

Neue Carborane aus CB_2 -, CB_3 - und C_2B_2 - Organoboranen

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER MICHAEL J. BAYER
AUS STUTTGART

2002

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER MICHAEL J. BAYER
AUS STUTTGART
2002

Neue Carborane aus CB_2^- , CB_3^- und C_2B_2^- - Organoboranen

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

Tag der mündlichen Prüfung: 15.03.2002

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

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn
Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Für meine Eltern

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	6
3	BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	7
3.1	TRIS(3,3-DIMETHYL-1-BUTINYL)BORAN (15)	7
3.1.1	Darstellung und Eigenschaften von 15 sowie dessen Pyridin- und Triphenylphosphin-Addukte 16d und 16e	7
3.1.2	Kristallstrukturanalysen von 15 , 16d und 16e	10
3.1.3	Umsetzung von 15 mit HBCl_2 zu 1,1-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethylbut-1-en (13a).....	13
3.2	SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON BIS(DICHLORBORYL)ALKENEN UND TRIS(DICHLORBORYL)ALKANEN	14
3.2.1	Ein einfacher Zugang zu 13a , Charakterisierung als Catechol-Derivat 13b	14
3.2.2	1,1,1-Tris(dichlorboryl)-3,3-dimethylbutan (14a)	20
3.2.2.1	Darstellung und Derivatisierung von 14a sowie Kristallstrukturanalyse von 14b	20
3.2.2.2	Ringschlußversuche von 14a mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian und Hexamethyldisiloxan.....	25
3.2.2.3	Darstellung der Homoaromaten 21a und 21b sowie Kristallstrukturanalyse von 21b	26
3.2.3	Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethen (13'a), 1,1,1-, und 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethan (14'a , 23'a) und 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-1-trimethylsilylethan (24'a); Charakterisierung als Catechol-Derivate und Kristallstrukturanalyse von 23'b und 24'b	32
3.2.4	Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-mesitylethen (13*a) und Charakterisierung als Catechol-Derivat	38
3.3	NEUE CLOSO-C₂B₃-CARBORAN-DERIVATE	41
3.3.1	Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-trichlor-1,5-dicarba- <i>closo</i> -pentaboran (11a) und Kristallstrukturanalyse.....	41
3.3.2	Bildung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-trimethyl-1,5-dicarba- <i>closo</i> -pentaboran (11d)	45
3.3.3	Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris(dimethylamino)-1,5-dicarba- <i>closo</i> -pentaboran (11c).....	46

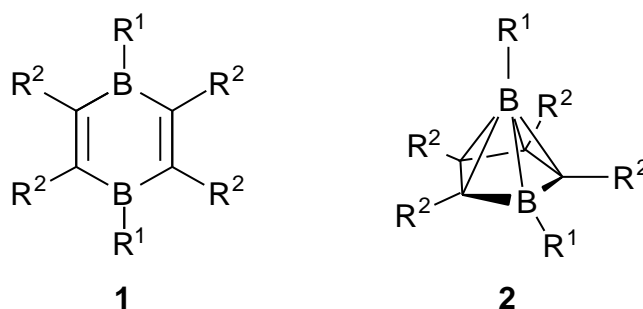
3.3.4	Umsetzung von 11a mit sterisch anspruchsvollen Lithiumorganyle, Lithiumamiden und aciden Sauerstoffverbindungen.....	47
3.3.5	Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris[3,3-dimethyl-1-butinyl]-1,5-dicarba- <i>c</i> loso-pentaboran (11i) und 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris[2-phenyl-1-ethinyl]-1,5-dicarba- <i>c</i> loso-pentaboran (11j) sowie Kristallstrukturanalyse von 11i und 11j	50
3.3.6	Verbrückungsversuche mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian, Dilithiumacetylid und 1,8-Dilithium-1,7-octadiid	55
3.4	DARSTELLUNGSVERSUCHE VON NIDO-C₃B₃-CARBORANEN.....	57
3.4.1	Unsymmetrische 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene	57
3.4.2	Versuche des Aufbaus von <i>nido</i> -C ₃ B ₃ -Carboranen ausgehend von 14a	63
3.5	CLUSTEREXPANSIONEN VON CARBORANEN MIT B₂Cl₄	68
3.5.1	Umsetzung von C ₄ B ₂ -Carboranen mit B ₂ Cl ₄ unter Bildung eines C ₄ B ₇ - und C ₄ B ₈ -Carborans.....	69
3.5.2	Versuche zur Darstellung neuer <i>nido</i> -C ₄ B ₂ -Carboran-Derivate als Ausgangsverbindung höherer Carborane	71
3.5.3	Diborierung von Bis(<i>p</i> -methylphenyl)acetylen zu 37e und Kristallstrukturanalyse von 39e	73
3.6	HYDRO- UND HALOBORIERUNG VON PROPIN UND 1-BUTIN	78
3.6.1	1,1-Bis(dichlorboryl)butan (41b) und Derivatisierung mit B ₃	78
3.6.2	E-1-Dichlorborylprop-1-en (40a), E-Dichlorboryl-2-chlorprop-1-en (45a) und E,E,E-Tris(2-chlorprop-1-en-1-yl)boran (46a)	83
3.6.3	E-1-Dichlorboryl-2-chlorbut-1-en (45b), E,E-Bis(2-chlorbut-1-en-1-yl)chlorboran (46b) und E,E,E-Tris(2-chlorbut-1-en-1-yl)boran (47b).....	86
3.6.4	Synthese von E-1-Catecholboryl-2-chlorprop-1-en (48a) und E-1-Catecholboryl-2-chlorbut-1-en (48b) sowie Kristallstrukturanalyse von 48a und 48b	89
3.6.5	Darstellung der Pyridin-Addukte von 46b und 47a,b sowie Kristallstrukturanalyse von 49b und 50a	92
4	ZUSAMMENFASSUNG	97
5	AUSBLICK.....	104
6	EXPERIMENTELLER TEIL	105

6.1 ALLGEMEINES.....	105
6.2 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	107
7 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN.....	149
8 LITERATURVERZEICHNIS	151
9 SPEKTRENANHANG.....	158
10 KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	168

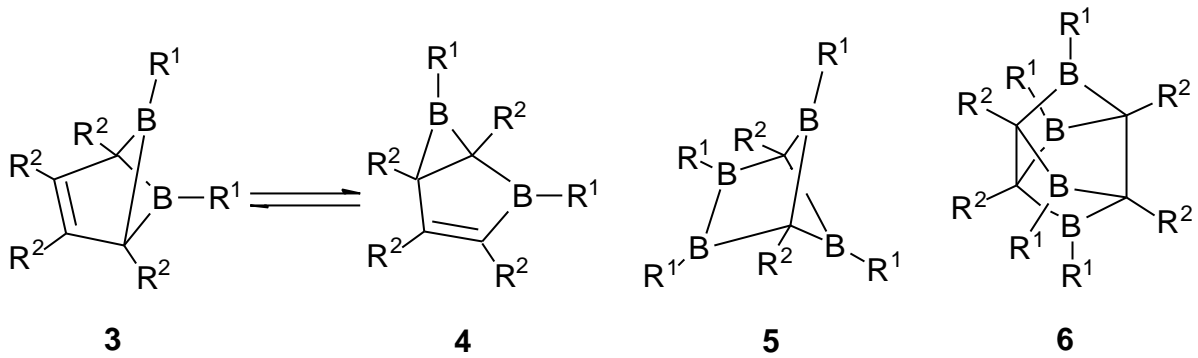
1 Einleitung

Anfang des 20. Jahrhunderts wurden erstmalig von A. Stock Bor-Wasserstoff-Verbindungen erforscht.^[1] Strukturell betrachtet stellen wohl Borane^[2] und die sich davon ableitenden Carborane^[3] das faszinierendste Gebiet der Borchemie dar. Da für die vier Valenzorbitale eines Boratoms nur drei Elektronen zur Verfügung stehen, ergeben sich aufgrund des vorliegenden Elektronenmangels polyedrische Strukturen, deren Aufbau sich nicht durch klassische Bindungen (2z-2e) beschreiben läßt. Die zum Verständnis benötigten Mehr-Zentren-Wechselwirkungen wie B-H-B-Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen wurden 1943 von H. Longuet-Higgins vorgeschlagen^[4] und von W. Lipscomb untersucht^[2].

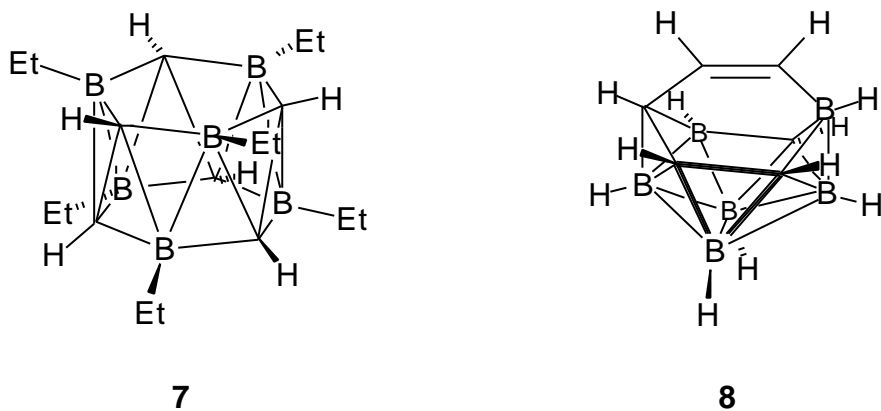
Carborane lassen sich über die Reaktionen von Polyboranen mit Alkinen herstellen. So wurde 1958 das erste Carboran, das gasförmige 1,5-Dicarbapentaboran(5), $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$, von R. E. Williams et al. in geringer Ausbeute aus der Reaktion von Pentaboran(9) mit Ethin isoliert.^[5] Hierbei spielen Reaktionsbedingungen eine große Rolle im Hinblick auf die Produktverteilung.^[6] Andere Synthesestrategien für Carborane sind Abbaureaktionen höherer Carborane^[7,8] sowie Aufbaureaktionen ausgehend von Carboranen und Alkinen^[9]. Durch geeignete Wahl von elektronisch oder sterisch wirksamen Substituenten an den Boratomen lassen sich Organoboran- oder Carboranstrukturen stabilisieren. Fluorsubstituenten sind π -Donoren und verringern durch π -Rückbindung den Elektronenmangel des Boratoms, so daß das Organoboran **1** ($R^1 = \text{F}$, $R^2 = \text{H}$) stabilisiert wird^[10], während für methylsubstituierte Derivate die Carboranstruktur **2** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) begünstigt ist.^[11]



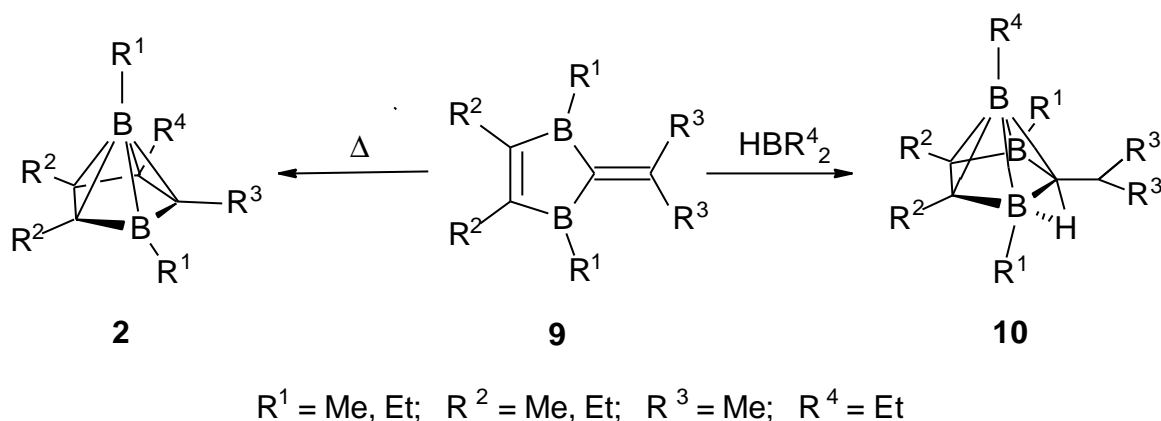
Die klassischen Strukturen (**3-6**) mit den C_4B_2 -^[12], C_2B_4 -^[13], und C_4B_4 -Gerüsten^[14] erhält man, wenn sperrige Dialkylaminogruppen ($R^1 = \text{N}i\text{Pr}$, $R^2 = \text{H}$) an den Boratomen gebunden sind.



