub>2</sub> O·HCl, 0.20 ml Methanol	-78°C ? R.T.
3	<b>1i</b> 0.81 g, 2.56 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 5.20 ml, 5.20 mmol Et <sub>2</sub> O·HCl, 0.15 ml Methanol	-78°C ? R.T.
4	<b>1j</b> 1.01 g, 3.80 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 7.70 ml, 7.70 mmol Et <sub>2</sub> O·HCl, 0.15 ml Methanol	-78°C ? R.T.

Die Dithienylborane **1a**, **g**, **i**, **j** werden in Diethylether gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit der etherischen HCl tropfenweise umgesetzt. Nach 5 min. Rühren gibt man die entsprechende Menge Methanol zu. Es bildet sich bei allen Ansätzen sofort ein weißlicher Niederschlag. Nach Rühren über Nacht wird vom Unlöslichen abgetrennt und die hellgelben Lösungen am Vakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Nur bei Ansatz 2 und 3 ist das gewünschte Produkt entstanden. Ansätze 1 und 4 enthalten größere Mengen von Tri(2-thienyl)boroxin und nicht identifizierte Produkte.

#### Bei Ansätzen 2+3 :

**Ausbeute:** 0.52 g (2.50 mmol) 86 % (Ansatz 2)

0.43 g (2.04 mmol) 80 % (Ansatz 3)

**Eigenschaften:** hellgelbes Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 3.50$  (3H, OCH<sub>3</sub>), 7.13 (m, 2H), 7.60 (m, 4H)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 26$

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta = 47.4$  (OCH<sub>3</sub>), 128.1, 130.6, 136.0 (je CH<sub>th</sub>)

**CI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 208 (M<sup>+</sup>, 16), 193 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 100)

**HR-EI-MS:** 193.2175 ( $M^+ - CH_3$ ) gefunden, 193.2187 (berechnet für  $^{12}C_8^{1}H_6^{11}B^{16}O^{32}S_2$ ),  $Dmmu = 1.2$

**Ergebnis:** Die Spaltung einer B-N-Bindung und anschließende Umsetzung mit Methanol führt nur im Falle von **1g, i** zum gewünschten **1m**.

**Versuch 14: Darstellung von Methyldi(2-thienyl)boran<sup>[30]</sup> (1c) über Grignard-Reaktion mit 1m**

**Ansatz:**

1.04 g	5.00 mmol	Methoxydithienylboran <b>1m</b>
1.70 ml	5.10 mmol	Methylmagnesiumbromid-Lsg (3 M in Diethylether)
LM	20 ml	Diethylether

Methoxydithienylboran wird in Diethylether gelöst, auf  $-78^\circ C$  gekühlt und tropfenweise mit dem Grignard-Reagens versetzt. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wird in Hexan aufgenommen und es wird auf  $-30^\circ C$  gekühlt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus.

**Ausbeute:** 0.86 g (0.45 mmol) 90%

**Eigenschaften:** Farbloser Feststoff

**$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 1.37$  (s, 3H, BCH<sub>3</sub>), 6.96 (dd, 2H,  $^3J_{H,H} = 3.6$  Hz und 4.7 Hz, C<sub>4</sub>H<sub>th</sub>), 7.37 (dd, 2H,  $^3J_{H,H} = 4.7$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.9$  Hz, CH<sub>th</sub>), 7.87 (dd, 2H,  $^3J_{H,H} = 3.6$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.9$  Hz, CH<sub>th</sub>)

**$^{11}B$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 57$

**$^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta = 129.1, 136.1, 140.0$  (je CH<sub>th</sub>), CB<sub>th</sub>, BCH<sub>3</sub> n.g.

**Ergebnis:** Methyldithienylboran entsteht in sehr guter Ausbeute über eine Grignard-Reaktion mit **1m**.

### Versuch 15: Alternative Darstellung von **1c** über eine Grignardreaktion mit **1e**

<b>Ansatz:</b>	1.23 g	4.79 mmol	Tri(2-thienyl)boran ( <b>1e</b> )
	1.70 ml	5.10 mmol	Methylmagnesiumbromid-Lsg. (3 M in Diethylether)
	LM	40 ml	Hexan

**1e** wird in Hexan gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit dem Grignard-Reagens versetzt. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man nimmt den Feststoff in wenig Pentan auf und kühlt auf  $-30^{\circ}\text{C}$ . Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Die NMR-spektroskopischen Daten belegen die Bildung von **1c**.

**Ausbeute:** 0.88 g (4.58 mmol) 96%

**Eigenschaften:** Farbloser kristalliner Feststoff

**Ergebnis:** Auch über **1e** ist eine Reaktion zu Methylthienylboran **1c** in fast quantitativer Ausbeute möglich.

### Versuch 16: Alternative Darstellung von **1c** über $\text{AlMe}_3$

<b>Ansatz:</b>	1.20 g	4.61 mmol	<b>1m</b>
	1.60 ml	4.80 mmol	Aluminiumtrimethyl
	LM	40 ml	Pentan

**1m** wird in Pentan vorgelegt, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit Aluminiumtrimethyl versetzt. Nach Auftauen und Rühren über Nacht bei R.T. entfernt man alles Flüchtige im HV. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und vom Unlöslichen abgetrennt. Der erhaltene Feststoff wird mit Pentan umkristallisiert. Die Bildung von **1c** wird durch identische spektroskopische Daten bestätigt.

**Ausbeute:** 0.71 g (3.67 mmol) 80%

**Eigenschaften:** Farbloser kristalliner Feststoff

**Ergebnis:** Aluminiumtrimethyl reagiert mit **1m** zu **1c**, das in guter Ausbeute gewonnen wird.

### Versuch 17: Darstellung von 5,5'-Dibromdiethylaminodi(2-thienyl)boran (**1i'**)

<b>Ansatz:</b>	1.25 g	5.0 mmol	Diethylaminodi(2-thienyl)boran <b>1i</b>
	1.50 g	10.0 mmol	N-Bromsuccinimid
	LM	65 ml	THF

Eine Lösung von **1i** in THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und in Portionen NBS zugegeben. Die Suspension ändert ihre Farbe nach orange. Nach Auftauen und Rühren bei R.T. entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und gibt zum Rückstand Pentan. Nach Abtrennen des Succinimids werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in wenig Pentan kristallisiert.

**Ausbeute:** 1.50 g (3.69 mmol) 74%

**Eigenschaften:** Farbloses kristallines Produkt

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.15$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz), 3.28 (q, 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz), 6.79 (d, 4 H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz), 6.90 (d, 2 H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz)

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 34$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):**  $\delta = 16.3$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$ ), 44.9 ( $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 128.8, 130.8, 135.5 ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ), 144 ( $\text{C}_{\text{thB}}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 407 ( $\text{M}^+$ , 12), 328 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 47)

**HR-EI-MS:** 404.9042 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 404.9027 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{14}^{11}\text{B}_{81}\text{Br}_2^{14}\text{N}^{32}\text{S}_2$ ),  $D_{\text{mmu}} = 1.5$

**Ergebnis:** Die Dibromierung zu **1i'** verläuft in guter Ausbeute.

### Versuch 17: Darstellung von 5,5'-Bis(trimethylstannyl)phenyldi(2-thienyl)boran **1n'**

<b>Ansatz:</b>	410 mg	1.00 mmol	2,5-Bistrimethylstannylthiophen
----------------	--------	-----------	---------------------------------

158 mg	1.00 mmol	Phenyldichlorboran
LM	200 ml	Pentan

Das Stannylthiophen und das Chlorboran werden jeweils in zwei Tropftrichtern in Pentan gelöst und in 0°C kaltes Pentan getropft. Nach Aufwärmen auf R.T. und Rühren über Nacht werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Das leuchtendorange Öl ist weder kristallisier- noch destillierbar.

**Eigenschaften:** Leuchtendorange Öl

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 0.38 (s), 6.81-7.55 (m, C<sub>aryl</sub>), weitere Signale im aliphatischen Bereich.

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** n.g.

**EI-MS:** Keine charakteristischen Fragmentationen vorhanden.

**Ergebnis:** **1n'** konnte nicht dargestellt werden.

#### Versuch 19: Darstellung von 2,5-Bis(diethylaminochlorboryl)thiophen (14a)

<b>Ansatz:</b>	960 mg	1.00 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
	3.08 g	2.00 mmol	Diethylaminodichlorboran
	LM	80 ml	Hexan

Zur hellgelben Suspension von 2,5-Dilithiumthiophenid in Hexan gibt man bei -78°C innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von Diethylaminodichlorboran in Hexan. Nach Auftauen und Rühren über Nacht filtriert man vom Unlöslichen ab und entfernt alles Flüchtige im Vakuum. Eine destillative Reinigung mittels Kurzwegedestillation oder Kristallisation ist nicht erfolgreich.

**Ausbeute:** 1.10 g Rohprodukt

**Eigenschaften:** bräunliches viskoses Öl

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 32

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 319 (M<sup>+</sup>, 5)

**Ergebnis:** Verbindung **14a** entsteht, ist allerdings durch unidentifizierte Produkte verunreinigt, die nicht abtrennbar sind.



**Versuch 20: Versuch zur alternativen Darstellung von 14a durch Sn-B-Austausch**

<b>Ansatz:</b>	1.99 g	4.86 mmol	2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen
	1.54 g	10.1 mmol	Diethylaminodichlorboran
	LM	40 ml	Hexan

Zur Lösung von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen gibt man bei 0°C tropfenweise eine Lösung von Diethylaminodichlorboran in Hexan. Nach Auftauen und Rühren über Nacht werden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Man erhält farblose Kristalle von nicht umgesetztem Stannylthiophen quantitativ zurück.

**Ergebnis:** Der Sn-B-Austausch ist nicht erfolgreich. Das stannylierte Thiophen wird zurückerhalten.

**Versuch 21: 2.Versuch zur alternativen Darstellung von 14a durch Si-B-Austausch**

<b>Ansatz:</b>	1.17 g	5.10 mmol	2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen
	1.58 g	10.2 mmol	Diethylaminodichlorboran
	LM	30 ml	Hexan

Zur Lösung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen gibt man bei 0°C tropfenweise eine Lösung von Diethylaminodichlorboran in Hexan. Nach Auftauen, 2h Refluxieren und Rühren über Nacht bei R.T. werden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit von nicht umgesetztem Silylthiophen quantitativ zurück.

**Ergebnis:** Der Si-B-Austausch ist nicht erfolgreich. Das silylierte Thiophen wird zurückerhalten.

**Versuch 22: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)thiophen (14b)**

<b>Ansatz:</b>	1.15 g	12.0 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
	4.37 g	24.0 mmol	Diisopropylaminodichlorboran
	LM	110 ml	Hexan

Zur hellgelben Suspension von 2,5-Dilithiumthiophenid in Hexan wird bei  $-60^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von Diisopropylaminodichlorboran binnen 10 Minuten zugetropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die nun weiße Suspension abfiltriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das hellgelbe Öl wird aus kaltem Pentan zu einem farblosen Feststoff umkristallisiert.

**Ausbeute:** 3.64 g (9.63 mmol) 80%

**Eigenschaften:** Farblose Kristalle, Smp.:  $123^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.12$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $1.38$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $3.47$  [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $4.33$  [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $7.34$  (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 33$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 22.1$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $23.6$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $47.7$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $52.2$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $135.0$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $144$  (br, CB)

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) =  $374$  ( $\text{M}^+$ , 8),  $359$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 17)

**HR-EI-MS:**  $374.1684$  ( $\text{M}^+$ ) gefunden,  $374.1693$  (berechnet für  $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{30}^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2^{14}\text{N}_2^{32}\text{S}$ ),  $D_{\text{mmu}} = 0.9$

**Ergebnis:** Verbindung **14b** wird in sehr guter Ausbeute hergestellt.

### **Versuch 23: Darstellung von 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)-thiophen (14c)**

<b>Ansatz:</b>	1.05 g	10.9 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
	4.88 g	22.0 mmol	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-dichlorboran
	LM	110 ml	Hexan

2,5-Dilithiumthiophenid wird als Suspension in Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von Tetramethylpiperidinodichlorboran in Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf R.T. und 16 h Rühren wird vom Ungelösten abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation in kaltem Hexan

erhält man farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 4.00 g (8.80 mmol) 81 %  
**Eigenschaften:** Farbloser, kristalliner Feststoff, Smp.: 145°C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.36 (s, 24H, CH<sub>3, tmp</sub>), 1.45 (m, 4H, CH<sub>2, tmp</sub>), 1.65 (m, 12H, CH<sub>2, tmp</sub>), 7.18 (s, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 40

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 14.9 (CH<sub>2, tmp</sub>), 33.1 (CH<sub>3, tmp</sub>), 36.0 (CH<sub>2, tmp</sub>), 56.7 (C<sub>quart, tmp</sub>), 133.9 (CH<sub>th</sub>), C<sub>quart</sub>-B n.g.

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 439 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 81)

**HR-EI-MS:** 439.2331 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>) gefunden, 439.2331 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>22</sub><sup>1</sup>H<sub>38</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>2</sub>), *Dmmu* = 0.0

**Ergebnis:** **14c** lässt sich in sehr guter Ausbeute synthetisieren.

#### Versuch 24: Darstellung von 2,5-Bis(phenylchlorboryl)thiophen (**14d**)

<b>Ansatz:</b>	1.01 g	2.47 mmol	2,5-Bistrimethylstannylthiophen
	0.79 g	4.99 mmol	Phenyldichlorboran
	LM	40 ml	Pentan

Eine Lösung von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen in Pentan wird bei 0°C vorgelegt und innerhalb 30 min. tropfenweise mit einer Lösung von Phenyldichlorboran in Pentan versetzt. Nach Auftauen und 3 h Rühren werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum, im Wasserbad das entstandene Trimethylstannylchlorid entfernt. Das gelblich-braune Öl wird einer Kurzwegedestillation unterworfen. Bei 80°C/5.3 x 10<sup>-2</sup> mbar destilliert die farblose Flüssigkeit über.

**Ausbeute:** 526 mg (1.60 mmol) 65 %  
**Eigenschaften:** Farblose, leicht ölige Flüssigkeit

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 7.49 (m, 4H, CH<sub>aryl</sub>), 7.58 (m, 2H, CH<sub>aryl</sub>), 8.10 (s, 2H, CH<sub>th</sub>), 8.15 (m, 4H, CH<sub>aryl</sub>)

<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz): δ = 51

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 128.2, 133.9, 137.1, 143.2 ( je CH<sub>aryl</sub>), 152, 157 (CB<sub>aryl</sub>).

EI-MS: m/z (rel. Int.%) = 328 (M<sup>+</sup>, 91)

**Ergebnis:** **14d** entsteht in guter Ausbeute.

**Versuch 25: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetrathiaisophlorinen 2a, i, j, k**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens
1	<b>1a</b> 0.95 g, 4.30 mmol	80 ml Hexan 1.21 g, 8.60 mmol HTMP 3.50 ml, 8.75 mmol n-BuLi-Lsg.
2	<b>1g</b> 0.91 g, 3.65 mmol	80 ml Hexan 1.03 g, 7.30 mmol HTMP 3.00 ml, 7.50 mmol n-BuLi-Lsg.
3	<b>1i</b> 0.83 g, 3.00 mmol	80 ml Hexan 0.84 g, 6.00 mmol HTMP 2.40 ml, 6.00 mmol n-BuLi-Lsg.
4	<b>1j</b> 1.11 g, 3.50 mmol	80 ml Hexan 0.99 g, 7.00 mmol HTMP 2.80 ml, 7.00 mmol n-BuLi-Lsg.
5	<b>1k</b> 1.07 g, 3.45 mmol	80 ml Toluol 0.97 g, 6.90 mmol HTMP 2.80 ml, 7.00 mmol n-BuLi-Lsg.

HTMP wird in Hexan respektive Toluol vorgelegt, mit BuLi-Lsg versetzt und 45 min. unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird auf -20°C gekühlt, die Lösung des Dithienylborans zugegeben und zwei Stunden bei R.T. gerührt. Zur gelblichweißen Suspension des dilithiierten Dithienylborans tropft man innerhalb einer Stunde das entsprechende Dichlorboran. Die Suspension wird über Nacht gerührt, vom Ungelösten abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Die öligen Rückstände werden mit kaltem Pentan kristallisiert (bei Ansatz 3-4), bei den Ansätzen 1,2 und 5

erhält man sehr geringe Mengen gelborange Öle, die massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch keine produktspezifischen Merkmale liefern.

**Ausbeute Ansatz 3:** 2.36 g (3.06 mmol) 68%

**Eigenschaften:** Farbloser Feststoff, Smp.: 184°C (Zers.)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.25 [d, 48H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.08 [sept, 8H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.20 (s, 8H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 36

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 24.1 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.2 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 130.6 (CH<sub>th</sub>), 151 (br, BC)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 772 (M<sup>+</sup>, 46)

**HR-EI-MS:** 772.4398 (M<sup>+</sup>) gefunden, 772.4386 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>40</sub><sup>1</sup>H<sub>64</sub><sup>11</sup>B<sub>4</sub><sup>14</sup>N<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>4</sub>), *Dmmu* = 1.2

**Ausbeute Ansatz 4:** 2.54 g (2.73 mmol) 78%

**Eigenschaften:** Farbloser Feststoff, Smp.: 201°C (Zers.)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.31 (s, 48H, CH<sub>3</sub>, tmp), 1.85 (m, 24H, CH<sub>2</sub>, tmp), 7.45 (s, 8H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 40

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 16.3 (CH<sub>2</sub>, tmp), 34.1 (CH<sub>3</sub>, tmp), 37.4 (CH<sub>2</sub>, tmp), 57.7 (C<sub>quart</sub>, tmp), 133.8 (CH<sub>th</sub>), 152 (BC)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 932 (M<sup>+</sup>, 3), 917 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 100)

**HR-FAB-MS:** 932.5669 (M<sup>+</sup>) gefunden, 932.5638 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>52</sub><sup>1</sup>H<sub>80</sub><sup>11</sup>B<sub>4</sub><sup>14</sup>N<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>4</sub>), *Dmmu* = 3.1

**Ansätze 1,2 und 5:** Es sind keine Aussagen über die Produkte möglich.

**Ergebnis:** Nur die Cyclisierungen zu **2a** und **2j** liefern definierte Produkte. Alle anderen Cyclisierungen scheitern.

**Versuch 26: Versuch zur alternativen Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakisdiethylamino-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetrathiaisophlorin (2i)**

<b>Ansatz:</b>	830 mg	2.04 mmol	5,5'-Dibromdiethylaminodi(2-thienyl)boran <b>1i'</b>
	30 mg	5.00 mmol	Lithium-Sand
	266 mg	2.01 mmol	Diethylaminodichlorboran
LM:	70 ml		THF
	80 ml		Pentan

Lithium-Sand wird in einem Reaktionskolben mit THF vorgelegt und bei  $-60^{\circ}\text{C}$  das dibromierte Dithienylboran **1i'** innerhalb 1 h zugetropft. Die Farbe der Lösung ändert sich von farblos nach dunkelrot. Nach Auftauen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  wird überschüssiges Lithium abfiltriert und die Lösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Tropfenweise wird Diethylaminodichlorboran, gelöst in Pentan, innerhalb 2 h zugegeben. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten entfernt. Zurück bleibt ein oranges Öl, das sich nicht reinigen lässt.

**$^{11}\text{B}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** Kein Signal zu detektieren.

**EI-MS:** Definierte Fragmentationen sind nicht zu finden.

**Ergebnis:** Eine alternative Darstellung zu **2i** scheitert.

**Versuch 27: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakisdiisopropylamino-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetrathiaisophlorin (2a) und 5,10,15,20-Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetrathiaisophlorin (2j)**

<b>Ansatz 1:</b>	561 mg	1.5 mmol	<b>14b</b>
	144 mg	1.5 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
LM	140 ml		Hexan

Die 2,5-Dilithiumthiophenid-Suspension und **14b** werden jeweils in zwei Tropftrichtern in Pentan gelöst und in  $0^{\circ}\text{C}$  kaltes Hexan getropft. Nach Aufwärmen

auf R.T. und Rühren über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Nach Kristallisation mit kaltem Pentan erhält man einen beigen Feststoff. Die spektroskopischen und spektrometrischen Daten stimmen mit den weiter oben ermittelten Daten überein.

**Ausbeute:** 306 mg (0.39 mmol) 27%

**Eigenschaften:** Beiger Feststoff

**Ansatz 2:** 530 mg 1.17 mmol **14c**  
115 mg 1.20 mmol 2,5-Dilithiumthiophenid  
LM 140ml Hexan

Die 2,5-Dilithiumthiophenid-Suspension und **14c** werden jeweils in zwei Tropftrichtern in Pentan gelöst und in 0°C kaltes Hexan getropft. Nach Aufwärmen auf R.T. und Rühren über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Nach Kristallisation mit kaltem Pentan erhält man einen hellgelben Feststoff. Die Bildung von **2j** kann durch identische massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Daten bestätigt werden.

**Ausbeute:** 280 mg (0.30 mmol) 26%

**Eigenschaften:** Hellgelber Feststoff

**Ergebnis:** Über eine [2+2]-Cyclisierung sind die Macrocyclen **2a** und **2j** in mäßiger Ausbeute zugänglich.

**Versuch 28 :** Versuch zur Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakisphenyl-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetra-thiaisophlorin (**2b**)

**Ansatz:** 636 mg 1.94 mmol **14d**  
820 mg 2.01 mmol 2,5-Bis(trimethylstannylthiophen)  
LM 120 ml Pentan

2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen und **14d** werden jeweils in zwei separaten Tropftrichtern in Pentan gelöst und in Pentan bei R.T. getropft. Nach Rühren bei R.T.

über Nacht wird das Lösungsmittel und evtl. entstandenes Trimethylstannylchlorid im Vakuum entfernt. Es entsteht ein beiger Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** 7.30-7.80 (m, CH<sub>aryl</sub>), weitere Signale im aliphatischen Bereich

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** n.g.

**EI-MS:** Keine produktspezifischen Fragmentationen detektierbar.

**Ergebnis:** Eine Cyclisierung zu dem phenylsubstituierten Tetraboraporphyrinogen scheidet. Es werden unidentifizierte Produkte erhalten.

### Versuch 29: Darstellung von 2-Lithium-N-methyl-pyrrolid

<b>Ansatz:</b>	810 mg	10.0 mmol	N-Methylpyrrol
	4.00 ml	10.0 mmol	nBuLi-Lsg (2.5 M in Hexan)
	1.44 g	10.0 mmol	TMEDA
	LM	30 ml	Hexan

N-Methylpyrrol wird in Hexan gelöst, mit TMEDA versetzt, auf 0°C gekühlt und nButyllithium zugetropft. Die entstandene Suspension läßt man 60 min. unter Rückfluß rühren. Für weitere Versuche wird diese so erhaltene hell-beige Suspension direkt eingesetzt.

**Eigenschaften:** Bei Kontakt mit der Luft sich sofort schwarz färbende hellbeige Suspension.

### Versuch 29: Darstellung von 2-Lithiumfuranid

<b>Ansatz:</b>	680 mg	10.0 mmol	Furan
	4.00 ml	10.0 mmol	nBuLi-Lsg. (2.5 M in Hexan)
	1.44 g	10.0 mmol	TMEDA
	LM	40 ml	Hexan

Furan wird in Hexan vorgelegt, mit TMEDA versetzt, auf 0°C gekühlt und



nButyllithium zugetropft. Die entstandene hellorange Suspension läßt man 60 min. unter Rückfluß rühren. Für weitere Versuche wird diese so erhaltene orange-braune Suspension direkt eingesetzt.

**Eigenschaften:** Bei Kontakt mit der Luft sich sofort schwarz färbende orange-braune Suspension.

**Versuch 30: Darstellung von Diisopropylaminodi-(N-methyl-2-pyrrolyl)boran (7a)**<sup>[28,33]</sup>

**Ansatz:**

1.14 g	14.9 mmol	2-Lithium-N-methylpyrrolid
1.37 g	7.50 mmol	Diisopropylaminodichlorboran
LM	70 ml	Hexan

Diisopropylaminodichlorboran wird in Hexan vorgelegt, auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit einer Suspension von 2-Lithium-N-methylpyrrolid tropfenweise versetzt. Nach Auftauen auf R.T. und Rühren über Nacht wird die gelblichweiße Suspension filtriert und die Lösung von allem Flüchtigem befreit. Durch Kurzwegedestillation bei  $93^{\circ}\text{C}/2,3 \cdot 10^{-2}$  mbar erhält man ein farbloses Öl, das nach Erkalten zu großen monoklinen Kristallen erstarrt.

**Ausbeute:** 1.84 g (6.80 mmol) 91%

**Eigenschaften:** Farblose Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.17$  [d, 12H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $2.82$  [s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ],  $4.07$  [sept, 2H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $6.31$  [dd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_{\text{py}}$ ],  $6.48$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $6.56$  [dd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 36$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 24.8$  [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $35.3$  [ $\text{N}(\text{CH}_3)$ ],  $49.0$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $107.7$  ( $\text{C}_4\text{H}_{\text{py}}$ ),  $116.7$ ,  $125.4$  ( je  $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $138$  (br,  $\text{CB}_{\text{py}}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 271 ( $\text{M}^+$ , 65)

**HR-EI-MS:** 271.2226 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 271.2220 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{26}^{11}\text{B}^{14}\text{N}_3$ ),  $D_{\text{mmu}} = 0.6$

**Ergebnis:** 7a wird in sehr guter Ausbeute reproduziert.

**Versuch 31: Darstellung von Diisopropylaminodi-(2-furanyl)boran (9a)**<sup>[28,57]</sup>

**Ansatz:**

1.05 g	14.2 mmol	2-Lithiumfuranid
1.29 g	7.10 mmol	Diisopropylaminodichlorboran
LM	70 ml	Hexan

Diisopropylaminodichlorboran wird in Hexan vorgelegt, auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit einer Suspension von 2-Lithiumfuranid tropfenweise versetzt. Nach Auftauen auf R.T. und Rühren über Nacht wird die orangebraune Suspension filtriert und die Lösung im Vakuum von flüchtigen Komponenten befreit. Durch eine Kurzwegedestillation bei  $63^{\circ}\text{C} / 2,9 \cdot 10^{-2}$  mbar erhält man ein farbloses Öl.

**Ausbeute:** 1.30 g (5.30 mmol) 75%

**Eigenschaften:** Farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.21$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 3.95 [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.19 [dd, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_{\text{fu}}$ ], 6.63 [dd, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{fu}}$ ], 7.39 [dd, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{fu}}$ ]

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 30$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):** 23.5 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 49.4 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 110.4 [ $\text{CH}_{\text{fu}}(\text{C}_4)$ ], 123.4, 145.2 ( $\text{CH}_{\text{fu}}$ ),  $\text{CB}_{\text{fu}}$  n.g.

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 245 ( $\text{M}^+$ , 16), (230,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 100)

**HR-EI-MS:** 245.1608 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 245.1587 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{26}^{11}\text{B}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ ),  $Dmmu = 2.1$

**Ergebnis:** 9a wird in guter Ausbeute synthetisiert.

**Versuch 32: Darstellung von 5,5'-Dibromdiisopropylamino-di-(N-methyl-2-pyrrolyl)boran (7a')**

**Ansatz:**

1.39 g	5.13 mmol	<b>7a</b>
1.55 g	10.30 mmol	NBS
LM	60 ml	THF
	30 ml	Pentan

Eine Lösung von **7a** in THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und in Portionen NBS zugegeben. Die Suspension ändert ihre Farbe nach orange. Nach Auftauen und Rühren bei R.T. entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und gibt zum Rückstand Pentan. Nach Abtrennen des Succinimids werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in wenig Pentan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.91 g (4.45 mmol) 87%

**Eigenschaften:** Farbloser Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.15$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 3.02 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.94 [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.08 (d, 2 H,  $J = 3.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 6.22 (d, 2 H,  $J = 3.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{py}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 35$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 25.0$  [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 34.5 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 49.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 105.2, 110.2, 116.4 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 139 (br, CB)

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 429 ( $\text{M}^+$ , 60), 350 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 15)

**HR-EI-MS:** 427.0434 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 427.0430 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{26}^{11}\text{B}^{79}\text{Br}_2^{14}\text{N}_3$ ),  $Dmmu = 0.4$

**Ergebnis:** Eine Dibromierung mit NBS führt in hoher Ausbeute zu Produkt **7a'**.

**Versuch 33: Darstellung von 5,5'-Dibromdiisopropylamino-di-2-furanylboran (9a')**

**Ansatz:** 1.39 g 5.13 mmol **9a**

1.55 g	10.30 mmol	NBS
LM	60 ml	THF
	30 ml	Pentan

Eine Lösung von **9a** in THF kühlt man auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und gibt in Portionen NBS zu. Die Suspension ändert ihre Farbe nach orange. Nach Auftauen und Rühren bei R.T. entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und gibt zum Rückstand Pentan. Nach Abtrennen des Succinimids werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein oranges Öl.

**Ausbeute:** 1.45 g (3.59 mmol) 70%  
**Eigenschaften:** Oranges Öl, Zersetzung bei längerer Lagerung über  $0^{\circ}\text{C}$  zu einem schwarzen Produkt.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.16$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 3.82 [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.21 (d, 2 H,  $J = 3.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{fu}}$ ), 6.41 (d, 2 H,  $J = 3.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{fu}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 29$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 23.8$  [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 48.3 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 112.0, 125.7, 145.5 ( $\text{CH}_{\text{fu}}$ ), CB n.g.

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 403 ( $\text{M}^+$ , 13), 324 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 48)

**Ergebnis:** Thermisch labiles **9a'** lässt sich in guter Ausbeute herstellen

### Versuch 34: Versuch einer Dibromierung des Dipyrromethan-Derivates **15a**

<b>Ansatz:</b>	516 mg	2.01 mmol	<b>15a</b>
	603 mg	4.00 mmol	NBS
	LM	50 ml	THF
		25 ml	Pentan

Eine Lösung von **15a** in THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und in Portionen NBS zugegeben. Die Suspension ändert ihre Farbe über orange nach dunkelblau. Nach Auftauen und Rühren bei R.T. entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und gibt

zum blauen Rückstand Pentan. Das dunkelblaue harzartige Produkt kann aufgrund der Unlöslichkeit nicht spektroskopiert werden. Auch aus dem Massenspektrum können keine interpretierbaren Aussagen erhalten werden.

**Ergebnis:** Eine Bromierung von **15a** mit NBS ist nicht erfolgreich.  
Es bilden sich harzartige Polymere.

**Versuch 35: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakisdiisopropylamino-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetramethylsophlorin (16)**

<b>Ansatz:</b>	481 mg	1.12 mmol	<b>7a'</b>
	13 mg	2.17 mmol	Lithium-Sand
	203 mg	1.15 mmol	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NBCl <sub>2</sub>
	LM	70 ml	THF
		40 ml	Pentan

Lithium-Sand wird in einem Reaktionskolben mit THF vorgelegt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  das dibromierte Dipyrrolylboran **7a'** innerhalb 2 h zugetropft. Die Farbe der Lösung ändert sich von farblos nach leuchtend orange. Nach Auftauen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  wird überschüssiges Lithium abfiltriert und die Lösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Tropfenweise wird Diisopropylaminodichlorboran in Pentan über 2 h zugegeben. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten entfernt. Zurück bleibt ein hellbraunes Öl, durch Zugabe von Pentan fällt ein beiger Feststoff aus.

**Ausbeute:** 89 mg (0.12 mmol) 11%

**Eigenschaften:** Beiger Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 1.31$  (d, 48 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.21 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.88 (sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.08 (s, 8 H, CH<sub>py</sub>), weitere Signale

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 38$

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 761 (M<sup>+</sup>, 11), 746 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 16)

**Ergebnis:** Es gelang nicht, den Macrocyclus **16** rein herzustellen.

**Versuch 36: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakisdiisopropylamino-5,10,15,20-**

### tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetraoxaisophlorin (17)

<b>Ansatz:</b>	359 mg	0.89 mmol	<b>9a'</b>
	12 mg	2.00 mmol	Lithium-Sand
	163 mg	0.90 mmol	iPr <sub>2</sub> NBCl <sub>2</sub>
	LM	70 ml	THF
		30 ml	Pentan

Lithium-Sand wird in einem Reaktionskolben mit THF vorgelegt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  das dibromierte Difuranylboran **9a'** über 2 h zugetropft. Die Farbe der Lösung ändert sich von farblos nach leuchtend orange. Nach Auftauen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  wird überschüssiges Lithium abfiltriert und die Lösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  herabgekühlt. Tropfenweise wird Diisopropylaminodichlorboran, gelöst in Pentan, über 2 h zugegeben. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten entfernt. Zurück bleibt ein bräunliches Öl. Eine weitere Reinigung und Kristallisation gelingt nicht.

**Ausbeute:** 143 mg (0.20 mmol) 22%

**Eigenschaften:** Bräunliches Öl

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 33$

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 708 ( $M^+$ , 6)

**Ergebnis:** Macrocyclus **17** wird durch das Isotopenmuster im EI-Massenspektrum und durch das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum identifiziert.

### Versuch 37: Versuch der Cyclisierung mit dem Dipyrrromethan-Derivat **15a**

<b>Ansatz:</b>	523 mg	2.03 mmol	<b>15a</b>
	1.65 ml	4.10 mmol	nBuLi-Lsg. 2.5M in Hexan
	585 mg	4.10 mmol	TMEDA
	746 mg	4.12 mmol	TMPBCl <sub>2</sub>
	LM	40ml	Hexan

In einem Kolben wird **15a** in Hexan gelöst, auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit TMEDA sowie

nBuLi-Lsg. versetzt. Nach 30 min. Rühren wird 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gibt man  $\text{TMP-BCl}_2$  zu und rührt bei R.T. weitere 8 h. Nach Abfiltrieren erhält man ein gelbbaunes Öl das unter Zugabe von Toluol kristallisiert.

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):  $\delta = 34$

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 629 (8), 443 (23)

**Ergebnis:** Es tritt keine Cyclisierung ein, man erhält ein Gemisch von mono- (**15c**) und diboryliertem Dipyrromethan sowie Edukt und unidentifizierten Produkten.

### Versuch 38: Darstellung von 2,5-Dilithium-N-methyl-pyrrolid

<b>Ansatz:</b>	810 mg	10.0 mmol	N-Methylpyrrol
	8.00 ml	20.0 mmol	nBuLi-Lsg (2.5 M in Hexan)
	2.88 g	20.0 mmol	TMEDA
	LM	60 ml	Hexan

N-Methylpyrrol wird in Hexan gelöst, mit TMEDA versetzt, auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und nButyllithium zugetropft. Die entstandene Suspension läßt man 16h unter Rückfluß rühren. Für weitere Versuche wird diese so erhaltene hell-beige Suspension direkt eingesetzt.

**Eigenschaften:** Bei Kontakt mit der Luft sich sofort schwarz-färbende hellbeige Suspension; der Feststoff zersetzt sich unter starker Erwärmung und Rauchentwicklung.

### Versuch 39: Darstellung von 2,5-Dilithium-N-benzyl-pyrrolid

<b>Ansatz:</b>	1.43 mg	10.0 mmol	N-Benzylpyrrol
	8.00 ml	20.0 mmol	nBuLi-Lsg (2.5 M in Hexan)
	2.88 g	20.0 mmol	TMEDA
	LM	60 ml	Hexan

N-Benzylpyrrol wird in Hexan gelöst, mit TMEDA versetzt, auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und innerhalb 1 h nButyllithium zugetropft. Die entstandene Suspension läßt man 16 h. unter Rückfluß rühren. Für weitere Versuche wird diese so erhaltene rotbraune

Suspension direkt eingesetzt.

**Eigenschaften:** Bei Kontakt mit der Luft sich sofort schwarzfärbende rotbraune Suspension.

#### Versuch 40: Darstellung von 2,5-Dilithiumfuranid

<b>Ansatz:</b>	680 mg	10.0 mmol	Furan
	8.00 ml	20.0 mmol	nBuLi-Lsg. (2.5 M in Hexan)
	2.88 g	20.0 mmol	TMEDA
	LM	40 ml	Hexan

Furan wird in Hexan vorgelegt, mit TMEDA versetzt, auf 0°C gekühlt und nButyllithium zugetropft. Die entstandene hellorange Suspension läßt man 3 h unter Rückfluß rühren. Für weitere Versuche wird die orange-braune Suspension direkt eingesetzt.

**Eigenschaften:** Bei Kontakt mit der Luft sich sofort schwarzfärbende dunkelbraune Suspension; der Feststoff zersetzt sich unter starker Erwärmung und Rauchentwicklung.

#### Versuch 41: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-N-methylpyrrol (18a) und Bis[5-(diisopropylaminochlorboryl)-N-methyl-2-pyrrolyl]diisopropylaminoboran (19)<sup>[28,33]</sup>

<b>Ansatz:</b>	1.12 g	12.0 mmol	2,5-Dilithium-N-methyl-pyrrolid
	4.37 g	24.0 mmol	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NBCl <sub>2</sub>
	LM	110 ml	Hexan

Zur braungrauen Suspension von 2,5-Dilithium-N-methylpyrrolid in Hexan wird bei -60°C eine Lösung von Diisopropylaminodichlorboran binnen 30 Minuten zugetropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die nun gelbbraunliche Suspension abfiltriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das orange Öl wird einer Kurzwegedestillation bei 138°C / 8\*10<sup>-3</sup> mbar unterworfen. Es destilliert eine sehr viskose farblose Flüssigkeit über, die als **18a** charakterisiert wird. Versetzen des



Rückstandes mit kaltem Pentan und Abfiltrieren ergibt einen beigen Feststoff **19**.

**Ausbeute:** 2.77 g ( 7.44 mmol) 67% **18a**

**Ausbeute:** 0.74 g (1.36 mmol) 22% **19**

**Eigenschaften:** Verbindung **18a**: viskoses farbloses Öl, das langsam beim Abkühlen kristallisiert.

Verbindung **19**: hellbeiger Feststoff

**18a:**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 0.84, 1.34 [je br, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.38, 4.07 [je br, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.81 [s, 3H, NCH<sub>3</sub>], 6.48 (s, 2H, CH<sub>pyr</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta$  = 33.8

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta$  = 22.1, 23.0 [je (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], 37.1 (NCH<sub>3</sub>), 47.0, 51.6 [je CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 115.0 (CH<sub>pyr</sub>), 137 (br, C<sub>pyr</sub>B)

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 372 (M<sup>+</sup>, 14), 328 (M<sup>+</sup> – <sup>i</sup>Pr, 19)

**19:**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 0.94, 1.32 [je br, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,außen</sub>], 1.17 [d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,innen</sub>], 3.31 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.37 [br, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,außen</sub>], 4.07 [sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,innen</sub> und br, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,außen</sub>], 6.51, 6.63 (je d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.5 Hz, CH<sub>pyr</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta$  = 35

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta$  = 23 [br, beide CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2, außen</sub>] 24.8 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,innen</sub>], 36.2 (NCH<sub>3</sub>), 46.9, 51.5 [je CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2,außen</sub>], 49.1 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2, innen</sub>], 114.1 116.7 (je CH<sub>pyr</sub>) 137, 141 (je br, C<sub>pyr</sub>B)

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 561 (M<sup>+</sup>, 19), 518 (M<sup>+</sup> – <sup>i</sup>Pr, 100)

**Ergebnis:** Über eine destillative Auftrennung ist eine deutliche Ausbeutesteigerung gegenüber der Literatur<sup>[33]</sup> möglich.

**Versuch 42: Darstellung von 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)-N-methylpyrrol (18b)**

**Ansatz:** 0.97 g 10.4 mmol 2,5-Dilithium-N-methyl-pyrrolid  
4.64 g 21.0 mmol TMPBCl<sub>2</sub>  
LM 80 ml Hexan

Zur braungrauen Suspension von 2,5-Dilithium-N-methylpyrrolid in Hexan wird bei -60°C eine Lösung von TMPBCl<sub>2</sub> binnen 30 Minuten getropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die nun bräunliche Suspension filtriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der braune ölige Rückstand wird mit Hexan überschichtet. Bei -20°C erhält man farblose Prismen von **18b**.

**Ausbeute:** 2.80 g (6.20 mmol) 60%

**Eigenschaften:** Farblose Kristalle

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.35 (s, 24H, CH<sub>3</sub>, tmp), 1.67 (m, 12H, CH<sub>2</sub>, tmp), 2.75 (NCH<sub>3</sub>), 6.07 (s, 2H, CH<sub>pyr</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 37

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 15.2 (CH<sub>2</sub>, tmp), 32.0 (CH<sub>3</sub>, tmp), 35.5 (CH<sub>2</sub>, tmp), 56.4 (C<sub>quart</sub>, tmp), 115.5 (CH<sub>pyr</sub>), 145 (C<sub>quart</sub> pyr-B).

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 451 (M<sup>+</sup>, 9), 436 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 81)

**HR-EI-MS:** 451.2875 (M<sup>+</sup>) gefunden, 451.2863 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>22</sub><sup>1</sup>H<sub>38</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>3</sub>), *Dmmu* = 2.3

**Ergebnis:** **18b** läßt sich in relativ guter Ausbeute synthetisieren.

**Versuch 43: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-N-benzylpyrrol (20)**

**Ansatz:** 1.65 g 10.8 mmol 2,5-Dilithium-N-benzylpyrrolid  
4.00 g 22.0 mmol Diisopropylaminodichlorboran  
LM 60 ml Hexan

Zur rotbraunen Suspension von 2,5-Dilithium-N-benzylpyrrolid in Hexan wird bei -60°C eine Lösung von Diisopropylaminodichlorboran in Hexan binnen 10 Minuten getropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die dunkelbraune Suspension

filtriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der ölige Rückstand wird in einem Säbelkolben bei  $165^{\circ}\text{C}/6 \cdot 10^{-3}$  mbar und destilliert. Ein äußerst viskoses und farbloses Öl wird erhalten, das beim Abkühlen glasartig erstarrt.

<b>Ausbeute:</b>	1.87 g (4.18 mmol) 39%
<b>Eigenschaften:</b>	Bei $-20^{\circ}\text{C}$ glasartig erstarrter Feststoff, bei R.T. sehr viskoses Öl.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 200 MHz):</b>	$\delta = 0.79$ [d, 12 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], $1.29$ [d, 12 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], $3.15$ [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], $4.06$ [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], $5.56$ (2H, $\text{CH}_2$ benzyl), $6.48$ (2H, $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ), $6.97$ - $7.08$ (m, 5H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ )
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>, 64 MHz):</b>	$\delta = 34$
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>, 50 MHz):</b>	$\delta = 21.6$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), $23.3$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), $46.4$ ( $\text{CH}_2$ benzyl), $52.2$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), $53.0$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), $115.2$ ( $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ), $127.2$ , $127.9$ , $128.9$ (je $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ ), $139.9$ ( $\text{C}_{\text{quart benzyl}}$ )
<b>EI-MS:</b>	$m/z$ (rel. Int.%) = $447$ ( $\text{M}^+$ , 19), $404$ ( $\text{M}^+ - \text{iPr}$ , 18)
<b>HR-EI-MS:</b>	$447.2550$ ( $\text{M}^+$ ) gefunden, $447.2550$ (berechnet für $^{12}\text{C}_{23}^{1}\text{H}_{37}^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2^{14}\text{N}_3$ ), $D_{\text{mmu}} = 0.0$
<b>Ergebnis:</b>	In mäßiger Ausbeute wird <b>20</b> isoliert.

#### **Versuch 44: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylaminochlorboryl)furan (21)**

<b>Ansatz:</b>	1.12 g	11.9 mmol	2,5-Dilithiumfuranid
	4.37 g	24.0 mmol	$^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$
	LM	60 ml	Hexan

Zur orangebraunen Suspension von 2,5-Dilithiumthiophenid in Hexan wird bei  $-60^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von Diisopropylaminodichlorboran binnen 10 Minuten getropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die orange Suspension abfiltriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch Säbelkolbendestillation des orange Öls erhält man eine farblose viskose Flüssigkeit. (Sdp.:  $134^{\circ}\text{C} / 2.1 \cdot 10^{-2}$  mmbar)

<b>Ausbeute:</b>	661 mg (1.84 mmol) 16%
<b>Eigenschaften:</b>	Farblose, viskose Flüssigkeit mit eigenartigem, an

faule Spargel erinnernden Geruch.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 0.93$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 1.37 [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 3.29 [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.75 [sept, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.02 (2H,  $\text{CH}_{\text{fu}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 29$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 21.7$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 23.7 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 47.0 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 50.7 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 125.8 ( $\text{CH}_{\text{fu}}$ ), 161.0 (br,  $\text{C}_{\text{quart fuB}}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 358 ( $\text{M}^+$ , 4), 343 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 58), 323 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 38)

**HR-EI-MS:** 358.1933 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 358.1924 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{23}^{1}\text{H}_{37}^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ),  $D_{\text{mmu}} = 0.9$

**Ergebnis:** In schlechter Ausbeute läßt sich **21** synthetisieren.

#### **Versuch 45: Versuche zur Darstellung von gemischten Tetraboraporphyrinogenen 22a, 23 über eine [2+2]-Cyclisierung**

<b>Ansatz 1:</b>	481 mg	1.29 mmol	<b>18a</b>
	125 mg	1.30 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
	LM	180 ml	Hexan

Die 2,5-Dilithiumthiophenid-Suspension und das Diboryl-N-methylpyrrol **18a** werden jeweils in zwei Tropftrichtern in Pentan gelöst und in 0°C kaltes Hexan getropft. Nach Aufwärmen auf R.T. und Rühren über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es bleibt ein gelbliches, schäumendes Öl zurück.