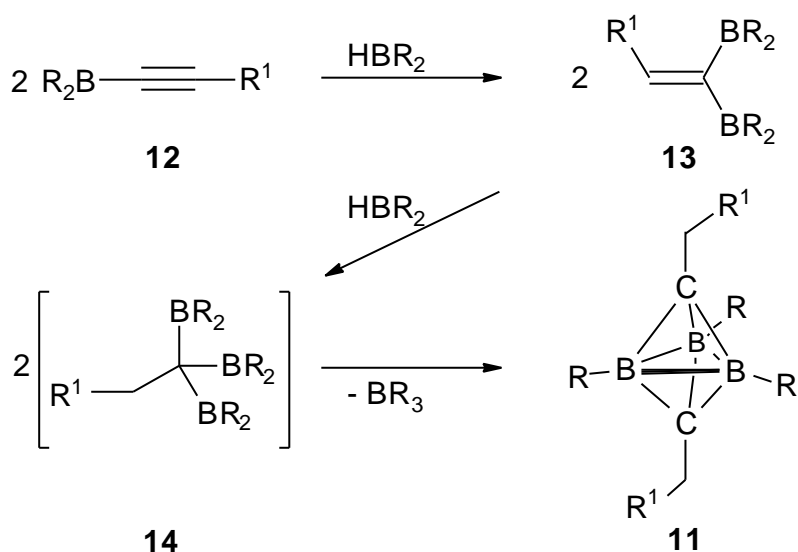
Die Grenze zwischen klassischer und nichtklassischer Bindung wird besonders deutlich bei kohlenstoffreichen Carboranen. Das hexasubstituierte Carboran $C_6B_6H_6Et_6$ **7** hat die zwölfeckige polyedrische Trommel-Struktur.^[15] Dies ist formal eine *arachno*-Struktur, die aus dem geschlossenen 14-eckigen 1.6.6.1.- D_{6d} -Polyeder durch Entfernen der apicalen Gerüstatome erhalten wird. Im Gegensatz dazu weist die Verbindung der Zusammensetzung $C_6B_6H_{12}$ (**8**), eine davon deutlich abweichende Struktur mit einer klassischen Ethenbrücke auf.^[16]



Da eine nachträgliche Substitution bei Carboranen nicht ohne weiteres möglich ist, erfolgt eine weitere Darstellungsvariante aus Organoboranen, die durch Umlagerung in Carborane überführt werden können. Siebert et al. berichteten über die Synthese von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen **9**, die sich durch Thermolyse in 2,3,4,5-*nido*-Tetracarbahexaboran-Derivate **2** umlagern.^[17] Desweiteren führt Verbindung **9** durch Reaktion mit Tetraethyldiboran(6) zu *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboran-Derivaten **10**^[18], die sich deprotonieren lassen und mit Metallhalogeniden zu Metallacarboranen reagieren^[18,19].



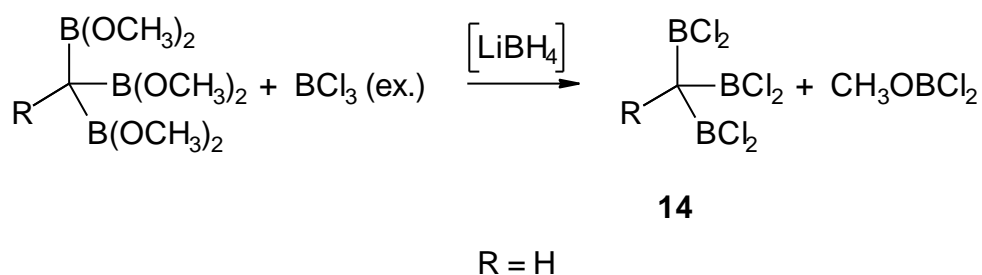
Die erste gezielte Niedertemperatursynthese eines *closo*-1,5-Dicarbapentaborans(5) **11** gelang durch Hydroborierung von Dialkylalkinylboranen **12** mit Tetraalkyldiboranen(6).^[20,21] Dabei wird im ersten Hydroborierungsschritt das 1,1-diborylierte Olefin **13** durchlaufen, das seinerseits über das nicht isolierte Triborylmethan-Derivat **14** zum *closo*-C₂B₃-Carboran **11** führt.^[22]



Im Jahre 1995 wurde der Mechanismus dieser Reaktion genauer untersucht, wobei man mit einem großen Überschuß an Tetraethyldiboran(6), dem sogenannten „Hydridbad“, arbeitete.^[23] Es konnte abermals keine Verbindung vom Typ **14** detektiert werden, jedoch wurde ein neues 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10)-Derivat^[24] als Vorstufe isoliert, die sich wahrscheinlich durch [BH]-katalysierte

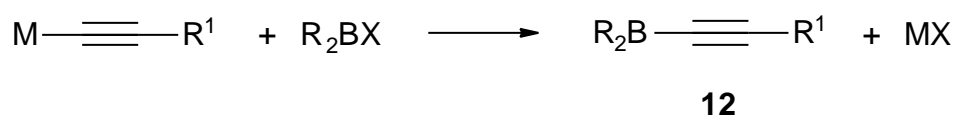
Kondensation zweier Moleküle **14** bildete.^[23] Gleichzeitig wurden *arachno*-CB₄-Carborane von Siebert et al.^[25] und Greatrex et al.^[26] beschrieben.

Die erste Synthese von Triborylmethan-Derivaten wurde 1968 berichtet. Bei der Umsetzung von Dimethoxychlorboran mit Lithiumpulver und Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan bzw. 1,1,1-Trichlortoluol erhielten Matteson et al.^[27,28] Tris(dimethoxyboryl)methan, -ethan sowie -phenylmethan, die jeweils ein dreifach borgebundenes Kohlenstoffatom aufweisen. Fünf Jahre später gelang Matteson et al. die Synthese von Tris(dichlorboryl)methan **14**, bei der Reaktion von Tris(dimethoxyboryl)methan mit einem großen Überschuß an Bortrichlorid und katalytischen Mengen Lithiumborhydrid.^[29]



Die *closo*-C₂B₃-Carborane(5) **11** verdienen besonderes Interesse, da ihre Struktur und Bindungsverhältnisse als Mittelding zwischen klassisch und nichtklassisch betrachtet werden können.^[23] In der letzten Dekade wurde die Struktur des kleinsten Vertreters der *closo*-Carborane durch die ersten Röntgenstrukturanalysen von Amino-^[30,31] und Alkyl-substituierten Derivaten^[23,32], Elektronendichtemessungen^[32] und *ab initio* Rechnungen^[33] weiter aufgeklärt.

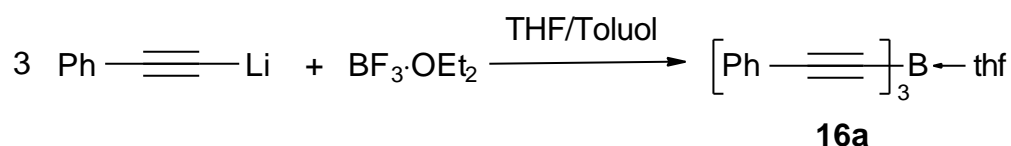
Die für die *closo*-C₂B₃-Carboran-Synthese verwendeten monoborylierten Alkinyne **12** sind aus den entsprechenden 1-Alkinylnmetallen und Dialkylhaloboranen zugänglich.^[34]



Es handelt sich ebenso wie bei den erstmalig von Hartmann und Birr^[35] synthetisierten alkylsubstituierten Diborylacetylenen um luft- und temperatur-empfindliche Verbindungen, die zur Zersetzung neigen. Die thermische Stabilität wird von den borständigen Substituenten gesteuert, so daß beispielsweise die starke elektronische Absättigung des Bors in Dialkylaminoderivaten $(R_2N)_{3n-1}B(C\equiv CR^1)_n$ ($n = 1,2$) zu den stabilsten Vertretern führte.^[36]

Trisalkinylborane fanden in der Literatur schon früh Beachtung. Krüerke stellte erstmals Donor-stabilisierte Verbindungen dieser Art durch Reaktion der entsprechenden Tetra(phenylalkinyl)borate mit HCl in Gegenwart von Tetrahydrofuran bzw. Trialkylaminen her.^[37] Einen anderen Zugang fand man auch durch die Umsetzung von Natriumacetylid bzw. von Natriumorganylacetyliden mit Bortrifluorid-Amin, die zu den Addukten Amin- $B(C\equiv CH_3)_3$ (Amin = C_5H_5N , $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH$) und $H_5C_5N-B(C\equiv CC_6H_5)_3$ führten.^[38] Trisalkinylboran-Trimethylamin-Addukte entstehen auch bei der Umsetzung von Dialkylorganoalkinylboran-Trimethylamin mit Trimethylaminoxid.^[34]

Die erste strukturelle Untersuchung wurde 1997 von Davies et al.^[39] durchgeführt. Bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit *n*Butyllithium und Bortrifluorid-Diethyletherat in Tetrahydrofuran/Toluol entstand das Tris(phenylethynyl)boran-Tetrahydrofuran-Addukt **16a**, das in einer dimeren Struktur kristallisiert.^[39]

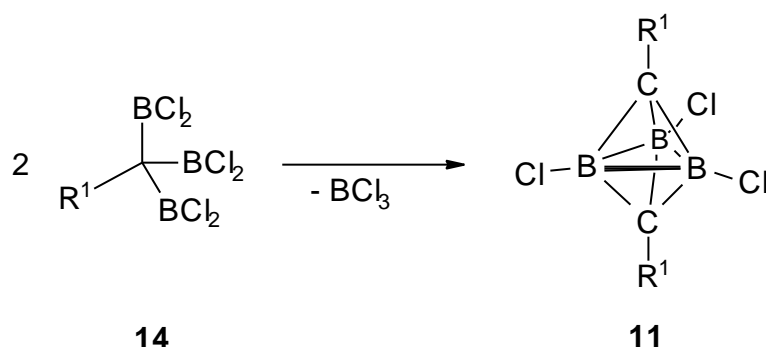


Im selben Jahr veröffentlichten Siebert et al.^[40] die Darstellung weiterer Donor-stabilisierter Trisalkinylborane und die Kristallstruktur von $H_5C_5N-B(C\equiv CH)_3$.^[40] Desweiteren wurden *ab initio* Rechnungen durchgeführt, um die Elektronenstruktur des donorfreen, nicht existenten Trisethinylborans zu beschreiben.^[40] Freie, d.h. nicht durch Lewis-Basen stabilisierte Trisorganoalkinylborane sind bis dato unbekannt. Die gezielte Synthese dieser Verbindungen führte zu polymeren Produkten.^[38]

2 Aufgabenstellung

Das Ziel im ersten Teil dieser Arbeit war die Darstellung eines donorfreen Trisalkinylborans (siehe Kapitel 1). Ferner sollte das Hydroborierungsverhalten eines Trisalkinylborans untersucht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen neue Tris(dichlorboryl)methan-Derivate synthetisiert und charakterisiert werden, die Homologe zu Verbindung **14** (siehe Kapitel 1) darstellen. Desweiteren soll untersucht werden, ob diese Verbindungen einen Zugang zu neuen *closo*-C₂B₃-Carboran-Derivaten **11** gewähren, was von großer Bedeutung wäre, da die Funktionalität der borständigen Chloratome für die Darstellung weiterer *closo*-Dicarbapentaboran-Derivate ausgenutzt werden kann.



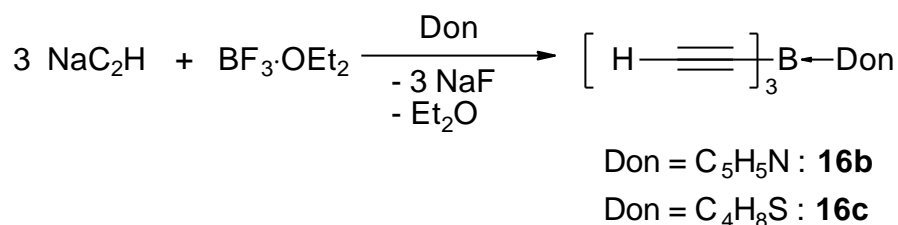
Weiteres Ziel dieser Arbeit war es, neue Syntheserouten für die Darstellung von *nido*-C₃B₃-Carboranen aus den im vorigen Teil gewonnenen CB₂- und CB₃-Organoboranen zu entwickeln. Dabei sollte ein Zugang zu bis dato unbekanntem unsymmetrischen 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen geschaffen werden.

Der vierte Teil beinhaltet die Synthese kohlenstoffreicher Carborane. Das Augenmerk richtet sich dabei auf die Darstellung von höhersubstituierten *nido*-C₄B₂-Carboranen, die mittels Clusterexpansion mit B₂Cl₄ in höhere Carborane überführt werden sollen. Die Wahl der Substituenten soll eine Kristallisation ermöglichen, um einen Einblick in den Aufbau und die Bindungsverhältnisse durch strukturanalytische Untersuchungen zu bekommen. Im letzten Teil dieser Arbeit werden die von T. Müller^[41] beschriebenen überraschenden Ergebnisse bezüglich der Hydroborierung von Propin mit HBCl₂ analysiert.