**Eigenschaften:** Gelbliche, schaumige, hochviskose Flüssigkeit

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = \text{n.g.}$

**EI-MS:** Keine definierten Fragmentationen detektierbar

<b>Ansatz 2:</b>	392 mg	1.09 mmol	<b>21</b>
	105 mg	1.10 mmol	2,5-Dilithiumthiophenid
	LM	180ml	Hexan

Die 2,5-Dilithiumthiophenid-Suspension und das Diborylfuran **21** werden jeweils in zwei separaten Tropftrichtern in Pentan gelöst und in 0°C kaltes Hexan getropft. Nach Aufwärmen auf R.T. wird 16 h bei R.T. gerührt, entstandene Feststoffe abfiltriert und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Als Rückstand erhält man ein orangebraunes, schaumiges Öl.

**Eigenschaften:** Orangebraune, hochviskose Flüssigkeit

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = n.g.

**EI-MS:** Keine produktspezifischen Fragmentationen auffindbar.

**Ergebnis:** Über eine [2+2]-Cyclisierung sind gemischte Tetraboraporphyrinogene, die Furan bzw. N-Methylpyrrol-Einheiten enthalten, nicht zugänglich.

#### **Versuch 46: Versuche zur Darstellung von Imidazol/Heteroaren-enthaltenden Macrocyclen 24, 25**

<b>Ansatz 1:</b>	465 mg	1.25 mmol	<b>14a</b>
	365 mg	1.25 mmol	2,5-Bistrimethylsilylimidazoliumbromid
	LM	220 ml	Dichlormethan

2,5-Bistrimethylimidazoliumbromid und Diborylthiophen **14a** werden jeweils in zwei separaten Tropftrichtern in Dichlormethan gelöst und in siedendes Dichlormethan getropft. Nach Abkühlen auf R.T. werden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Es bleibt ein beiger Feststoff zurück, der mit Pentan gewaschen wird.

#### **Ansatz 2:**

Die beiden Komponenten werden ebenfalls synchron und in Hochverdünnung eingesetzt, allerdings bei einer Temperatur von 0°C zugetropft. Die klare Lösung wird 16 h bei R.T. gerührt und alle flüchtigen Komponenten entfernt. Es bildet sich ein

beiger Feststoff, der mit Pentan gewaschen wird. Spektroskopische Untersuchungen zeigen keine Unterschiede zu Ansatz 1.

**Eigenschaften:** Beiger Feststoff

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 2, 5$

<b>Ansatz 3:</b>	349 mg	0.93 mmol	<b>18a</b>
	277 mg	0.95 mmol	2,5-Bistrimethylsilylimidazoliumbromid
	LM	220ml	Dichlormethan

Die 2,5-Dilithiumthiophenid-Suspension und das Diboryl-N-methylpyrrol **18a** werden jeweils in zwei separaten Tropftrichtern in Dichlormethan gelöst und in siedendes Dichlormethan getropft. Man läßt auf R.T. abkühlen und entfernt das Lösungsmittel und sonstige flüchtige Komponenten im Vakuum. Zurück bleibt ein beiger Feststoff, der mit Pentan gewaschen wird.

**Eigenschaften:** Beiger Feststoff

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = \text{n.g.}$

**Ergebnis:** Neuartige, imidazolenthaltende Macrocyclen konnten nicht synthetisiert werden.

#### **Versuch 47: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)thiophen (26a)**

<b>Ansatz:</b>	516 mg	(1.39 mmol)	<b>14b</b>
	255 mg	(2.80 mmol)	2-Lithiumthiophenid
	LM	40 ml	Diethylether

**14b** wird in Diethylether vorgelegt, auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer 2-Lithiumthiophenid-Suspension in Diethylether versetzt. Die leuchtend gelbe Suspension wird auf R.T. erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Abfiltrieren des LiCl werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, das gelbe Öl mit wenig Toluol überschichtet und bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 507 mg (1.08 mmol) 78%

**Eigenschaften:** Gelbweißer Feststoff, Smp: 133°C

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.21 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],, 4.00 [sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], , 7.00 (m, 6H, CH<sub>fu</sub>), 7.41 (m, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 37

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 24.2 [CH(C<sub>u</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.7 [C<sub>u</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127.1, 128.8, 132.6, 133.3 (je CH<sub>th</sub>), 145, 149 (br, BC)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 470 (M<sup>+</sup>, 14), 455 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 38)

**HR-EI-MS:** 470.2244 (M<sup>+</sup>) gefunden, 470.2227 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>23</sub><sup>1</sup>H<sub>37</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>), *Dmmu* = 1.7

**Ergebnis:** **26a** entsteht in hoher Ausbeute.

**Versuch 48: Darstellung von 2,5-Bis(Tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)-thiophen (26b)**

**Ansatz:** 399 mg 0.73 mmol **14c**  
 137 mg 1.50 mmol 2-Lithiumthiophenid  
 LM 60 ml Diethylether

Zu einer auf –20°C gekühlten Lösung von **14c** wird eine Suspension von 2-Lithiumthiophenid in Diethylether getropft. Die leuchtend gelbe Suspension wird über Nacht bei R.T. gerührt und danach vom Unlöslichen abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man die gelbe viskose Flüssigkeit mit Toluol bei –20°C.

**Ausbeute:** 341 mg (0.62 mmol) 84%

**Eigenschaften:** Gelbe kristalline Substanz

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.25 (s, 24H, CH<sub>3,tmp</sub>), 1.68 (m, 12H, CH<sub>2,tmp</sub>), 7.00(s, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.02 (m, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.19 (m, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.41 (m, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 42

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 14.3 (CH<sub>2,tmp</sub>), 34.1 (CH<sub>3,tmp</sub>), 37.0 (NCH<sub>2,tmp</sub>), 56.2 (C<sub>quart,tmp</sub>), 126.7, 126.9, 130.7, 133.5 ( je CH<sub>th</sub>), 151 (br, C<sub>quart thB</sub>).

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 550 ( $M^+$ , 2), 535 ( $M^+ - CH_3$ , 100)  
**HR-EI-MS:** 550.2879 ( $M^+$ ) gefunden, 550.2853 (berechnet für  $^{12}C_{30}^{1}H_{44}^{11}B_2^{14}N_2^{32}S_3$ ),  $Dmmu = 0.5$

**Ergebnis:** **26b** lässt sich in guter Ausbeute synthetisieren.

**Versuch 49: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylamino-N-imidazolylboryl)-thiophen (27)**

**Ansatz:** 603 mg 1.61 mmol **14b**  
450 mg 3.20 mmol N-Trimethylsilylimidazol  
LM 70 ml Pentan

Eine Lösung von N-Trimethylsilylimidazol in Pentan wird bei 0°C vorgelegt und 2,5-Diborylthiophen innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 4 h Rühren wird die weiße Suspension abgefrittet und der Niederschlag mehrfach mit Pentan gewaschen. Umkristallisationen schlagen fehl. Die Verbindung ist nicht rein herstellbar.

**Eigenschaften:** Weißer Feststoff

**$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 1.03$  [d, 12 H,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.22 [d, 12 H,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.68 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, imid), 2.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, imid) 3.45 [sept, 2 H,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.23 [sept, 2 H,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.88 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 7.31 (s, 2H, CH<sub>th</sub>), weitere Signale im Aliphatenbereich

**$^{11}B$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 30$

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 82 ( $M^+ - 2$ imid; 100)

**Ergebnis:** **27** entsteht, ist allerdings mit unbekanntem Verbindungen verunreinigt.

**Versuch 50: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol (28a)**

**Ansatz:** 589 mg 1.58 mmol **18a**  
291 mg 3.20 mmol 2-Lithiumthiophenid



**18a** wird in Diethylether vorgelegt, auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer 2-Lithiumthiophenid-Suspension in Diethylether versetzt. Die orange Suspension wird auf R.T. erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Abfiltrieren des LiCl werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, das orange Öl mit wenig Toluol überschichtet und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 458 mg (0.98 mmol) 62%

**Eigenschaften:** Farblose Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.12$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $1.16$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $2.76$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ),  $3.51$  [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $4.00$  [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $6.12$  (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ),  $6.98$ (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $7.86$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 36$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 23.1$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $25.3$  [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ],  $47.2$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $36.5$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $51.1$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ],  $113.5$  ( $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ),  $127.6$ ,  $130.3$ ,  $134.7$  (je  $\text{CH}_{\text{th}}$ ),  $140$  (br,  $\text{BC}_{\text{pyr}}$ ),  $145$  (br,  $\text{BC}_{\text{th}}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 467 ( $\text{M}^+$ , 22), 424 ( $\text{M}^+ - \text{iPr}$ , 100)

**HR-EI-MS:** 467.2776 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 467.2772 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{25}^{1}\text{H}_{39}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_3^{32}\text{S}_2$ ),  $D_{\text{mmu}} = 0.4$

**Ergebnis:** **28a** entsteht in guter Ausbeute

### **Versuch 51: Darstellung von 2,5-Bis(tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol (28b)**

<b>Ansatz:</b>	483 mg	1.07 mmol	<b>18b</b>
	200 mg	2.20 mmol	2-Lithiumthiophenid
	LM	60 ml	Diethylether

Zu einer auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von **18b** wird eine Suspension von 2-Lithiumthiophenid in Diethylether getropft. Die orange-braune Suspension wird über Nacht bei R.T. gerührt und danach vom Unlöslichen abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den braunbeigen Feststoff mit Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**Ausbeute:** 410 mg (0.75 mmol) 70%

**Eigenschaften:** Farbloser Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.34 (s, 24H, CH<sub>3</sub>, tmp), 1.72 (m, 12H, CH<sub>2</sub>, tmp), 2.33 (NCH<sub>3</sub>), 6.21 (s, 2H, CH<sub>pyr</sub>), 6.93 (m, 2H, CH<sub>th</sub>), 6.99 (m, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.39 (m, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 40

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 15.2 (CH<sub>2</sub>, tmp), 36.1 (NCH<sub>3</sub>), 35.0 (CH<sub>3</sub>, tmp), 37.0 (N-CH<sub>2</sub>, tmp), 56.3 (C<sub>quart</sub>, tmp), 114.1 (CH<sub>pyr</sub>), 127.2, 130.1, 133.1 (je CH<sub>th</sub>), 147 (br, C<sub>pyr</sub>B), 150 (br, C<sub>th</sub>B n.g.)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 547 (M<sup>+</sup>, 29), 532 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 100)

**HR-EI-MS:** 547.3415 (M<sup>+</sup>) gefunden, 547.3398 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>22</sub><sup>1</sup>H<sub>38</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>3</sub>), *Dmmu* = 1.7

**Ergebnis:** **28b** läßt sich in sehr guter Ausbeute darstellen.

**Versuch 52: Darstellung von 2,5-Bis(Diisopropylamino-N-imidazolylboryl)-N-methylpyrrolen 29a, b**

<b>Ansatz 1(29a):</b>	792 mg	2.13 mmol	<b>18a</b>
	598 mg	4.26 mmol	N-Trimethylsilylimidazol
	LM	70 ml	Pentan

Eine Lösung von N-Trimethylsilylimidazol in Pentan wird bei 0°C vorgelegt und 2,5-Diborylthiophen innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 4 h Rühren wird die weiße Suspension abfiltriert und der weiße Niederschlag mehrfach mit Pentan gewaschen.

**Ausbeute:** 526 mg (1.21 mmol) 57%

**Eigenschaften:** Weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.19 [m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.45 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.51 [br, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.07 [br, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.37 (s, 2H, CH<sub>pyr</sub>), 6.67 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 6.91 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 7.22 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 30

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 22.8 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 25.7 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 35.1 (NCH<sub>3</sub>),

46.5 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.7 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 117.2 (CH<sub>pyr</sub>),  
121.4, 130.1, 137 (br, CB) 141.4 (je CH<sub>imid</sub>).

<b>Ansatz 2(29b):</b>	761 mg	2.01 mmol	<b>18a</b>
	604 mg	4.04 mmol	N-Trimethylsilyl-4,5-Dimethyl- imidazol
	LM	70 ml	Pentan

Eine Lösung von N-Trimethylsilylimidazol in Pentan wird bei 0°C vorgelegt und **18a** innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 4h Rühren wird die weiße Suspension abgefrittet und der weiße Niederschlag mehrfach mit Pentan gewaschen.

**Ausbeute:** 400 mg (0.86 mmol) 43%

**Eigenschaften:** Weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.13 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.18 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.50 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.64 [sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.93 [sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.35 (s, 2H, CH<sub>pyr</sub>), 7.17 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 30

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 9.7 (CH<sub>3</sub>), 12.2 (CH<sub>3</sub>), 24.3 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.5 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 34.4 (NCH<sub>3</sub>), 46.4 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.0 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 118.2 (CH<sub>pyr</sub>), 124.8, 135.3 (je C<sub>quart</sub> imid), 137.4 (CH<sub>imid</sub>), CB n.g.

**Ergebnis:** **29a, b** lassen sich in guten Ausbeute synthetisieren.

### **Versuch 53: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)N-benzylpyrrol (30)**

<b>Ansatz:</b>	523 mg	1.17 mmol	<b>20</b>
	214 mg	2.35 mmol	2-Lithiumthiophen
	LM	60 ml	Diethylether

**20** wird in Diethylether vorgelegt, auf -50°C gekühlt und tropfenweise mit einer 2-Lithiumthiophenid-Suspension in Diethylether versetzt. Die leuchtend gelbe

Suspension wird auf R.T. erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Abfiltrieren des LiCl werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, das gelbe Öl mit wenig Toluol überschichtet und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 180 mg (0.33 mmol) 28%

**Eigenschaften:** Farblose Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.03$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.13 [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.93 [sept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.20 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ , benzyl), 6.31 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ), 6.53 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ ), 6.97 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{benzyl}}$ ), 7.02 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ), 7.38 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 64 MHz):**  $\delta = 36$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 50 MHz):**  $\delta = 24.7$  [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 24.9 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 46.3 ( $\text{N-CH}_2$ , benzyl), 48.7 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 50.3 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 113.6 ( $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ), 126.6, 127.5, 127.7, 129.6, 130.3, 134.3 (je  $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 140.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , benzyl), 141 ( $\text{C}_{\text{pyrB}}$ ), 145 (br,  $\text{C}_{\text{thB}}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 543 ( $\text{M}^+$ , 18), 528 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 17), 500 ( $\text{M}^+ - \text{iPr}$ , 11)

**HR-EI-MS:** 543.3053 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 543.3085 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{31}^{1}\text{H}_{43}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_3^{32}\text{S}_2$ ),  $D_{\text{mmu}} = 3.2$

**Ergebnis:** Das Benzylderivat **20** läßt sich in mäßiger Ausbeute synthetisieren.

#### **Versuch 54: Darstellung von 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)furan (31)**

<b>Ansatz:</b>	502 mg	1.40 mmol	<b>21</b>
	254 mg	2.80 mmol	2-Lithiumthiophen
	LM	60 ml	Diethylether

Zu einer auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von **21** wird eine Suspension von 2-Lithiumthiophenid in Diethylether getropft. Die orange Suspension wird über Nacht bei R.T. gerührt und danach vom Unlöslichen abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Diethylether bei  $-60^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert.

**Ausbeute:** 304 mg (0.67 mmol) 48%

**Eigenschaften:** Farblose monokline Kristalle, Smp.: 128°C, (Zers.)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 1.13 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.17 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.80 [sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.15 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.29 (s, 2H, CH<sub>fu</sub>), 7.00 (m, 4H, CH<sub>th</sub>), 7.38 (d, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 33

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 23.7 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.3 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 48.9 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.7 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 125.0 (CH<sub>pyr</sub>), 127.7, 127.9, 132.2 (je CH<sub>th</sub>), 144 (br, C<sub>th</sub>B), 165 (br, C<sub>fu</sub>B)

**EI-MS:** *m/z* (rel. Int.%) = 454 (M<sup>+</sup>, 8), 424 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 100)

**HR-EI-MS:** 454.2474 (M<sup>+</sup>) gefunden, 454.2455 (berechnet für <sup>12</sup>C<sub>24</sub><sup>1</sup>H<sub>36</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sup>32</sup>S<sub>2</sub>), *Dmmu* = 1.1

**Ergebnis:** **31** lässt sich in recht guter Ausbeute synthetisieren.

**Versuch 55:** Darstellung von **5,10,15,20-Tetrakisdiisopropylamino-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24 tetrathiaisophlorin (2a)**

<b>Ansatz:</b>	583 mg	1.24 mmol	<b>26a</b>
	365 mg	2.50 mmol	LiTMP
	464 mg	1.24 mmol	<b>14b</b>
	LM	80 ml	Hexan

Eine Lösung von **26a** in Hexan wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von LiTMP in Hexan versetzt. Die weißgelbe Suspension wird 2 h bei R.T. gerührt und eine Lösung von **14b** in Hexan innerhalb 30 min. zugegeben. Nach 8 h Rühren bei R.T. wird vom Niederschlag abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das gelbe Öl wird mit Toluol überschichtet und bei –20°C kristallisiert.

**Ausbeute:** 804 mg (1.04 mmol) 84%

**Eigenschaften:** Farbloses kristallines Produkt, Smp.: 180°C (Zers.)

**Ergebnis:** Auch über eine [3+1]-Cyclisierung ist **2a** zu synthetisieren.

**Versuch 56:** Darstellung von **5,10,15,20-Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-5,10,15,20-tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,22,23,24-tetrathiaisophlorin (2j)**

**Ansatz:**

465 mg	0.85 mmol	<b>26b</b>
248 mg	1.70 mmol	LiTMP
387 mg	0.85 mmol	<b>14c</b>
LM	80 ml	Hexan

Eine Lösung von **26b** in Hexan wird bei 0°C vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von LiTMP in Hexan versetzt. Die weißgelbe Suspension wird 2 h bei R.T. gerührt und eine Lösung von **14c** in Hexan innerhalb 30 min. zugegeben. Nach 8 h Rühren bei R.T. wird alles Flüchtige im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60°C heißem Toluol extrahiert. Nach Abfiltrieren, Einengen und Kühlen auf -20°C erhält man das farblose, kristalline Produkt.

**Ausbeute:** 616 mg (0.66 mmol) 77%

**Eigenschaften:** Farbloses kristallines Produkt

**Ergebnis:** Die [3+1]-Cyclisierung zu **2j** ist in guter Ausbeute erfolgreich.

**Versuch 57:** [3+1]-Cyclisierungen zu **22a, 32**

**Ansatz 1 zu 22a:**

551 mg	1.18 mmol	<b>28a</b>
345 mg	2.36 mmol	LiTMP
439 mg	1.18 mmol	<b>18a</b>
LM	80 ml	Hexan

Eine Lösung von **28a** in Hexan wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von

LiTMP in Hexan versetzt. Die weißgelbe Suspension wird 2 h bei R.T. gerührt und eine Lösung von **18a** in Hexan innerhalb 30 min. zugegeben. Nach 8 h Rühren bei R.T. wird vom Niederschlag abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das gelbe Öl wird mit Toluol überschichtet und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 452 mg (0.59 mmol) 50%

**Eigenschaften:** Farbloses, kristallines Produkt, Smp.:  $190^{\circ}\text{C}$  (Zers.)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.33$  [d, 24 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.38 [d, 24 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.75 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.52 [sept, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.51 [sept, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.17 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 7.30 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 64 MHz):**  $\delta = 37$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 50 MHz):**  $\delta = 25.2$  [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 26.5 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 36.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 45.4 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 51.5 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 113.2 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 132.1 ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ), 141 (br,  $\text{C}_{\text{pyB}}$ ), 154 (br,  $\text{C}_{\text{thB}}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 766 ( $\text{M}^+$ , 62), 751 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 4), 723 ( $\text{M}^+ - \text{iPr}$ , 100)

**HR-EI-MS:** 766.5486 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 766.5475 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{42}^{1}\text{H}_{70}^{11}\text{B}_4^{14}\text{N}_6^{32}\text{S}_2$ ),  $D_{\text{mmu}} = 1.1$

**Ansatz 2 zu 32:**

551 mg	1.18 mmol	<b>20</b>
345 mg	2.36 mmol	LiTMP
439 mg	1.18 mmol	<b>30</b>
LM	80 ml	Hexan

Eine Lösung von **30** in Hexan wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von LiTMP in Hexan versetzt. Die weißgelbe Suspension wird 2 h bei R.T. gerührt und eine Lösung von **20** in Hexan innerhalb 30 min. zugegeben. Nach 8 h Rühren bei R.T. wird vom Niederschlag abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Es bleibt ein bräunliches harziges Öl zurück. Alle Reinigungsversuche schlagen fehl.

**Ausbeute:** 452 mg (0.59 mmol) 15%-Rohausbeute

**Eigenschaften:** Braune ölige Substanz.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.12$ -1.19, 1.22-1.32, 3.70-4.20, 4.89, 6.14, 7.10-

7.71, weitere Signale

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 38$

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 918 ( $\text{M}^+$ , 4)

**Ergebnis:** Eine Reinigung von **32** ist aufgrund der extrem ölig-harzigen Konsistenz nicht möglich.

**Versuch 58: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakisdiisopropylamino-5,10,15,20-Tetrabora-5,10,15,20-tetrahydro-21,23-dioxa-22,24-dithiaisophlorin (23)**

**Ansatz:**

477 mg	1.05 mmol	<b>31</b>
307 mg	2.10 mmol	LiTMP
377 mg	1.05 mmol	<b>21</b>
LM	80 ml	Hexan

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von **31** in Hexan wird tropfenweise eine LiTMP-Lösung in Hexan gegeben. Man rührt die entstandene gelborange Suspension 2 h und gibt eine Lösung von **21** in Hexan innerhalb 30 min. zu. Nach 8 h Rühren bei R.T. wird vom Niederschlag abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das orange Öl wird mit Toluol überschichtet und bei -20°C kristallisiert.

**Ausbeute:** 228 mg (0.47 mmol) 41%

**Eigenschaften:** Farbloses kristallines Produkt

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.11$  [d, 24 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 1.25 [d, 24 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 3.43 [br, 4 H,  $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.60 [br, 4H,  $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.57 [s, 2H,  $\text{CH}_{\text{fu}}$ ], 7.32 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 34$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 23.0$  [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 24.1 [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 46.1 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 49.0 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 126.1 ( $\text{CH}_{\text{fu}}$ ), 134.6( $\text{CH}_{\text{th}}$ ), CB n.g.

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 740 ( $\text{M}^+$ , 2), 725 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 2), 713 ( $\text{M}^+ - \text{Et}$ , 2)

**HR-EI-MS:** 740.4860 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 740.4843 (berechnet)



für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{64}^{11}\text{B}_4^{14}\text{N}_4^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$ ),  $D_{mmu} = 1.7$

**Ergebnis:** Auch Macrocyclus **23** läßt sich über eine [3+1]-Cyclisierung darstellen.

**Versuch 59: Versuch zur Darstellung des Imidazol/N-Methylpyrrol-enthaltenden Macrocyclus 25**

**Ansatz:**

583 mg	1.24 mmol	<b>28a</b>
464 mg	1.24 mmol	<b>18a</b>
LM	80 ml	Hexan

Eine Lösung von **25** in Hexan wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von LiTMP in Hexan versetzt. Die orange Suspension wird 1 h im Wasserbad bei 50°C und weitere 7 h bei R.T. gerührt und von allen flüchtigen Komponenten befreit. Als Rückstand bleibt ein schaumig-oranges Pulver, neben kristallinem Diisopropylammoniumchlorid (Nachweis durch Röntgenstrukturanalyse).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): Nicht zu interpretieren

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):  $\delta = 6$

**ESI-MS:** Zersetzung während der Messung

**Ergebnis:** Macrocyclus **25** entsteht nicht.

**Versuch 60: Versuche zur Reduzierung von 26a und 28a**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>26a</b> 630 mg, 1.15 mmol	40 ml THF 12 mg, 2 mmol Li-Sand	-78°C
2	<b>28a</b> 585 mg, 1.06 mmol	40 ml THF 12 mg, 2 mmol Li-Sand	-78°C
3	<b>26a</b> 532 mg, 0.97 mmol	40 ml THF 20 mg K	-78°C
4	<b>28a</b> 549 mg, 1.00 mmol	40 ml THF 20 mg K	-78°C

Zu einer Suspension von Lithium-Sand bzw. Kalium in THF gibt man innerhalb 1h **26a** bzw. **28a** in THF zu. Nach Abtrennen fester Bestandteile entfernt man alles Flüchtige bei tiefer Temperatur und untersucht den Rückstand NMR-spektroskopisch. Es ist nur Zersetzung zu beobachten.

In einem NMR-Experiment wird Verbindung **26a** in deuteriertem THF gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit Li-Sand versetzt. Die sich auf R.T aufwärmende Probe wird alle 5 min. NMR-spektroskopisch untersucht. Am Anfang des Experimentes kann keine Reaktion beobachtet werden; schrittweise tritt unter Dunkelbraunfärbung totale Zersetzung ein.

**Ergebnis:** Eine zweifache Reduktion zu aromatischen Tripyrrin-analoga gelingt nicht.

#### **Versuch 61: Versuche zur Reduzierung ausgewählter Tetraboraporphyrinogene**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>2j</b> 324 mg, 1.15 mmol	40 ml THF 6 mg, 1 mmol Li-Sand	$-78^{\circ}\text{C}$
2	<b>22a</b> 299 mg, 1.06 mmol	40 ml THF 6 mg, 1 mmol Li-Sand	$-78^{\circ}\text{C}$
3	<b>2j</b> 334 mg, 1.15 mmol	40 ml THF 15 mg K	$-78^{\circ}\text{C}$
4	<b>22a</b> 319 mg, 1.06 mmol	40 ml THF 15 mg K	$-78^{\circ}\text{C}$

Li-Sand/Kalium wird in THF suspendiert und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  das entsprechende Tetraboraporphyrinogen, gelöst in THF, tropfenweise zugegeben. Nach Abtrennung fester Bestandteile werden alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Bei der Umsetzung mit Li-Sand tritt bei Temperaturen ab  $0^{\circ}\text{C}$  Zersetzung ein, vorher ist keine Reaktion zu beobachten; die Macrocyclen aus der Umsetzung mit Kalium in THF werden unzersetzt wiedergewonnen.

**Ergebnis:** Es tritt keine zweifache Reduktion der Tetrabora-

porphyrinogene ein.

**Versuch 62: Versuche zur Derivatisierung der meso-Positionen von 2j und 22a**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>2j / 22a</b> 0.55 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 4.40 ml, 4.40 mmol Et <sub>2</sub> O*HCl,	-78°C ? R.T.
2	<b>2j / 22a</b> 0.42 mmol	40 ml Et <sub>2</sub> O 3.30 ml, 3.30 mmol Et <sub>2</sub> O*HCl 0.20 ml Methanol	-78°C ? R.T.
3	<b>2j / 22a</b> 0.45 mmol	40 ml Pentan 280 mg, 3.94 mmol AlMe <sub>3</sub> ,	-78°C ? R.T.
4	<b>2j / 22a</b> 0.42 mmol	40 ml THF 700 mg, 3.40 mmol PCl <sub>5</sub> ,	-78°C ? R.T.
5	<b>2j / 22a</b> 0.40 mmol	40 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 400 mg, 3.47 mmol BCl <sub>3</sub> ,	-78°C ? R.T.

Zu den jeweiligen Reagenzien werden die Macrocyclen, gelöst in dem angegebenen Lösungsmittel bei -78°C getropft. Nach Abtrennen ungelöster Salze werden alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand analysiert.

In Ansatz 1 konnten Cl-massenspektrometrische Hinweise auf mehrkettige Thiophene, verbrückt mit B-Cl-Einheiten gefunden werden. Ein Austausch unter Erhaltung des Ringes wurde nicht festgestellt. Aus Ansatz 2 wurde Tri(2-thienyl)boran (**1e**) isoliert, das ebenfalls massenspektrometrisch nachgewiesen wurden. Ansatz 3 und 5 führten zu keiner Umsetzung. Die Macrocyclen wurden ohne Zersetzung zurückerhalten.

Aus Ansatz 4 wurde ein harzähnliches hellgelbes Produkt isoliert, welches sich in keinem gängigen Lösungsmittel löst.

**Ergebnis:** Die Derivatisierung der meso-Positionen an Tetraboraporphyrinogenen schlägt fehl.

**Versuch 63: Versuche zur Komplexierung/Metallierung von 2j, 22a, 23**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>2j, 23</b> 0.40 mmol	40 ml Toluol 2 eq Ni(CO) <sub>4</sub>	-78°C ? R.T.
2	<b>22a</b> 0.42 mmol	40 ml THF / 40 ml DMF 2eq NiCl <sub>2</sub>	a)-78°C ? R.T. b) RF 3h
3	<b>22a</b> 0.45 mmol	40 ml THF 2 eq NiCl <sub>2</sub> x 4 Pyridin	-78°C ? R.T.
4	<b>22a</b> 0.42 mmol	40 ml DMF 4 eq CuCl <sub>2</sub>	RF 3h
5	<b>2j, 23</b> 0.40 mmol	40 ml Hexan 4 eq Fe(CO) <sub>5</sub>	RF 3h

Die Edukte werden bei den angegebenen Bedingungen zusammengegeben und miteinander umgesetzt. Alles Flüchtige wird im Vakuum entfernt.

Massenspektrometrische Analysen zeigen Zersetzung bei allen Ansätzen außer bei Ansatz 4. Definierte Verbindungen können nicht erhalten werden.

**Ergebnis:** Es entstehen keine wie auch immer gearteten Komplexe mit den Macrocyclen **2j, 22a, 23**.

**Versuch 64: Versuche zur katalytischen Abspaltung von Benzylschutzgruppen**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>30</b> 842 mg, 2.00 mmol	Pd/C HCOOH 5 %, Methanol/THF	-78°C ? R.T. 16h
2	<b>30</b> 867 mg, 2.05 mmol	Pd/C THF, H <sub>2</sub>	R.T., 16h
3	<b>33</b> 911 mg, 1.67 mmol	Pd/C HCOOH 5 %, Methanol/THF	-78°C ? R.T. 16h
4	<b>33</b> 911 mg, 1.67 mmol	Pd/C THF, H <sub>2</sub>	R.T. 16h

Die Verbindungen **30** und **33** werden bei den oben angegebenen Bedingungen mit den Reagenzien versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Pd/C abfiltriert, gewaschen und alles Flüchtige entfernt. In allen Fällen entstehen farblose Öle, die analytisch untersucht werden. Bei jeder Umsetzung tritt Zersetzung ein, es wird in den Rückständen kein  $^{11}\text{B}$ -Signal mehr gefunden.

**Ergebnis:** Versuche zur katalytischen Abspaltung der Benzylgruppe führen zur kompletten Zersetzung der Edukte.

### Versuch 65: Versuche zum Aufbau von BOC-geschützten Macrocyclen

#### **Ansatz 1 zu einem 2,5-diboryliertem N-BOC-Pyrrol 34:**

1.03 g	6.15 mmol	N-BOC-Pyrrol
5.0 ml	12.5 mmol	nBuLi-Lsg. 2.5M in Hexan
1.72 g	12.5 mmol	TMEDA
2.26 g	12.5 mmol	$^i\text{Pr}_2\text{BCl}_2$
LM	80 ml	Hexan

N-BOC-Pyrrol wird in Hexan vorgelegt, mit nBuLi-Lsg. und TMEDA versetzt, 30 min. gerührt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der rötlichen Suspension auf  $-50^\circ\text{C}$  wird eine Lösung des Dichlorborans zugesetzt. Nach Auftauen und 16 h Rühren, filtriert man vom Ungelösten ab und entfernt alles Flüchtige im Vakuum. Zurück bleibt eine rote harzige Masse.

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):  $\delta = 8, 16, 27, 34$

EI-MS:  $m/z$  (rel. Int.%) = 458 ( $\text{M}^+$ , 3)

**Ergebnis:** Das Molekülion von **34** wird im EI-Massenspektrum gefunden, Versuche zur Kristallisation und Destillation führen zur Zersetzung des komplexen Produktgemisches.

#### **Ansatz 2 zu 36:**

680 mg	2.10 mmol	<b>35</b>
0.5 ml	1.08 mmol	tBuLi-Lsg (1.8M in Pentan)

182 mg      1.05 mmol     $i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$   
 LM            60 ml            Diethylether

**35** wird bei  $-65^\circ\text{C}$  mit  $t\text{BuLi}$ -Lsg in Diethylether versetzt, zwei Stunden bei der Temperatur gerührt und frisch umkondensiertes Diisopropylaminodichlorboran zugegeben. Die bräunliche Lösung läßt man auftauen und rührt 16 h bei R.T. Nach Abfiltrieren ungelöster Bestandteile werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Man erhält einen braunen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.17$  [d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 1.31 [s, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 3.41-3.63 [br, 5 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.61 (d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz  $\text{CH}_{\text{py}}$ ),

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 33$

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 398 ( $\text{M}^+$ , 11), 383 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 16)

**Ergebnis:** Durch die Zugabe von Dichlorboranen entsteht ein lewis-acides Milieu, das die BOC-Schutzgruppe abspaltet und zu weiteren Umlagerungen führt. Es entsteht neben Verbindung **37** eine beträchtliche Menge an Diisopropylammoniumchlorid.

**Versuch 66: Darstellung von Boranaddukten an Bisimidazolyli-N-methylpyrrolylboranen**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>29a</b> 721 mg, 1.66 mmol	40 ml THF $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	$-78^\circ\text{C}$ ? R.T.
2	<b>29a</b> 687 mg, 1.28 mmol	40 ml THF $\text{BEt}_3$	$-78^\circ\text{C}$ ? R.T.
3	<b>29b</b> 731 mg, 1.73 mmol	40 ml THF $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	$-78^\circ\text{C}$ ? R.T.

Die Edukte **29a** und **b** werden in THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Je zwei Äquivalente der Borane  $\text{BH}_3$  und  $\text{BEt}_3$  werden zugegeben und nach Auftauen und Rühren über Nacht entfernt man alles Flüchtige und wäscht den Rückstand mehrere Male mit Pentan.

**Ansatz 1 zu 38a:****Ausbeute:** 657 mg (1.41 mmol) 85%**Eigenschaften:** Weißer Feststoff**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 1.19 [m, 24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.55 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.56 [sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.97 [sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.44 (s, 2H, CH<sub>py</sub>), 6.70 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 6.88 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 7.41 (s, 2H, NCH<sub>imid</sub>-N)**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta$  = 31, -21 (q, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 89 Hz)**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta$  = 21.6 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 23.9 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 35.7 (NCH<sub>3</sub>), 47.1 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.1 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 118.5 (CH<sub>py</sub>), 122.4, 125.0, 140.5 (je CH<sub>imid</sub>), CB n.g.**Ansatz 2 zu 38b:****Ausbeute:** 608mg (1.04 mmol) 81%**Eigenschaften:** Weißer Feststoff**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 0.18 (m, 4H, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.45 (m, 6H, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18 [m, 24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.45 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.57 [sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.90 [sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.43 (s, 2H, CH<sub>py</sub>), 6.69(s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 7.02 (s, 2H, CH<sub>imid</sub>), 7.26 (s, 2H, NCH<sub>imid</sub>-N)**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta$  = 30, -2**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta$  = 10.3 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.4 (BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.5 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 26.0 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 35.5 (NCH<sub>3</sub>), 47.8 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.0 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 118.8 (CH<sub>pyr</sub>), 121.7, 126.0 (je CH<sub>imid</sub>), 136 (br, CB), 138.9 (NCH<sub>imid</sub>N)**Ansatz 3 zu 38c:****Ausbeute:** 678 mg (1.23 mmol) 71%**Eigenschaften:** Weißer Feststoff**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 1.15 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.19 [d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.60 [sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.84 [sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 6.45 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ), 7.37 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{imid}}$ )

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):  $\delta = 30, -20$  (q,  $^1J_{\text{B,H}} = 89$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 9.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CH}_3$ ), 24.5 [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 25.0 [ $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ], 34.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 47.2 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 48.8 [ $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ], 117.8 ( $\text{CH}_{\text{pyr}}$ ), 123.9, 134.7 (je  $\text{C}_{\text{quart imid}}$ ), 137.9 ( $\text{CH}_{\text{imid}}$ ), CB n.g.

**Ergebnis:** Die Adduktbildung führt zu den entsprechenden Verbindungen in hoher Ausbeute.

### Versuch 67: Versuch zur Carbenisierung der Verbindungen **38a**, **38b**, **38c**

Ansatz:	Verbindung	LM / Reagens	Bedingungen
1	<b>38a</b> 1.35 mmol	40 ml THF a) 2 eq tBuLi    b) $-78^\circ\text{C}$ , 2eq MeI	$-78^\circ\text{C}$ ? R.T.
2	<b>38b</b> 1.08 mmol	40 ml THF 2 eq tBuLi	$-78^\circ\text{C}$ ? R.T.
3	<b>38c</b> 1.12 mmol	40 ml THF a) 2 eq tBuLi    b) $-78^\circ\text{C}$ , 2eq MeI	$-78^\circ\text{C}$ ? R.T.

Zu den auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten THF-Lösungen der Boranaddukte **38a,b,c** werden in den Ansätzen 1a, 2a und 3a zwei Äquivalente tBuLi-Lsg. in Pentan zugegeben. Die anfangs zitronengelbe Lösung entfärbt sich sofort. Nach Auftauen und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile werden von den jeweils hellgelben Ölen in deuteriertem THF NMR-Spektren aufgenommen. Es können im  $^1\text{H-NMR}$  nur Signalwälder detektiert werden, im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind keine charakteristischen Tieffeldsignale zu beobachten. Im  $^{11}\text{B-NMR}$  fehlt das Signal bei 30 ppm, stattdessen erkennt man Signale, die von quarternisierten Borverbindungen stammen.

In den Ansätzen 1b und 3b wird nach Zugabe des tBuLi nach 30 min. zwei Äquivalente Methyljodid zugetropft um das entsprechende Carben abzufangen. In beiden Fällen wird nur Zersetzung beobachtet.

$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):  $\delta = 3, 10, -18$



**Ergebnis:** Die Carben-Bildung tritt nicht ein, es findet Zersetzung der Verbindungen **38a**, **b** und **c** statt.

**Versuch 68: Darstellung von 5,5'-Bis(dimethylaminochlorboryl)bithiophen (39a)**

**Ansatz 1 zur Dilithiierung von 2,2'-Bithiophen:**

**Darstellung von 5,5'-Dilithiumbithiophenid**

1.66 g	10.0 mmol	Bithiophen
8.10 ml	20.1 mmol	nButyllithium (2.5 M in Hexan)
2.80 g	20.0 mmol	TMEDA
LM	70 ml	Hexan

Thiophen wird in Pentan/Hexan gelöst, mit TMEDA versetzt, auf 0°C gekühlt und nButyllithium zugetropft. Die entstandene gelbe Suspension läßt man 30 min. bei R.T. rühren und hält sie danach 2 h am Rückfluß. Nach Abkühlen wird diese Suspension für weitere Versuche direkt eingesetzt.

**Ansatz 2 zu 39a:**

1.16 g	6.50 mmol	5,5'-Dilithio-2,2'-bithiophenid
1.87 g	13.00 mmol	Me <sub>2</sub> NBCl <sub>2</sub>
LM	60 ml	Hexan

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Dichlorborans wird innerhalb 30 min. dilithiiertes Bithiophenid in Hexan gegeben. Nach Auftauen und 16 h Rühren bei R.T. filtriert man ausgefallene Salze ab, extrahiert den Rückstand mit heißem Toluol und entfernt alles Flüchtige. Ein gelborange Feststoff wird erhalten und wird mit kaltem Pentan gewaschen.

**Ausbeute:** 966 mg (2.80 mmol) 43%

**Eigenschaften:** Gelboranger Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 2.85 [s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.10 (d, 2H, CH<sub>th</sub>), 7.28 (d, 2H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):** δ = 41

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** δ = 46.1 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 125.9 (CH<sub>th</sub>), 134.1 (CH<sub>th</sub>), 143.1 (C<sub>quart</sub>), CB n.g.

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 344 ( $M^+$ , 6), 329 ( $M^+ - CH_3$ , 16)

**Ergebnis:** Verbindung **39a** lässt sich in mäßiger Ausbeute synthetisieren.

**Versuch 69: Darstellung von 5,5'-Bis(diisopropylaminochlorboryl)bithiophen (39b)**

1.16 g	6.60 mmol	5,5'-Dilithio-2,2'-bithiophenid
2.38 g	13.20 mmol	$iPr_2NBCl_2$
LM	60 ml	Hexan

Zu einer auf  $-50^\circ C$  gekühlten Lösung des Dichlorborans gibt man innerhalb 30 min. dilithiiertes Bithiophenid in Hexan. Nach Auftauen und 16 h Rühren bei R.T. werden ausgefallene Salze abfiltriert, der Rückstand mit heißem Toluol extrahiert und entfernt alles Flüchtige. Man isoliert einen hellgelben Feststoff, der mit kaltem Pentan von Verunreinigungen befreit wird.

**Ausbeute:** 1.71 g (3.76 mmol) 57%

**Eigenschaften:** Hellgelber Feststoff

**$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):**  $\delta$  = 1.15 [d, 12 H,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz,  $CH(\underline{C}H_3)_2$ ], 1.39 [d, 12 H,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz,  $CH(\underline{C}H_3)_2$ ], 3.55 [sept, 2 H,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz,  $\underline{C}H(CH_3)_2$ ], 4.45 [sept, 2 H,  $^3J_{H,H}$  = 6.9 Hz,  $\underline{C}H(CH_3)_2$ ], 7.22 (d, 2H,  $CH_{th}$ ), 7.33 (d, 2H,  $CH_{th}$ )

**$^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ , 64 MHz):**  $\delta$  = 38

**$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50 MHz):**  $\delta$  = 22.1 ( $CH(\underline{C}H_3)_2$ ), 23.6 ( $CH(\underline{C}H_3)_2$ ), 47.8 ( $\underline{C}H(CH_3)_2$ ), 52.2 ( $\underline{C}H(CH_3)_2$ ), 125.0, 135.8 (je  $CH_{th}$ ), 140 (br, CB), 142.3( $C_{quart}$ )

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 456 ( $M^+$ , 28), 441 ( $M^+ - CH_3$ , 11), 413 ( $M^+ - iPr$ , 18)

**HR-EI-MS:** 456.1579 ( $M^+$ ) gefunden, 456.1570 (berechnet für  $^{12}C_{20}^{1}H_{32}^{11}B_2^{35}Cl_2^{14}N_2^{32}S$ ),  $Dmmu$  = 0.9

**Ergebnis:** 39b wird in guter Ausbeute isoliert.

## Versuch 70: Darstellung eines Tetraboratetrathiaporphycenogens 40a, b

### **Ansatz 1 über eine reduktive Dehalogenierung von 39a, b:**

Ansatz:	Verbindung (mg/mmol)	Reagens / LM	Bedingungen
1.1	<b>39a</b> 243 / 0.70	NaK <sub>2.8</sub> 25ml Toluol	R.T. ? 3h RF
1.2	<b>39a</b> 275 / 0.79	K, 40 ml Hexan	R.T., 72h
1.3	<b>39b</b> 311 / 0.68	NaK <sub>2.8</sub> 25ml Toluol	R.T. ? 3h RF
1.4	<b>39b</b> 303 / 0.66	K, 40 ml Hexan	R.T., 72h

Zu einer Suspension der Metalle bzw. Legierungen im jeweiligen LM gibt man bei R.T. eine Lösung von **39a, b** und verfährt nach den aufgeführten Bedingungen.

Ansatz 1.1 und 1.3 ergeben farblose schaumige Produkte, Ansatz 1.2 ein farbloses Öl und Ansatz 1.4 einen hellgelben Feststoff

### **Ansatz 1.2:**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** nicht zu interpretieren

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 3$

**EI-MS:** Es werden keine produktspezifischen Fragmente erhalten

Ansatz 1.1 und 1.3 zersetzen sich zu unbekanntem Verbindungen, es wird kein <sup>11</sup>B-Signal mehr detektiert.

**Ergebnis:** Ansatz 1.1 und 1.3 zersetzen sich zu unbekanntem Verbindungen, es wird keine chemische Verschiebung im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mehr detektiert. Eine definierte Verbindung bei Ansatz 1.2 ist nicht zu erhalten. Bei Ansatz 1.4 findet keine Umsetzung statt.

### **Ansatz 2 über eine [2+2]-Cyclisierung:**

1.27 g      7.10 mmol    5,5'-Dilithio-2,2'-bithiophenid

1.28 g	7.10 mmol	Dimethylaminodichlordiboran(4)
LM	100 ml	Hexan

Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird eine Suspension des dilithiierten Bithiophens in eine Hexan-Lösung getropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die gelb-orange Lösung von ausgefallenen Salzen abfiltriert und alles Flüchtige entfernt. Das erhaltene orange Öl wird analysiert. Daneben wird aus dem Filtrerrückstand mit Toluol heiß extrahiert. Man erhält einen gelben Feststoff.

**Ausbeute:** 622 mg (1.13 mmol) 16%

**Eigenschaften:** Gelber Feststoff, sehr schlecht in org. Lösungsmitteln löslich

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 2.69$  [s, 24H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.10 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ ), 7.18 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{th}}$ )

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 41$

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):**  $\delta = 47.3$  [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 124.5 ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ), 137.3 ( $\text{CH}_{\text{th}}$ ), 142.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), CB n.g.