3 Beschreibung der Ergebnisse

3.1 Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)boran (15)

Der von A. Maderna^[40] beschrittene Weg zur Darstellung von Trisethinylboran führt zu Donor-stabilisierten Verbindungen. Bei der Umsetzung von Natriumacetylid mit *in situ* aus Bortrifluorid-Diethyletherat und Pyridin gebildetem Bortrifluorid-Pyridin-Addukt in Pyridin als Lösungsmittel entsteht **16b**, während die Verwendung von Tetrahydrothiophen anstelle von Pyridin **16c** liefert.

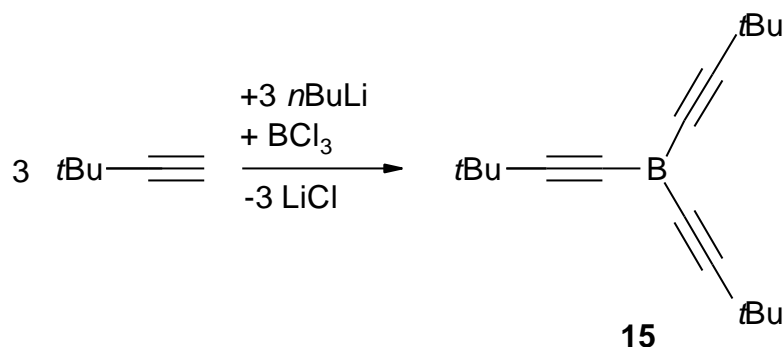


Schema 1. Darstellung der Donor-stabilisierten Trisethinylborane **16b** und **16c**.

Syntheseversuche donorfreier Trisalkinylborane führten zu polymeren Produkten.^[38] Im folgenden Abschnitt werden sowohl die Darstellung als auch die spektroskopischen, spektrometrischen und strukturanalytischen Daten des ersten donorfreien Trisalkinylborans und dessen Addukte beschrieben. Im Anschluß daran wird das Reaktionsverhalten gegenüber der Hydroborierung mit HBCl₂ untersucht.

3.1.1 Darstellung und Eigenschaften von 15 sowie dessen Pyridin- und Triphenylphosphin-Addukte 16d und 16e

Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)boran **15** entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute durch Metallierung von 3,3-Dimethyl-1-butin mit *n*Butyllithium und anschließendem Metall/Bor-Austausch mit Bortrichlorid bei -78°C in Pentan.



Schema 2. Darstellung von *Tris(3,3-dimethyl-1-butynyl)boran (15)*

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **15** zeigt ein Signal bei $\delta = 38$ und im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei 1.26 ppm für die Methylprotonen zu beobachten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein stark verbreitertes Signal für die borgebundenen α -Kohlenstoffatome bei 91 ppm beobachtet, dessen Tieffeldverschiebung im Vergleich zu 3,3-Dimethyl-1-butin ($\delta^{13}\text{C} = 67.3^{[42,43]}$) 23 ppm beträgt. Die chemische Verschiebung der β -Kohlenstoffatome ist verglichen mit 3,3-Dimethyl-1-butin um über 32 ppm zu tieferem Feld verschoben^[42] und wird bei $\delta = 126.3$ detektiert. Für die Methyl-Kohlenstoffatome der drei *t*Butylgruppen erhält man ein Signal bei $\delta = 30.5$, während das Signal für die quartären Kohlenstoffatome bei $\delta = 28.7$ erscheint.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 254$ mit einer relativen Intensität von 72 %. Die gefundene Isotopenverteilung stimmt gut mit der berechneten überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt die Bildung von **15**. Der Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Masse des Molekülionenpeaks beträgt 0.2 mmu. Die im IR-Spektrum erscheinende

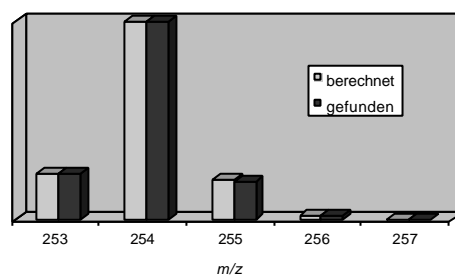
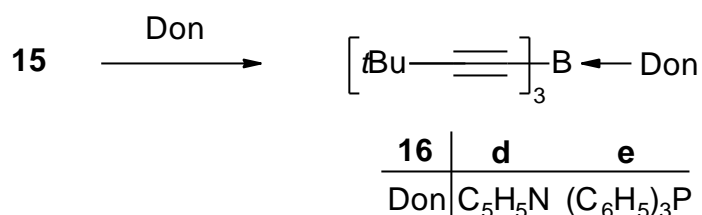


Abbildung 1. Isotopenmuster von **15**.

Streckschwingung der CC-Dreifachbindung bei 2171.5 cm^{-1} deutet an, daß diese Bindung nicht aufgeweitet ist, was durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt wird (siehe Kapitel 3.1.2.). Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen ausgehend von Propin, 1-Butin, Trimethylsilyl-, Phenyl- und Mesitylacetylen schlagen fehl. Es entstehen lediglich polymere Produkte unbekannter Zusammensetzung.

Die Umsetzung von **15** mit Pyridin bzw. Triphenylphosphin führen zu den entsprechenden Donor-stabilisierten Trisalkinylboranen **16d** und **16e**.



Schema 3. Umsetzung von **15** mit Pyridin und Triphenylphosphin

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **16d** zeigt durch ein Signal bei $\delta = -15.3$ die vierfache Koordination des Boratoms an. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = 1.22$ für die Methylprotonen der *t*Butylgruppen. Die drei Multipletts für die Pyridinprotonen liegen mit $\delta = 7.62$, 8.03 und 9.28 im erwarteten Bereich. Das verbreiterte Signal für die borgebundenen Kohlenstoffatome erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 106$ und ist somit noch weiter zu tieferem Feld verschoben als das der donorfreen Verbindung **15**. Die *t*Butylgruppen zeigen Signale bei $\delta = 31.4$ für die Methyl-C-Atome und bei $\delta = 29.7$ für das quartäre Kohlenstoffatom. Die chemische Verschiebung der β -Kohlenstoffatome beträgt 128.2 ppm, während die Pyridin-C-Atome bei $\delta = 125.1$, 140.6 und 146.1 detektiert werden.

Die chemische Verschiebung des Signals von **16e** im ^{11}B -NMR-Spektrum ist mit -26.3 ppm leicht zu höherem Feld verschoben. Das Singulett im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylprotonen ist bei $\delta = 0.88$ zu erkennen. Für die Phenylprotonen wird ein Multipllett bei $\delta = 7.10$ - 7.20 beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man das verbreiterte Signal für die borgebundenen Kohlenstoffatome bei $\delta = 107$. Die Methylgruppen der *t*Butylsubstituenten werden bei $\delta = 30.9$ detektiert, während das quartäre C-Atom bei $\delta = 29.7$ auftaucht. Die β -Kohlenstoffatome treten bei 125.3 ppm in Resonanz, die Phenyl-C-Atome werden bei $\delta = 128.2$, 129.0 , 134.0 und 137.8 beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **16e** zeigt ein Signal bei $\delta = 4.0$. Weder bei **16d** noch bei **16e** konnte der Molekülionenpeak im EI-Massenspektrum detektiert werden. Man erhält lediglich den Molekülionenpeak für das donorfreen Trisalkinylboran und ein Signal für Pyridin bzw. Triphenylphosphin.

3.1.2 Kristallstrukturanalysen von 15, 16d und 16e

Aus einer Lösung von **15** in Pentan werden bei 4 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Strukturdaten.

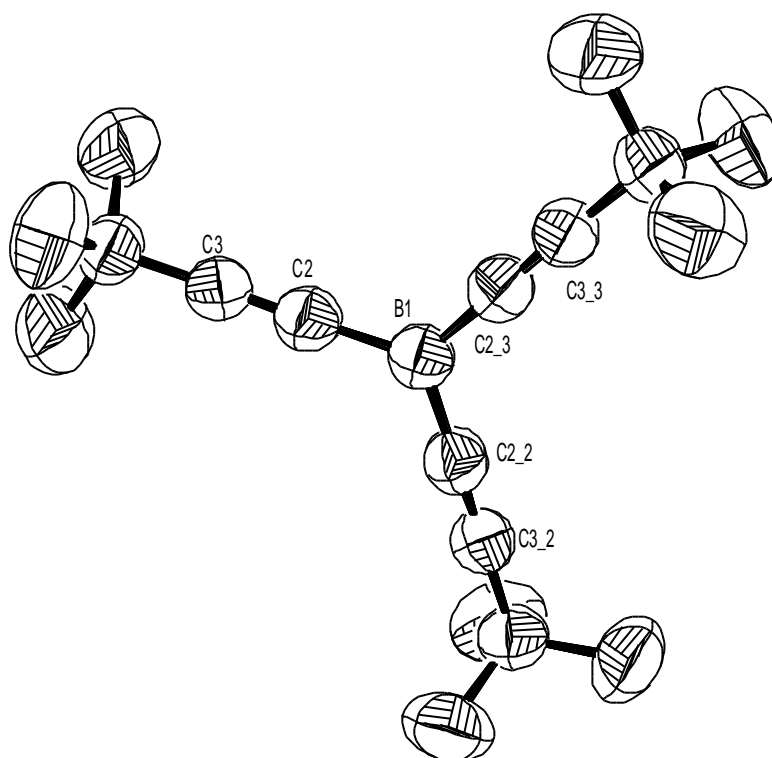


Abbildung 2. Struktur von **15** im Kristall.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **15**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-C2	1.518(1)	C2-B1-C2_2	120.0(0)
C2-C3	1.203(2)		

Die C≡C-Dreifachbindungen betragen 1.203(2) Å und entsprechen denen in unsubstituierten Alkinen^[44]. Die B-C-Einfachbindungen sind mit 1.518(1) Å vergleichbar mit literaturbekannten Donor-stabilisierten Trisalkinylboranen^[39,40] (1.580(4)-1.589(2) Å). Das Boratom ist sp²-hybridisiert, die C-B-C-Winkel betragen 120.0°.

Es gelingt von **16d** bei -30 °C aus einer Toluollösung Kristalle zu erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

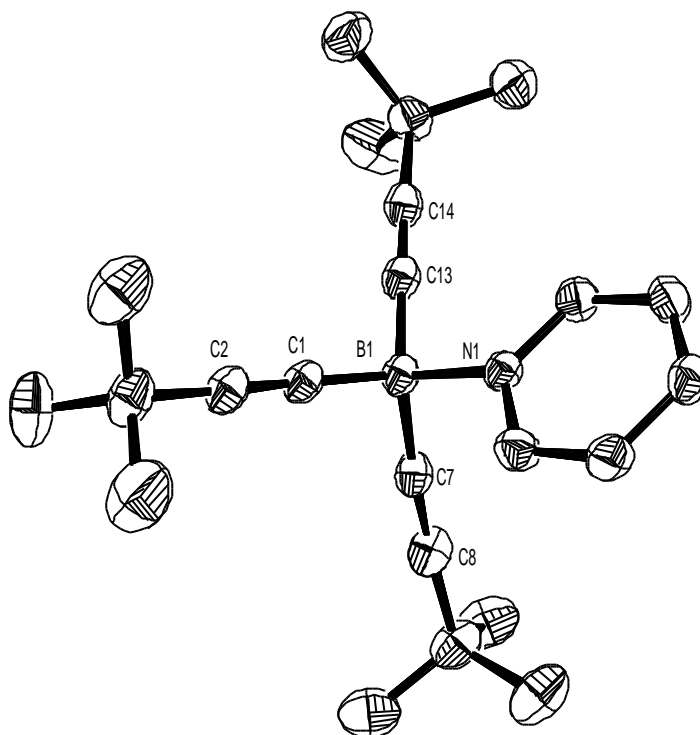


Abbildung 3. Struktur von **16d** im Kristall.

Auch von **16e** werden durch Kristallisation aus Toluol bei -30 °C Einkristalle isoliert, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind ebenfalls in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **16d,e**.