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 548 ( $\text{M}^+$ , 10), 504 [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 9]

**HR-EI-MS:** 548.0350 ( $\text{M}^+$ ) gefunden, 548.0540 (berechnet für  $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{32}^{11}\text{B}_4^{14}\text{N}_4^{32}\text{S}_4$ ),  $Dmmu = 1.9$

### Versuch 71: Versuch zur Darstellung eines Triboratetrathiacorrologens 41

#### **Ansatz:**

419 mg	1.55 mmol	<b>1a</b>
470 mg	3.10 mmol	LiTMP
708 mg	1.55 mmol	<b>39b</b>
LM	100 ml	Hexan

Zu LiTMP in Hexan wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  **1a** gegeben. Nach 2h Rühren bei R.T. wird **39b**, ebenfalls gelöst in Hexan, zugetropft. Nach 1h bei  $50^{\circ}\text{C}$ , läßt man über Nacht Rühren und filtriert ausgefallene Salze ab. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten erhält man ein schaumiges gelbes Öl. Eine weitere Aufarbeitung misslingt.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):** Nicht zu interpretieren

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):**  $\delta = 4,12,28$

**EI-MS:** Keine Fragmentationen bekannter Zusammensetzung

detektierbar

**Ergebnis:** Die Cyclisierung ist nicht erfolgreich.

### **Versuch 72: Versuche zur Darstellung eines Pentaborasapphyrinogens 42**

**Ansatz:**

760 mg	1.50 mmol	<b>26a</b>
470 mg	3.10 mmol	LiTMP
683 mg	1.48 mmol	<b>39b</b>
LM	100 ml	Toluol

**26a** wird in einer Lösung von LiTMP bei  $-10^{\circ}\text{C}$  dilithiiert. Nach Auftauen und zwei stündigem Rühren wird tropfenweise innerhalb einer Stunde bei R.T. eine Lösung von **39b** in Toluol zugegeben. Nach 16h Rühren werden ausgefallene Salzen abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Der gelbliche Feststoff kann nicht weiter gereinigt werden.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):** 1.25 (br), 3.45, 3.97, 4.12, 6.91-7.18

**$^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 64 MHz):** 40 (s.br.)

**EI-MS:** Keine typischen Fragmentationen auffindbar.

**Ergebnis:** Die Cyclisierung zu dem expandierten Tetraboraporphyrin **42** findet nicht statt.

### **Versuch 73: Darstellung eines expandierten Triboraporphyrinogens 43**

**Ansatz:**

215 mg	1.21 mmol	5,5'-Dilithio-2,2'-bithiophenid
217 mg	1.20 mmol	$^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$
LM	180 ml	Hexan

Die Suspension des dilithiierten Bithiophens und  $^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$  werden jeweils in zwei Tropftrichtern in Hexan gelöst und in Hexan bei R.T. getropft. Nach weiteren 3h bei  $50^{\circ}\text{C}$  (Wasserbad) wird das ausgefallene gelborange Produkt abfiltriert und mit heißem Toluol extrahiert. Ein gelboranger Feststoff wird erhalten.

**Ausbeute:** 107 mg ( 0.13 mmol) 11%, Smp.:  $86^{\circ}\text{C}$  (Zers.)

**Eigenschaften:** Gelborange Feststoff, extrem schlecht löslich, neigt zu rascher Zersetzung in chlororganischen Lösungsmitteln.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):**  $\delta = 1.31$  (m, 36 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.10 (br, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),, 6.95 (s, 6H, CH<sub>th</sub>), 7.13 (s, 6H, CH<sub>th</sub>)

**<sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 64 MHz):**  $\delta = 38$

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):**  $\delta = 23.2$  (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 47.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 128.1(CH<sub>th</sub>), 134.3 (CH<sub>th</sub>), 140.1 (C<sub>quart</sub>), CB n.g.

**EI-MS:**  $m/z$  (rel. Int.%) = 825 (M<sup>+</sup>, 3)

**Ergebnis:** Das Rosarinogen **43** entsteht in geringer Ausbeute.

## 6 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

$\delta$	Chemische Verschiebung
ar	Aryl-
ber.	berechnet
Bn	Benzyl-
Bu	nButyl-
CI	Chemical Ionization
Dur	Duryl- = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
eq	(Mol)äquivalente
ESI	Electron Spray Ionization
FAB	Fast Atom Bombardment
fu	Furanyl-
h	Stunde
gef.	gefunden
HTMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
HV	Hochvakuum ( $p < 1 \times 10^{-2}$ mbar)
imid	Imidazolyl-
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl (1-Methylethyl)
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M <sup>+</sup>	Molekülionenpeak
Me	Methyl
MHz; Hz	Megahertz; Hertz
min	Minute
ml	Milliliter
mmol; mol	Millimol; Mol = $6.022 \times 10^{23}$ Teilchen
mmu	$10^{-3}$ molekulare Masseneinheiten
MS	Massenspektrum

NMR	Kernmagnetische Resonanz (s Singulett, d Dublett, t Triplett, q Quartett, sept Septett, m Multiplett, br breit, n.g. nicht bestimmt, ppm parts per million)
Ph	Phenyl-
pyr	Pyrrölyl-
RF	Rückfluß
R.T.	Raumtemperatur
SF	Schliffett
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
tBu	tert-Butyl (1,1-Dimethylethyl)
th	Thienyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N',-Tetramethyldiamin
V	Volumen
Z	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle
Zers.	Zersetzung



## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.R. Battersby, C.J.R. Fookes, G.W.J. Matcham; E. McDonald, *Nature* **1980**, 285, 17-21.
- [2] B. Kräutler, *Chimia* **1987**, 41, 277-292.
- [3] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 779.
- [4] D. Voet, J. G. Voet, Biochemie, *Wiley VCH Weinheim London*, **1992**.
- [5] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872.
- [6] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849.
- [7] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 6.
- [8] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 651.
- [9] B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 327.
- [10] E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1683.
- [11] D.C. Hodgkin; A.W. Johnson; A.R. Todd; *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 3* **1955**, 109-123.
- [12] R. Bonnett, *Chem Rev.* **1963**, 63, 573-605.
- [13] A. I. Scott, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1223.
- [14] A. R. Battersby, *Science* **1994**, 264, 1551-1557.
- [15] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins*, Pergamon Press, Vol. 15, **1997**.
- [16] H. Furuta, M. J. Cyr, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6677-6678.
- [17] H. Furuta, T. Morishima, V. Král, J. L. Sessler, *Supramolec. Chem.* **1993**, 3, 5-8.
- [18] J. L. Sessler, D. Ford, M. J. Cyr, H. Furuta, *Chem. Comm.* **1991**, 1733-1735.
- [19] J. L. Sessler, D. Seidel, A. E. Vivian, V. Lynch, B. L. Scott, D. W. Keogh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 591-594.
- [20] J. L. Sessler, G. Hemmi, T. D. Mody, M. Murai, A. Burrell, S. W. Young, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 43-50.
- [21] J. L. Sessler, R. A. Miller, *Biochem. Pharmacol.*, **2000**, 59, 733-739.
- [22] M. Miura, D. Gabel, G. Oenbrink, R. G. Fairchild, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 2247-2250.
- [23] S. B. Kahl, M.-S. Koo, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1769.

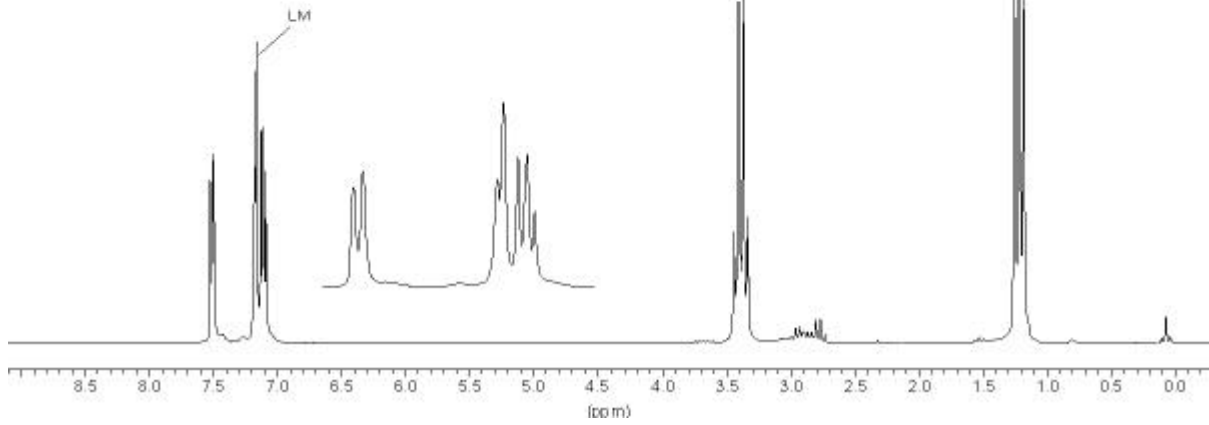
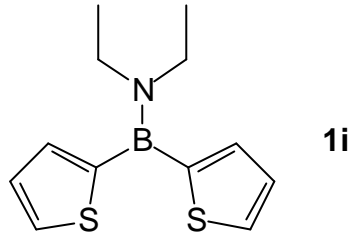
- [24] W. J. Belcher, P. D. W. Boyd, P.J. Brothers, M.J. Liddell, C.E.F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8416-8417.
- [25] W. J. Belcher, M. Breede, P. J. Brothers, C. E. F. Rickard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1112-1114.
- [26] A. Weiss, H. Pritzkow, P.J. Brothers, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001** publiziert .
- [27] F. Carré, R. Corriu, T. Deforth, W. Douglas, W. Siebert, W. Weinmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 654–656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 652-654.
- [28] J. Faderl, Dissertation, Universität Heidelberg **1998**.
- [29] T. Köhler, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **1999**.
- [30] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1075.
- [31] J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 15.
- [32] K. R. Lawson, W. R. Mound, W. G. Whittingham, *International Patent* **1997** WO97/11951,33.
- [33] J. Faderl, B. Deobald, R. Guillard, H. Pritzkow, W. Siebert *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 399-404.
- [34] Die säurekatalysierte Kondensation eines Diformylreaktanden und einer Disäure.
- [35] A. Boudif, M. Momenteau, *Chem. Comm.* **1994**, 2096.
- [36] K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, *4*, 320-324.
- [37] B. Franck, A. Nonn, K. Fuchs, M. Gosmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1994, 503-510.
- [38] T. D. Lash, B. H. Novak, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 723-725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 683.
- [39] B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, I. Thondorf, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 752.
- [40] B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, I. Thondorf, *J. Org. Chem.* **1995** *60*, 7406.
- [41] K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 305.
- [42] W. D. Philipps, H. C. Miller, E. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4496.
- [43] J. Emri, B. Györi, *Polyhedron* **1982**, *1(9-10)*, 673-678.
- [44] P. Szarvas, B. Györi, J. Emri, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **1971**, *70*, 1.
- [45] R.A. Jones, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds Vol. 48*, J. Wiley & Sons, New York **1990**, 22.

- [46] M. De Rosa, G. Cabrera-Nieto, *Tet. Letters* **1988**, 29, 2405-2408.
- [47] B. Wrackmeyer, W. Milius, E. Molla, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1811-1814.
- [48] G. Gabbert, H. Pritzkow, M. Kaschke, W. Siebert; *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1363-1368.
- [49] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14, NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Berlin **1978**.
- [50] T. Müller, Dissertation **1998**, Universität Heidelberg.
- [51] T. Kauffmann, H.-H. Kniese, *Tet. Letters* **1973**, 4043.
- [52] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441
- [53] *International Tables for X-ray-Crystallography, Vol. III*, Kynoch Press, Birmingham, **1968**, S.275.
- [54] E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1651.
- [55] D.J. Chadwick, C. Willbe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1977**, 887.
- [56] K.M. Smith in A.R. Katritzky, C.W. Rees (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry Vol. 4* Pergamon Press Oxford **1984**, 770.
- [57] T. Köhler, J. Faderl, W. Siebert, H. Pritzkow *J. Inorg. Chem.* in Vorbereitung.
- [58] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 157.
- [59] K. Saito, Y. Horie, T. Murase, K. Takahashi, *Heterocycles* **1989**, 29(8), 1545-50.
- [60] J.A. DeGroet, R. van der Steen, R. Fokkens, J. Lugtenburg, *J. R. Neth. Chem. Soc.* **1982**, 101 (1), 35-40.
- [61] A. H. Corwin, K. J. Brunings, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2106-2115 .
- [62] D.A. Shirley, B. H. Gross, P.A. Roussel, *J. Org. Chem.* **1955**, 20, 225.
- [63] G. R. Ziegler, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 513.
- [64] H. Bredereck, G. Theilig, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 88-107.
- [65] Andre Weiß, persönliche Mitteilung **2001**.
- [66] Andreas Wacker, Dissertation, Universität Heidelberg **1999**.
- [67] M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Mazza, F. Zani, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 55, 488 .
- [68] Dr. M. Bröring, Seminar-Vortrag im Rahmen der AG Huttner, **2001**.
- [69] M. Bröring, C. D. Brandt, *Chem. Commun.* **2001**, 499-500.
- [70] T.B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 259.

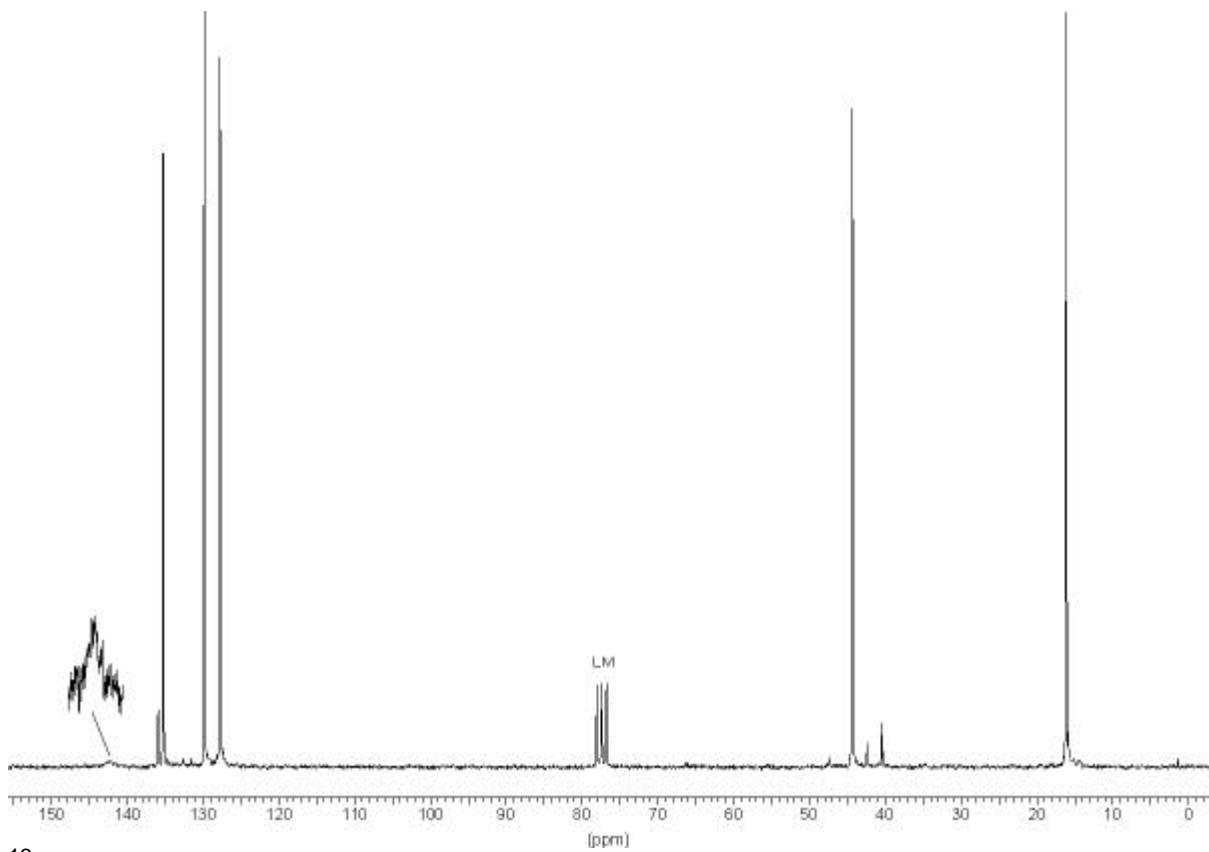
- [71] L. Latos-Grazynski, J. Lisowski, M.M. Olmstead, A. L. Blach, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1183 .
- [72] B. Deobald, Postdoc-project **1996**, Dijon.
- [73] B. ElAmin, G. M. Anantharamaiah, G. P. Royer, G. E. Means, *J. Org. Chem.* **1972**, *44*, 3442.
- [74] W. H. Hartung, R. Simonoff, *Org. Reactions VII*, **1953**, 263.
- [75] A. Fürstner, J. Grabowski, C. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBiochem* **2001**, *2*, 60-68.
- [76] S. Martina, V. Enkelmann, G. Wegner, A. D. Schlüter, *Synthesis* **1992**, 613.
- [77] C. N. Johnson, G. Stemp, N. Anand, S. C. Stephen, T. Gallagher, *Synlett.* **1999**, 1025.
- [78] A. Weiß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** eingereicht.
- [79] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843-849.
- [80] A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K.W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361-6367.
- [81] E.F. Mooney, M. A. Quaseem, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *130*, 1439-1446.
- [82] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714-9715.
- [83] J. Goubeau, M. Rahtz, M. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 172.
- [84] K. Niedenzu, *Chem Ber.* **1963**, *96*, 2653-2656.
- [85] D. W. Aubrey, M. F. Lappert, M. K. Majumdar, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4088.
- [86] J. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4305.
- [87] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B.* **1983**, *38B (11)*, 1460-1465.
- [88] R. Hunold, Dissertation, Universität Marburg **1988**.
- [89] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509
- [90] C. F. Hobbs, C. K. McMillin, E. P. Papadopoulos, C. A. VanderWerf, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 43.
- [91] C. v. Pham, R. S. Macomber, H. B. Mark, H. Zimmer, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5250-5253.
- [92] S. Gronowitz, D. Peters, *Heterocycles*, **1990**, *30*, 598.

## 8 SPEKTRENANHANG

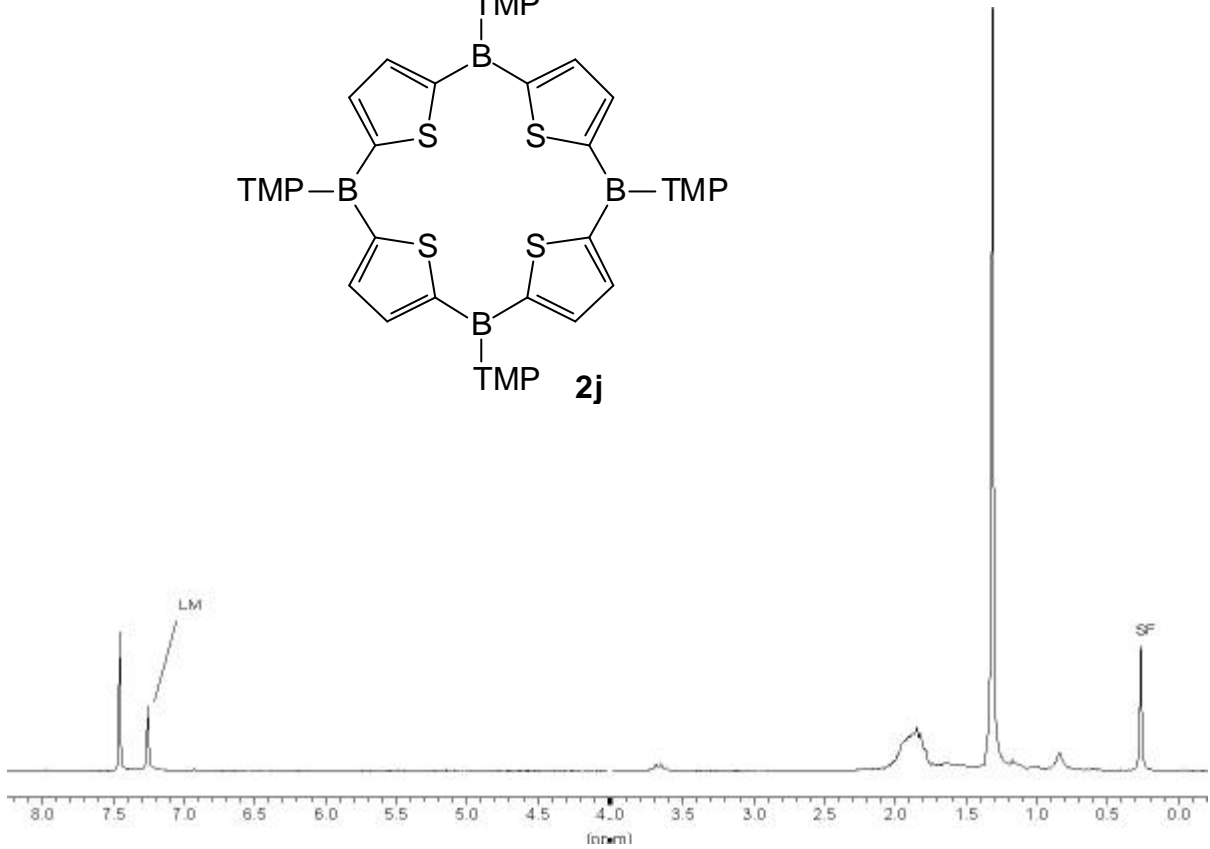
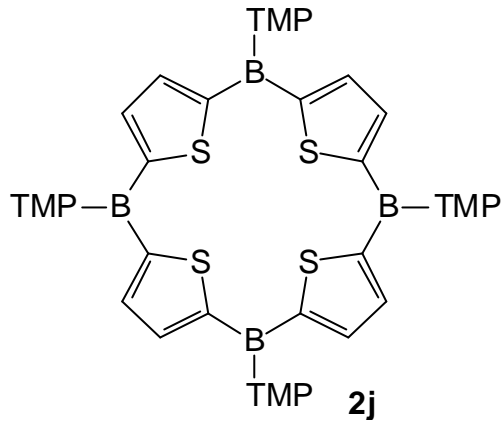
	<u>Seite:</u>
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>1i</b> in $\text{CDCl}_3$ .	181
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>2j</b> in $\text{CDCl}_3$ .	182
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>7a'</b> in $\text{CDCl}_3$ .	183
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>14a</b> in $\text{CDCl}_3$ .	184
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>18b</b> in $\text{CDCl}_3$ .	185
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>22a</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .	186
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>29a</b> in $\text{CDCl}_3$ .	187
$^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$ von <b>38a</b> in $\text{CDCl}_3$ .	188
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>31</b> in $\text{CDCl}_3$ .	188/189
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>39b</b> in $\text{CDCl}_3$ .	189/190
$^1\text{H-NMR-}/\ ^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von <b>40a</b> in $\text{CDCl}_3$ .	190/191
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von <b>43</b> in $\text{CDCl}_3$ .	191



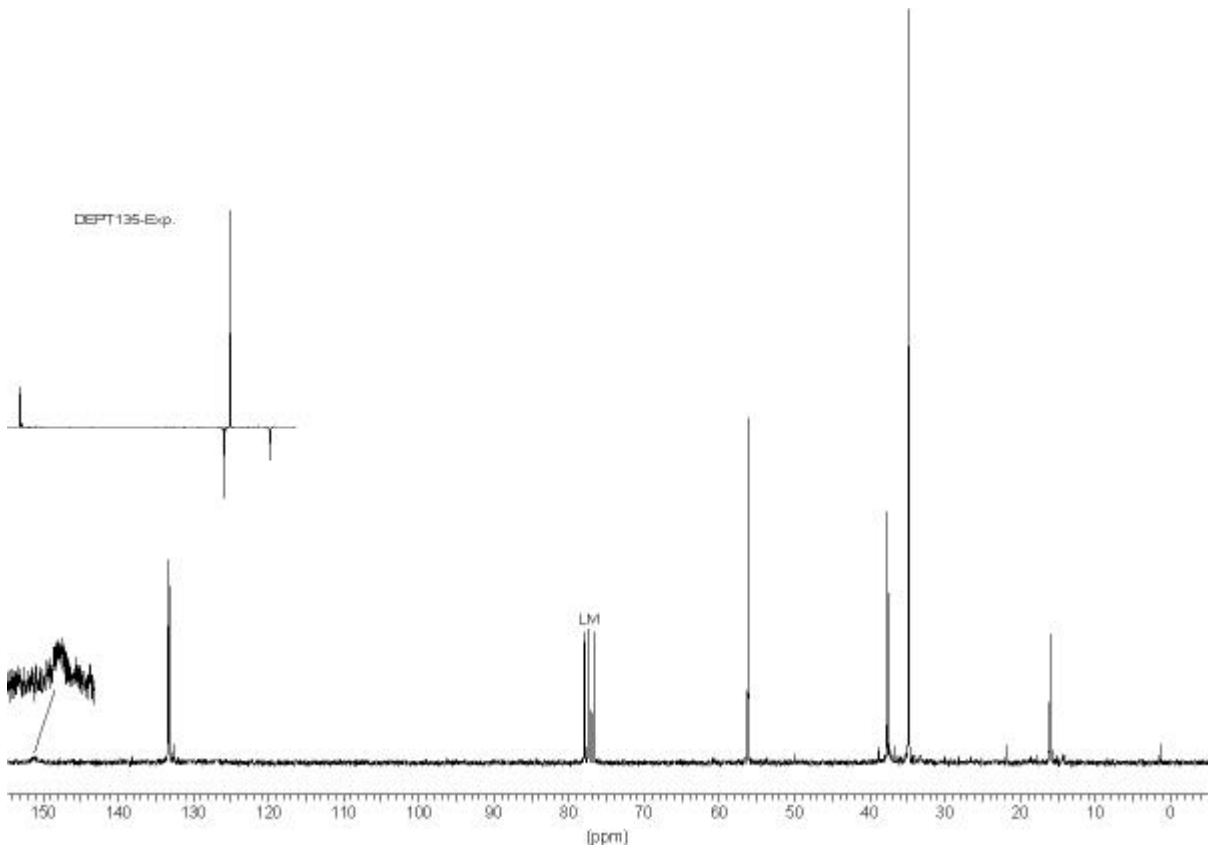
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1i** in  $\text{CDCl}_3$ .



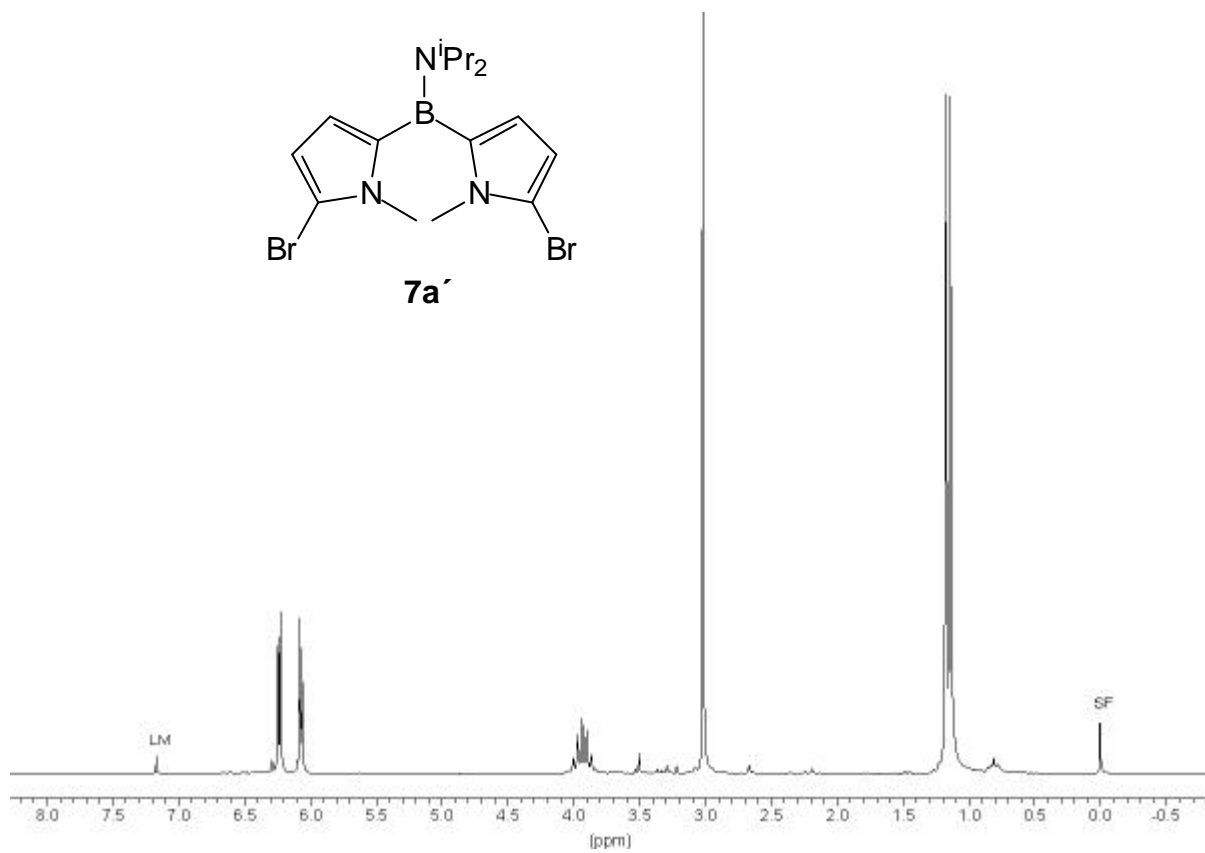
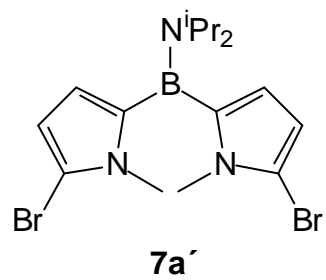
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1i** in  $\text{CDCl}_3$ .



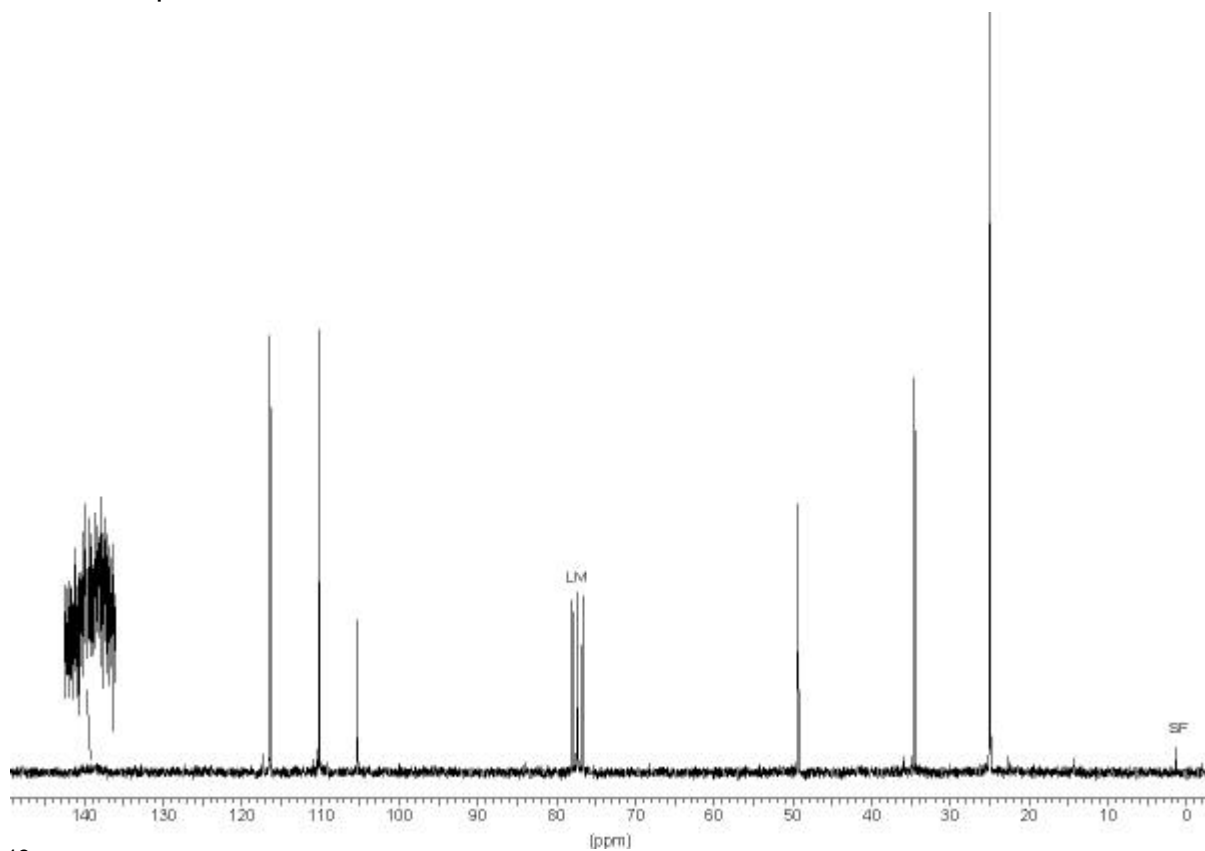
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2j** in  $\text{CDCl}_3$ .



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2j** in  $\text{CDCl}_3$ .

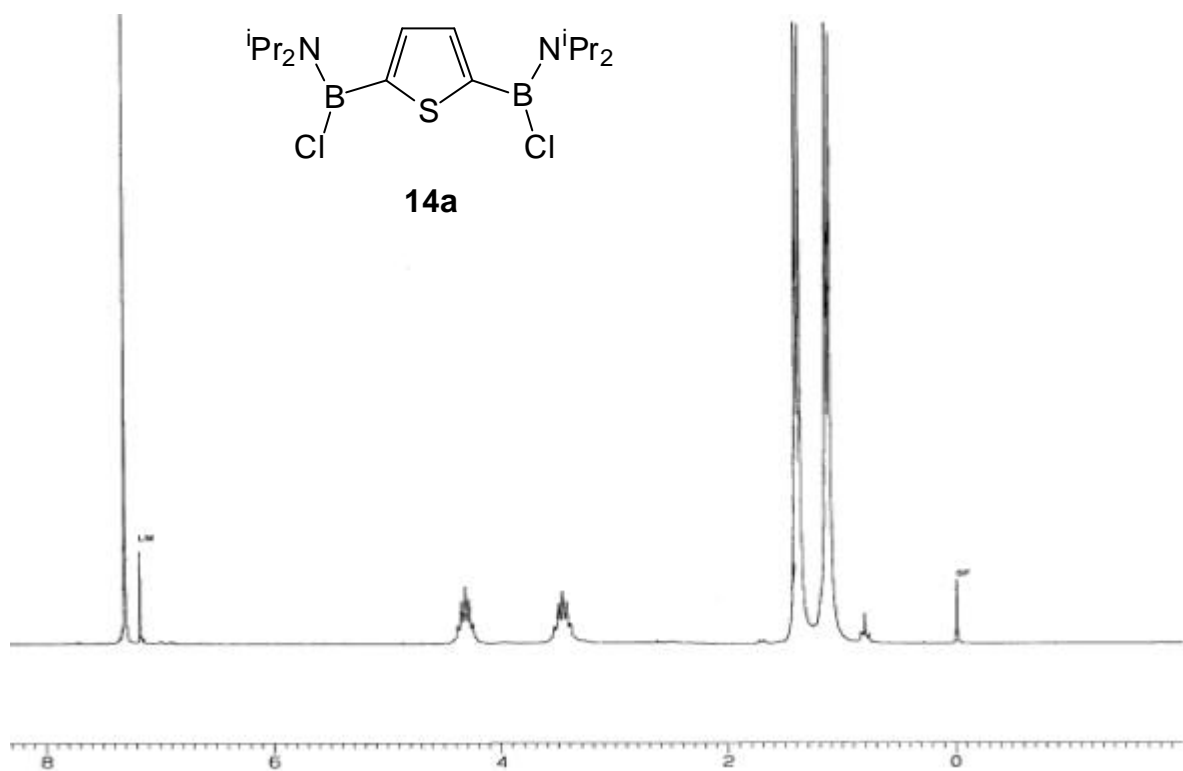


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7a'** in  $\text{CDCl}_3$ .

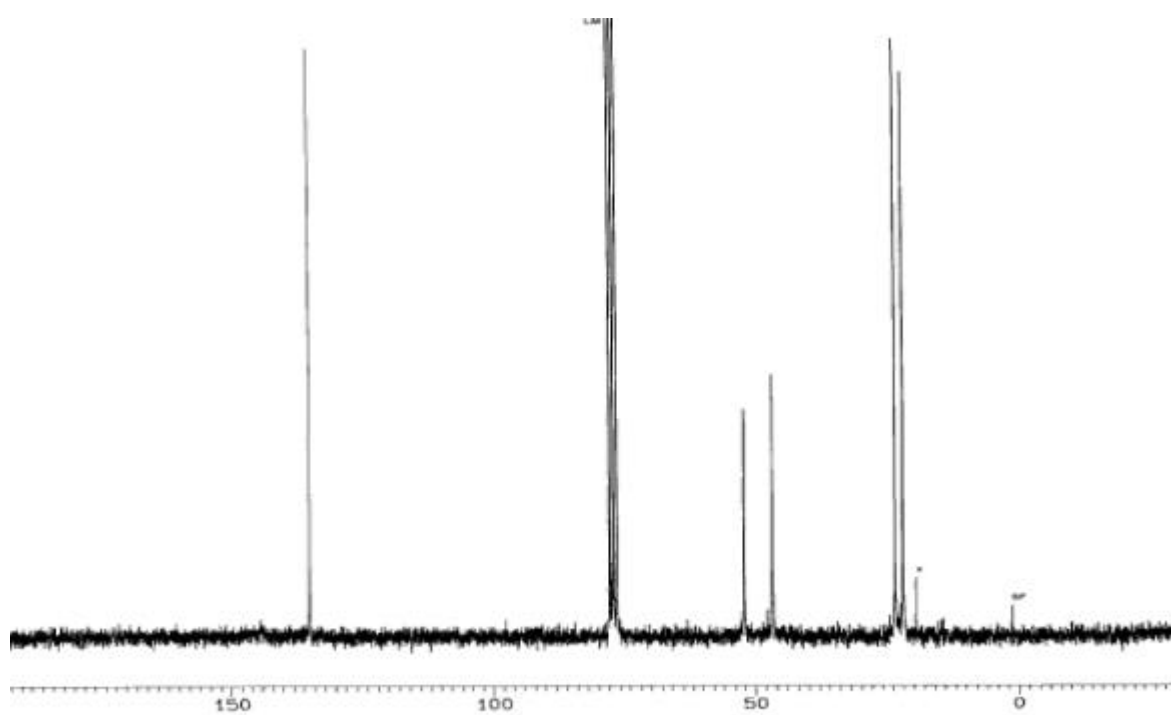


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7a'** in  $\text{CDCl}_3$ .

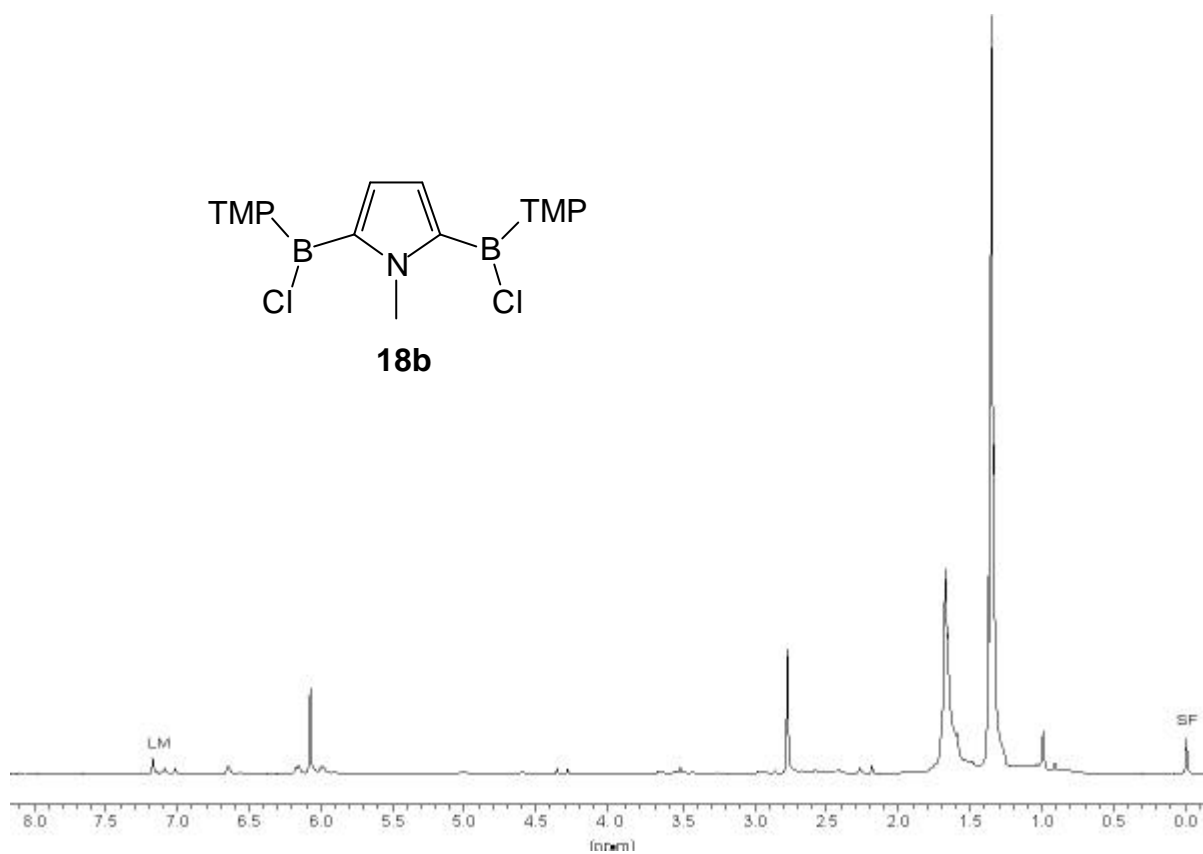
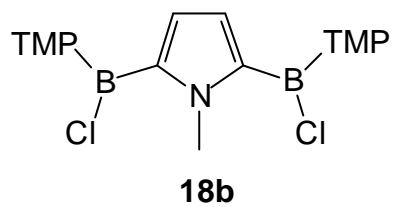




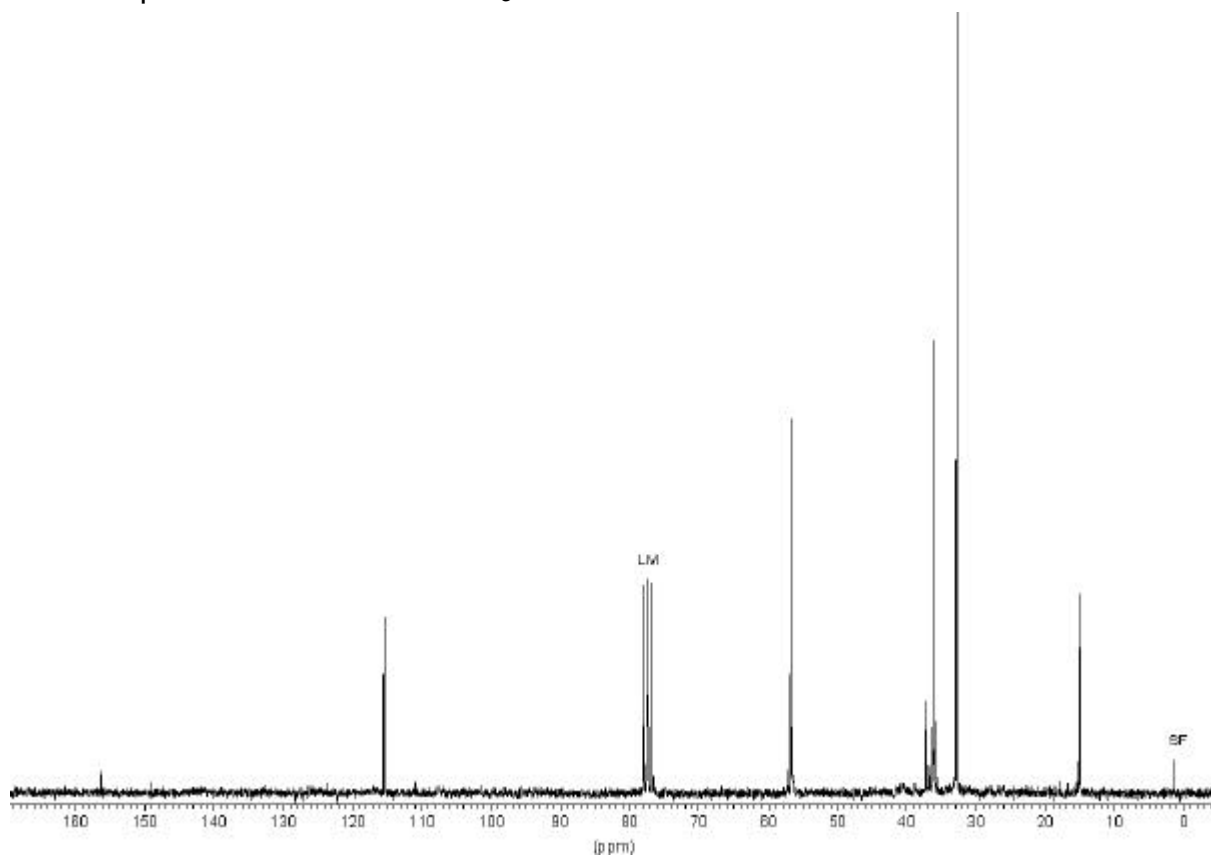
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14a** in  $\text{CDCl}_3$ .