Bindung	16d	16e	Bindung	16d	16e
B1-C1	1.593(2)	1.580(5)	C1-B1-X1 ^a	106.1(1)	103.0(2)
B1-C7	1.582(2)	1.575(7)	C7-B1-X1 ^a	103.6(1)	108.7(3)
B1-C13	1.583(2)	1.586(6)	C13-B1-X1 ^a	107.4(1)	102.0(3)
C1-C2	1.202(2)	1.204(5)	C1-B1-C7	111.0(1)	114.6(4)
C7-C8	1.201(2)	1.196(6)	C1-B1-C13	113.0(1)	114.5(3)
C13-C14	1.207(2)	1.203(6)	C7-B1-C13	114.9(1)	112.6(3)
B1-X1 ^a	1.646(2)	2.029(4)			

^a X1 = N für **16d**, X1 = P für **16e**

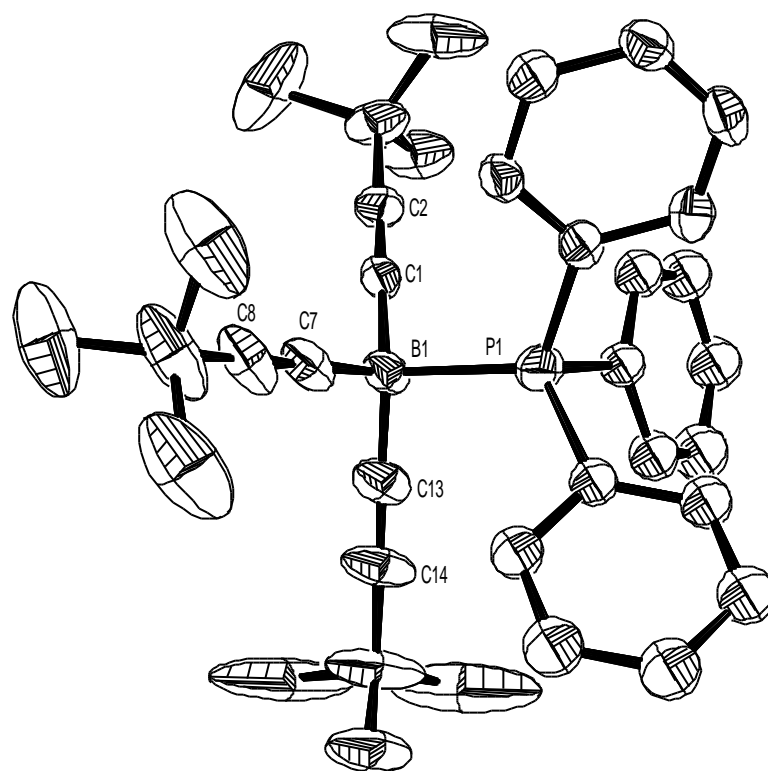
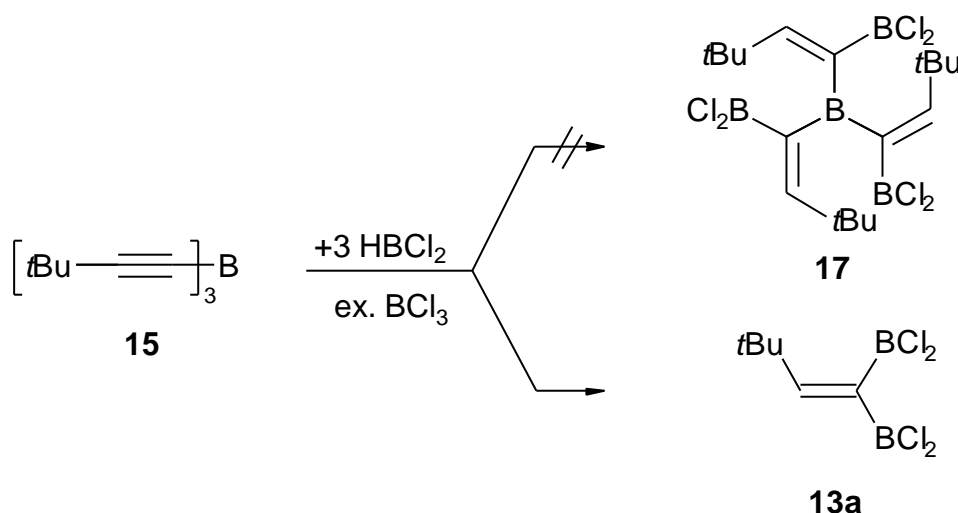


Abbildung 4. Struktur von **16e** im Kristall.

Die Kristallstrukturanalysen von **16d** und **16e** liefern eine verzerrt tetraedrische Koordination am Boratom. Die Bindungsabstände der C≡C-Dreifachbindungen betragen 1.196(6)-1.207(2) Å und liegen somit im Bereich des donorfreen Trisalkinylborans **15**. Die Bindungslängen der B-C-Einfachbindungen [1.575(6)-1.593(2) Å] sind vergleichbar mit den schon literaturbekannten Donor-stabilisierten Verbindungen^[39,40] und sind länger als in **15**. Auf Grund der Tatsache, daß keine Aufweitung der C≡C-Dreifachbindungen und nur eine geringfügige Verkürzung der B-C-Einfachbindungen im donorfreen Trisalkinylboran im Vergleich zu den Donor-stabilisierten Verbindungen beobachtbar ist, kann geschlossen werden, daß nur eine geringe π-π-Wechselwirkung zwischen den sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen und dem Boratom vorliegt. Dieses Ergebnis wird durch die Resultate der *ab initio* Rechnungen am System des nicht existenten Trisethinylborans bekräftigt.^[40]

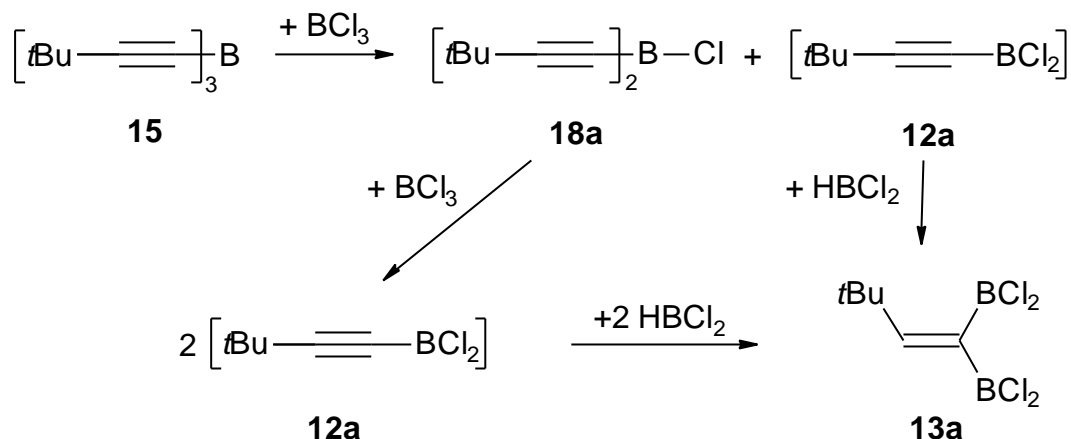
3.1.3 Umsetzung von **15** mit HBCl_2 zu 1,1-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethylbut-1-en (**13a**)

Da **15** planar gebaut ist und somit oberhalb und unterhalb der Molekülebene ein Angriff an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen möglich sein sollte, wird das Hydroborierungsverhalten von **15** untersucht. Versetzt man **15** mit einem bzw. zwei Äquivalenten HBCl_2 , läßt sich kein definiertes Produkt aus den Reaktionsgemischen isolieren. Bringt man jedoch **15** mit drei Äquivalenten HBCl_2 in Anwesenheit von einem Überschuß an BCl_3 zur Reaktion, erhält man nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit. Überraschenderweise handelt es sich dabei nicht um das erwartete Produkt **17**, sondern um 1,1-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethylbut-1-en (**13a**). Die spektroskopischen und spektrometrischen Daten werden in Kapitel 3.2.1. beschrieben.



Schema 4. Umsetzung von **15** mit drei Äquivalenten HBCl_2

Der postulierte Mechanismus für die Bildung von **13a** beginnt mit Spaltung einer B-C-Bindung in **15** durch BCl_3 , wobei das Bisalkinylchlorboran **18a** und 1-Dichlorboryl-3,3-dimethyl-1-butin **12a** gebildet werden. **18a** reagiert erneut mit BCl_3 zu **12a**. Die anschließende Hydroborierung von **12a** mit HBCl_2 führt zu **13a**. Weder **18a** noch **12a** lassen sich analytisch nachweisen. Der Versuch der gezielten Synthese von **18a** durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Lithium-3,3-dimethyl-1-butinid mit BCl_3 führt ausschließlich zu **15**, während der Versuch der Isolierung von **12a** fehlschlägt. Eine Charakterisierung der vermutlich polymeren Produkte gelang nicht.



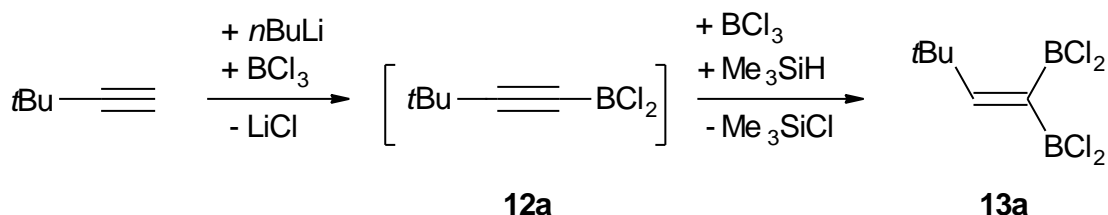
Schema 5. Postulierter Mechanismus zur Darstellung von **13a** aus **15**.

3.2 Synthese und Eigenschaften von Bis(dichlorboryl)alkenen und Tris(dichlorboryl)alkanen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel unerwartet **13a** bei der Hydroborierung von **15** mit HBCl_2 entstanden war, liegt das Hauptaugenmerk der folgenden Kapitel auf der Synthese von 1,1-Bis(dichlorboryl)alkenen. Desweiteren sollen Triborylmethan-Derivate synthetisiert werden, die als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Carboranen dienen können.

3.2.1 Ein einfacher Zugang zu **13a**, Charakterisierung als Catechol-Derivat **13b**

Zur Darstellung von **13a** wird 3,3-Dimethyl-1-buten mit $n\text{BuLi}$ metalliert. Danach führt man einen Metall/Bor-Austausch mit BCl_3 durch und hydroboriert anschließend die nicht isolierbare intermediäre Spezies **12a** mit *in situ* hergestelltem HBCl_2 ^[45]. Die Reaktion führt durch Destillation bei $55\text{ °C}/6\text{ mbar}$ in 38%iger Ausbeute zu farblosem **13a**.



Schema 6. Gezielte Darstellung von **13a**.

Da beide Borzentren im unsymmetrisch substituierten **13a** inäquivalent sind, zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich der Werte mit symmetrischen Verbindungen (*cis*-1,2-Bis(dichlorboryl)ethen: $\delta^{11}\text{B} = 54.0$ ^[46,47], 2,2,5,5-Tetramethyl-*cis*-3,4-bis(dichlorboryl)-3-hexen: $\delta^{11}\text{B} = 56.8$ ^[48]). Danach ist das Signal bei $\delta = 59.7$ demjenigen Boratom zuzuordnen, das *cis*-ständig zur *t*-Butylgruppe steht. Das andere Boratom tritt bei $\delta = 52.3$ in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = 1.17$ für die Methylprotonen der *t*-Butylgruppe detektiert, während das olefinische Proton bei $\delta = 7.21$ erscheint. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man Signale für die *t*-Butylgruppe bei $\delta = 29.4$ für die Methylgruppen und bei $\delta = 37.7$ für das quartäre Kohlenstoffatom. Das olefinische C-Atom wird bei $\delta = 177.8$ beobachtet, während das C-Atom, das die Borylgruppen trägt, bei 138 ppm zu erkennen ist. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 244$ mit einer Intensität von 2 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 113$ ($\text{M}^+ - \text{BCl}_2 - \text{Cl} - \text{CH}_3$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **13a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 4.0 mmu abweicht.

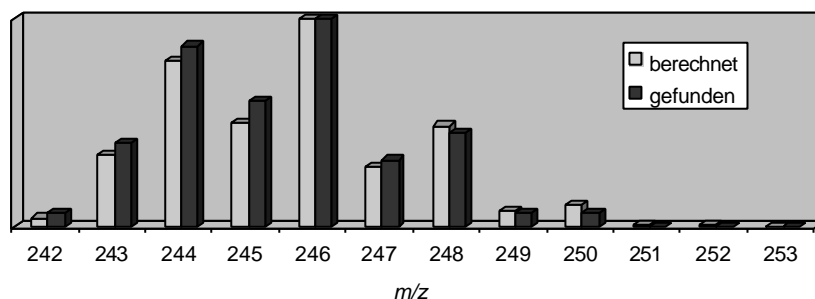
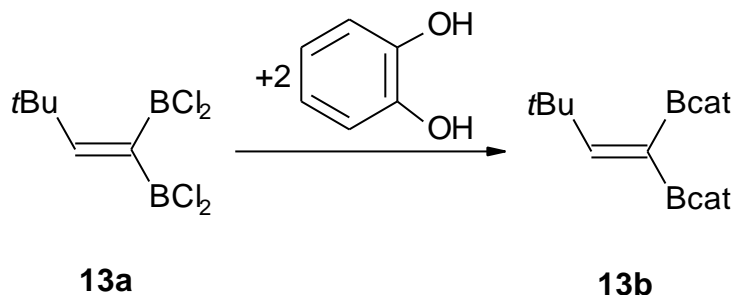


Abbildung 5. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **13a**.