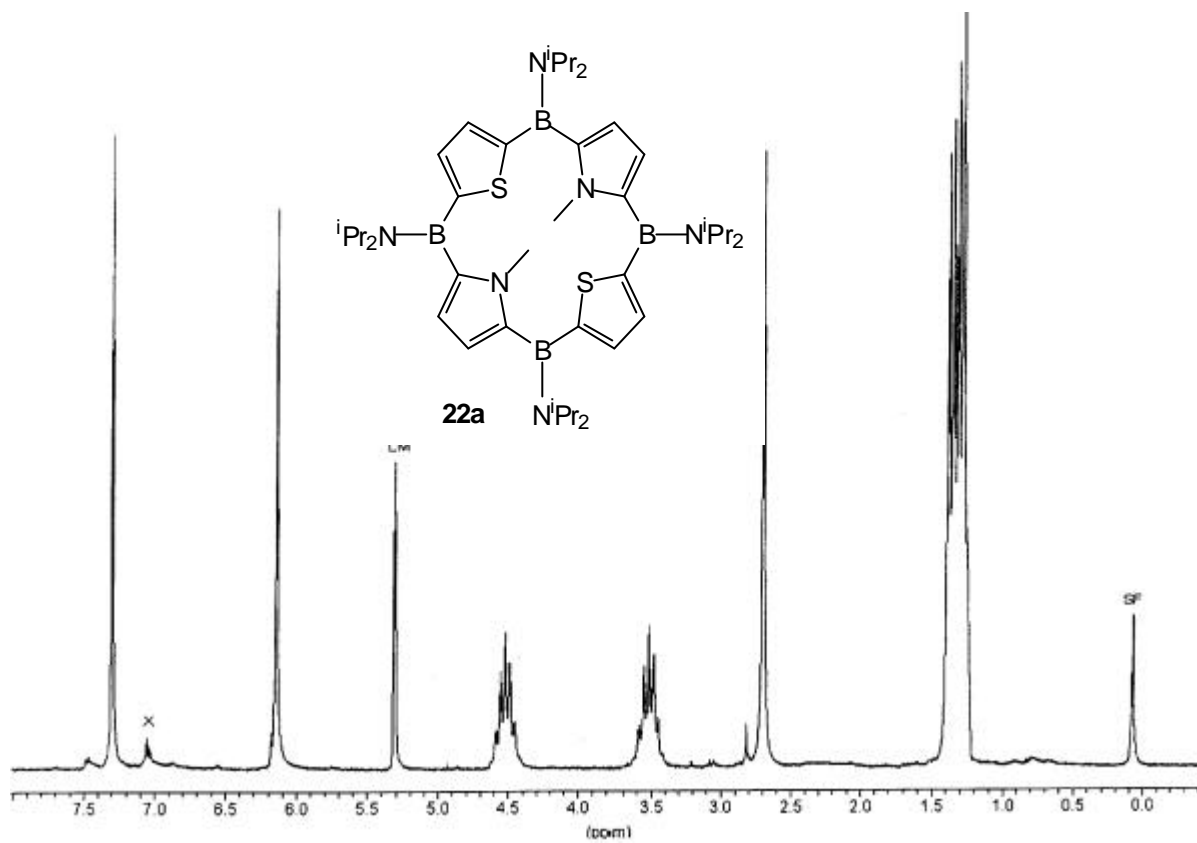
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **14a** in  $\text{CDCl}_3$ .



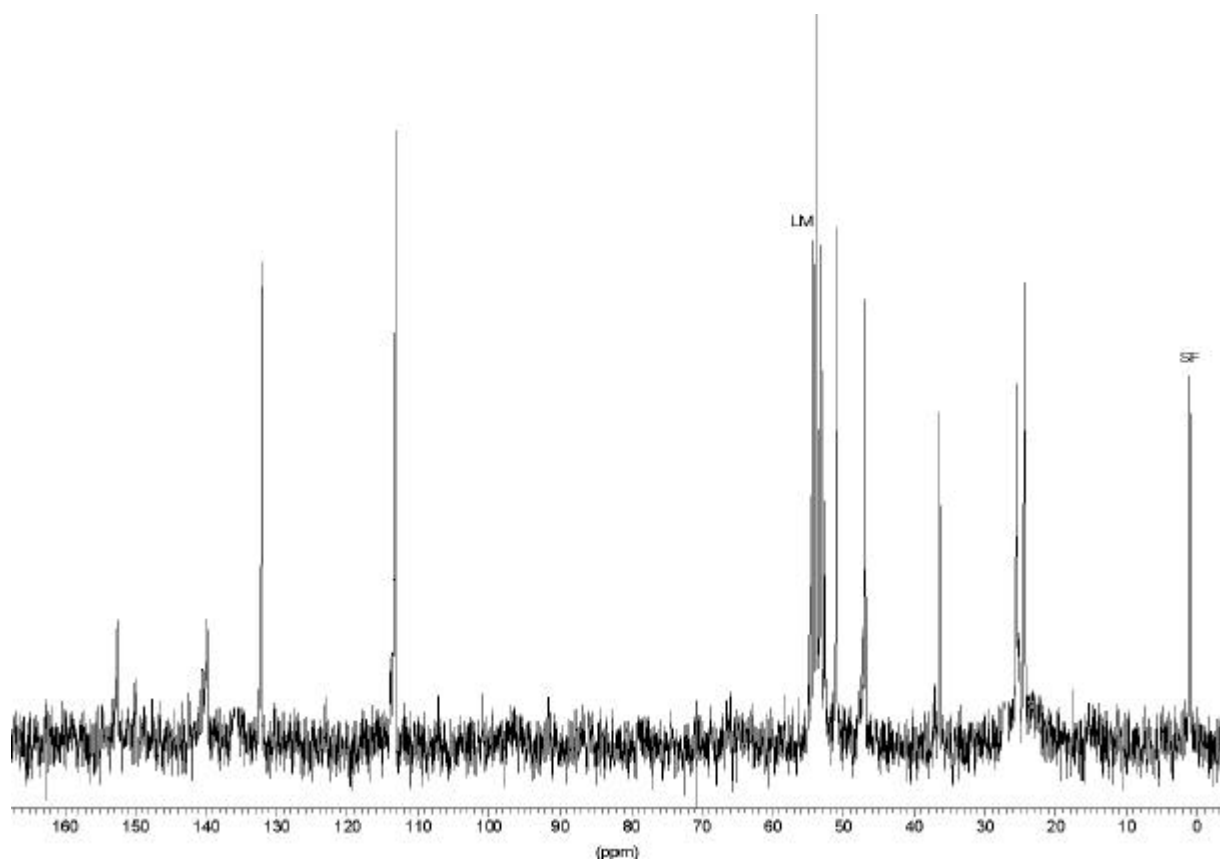
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18b** in  $\text{CDCl}_3$



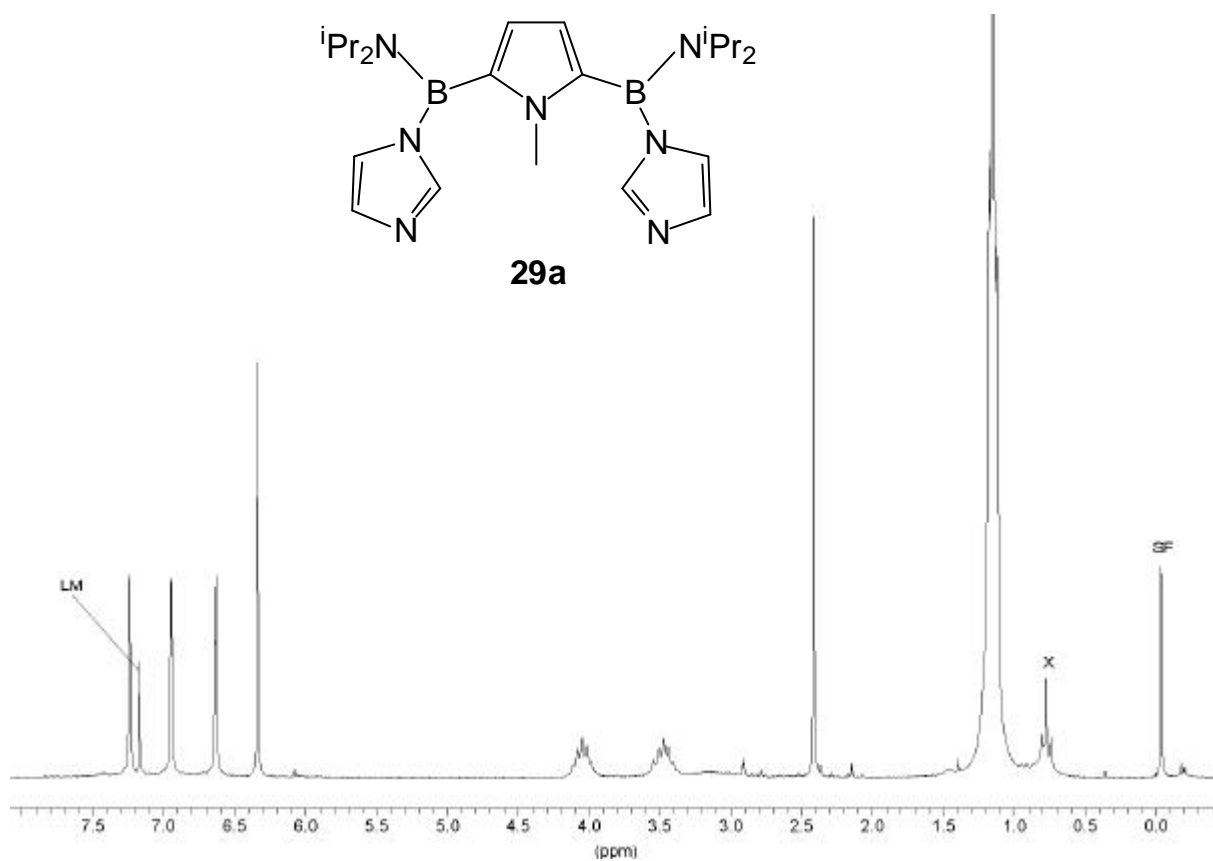
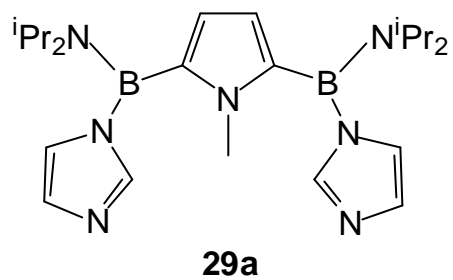
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **18b** in  $\text{CDCl}_3$ .



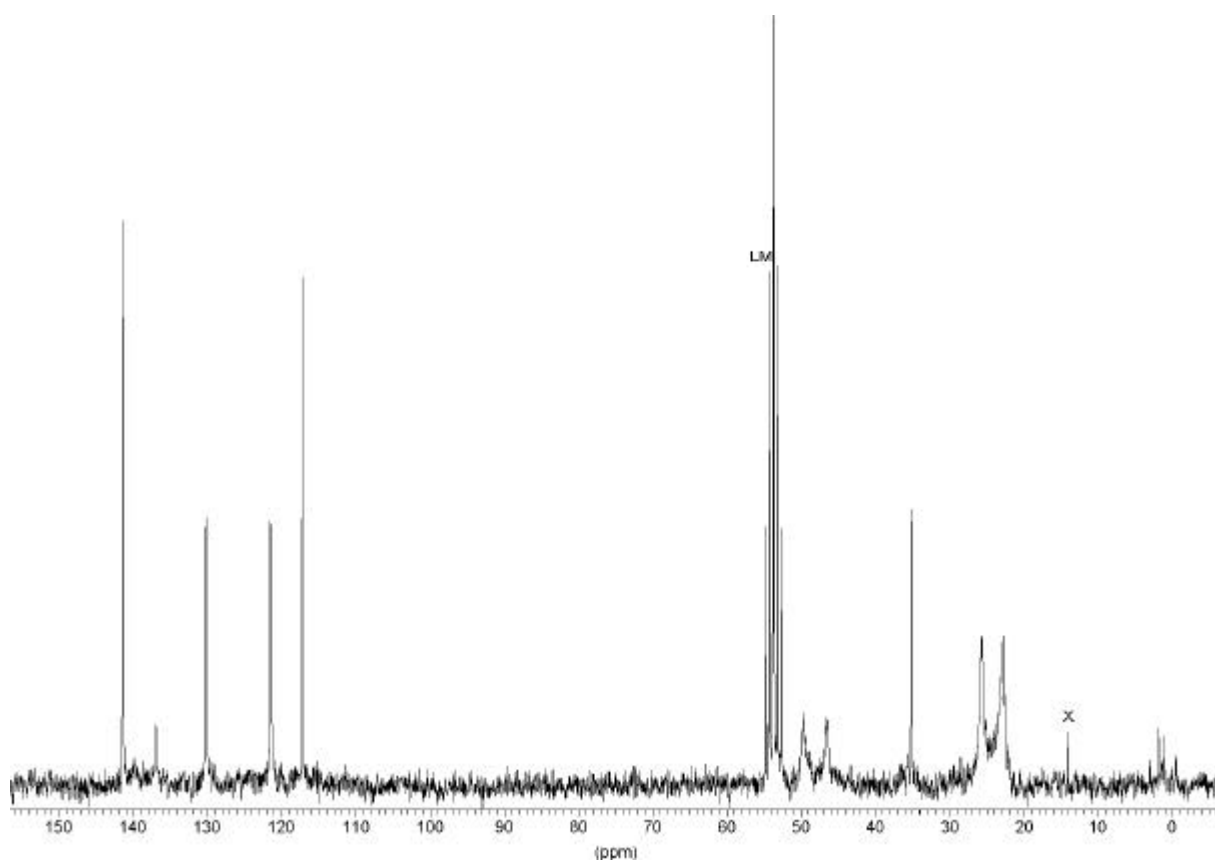
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22a** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



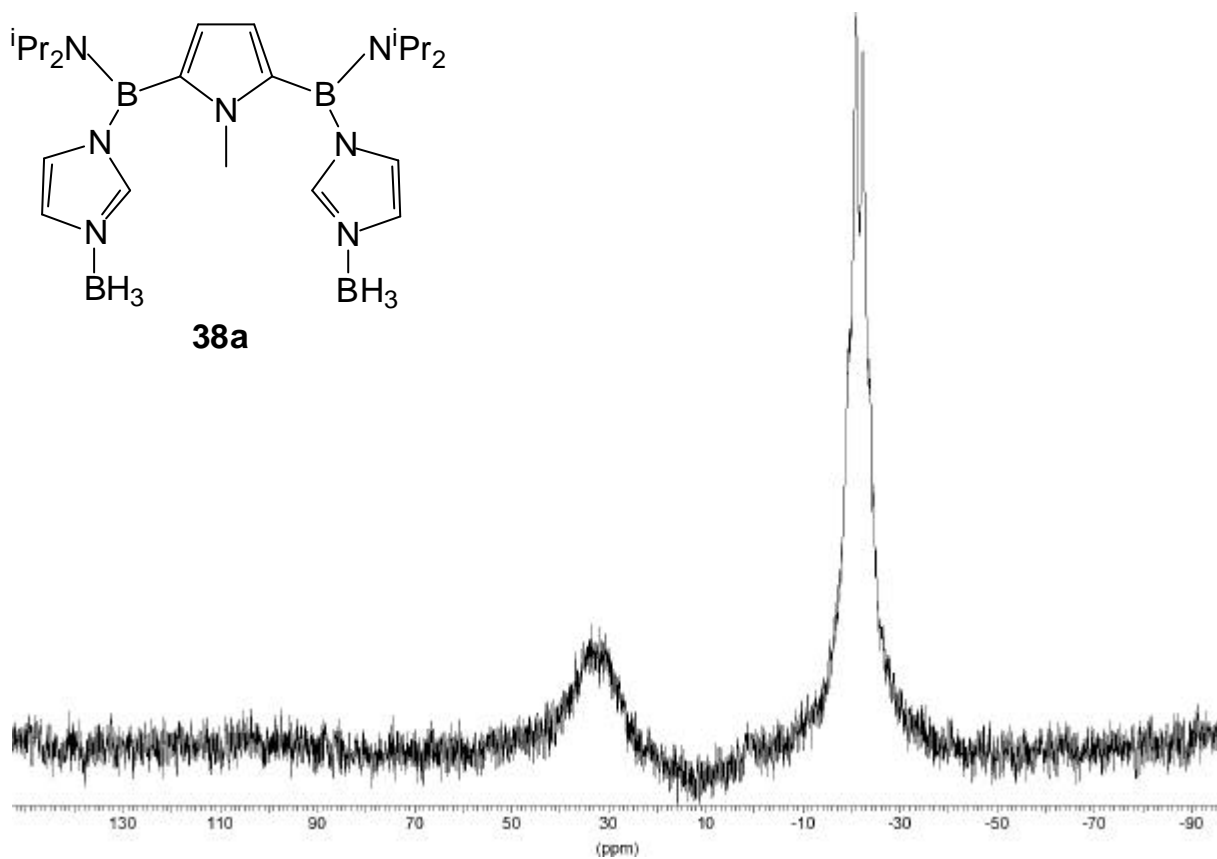
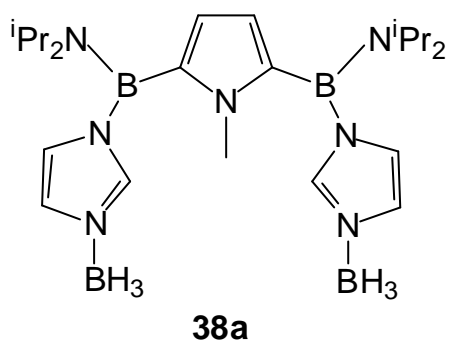
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **22a** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



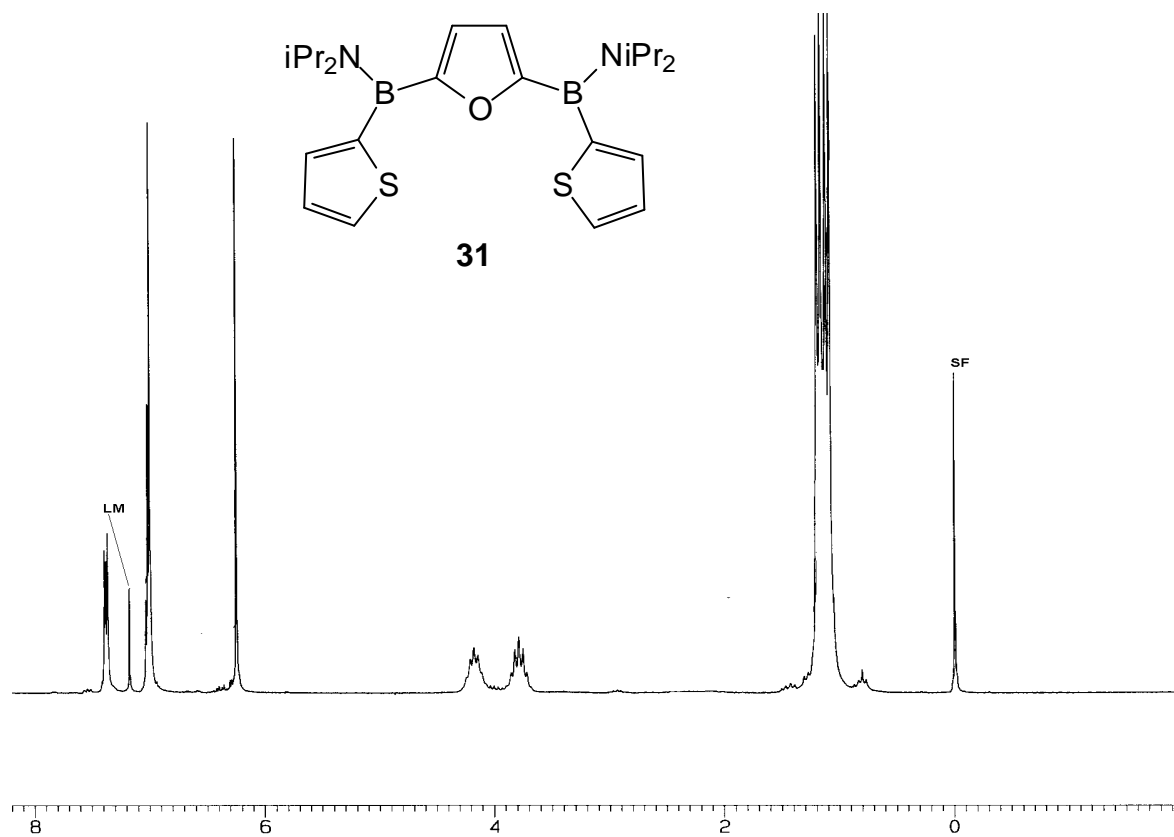
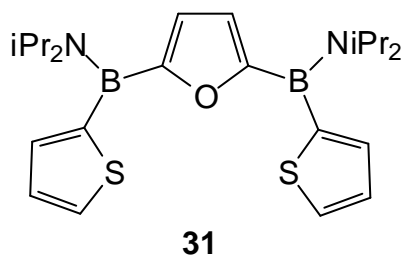
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29a** in  $\text{CDCl}_3$ .