Die Umsetzung von **13a** mit Brenzcatechin bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Methylenchlorid führt zum Catechol-Derivat **13b** in 81 % Ausbeute.



Schema 7. Darstellung von **13b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 31.8$. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = 1.16$ für die Methylprotonen der *t*Butylgruppe detektiert, während das olefinische Proton bei $\delta = 7.63$ erscheint. Das Multiplett zwischen 6.98 und 7.35 ppm stammt von den acht Wasserstoffatomen der beiden Catecholgruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man Signale für die *t*Butylgruppe bei $\delta = 29.1$ für die Methylgruppen und bei $\delta = 37.4$ für das quartäre Kohlenstoffatom. Das olefinische C-Atom wird bei $\delta = 176.9$ gefunden, während das C-Atom, das die Borylgruppen trägt, nicht beobachtet wird. Die Resonanzen bei $\delta = 112.4$, 122.6 und 148.3 lassen sich den Catechol-C-Atomen zuordnen. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 320$ mit einer Intensität von 52 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 41$ (C_3H_5^+) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Summenformel von **13b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.3 mmu abweicht.

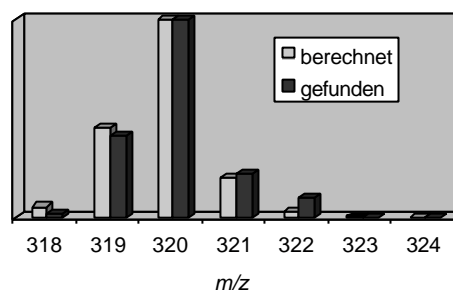


Abbildung 6. Isotopenmuster von **13b**.

Die Umsetzung von **13a** mit vier Äquivalenten Dimethylamin bei -60 °C führt zu einem farblosen, öligen Rückstand.

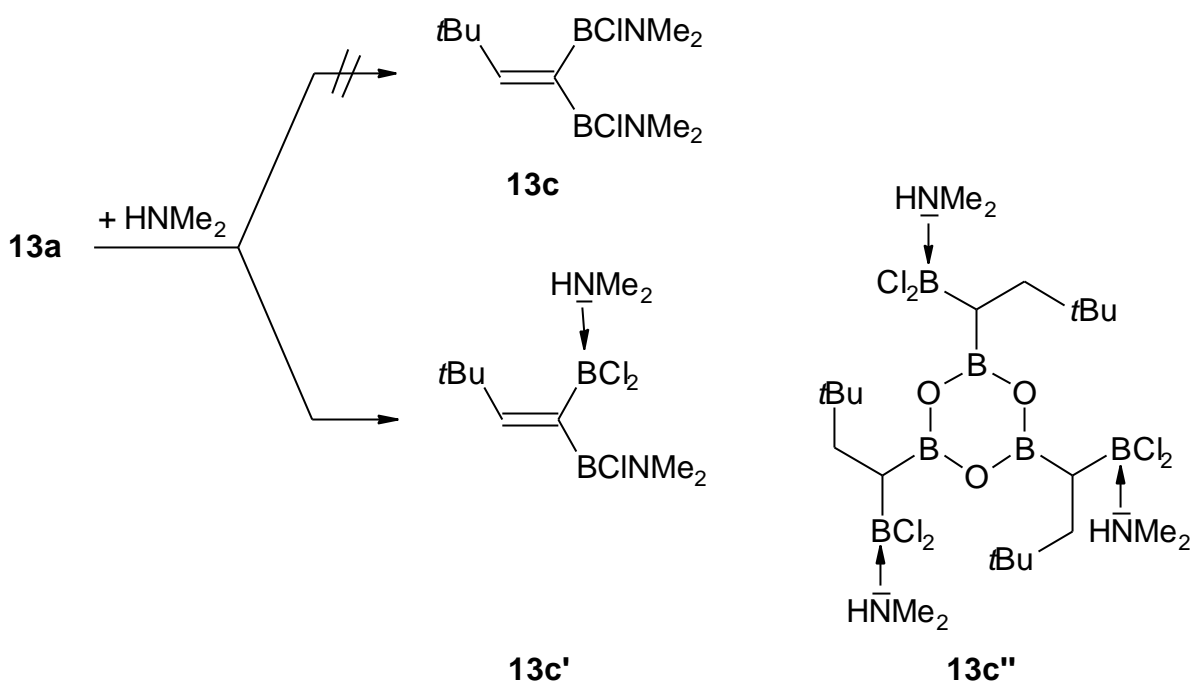


Abbildung 7. Umsetzung von **13a** mit Dimethylamin.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen bei $\delta = 72, 57, 37, 8.5$ und 7.6 , was auf das Vorliegen eines Produktgemisches hinweist. Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren lassen keine Interpretation zu. In den Massenspektren werden weder produktspezifische Fragmentationen von **13c** noch Hinweise auf das Vorliegen von **13c'** und **13c''** gefunden.

Es gelingt von **13c'** und **13c''** in Methylenchlorid bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle zu erhalten, die für Kristallstrukturanalysen geeignet sind. Die wichtigsten Daten zu den Strukturen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Aus der Kristallstruktur von **13c'** ist zu entnehmen, daß beide B-N-Bindungen unterschiedlich lang sind. Während der B1-N1-Abstand mit $1.387(4)\text{ \AA}$ im Bereich einer gewöhnlichen B-N-Einfachbindung liegt, beträgt der B2-N2-Abstand $1.621(4)\text{ \AA}$ und bringt somit den donierenden Charakter des Dimethylamins zum Ausdruck. Die durch das Dimethylamin bedingte Absättigung des B2-Atom spiegelt sich auch in der zur C1-B1-Bindung [$1.573(4)$] verlängerten C1-B2-Bindung [$1.621(4)\text{ \AA}$] wider. Der C1-C2-Bindungsabstand beträgt $1.344(4)\text{ \AA}$ und liegt somit im Bereich einer klassischen C=C-Doppelbindung.

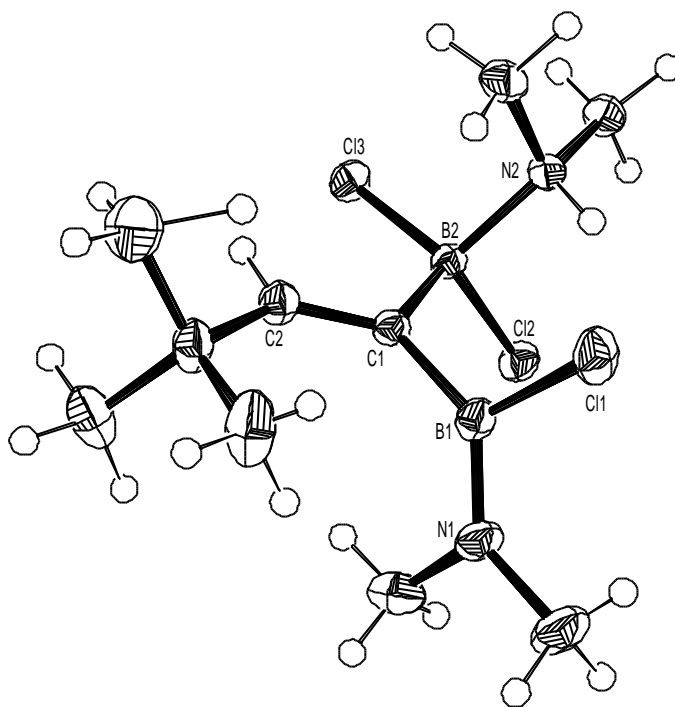


Abbildung 8. Struktur von **13c'** im Kristall.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **13c'**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-B1	1.573(4)	B1-C1-B2	115.0(2)
C1-B2	1.621(4)	B1-C1-C2	126.1(2)
C1-C2	1.344(4)	B2-C1-C2	118.9(2)
B1-C1	1.826(3)	C1-B1-C1	115.9(2)
B2-C1	1.878(3)	C1-B2-C1	110.4(2)
B2-C1	1.864(3)	C1-B2-C1	106.3(4)
B1-N1	1.387(4)	C1-B2-C1	107.8(1)
B2-N2	1.621(4)		

Die Kristallstruktur von **13c''** zeigt, daß der C1-C2-Bindungsabstand 1.530(3) Å beträgt und somit im Bereich einer klassischen C-C-Einfachbindung liegt. Die Bildung des Boroxin-Ringes in **13c''** erfolgt vermutlich durch geringe Feuchtigkeitsspuren aus **13c'**, während das Entstehen der C1-C2-Einfachbindung nicht erklärt werden kann.

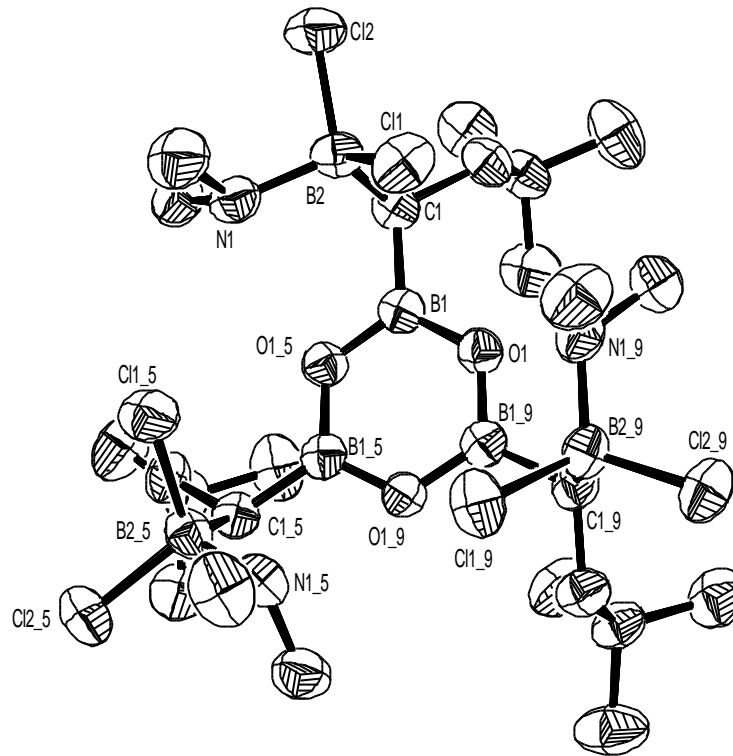


Abbildung 9. Struktur von **13c''** im Kristall.

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **13c''**.

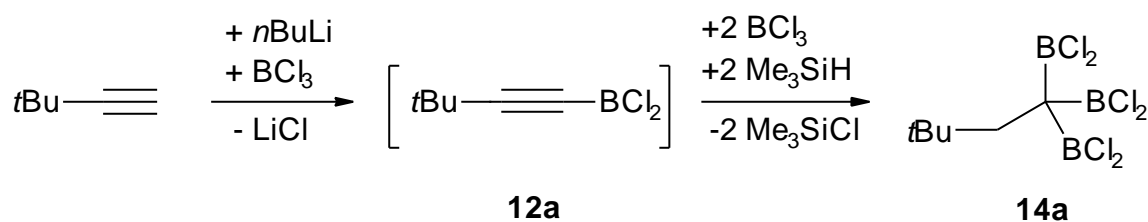
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-B1	1.554(3)	B1-C1-B2	108.4(2)
C1-B2	1.620(3)	B1-C1-C2	114.5(2)
C1-C2	1.530(3)	B2-C1-C2	112.1(2)
B2-N1	1.610(4)	O1-B1-O1A	117.6(2)
B2-Cl1	1.896(3)	C1-B1-O1	122.3(2)
B2-Cl2	1.863(3)	C1-B1-O1A	119.9(2)
B1-O1	1.384(3)	C1-B2-Cl1	109.6(2)
B1-O1A	1.381(3)	C1-B2-Cl2	112.5(2)
B1A-O1A	1.381(3)	Cl1-B2-Cl2	109.6(1)
		B1-O1-B1B	122.4(2)

3.2.2 1,1,1-Tris(dichlorboryl)-3,3-dimethylbutan (14a)

Zur Darstellung von 1,1,1-Tris(dichlorboryl)alkanen wird die schon in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Reaktionsroute angewandt. Während bei der Umsetzung endständiger Alkine mit kleinen Resten vorwiegend Nebenreaktionen ablaufen, ist es zweckmäßig, Alkine zu verwenden, dessen Rest voluminös genug ist, um eine Seite der Dreifachbindung sterisch abzuschirmen.^[43] Dafür bietet sich das schon im vorigen Kapitel eingesetzte 3,3-Dimethyl-1-butin an, das zusätzlich noch den Vorteil hat, daß der *t*Butyl-Rest die Spektren vereinfacht.

3.2.2.1 Darstellung und Derivatisierung von 14a sowie Kristallstrukturanalyse von 14b

Analog der Darstellung von **13a** wird 3,3-Dimethyl-1-butin metalliert, anschließend mit BCl_3 umgesetzt und danach mit HBCl_2 doppelt hydroboriert. Nach dem Abfiltrieren von entstandenem LiCl und Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbbraune Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei farbloses **14a** in 42 % Ausbeute bei $63\text{ }^\circ\text{C}/0.057\text{ mbar}$ erhalten wird.



Schema 8. Darstellung von **14a**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 58.7$. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale für die *t*Butylgruppe ($\delta = 0.94$) und die Methylengruppe ($\delta = 2.77$) beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die *t*Butylgruppe ein Signal bei $\delta = 31.9$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 33.8$ findet. Bei $\delta = 55.2$ wird die Resonanz für das Methylen-C-Atom detektiert. Das dreifach borgebundene Kohlenstoffatom zeigt sich als breites Signal bei $\delta = 59$. Im

NICI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 328$ als Basispeak. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein.

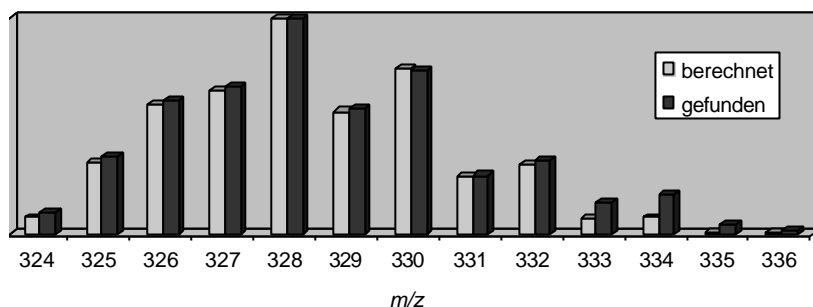
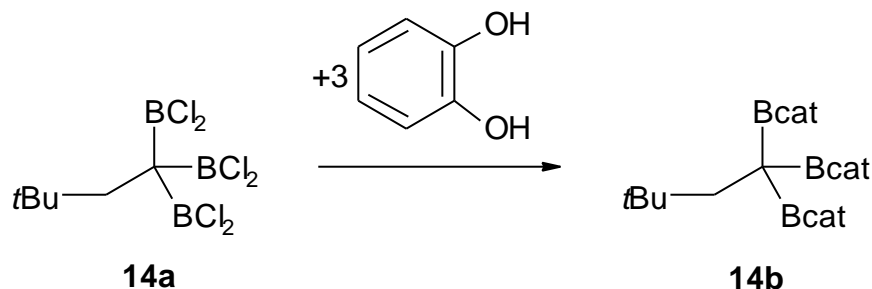


Abbildung 10 Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14a**.

Die Umsetzung von **14a** mit drei Äquivalenten Brenzcatechin in Methylenechlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt in 95 % Ausbeute zu farblosem, kristallinem **14b**. Verbindungen diesen Types sind schon von Gu^[49] beschrieben worden.



Schema 9. Darstellung von **14b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 34.7$. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale für die *t*Butylgruppe ($\delta = 0.83$) und die Methylengruppe ($\delta = 2.62$) beobachtet. Das Multiplett im Aromatenbereich zwischen 7.03 und 7.27 ppm stammt von den 12 Wasserstoffatomen der drei Catecholgruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die *t*Butylgruppe ein Signal bei $\delta = 30.0$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 32.6$ findet. Bei $\delta = 43.3$ wird die Resonanz für das Methylen-C-Atom detektiert. Die Resonanzen bei $\delta = 112.7$, 122.7 und 148.2 lassen sich den Catechol-C-Atomen zuordnen. Das dreifach borgebundene Kohlenstoffatom wird nicht beobachtet. Im EI-Massenspektrum

erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 440$ mit einer Intensität von 21 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 57$ ($C_4H_9^+$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von **14b** liefert eine Abweichung von 2.3 mmu zwischen der berechneten und der gefundenen Masse.

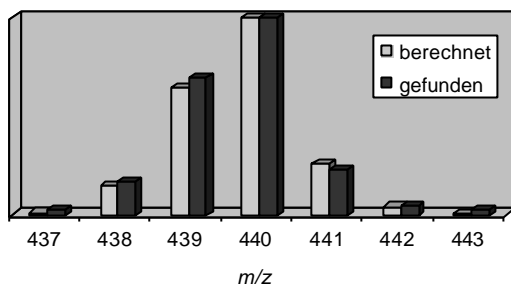


Abbildung 11. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14b**.

Es gelingt von **14b** in Methylenchlorid bei R.T. Kristalle zu erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

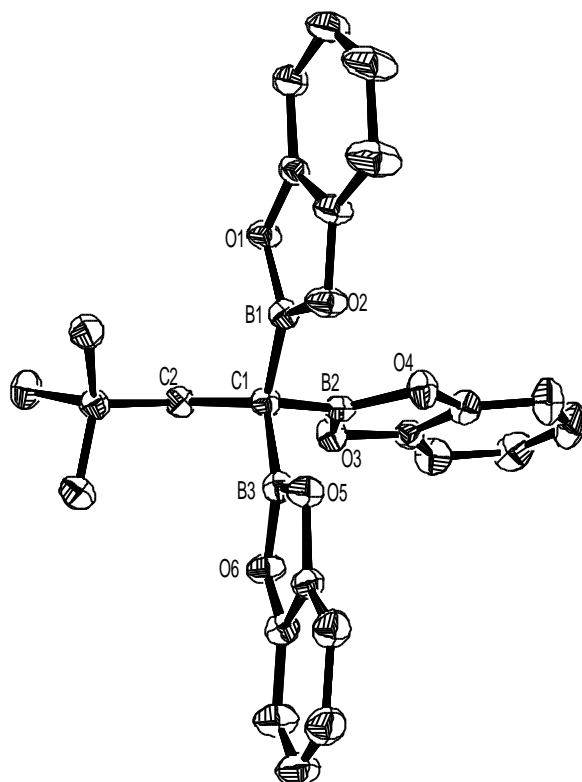


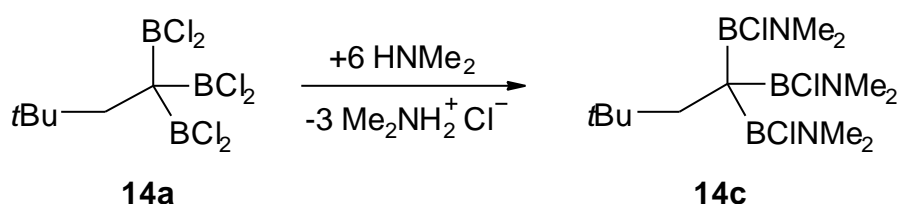
Abbildung 12. Struktur von **14b** im Kristall.

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **14b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-C1	1.569(2)	B1-C1-B2	103.51(8)
B2-C1	1.573(2)	B2-C1-B3	102.44(9)
B3-C1	1.575(2)	B1-C1-B3	114.79(9)
B1-O1	1.395(1)	B1-C1-C2	113.27(9)
B1-O2	1.383(1)	B2-C1-C2	108.72(8)
B2-O3	1.386(1)	B3-C1-C2	112.86(9)
B2-O4	1.388(1)		
B3-O5	1.388(1)		
B3-O6	1.391(1)		
C1-C2	1.570(1)		

In der Kristallstruktur von **14b** finden sich keine Auffälligkeiten. Die Heterocyclen sind fast planar und das dreifach borgebundene C1-Atom ist nahezu von einer tetraedrischen Geometrie umgeben. Die C1-C2-Bindungslänge beträgt 1.570(1) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung. Alle anderen B-C- und B-O-Bindungslängen in **14b** liegen auch im erwarteten Bereich und stimmen mit den von Gu^[49] publizierten Strukturdaten überein.

Um weitere Informationen bezüglich der Reaktivität zu erhalten, wurde **14a** in Hexan mit sechs Äquivalenten Dimethylamin bei -60 °C versetzt. Man erhält **14c** als farbloses, viskoses Öl in 88 % Ausbeute.

**Schema 10.** Darstellung von **14c**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ = 38.5. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die Signale für die tButylgruppe (δ = 0.93) und die Methylengruppe (δ = 2.20) beobachtet. Für die Wasserstoffatome der Dimethylaminogruppe findet man zwei

Singulettsignale bei $\delta = 2.86$ und 2.87 . Durch den π -Bindungscharakter der Bor-Stickstoff-Bindung ist die freie Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe um die Achse durch Bor und Stickstoff aufgehoben, so daß die CH_3 -Gruppen magnetisch inäquivalent werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die *t*Butylgruppe ein Signal bei $\delta = 31.0$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 33.0$ findet. Die Signale für die inäquivalenten Methylgruppen des Dimethylamino-Substituenten erscheinen bei $\delta = 40.0$ und 40.6 . Das dreifach borgebundene Kohlenstoffatom wird als breites Signal bei $\delta = 42$ gefunden. Bei $\delta = 48.3$ wird die Resonanz für das Methylen-C-Atom detektiert. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 353$ mit einer Intensität von 2 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 171$ ($\text{M}^+ - 2\text{HCl} - 2\text{BNMe}_2$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt das Vorliegen von **14c**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.4 mmu abweicht.

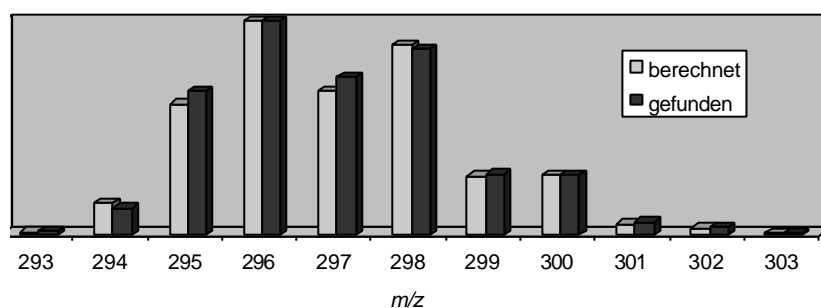
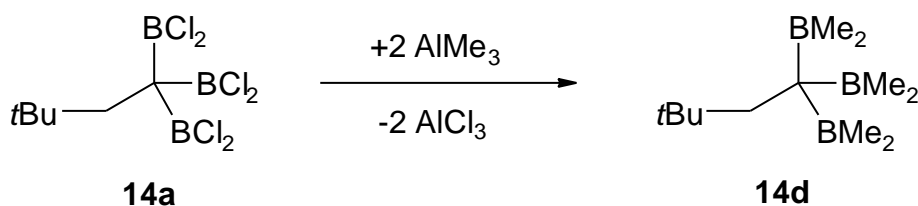


Abbildung 13. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14c**.

Die Methylierung von **14a** erfolgt durch Umsetzung mit AlMe_3 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Hexan. Nach Abtrennung von entstandenem AlCl_3 werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei man **14d** in 83 % Ausbeute als schwach gelbes Öl erhält.



Schema 11. Darstellung von **14d**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 82.6$. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen der t -Butylgruppe bei $\delta = 0.82$ gefunden, während die borgebundenen Methylgruppen bei $\delta = 0.78$ erscheinen. Das Singulett bei $\delta = 2.54$ stammt von der Methylen-Gruppe. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die t -Butylgruppe ein Signal bei $\delta = 30.9$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 32.6$ findet. Die C-Atome der borgebundenen Methylgruppen beobachtet man bei $\delta = 16.5$. Bei $\delta = 50.7$ wird die Resonanz für das Methylen-C-Atom detektiert. Das dreifach borgebundene Kohlenstoffatom zeigt sich als breites Signal bei $\delta = 46$. Im PICI-Massenspektrum erscheint der M^+H -Peak von **14d** bei $m/z = 207$ mit einer Intensität von 30 %, während der Basispeak bei $m/z = 57$ (C_4H_9^+) detektiert wird. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum zeigt den massenhöchsten Peak bei $m/z = 150$ mit einer Intensität von 25 %. Dieses Fragmentation entsteht aus **14d** durch

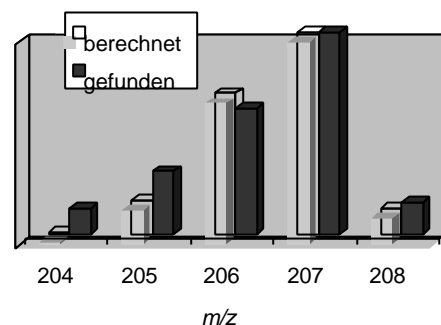


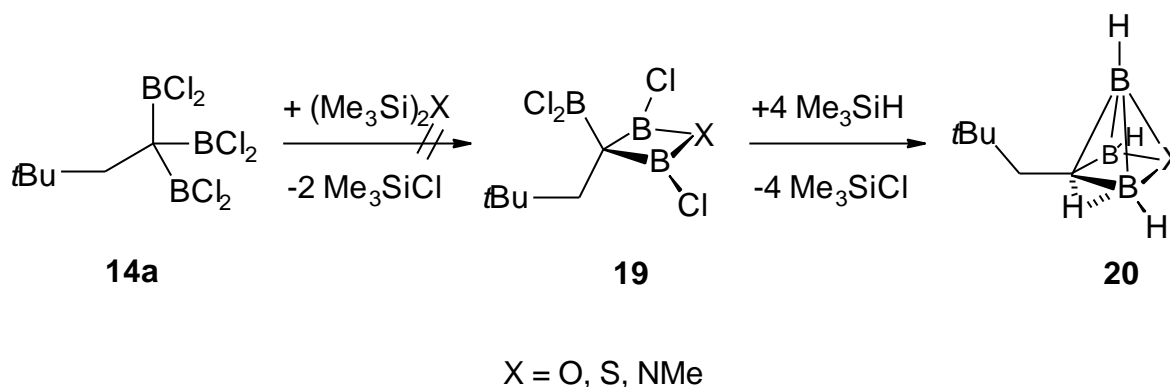
Abbildung 14. Isotopenmuster von **14d**.