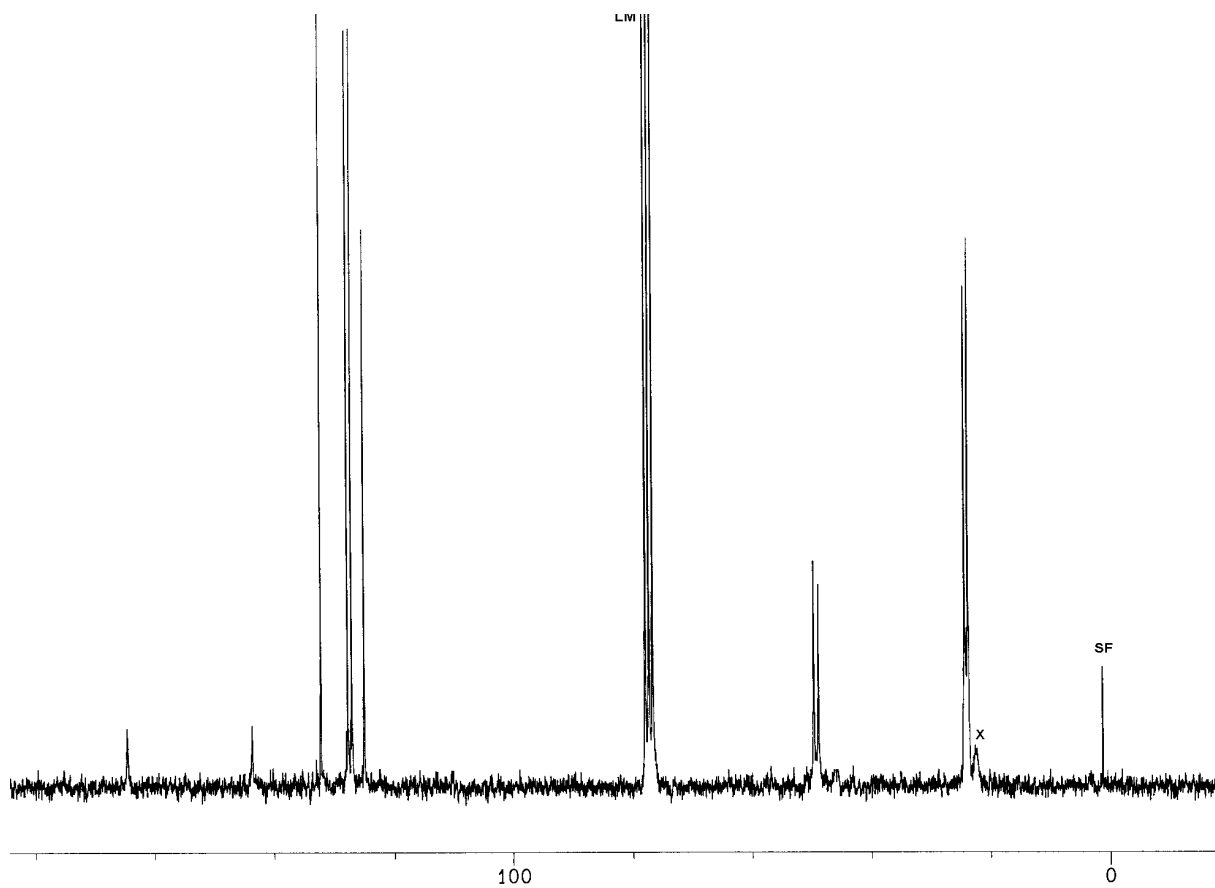
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **29a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



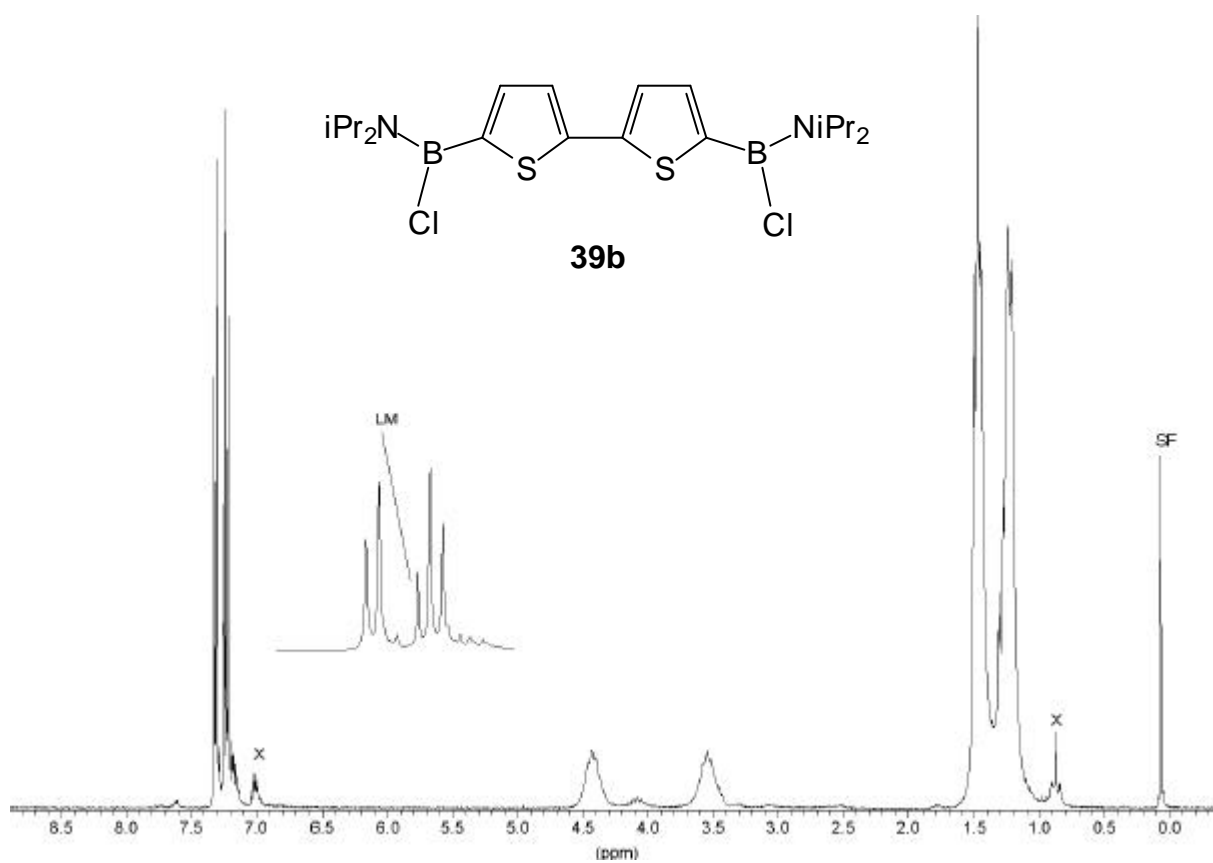
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **38a** in  $\text{CDCl}_3$ .



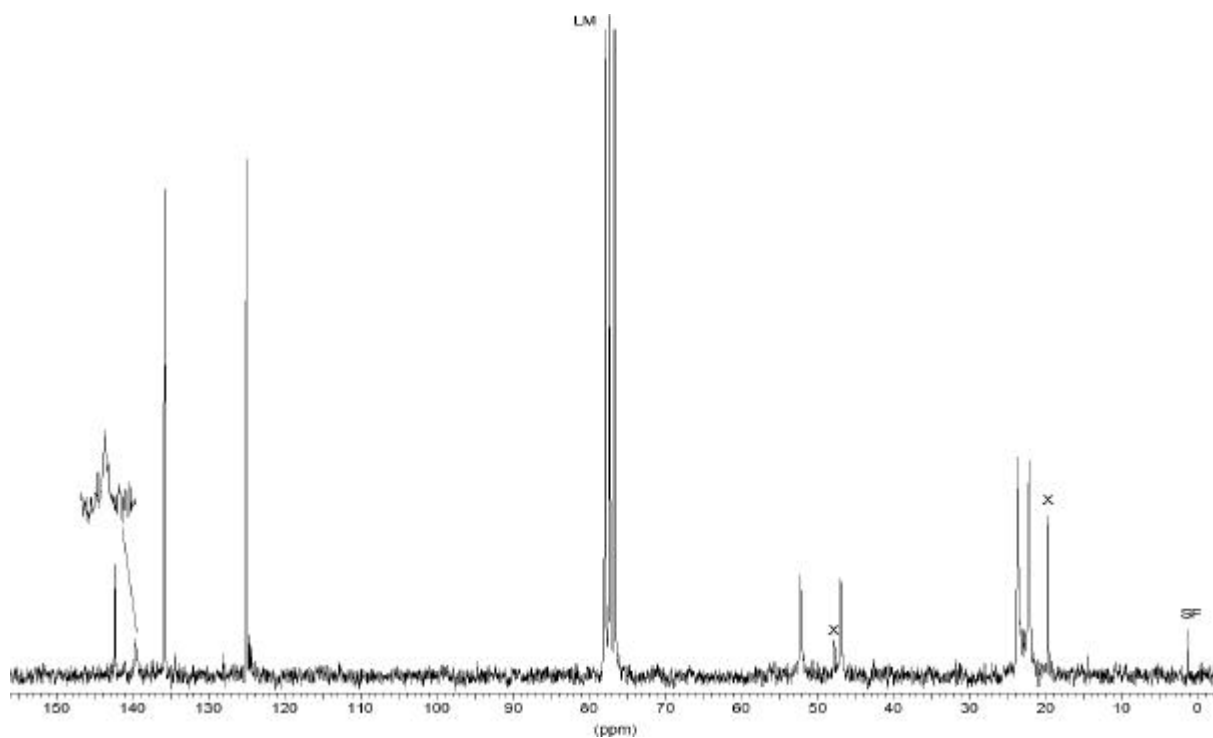
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **31** in  $\text{CDCl}_3$ .



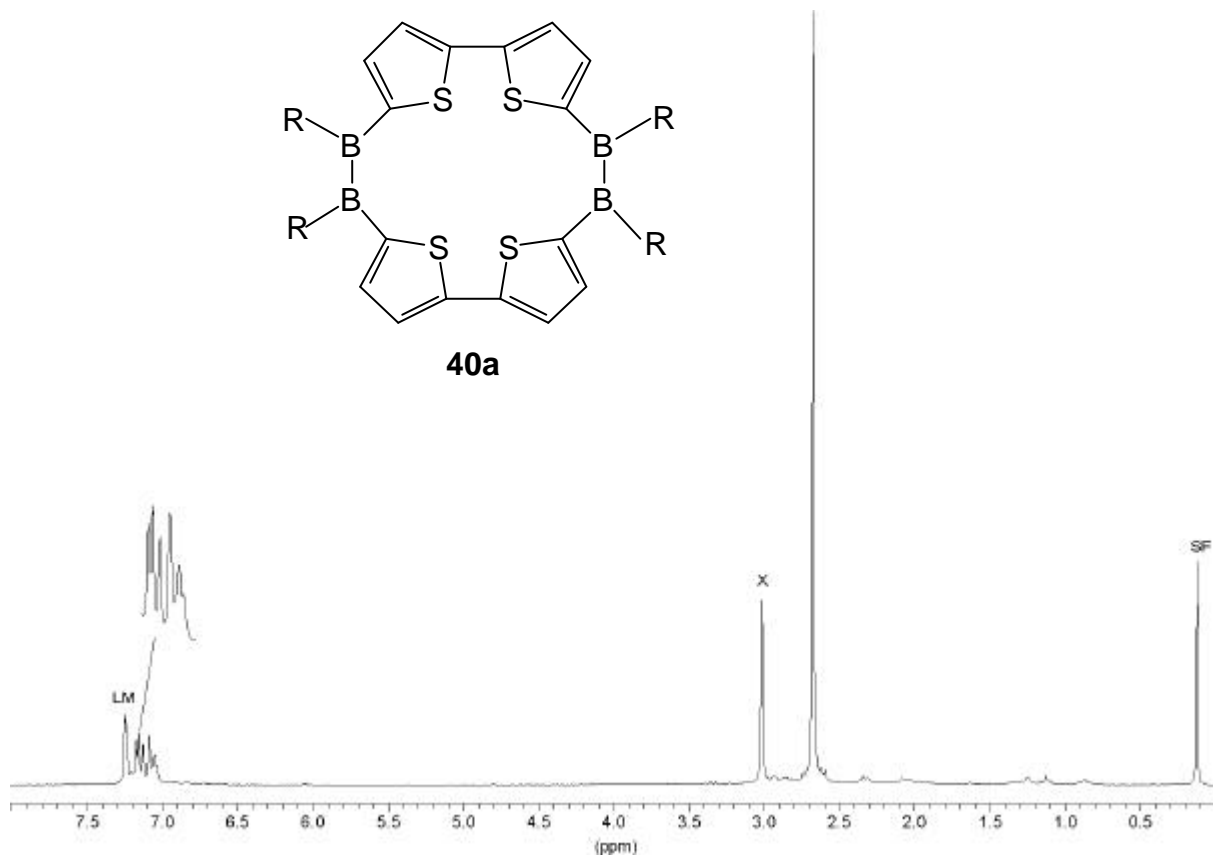
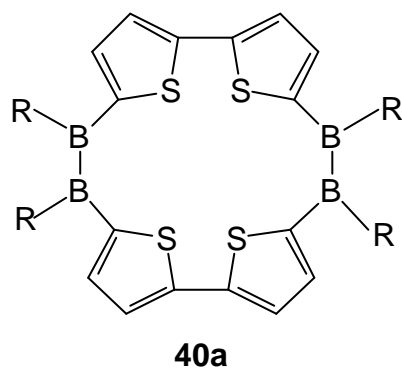
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **31** in  $\text{CDCl}_3$ .



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **39b** in  $\text{CDCl}_3$ .



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **39b** in  $\text{CDCl}_3$ .



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **40a** in  $\text{CDCl}_3$ .





## 9 KRISTALLSTRUKTURDATEN

	<b>12</b>	<b>1g'</b>	<b>14c</b>
Identification code			
Empirical formula	C32 H48 B Li N4	C14 H16 B N S3	C22 H38 B2 Cl2 N2
Formula weight	O4	305.27	S
Temperature	570.49	190(2) K	455.12
Wavelength	190(2) K	0.71073 Å	190(2) K
Crystal system	0.71073 Å	Monoclinic	0.71073 Å
Space group	Triclinic	P2(1)/c	Monoclinic
Unit cell dimensions	P-1	a = 10.6164(16) Å	C2/c
	a = 10.1696(5) Å	b = 19.067(3) Å	a = 28.325(2) Å
	b = 10.2316(5) Å	c = 7.3844(11) Å	b = 6.3118(4) Å
	c = 16.0712(9) Å	$\alpha = 90^\circ$ .	c = 30.804(2) Å
	$\alpha = 82.5080(10)^\circ$ .	$\beta = 95.694(3)^\circ$ .	$\alpha = 90^\circ$ .
	$\beta = 81.3320(10)^\circ$ .	$\gamma = 90^\circ$ .	$\beta = 117.001(2)^\circ$ .
Volume [Å <sup>3</sup> ]	$\gamma = 89.9990(10)^\circ$ .	1487.4(4)	$\gamma = 90^\circ$ .
Z	1638.69(15)	4	4906.9(6)
Density (calc.) g/cm <sup>3</sup>	2	1.363 Mg/m <sup>3</sup>	8
Absorp. coeff.[mm <sup>-1</sup> ]	1.156	0.482	1.232
F(000)	0.075	640	0.361
Crystal size [mm]	616	0.35 x 0.32 x 0.21	1952
$\Theta_{\max}$ [°]	0.58 x 0.51 x 0.48	1.93 to 32.46	0.32 x 0.22 x 0.04
Independent reflections	1.29 to 26.37.	16369	2.64 to 26.37.
Observed [ $I > 2\sigma(I)$ ]	28778	5016 [R(int) = 0.0297]	5017
Transmission	6708 [R(int) = 0.0229]	1.0000 and 0.7176	99.9 %
Parameters	1.0000 and 0.9572	5016 / 0 / 243	1.0000 and 0.8628
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.0000 and 0.9572	1.065	414
R1	6708 / 200 / 473	0.0378	1.051
wR2	1.040	0.1133	R1 = 0.0450
Largest diff. peak/hole[e/Å <sup>3</sup> ]	0.0645	0.630 and -0.416 e.Å <sup>-3</sup>	wR2 = 0.1143
	0.1882		0.355 and -0.331
	0.383 and -0.288 e.Å <sup>-3</sup>		

	<b>2a</b>	<b>2j</b>	<b>9c</b>
Identification code			
Empirical formula	C54 H80 B4 N4 S4	C73 H104 B4 N4 S4	C12 H9 B O3
Formula weight	956.70	1209.08	212.00
Temperature	190(2) K	190(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Cubic
Space group	P-1	P-1	P2(1)3
Unit cell dimensions	a = 13.8407(18) Å b = 14.3485(17) Å c = 15.8784(19) Å α = 83.282(3)°. β = 71.262(2)°. γ = 71.298(3)°.	a = 12.6192(17) Å b = 17.406(3) Å c = 18.601(3) Å α = 113.299(3)°. β = 97.668(3)°. γ = 104.551(3)°.	a = 10.2961(4) Å b = 10.2961(4) Å c = 10.2961(4) Å α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2828.2(6)	3505.5(9)	1091.49(7)
Z	2	2	4
Density (calc.) g/cm <sup>3</sup>	1.123	1.145	1.290
Absorp. coeff.[mm <sup>-1</sup> ]	0.205	0.179	0.091
F(000)	1032	1308	440
Crystal size [mm]	0.25 x 0.15 x 0.14	0.30 x 0.10 x 0.08	0.36 x 0.30 x 0.20
Θ <sub>max</sub> [°]	1.78 to 26.37°.	1.73 to 25.00°.	2.80 to 32.40°.
Independent reflections	35507 11442 [R(int) =	78365 12330 [R(int) =	7894 1272 [R(int) =
Observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0618]	0.0722]	0.0332]
Transmission	0.9813 and 0.9220	0.9858 and 0.9483	1.0000 and 0.7014
Parameters	621	795	61
R1	0.0667	0.0627	0.0387
wR2	wR2 = 0.2030	0.1889	0.1084
Largest diff. peak/hole[e/Å <sup>3</sup> ]	1.216 and -0.799	0.555 and -0.442	0.288 and -0.124

	<b>18b</b>	<b>28a</b>	<b>28b</b>
Identification code			
Empirical formula	C23 H41 B2 Cl2 N3	C25 H39 B2 N3 S2	C31 H47 B2 N3 S2
Formula weight	452.11	467.33	547.46
Temperature	190(2) K	190(2) K	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P2(1)/c	P-1	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 15.778(2) Å b = 13.8465(18) Å c = 12.3601(15) Å $\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 110.285(2)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .	a = 9.8239(6) Å b = 12.3650(8) Å c = 12.5636(8) Å $\alpha = 92.8790(10)^\circ$ . $\beta = 102.1040(10)^\circ$ . $\gamma = 111.1250(10)^\circ$ .	a = 11.0600(5) Å b = 11.8790(6) Å c = 23.5937(11) Å $\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2532.8(6)	1378.62(15)	3099.8(3)
Z	4	2	4
Density (calc.) g/cm <sup>3</sup>	1.186	1.126	1.173
Absorp. coeff.[mm <sup>-1</sup> ]	0.271	0.210	0.196
F(000)	976	504	1184
Crystal size [mm]	0.50 x 0.45 x 0.35	0.45 x 0.29 x 0.20	0.34 x 0.27 x 0.20
$\Theta_{\max}$ [°]	2.01 to 32.04	1.67 to 32.03	1.73 to 30.51
Independent reflections	33105	24218	27587
Observed [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8443 [R(int) = 0.0308]	9129 [R(int) = 0.0308]	9454 [R(int) = 0.0463]
Transmission	1.0000 and 0.8726	1.0000 and 0.9118	1.0000 and 0.8182
Parameters	435	455	542
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047	1.043	1.034
R1	R1 = 0.0371	R1 = 0.0456	R1 = 0.0435
wR2	wR2 = 0.1074	wR2 = 0.1348	wR2 = 0.1066
Largest diff. peak/hole[e/Å <sup>3</sup> ]	0.479 and -0.330	0.414 and -0.475	0.275 and -0.227

	<b>31</b>	<b>38b</b>
Identification code		
Empirical formula	C24 H36 B2 N2 O	C35 H69 B4 N7
Formula weight	S2	631.21
Temperature	454.29	173(2) K
Wavelength	190(2) K	0.71073 Å
Crystal system	0.71073 Å	Triclinic
Space group	Triclinic	P-1
Unit cell dimensions	P-1	a = 8.9975(2) Å
	a = 8.8851(8) Å	b = 13.8278(2) Å
	b = 11.2696(11) Å	c = 17.4247(3) Å
	c = 13.3975(13) Å	$\alpha$ = 72.2300(10)°.
	$\alpha$ = 92.736(2)°.	$\beta$ = 89.0270(10)°.
	$\beta$ = 106.091(2)°.	$\gamma$ = 82.8950(10)°.
	$\gamma$ = 94.070(2)°.	2048.13(6) Å <sup>3</sup>
Volume [Å <sup>3</sup> ]		
Z	1282.5(2) Å <sup>3</sup>	2
Density (calc.) g/cm <sup>3</sup>	2	1.024
Absorp. coeff.[mm <sup>-1</sup> ]	1.176	0.059
F(000)	0.226	696
Crystal size [mm]	488	0.42 x 0.40 x 0.30
$\Theta_{\max}$ [°]	0.32 x 0.25 x 0.08	1.66 to 28.30
Independent reflections	1.82 to 30.51	27356
Observed [ $I > 2\sigma(I)$ ]	22578	9936 [R(int) = 0.031]
Transmission	7817 [R(int) = 0.0393]	1.000 and 0.8631
Parameters	1.0000 and 0.8731	691
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	1.021
R1	424	R1 = 0.0452
wR2	1.020	wR2 = 0.1287
Largest diff. peak/hole[e/Å <sup>3</sup> ]	R1 = 0.0459	0.334 and -0.184
	wR2 = 0.1259	
	0.302 and -0.398	

## Danksagung

Ich danke allen Angestellten der Verwaltung und Werkstätten der chemischen Institute der Universität Heidelberg für Ihre Kooperations- und Hilfsbereitschaft.

Besonders erwähnen möchte ich Frau M. Apermann, R. Günthner und M. Kiene.

Dank schulde ich ebenso den Operatoren D. Gutruf, A. Seith, B. Termin, Dr. J. Gross, G. Kohl, U. Kohl, Dr. R. Merkel, S. Rihm und N. Nieth für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren.

Herrn Dr. H. Pritzkow danke ich ganz besonders für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und seiner steten Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. M. Enders danke ich für seine tatkräftige Unterstützung bei der Organisation und Administration vieler Computerprobleme im Rahmen meiner Tätigkeit als Computerbeauftragter.

Persönlicher Dank gilt den (Ex-)Arbeitskreismitgliedern der Aks Siebert, Wadepohl und Enders für das gute Arbeitsklima. Nennen möchte ich B. Bach, Dr. V. Barba, Dr. M. Bluhm, Dr. R. Cirera, A. Eckert, Dr. C. Ester, Dr. J. Faderl, P. Fernández, Dr. J. Fink, O. Fritz, Dr. A. Ginsberg, D. Görz, A. Goswami, Dr. P. Greiwe, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, G. Kohl, U. Kohl, Dr. G. Ludwig, Dr. W. Lößlein, Dr. A. Maderna, Dr. Zs. Magos-Martin, A. Maier, Dr. C. Maier, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, Y. Nie, V. Scherban, S. Rihm, Dr. T. Sackner, R. Schütze, Dr. A. Wacker, Dr. N. Weis, A. Weiß, Prof. G. Yan, A. Zagorski und Dr. A. Ziegler.

Ein großer Dank gilt auch meinen Freunden, die mich in mentaler wie fachlicher Art und Weise unterstützt haben:

Bettina Bach, Michael Bayer, Daniela Görz, Carl Jokisch, Gisela Kaltenpoth, Dr. Rüdiger Merkel, Simone Reinhard, Daniel Warth und Andre Weiß.

Für wichtige geistreiche Anregungen und Gespräche außerhalb des Dunstkreises der Chemie bin ich meiner Freundin Astrid Selg besonders dankbar.

Mein aufrichtiger Dank gebührt meinen Eltern, Tante und Onkel, die durch ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht einen nicht unwesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.

„Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.“

- Thomas Köhler -

Heidelberg, den 15.01.2002