Abspaltung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Die gefundene Masse weicht von der berechneten um 0.9 mmu ab. Bei $m/z = 149$ wird das Signal für $(\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9)$ detektiert ($\Delta = 5.9$ mmu), während bei $m/z = 93$ ein weiteres Fragmentation gefunden wird, das bei der Abspaltung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und C_4H_9 entsteht ($\Delta = 0.1$ mmu).

3.2.2.2 Ringschlußversuche von **14a** mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian und Hexamethyldisiloxan

Nach der Darstellung von **14c** aus **14a** und Dimethylamin soll getestet werden, ob sich zwei der drei Dichlorborylgruppen in **14a** mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian und Hexamethyldisiloxan analog der Synthese von Heterodiborolanen^[50] verbrücken lassen. Als Reaktionsprodukte entstünden Vierringe **19**, die mit der noch vorhandenen Dichlorborylgruppe eine für die Folgechemie interessante Funktionalität besäßen. Das Hauptaugenmerk läge dann

im Aufbau von bis dato unbekannten CB_3X -Carboranen **20** (mit $\text{X} = \text{N}$ oder S), die gemäß den Wade-Mingos-Regeln^[51] mit Hilfe eines verbrückenden H-Atoms (vgl. *nido*- C_3B_3 -Carborane) mit 14 ($3+3\cdot 2+4+1$) Gerüstelektronen und fünf Gerüstatomen als *nido*-Cluster vorliegen sollten.

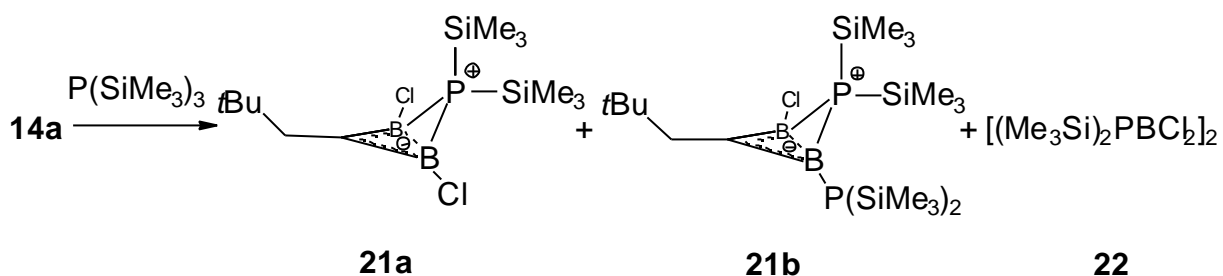


Schema 12. Cyclisierungsversuche von **14a** mit $\text{X}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die Umsetzungen von **14a** mit allen drei Reagenzien führten nicht zum gewünschten Cyclisierungsprodukt. Erst beim Einsatz von Heptamethyldisilazan bzw. Hexamethyldisilthian im Überschuß ohne Lösungsmittel ist eine Reaktion bei über 160 °C unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan beobachtbar. Es entstehen Produktgemische unbekannter Zusammensetzung. Im Falle von Hexamethyldisiloxan findet selbst bei 220 °C keine Reaktion statt.

3.2.2.3 Darstellung der Homoaromaten **21a** und **21b** sowie Kristallstrukturanalyse von **21b**

Nachdem die im Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Cyclisierungsversuche fehlschlagen, wird nun Tris(trimethylsilyl)phosphin eingesetzt, das zum Aufbau von B-P-B-Brückenbindungen geeignet ist.^[52] Dazu wird **14a** mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ im Überschuß ohne Lösungsmittel bei 130 °C versetzt. Der braune Rückstand wird einer Vakuumdestillation unterworfen. Dabei geht bei 100 °C/0.02 mbar das Produktgemisch aus **21a,b** und **22** über.



Schema 13. Darstellung der Homoaromaten **21a** und **21b**.

Bei **21a,b** handelt es sich um homoaromatische Verbindungen. Die Entwicklung dieser Verbindungsklasse begann Ende der 50er Jahre. Erste Vertreter waren das Bishomocyclopropenylkation^[53], das Trishomocyclopropenylkation^[54] und das Homocyclopropenylkation^[55]. Berndt^[56] und Siebert^[57] erforschten die isoelektronischen Bishomo- und Trishomoborirane. Das Homoboriran als noch fehlendes Glied in der Kette konnte bis jetzt nur theoretisch^[58] betrachtet werden. Neben den klassischen Homoaromaten mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen zu den Brückenatomen konnten vor kurzem nichtklassische Verbindungen synthetisiert werden, deren Bindungen zu den Brückenatomen aus Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen bestehen. Als nichtklassische Homobrücken kommen dabei Wasserstoff-, Kohlenstoff- oder Boratome in Frage.^[59,60]

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 39.2$ für **21a,b**. Außerdem ist ein Triplett bei $\delta = -0.43$ zu finden, das der literaturbekannten Verbindung **22** zugeordnet werden kann^[61]. Im ¹H-NMR-Spektrum werden für **21b** vier Singulett für die Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.26, 0.29, 0.38$ und 0.42 beobachtet. Bei $\delta = 0.84$ erscheint das Signal für die *t*Butylgruppe, während die H-Atome der Methylengruppe bei $\delta = 2.02$ in Resonanz treten. Für **21a** findet man ein Singulett bei $\delta = 1.03$ für die Methylgruppen der *t*Butylgruppe, während bei $\delta = 2.27$ die Wasserstoffatome der Methylengruppe erscheinen. Die beiden erwarteten Signale für die Trimethylsilylgruppen können nicht zugeordnet werden. Anhand der Intensitätsunterschiede im ¹H-NMR-Spektrum kann geschlossen werden, daß das Produktverhältnis **21a** : **21b** = 1 : 3 beträgt. Aus dem ¹¹B-NMR-Spektrum geht desweiteren hervor, daß **22** nur in Spuren entstanden ist. Das ¹³C-NMR-Spektrum läßt keine Interpretation zu. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak von **21a** bei $m/z = 352$ mit einer Intensität von 1 %. Das berechnete Isotopenmuster

stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmentation wird bei $m/z = 295$ ($M^+ - C_4H_9$) mit 8 % Intensität beobachtet, während der Basispeak bei $m/z = 73$ ($SiMe_3$) detektiert wird. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **21a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 4.5 mmu abweicht.

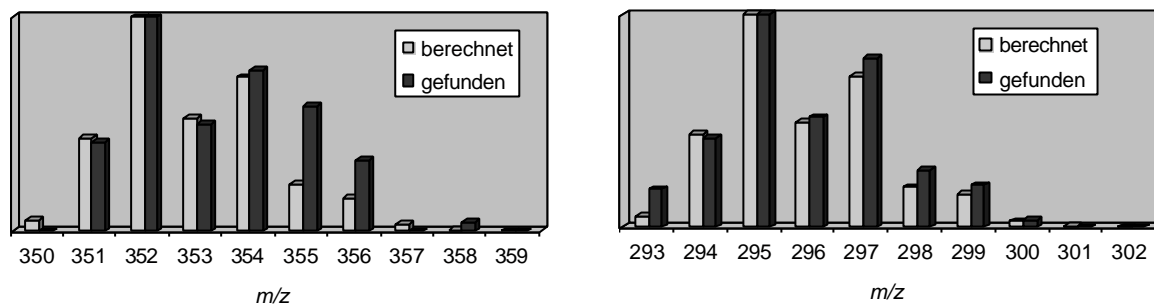


Abbildung 15. Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **21a**.

Das EI-Massenspektrum von **21b** zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 494$ mit einer Intensität von 1 %. Die gefundene Isotopenverteilung stimmt gut mit der berechneten überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 73$ ($SiMe_3$) beobachtet. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt das Entstehen von **21b**. Der Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Masse des Molekülionenpeaks beträgt 1.0 mmu.

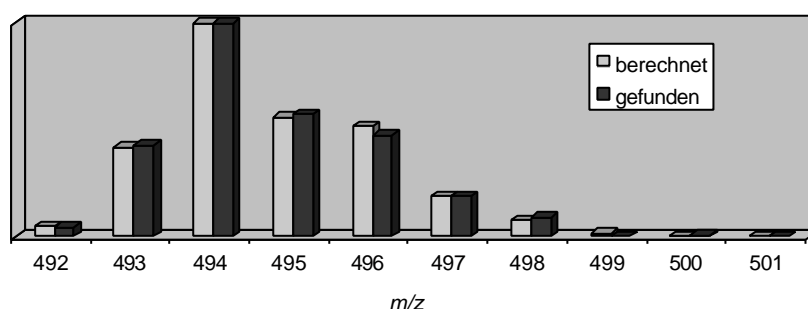
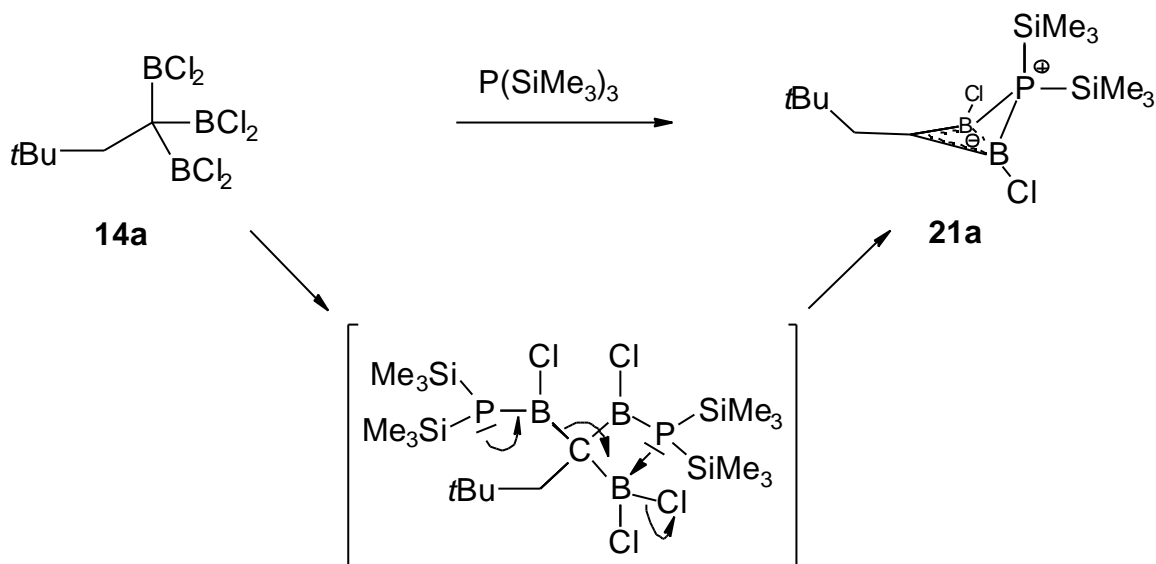


Abbildung 16. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **21b**.

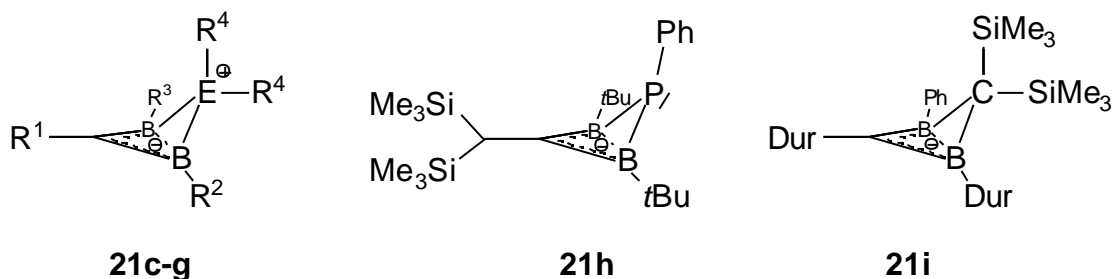
Als Mechanismus für die Entstehung von **21a** wird folgender Reaktionsablauf postuliert. Zunächst findet bei zwei der drei Borylgruppen je eine Substitution eines Chloratoms durch eine Bis(trimethylsilyl)phosphylgruppe unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan statt. Im nächsten Schritt wird unter Abspaltung von

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}=\text{BCl}_2]$, das zu **22** dimerisiert, der Vierring gebildet. Triebkraft bei dieser Reaktion ist wahrscheinlich die Ausbildung des homoaromatischen Systems **21a** sowie die Bildung des stabilen Dimers **22**^[61]. **21b** entsteht aus **21a** durch erneute Substitution eines Chloratoms durch eine Phosphylgruppe. Die Konstitutionen von **21b** und **22** werden durch Kristallstrukturanalysen bewiesen (siehe unten).



Schema 14. Postulierter Mechanismus zur Bildung von **21a**.

Weitere monohomoaromatische Verbindungen des Typs **21** mit Heteroatomen in den Brückenpositionen sind in den Arbeitsgruppen von Berndt und Siebert synthetisiert worden.^[62] Dabei handelt es sich neben Phosphor um Stickstoff- und Arsenatome, die die Heterobrücke bilden. Im Gegensatz zu **21a-g**, die als Zwitterionen vorliegen, stellt **21h** wie das schon literaturbekannte, kohlenstoffverbrückte **21i**^[63] einen anionischen Vertreter dar.



21	c	d	e	f	g
R ¹	B(NR ₂)C(SiMe ₃) ₂ BCINR ₂ ^a		CH(SiMe ₃) ₂	CH(SiMe ₃) ₂	CH(SiMe ₃) ₂
R ²	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Dur	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R ³	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Dur	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R ⁴	NMe ₂	N(CH ₂) ₄	Ph	Ph	Ph
E	N	N	P	As	P

^a R = Me

Tabelle 6. *Monohomoaromaten 21c-i.*

Aus einer Lösung des oben erhaltenen Produktgemisches in Methylenechlorid werden bei 4 °C geeignete Kristalle für zwei Kristallstrukturanalysen erhalten. Die Strukturdaten von **22** stimmen mit denen in der Literatur überein.^[61] Die wichtigsten Daten zur Struktur von **21b** sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

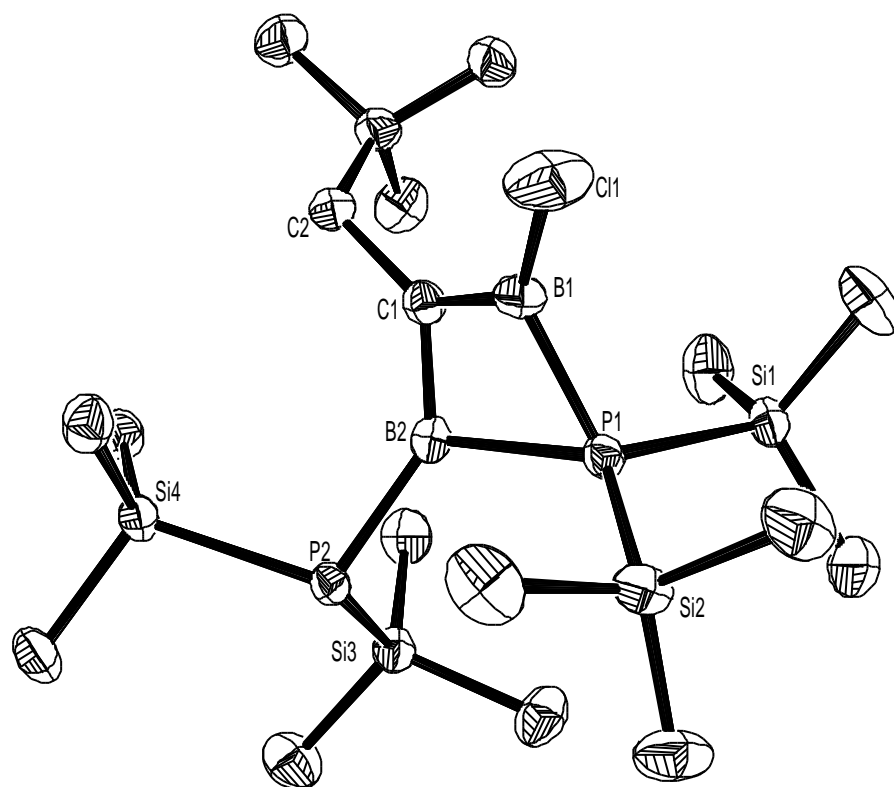
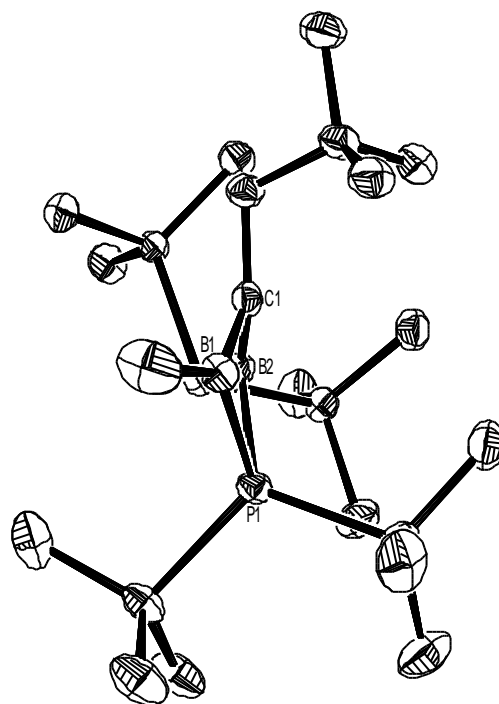


Abbildung 17. *Struktur von 21b im Kristall.*

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungsabstände, Bindungs- und Faltungswinkel in **21b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-B1	1.460(4)	B1-C1-B2	90.8(2)
C1-B2	1.483(3)	C1-B1-P1	101.1(2)
B1-P1	1.927(3)	C1-B2-P1	96.7(2)
B2-P1	2.009(3)	B1-P1-B2	64.3(1)
B1-C11	1.793(3)	B1-C1-B2/B1-P1-B2	153.8
B2-P2	1.924(3)	C1-B1-P1/C1-B2-P1	149.2
C1-C2	1.503(3)	C11-B1/C1-B1-P1	96.6
P1-Si1	2.263(1)	P2-B2/C1-B2-P1	102.3
P1-Si2	2.268(1)	C1-C2/B1-C1-B2	84.2
P2-Si3	2.245(1)		
P2-Si4	2.247(1)		
B1...B2	2.095(4)		

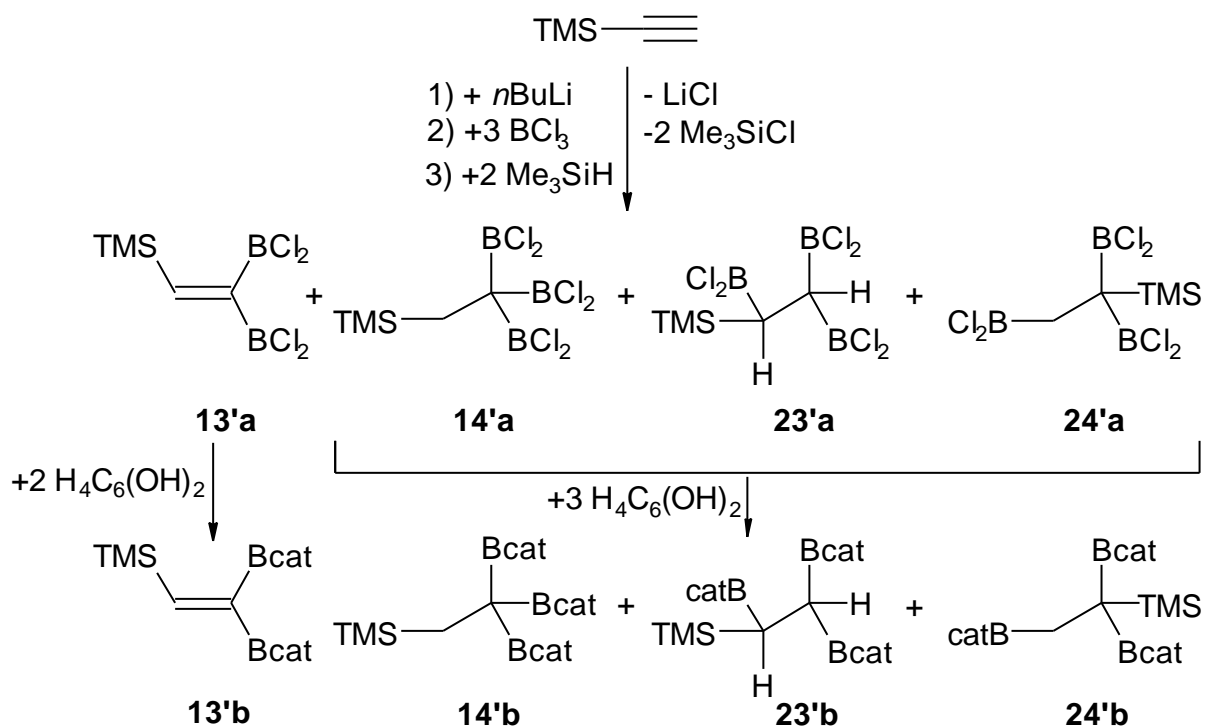
Die Struktur von **21b** besitzt einen rautenförmigen Vierring als zentrales Gerüst. Der Faltungswinkel zwischen den Ebenen B1-C1-B2 und B1-P1-B2 bzw. C1-B1-P1 und C1-B2-P1 betragen 153.8° bzw. 149.2°. Der Faltungswinkel entlang des B1-B2-Vektors ist verglichen mit den gefundenen Werten bei **21c,d** (147.1, 144.6°)^[64,62], **21i** (147.9°)^[63] und 2 π -Homoaromaten (142.7, 143.6, 148.5°)^[65] etwas größer. Der B1-B2-Abstand ist mit 2.009 Å größer als die entsprechenden Werte in **21c,d** (1.895, 1.875 Å)^[62,64] und **21i** (1.792 Å)^[63]. Die Bindungsabstände für B1-C1 und B2-C1 zeigen mit 1.460 bzw. 1.483 Å eine gute Übereinstimmung mit **21c,d,i**. Im Vergleich zu herkömmlichen C-B-Einfachbindungen sind sie deutlich kürzer. Der Grund dafür liegt in der Delokalisierung der π -Elektronen, was sich auch in der deutlichen Abwinkelung der C1-C2-Bindung von 5.8° zur B1-C1-B2-Ebene

**Abbildung 18.** Seitenansicht von **21b**.

zeigt. Die Abwinkelung der Cl1-B1-Bindung aus der C1-B1-P1-Ebene beträgt 6.6° ; während die P2-B2-Bindung aus der C1-B2-P1-Ebene um 12.3° abgewinkelt ist. Obgleich der B1-B2-Abstand vergleichsweise lang ist, lässt sich dies mit einer partiellen Bindung zwischen den Boratomen begründen, die eine Vierfachkoordination der Borzentren zur Folge hat.

3.2.3 Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethen (13'a), 1,1,1- und 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethan (14'a, 23'a) und 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-1-trimethylsilylethan (24'a); Charakterisierung als Catechol-Derivate und Kristallstrukturanalyse von 23'b und 24'b

Nach der Darstellung von **14a** sollten sich auch andere Alkine mit terminalen Dreifachbindungen zu entsprechenden 1,1,1-Tris(dichlorboryl)alkanen umsetzen lassen. Setzt man Trimethylsilylacetylen mit *n*BuLi, BCl₃ und anschließend mit zwei Äquivalenten HBCl₂ analog der Darstellung von **14a** um, so erhält man durch Vakuumdestillation zwei farblose Fraktionen bei $43^\circ\text{C}/0.065\text{ mbar}$ (**13'a**) und $65^\circ\text{C}/0.065\text{ mbar}$ (**14'a**, **23'a**, **24'a**).



Schema 15. Umsetzung von Trimethylsilylacetylen mit *n*BuLi, BCl₃ und HBCl₂, Derivatisierung mit Brenzcatechin

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **13'a** zeigt zwei Signale für die inäquivalenten Boratome bei $\delta = 57.4$ und 60.5 . Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale für die Trimethylsilylgruppe und für das olefinische Proton bei $\delta = 0.22$ und 7.12 detektiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist nicht interpretierbar. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak von **13'a** bei $m/z = 260$ mit einer Intensität von 6 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmentation wird mit 58 % Intensität bei $m/z = 258$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) beobachtet, während der Basispeak bei $m/z = 73$ (SiMe_3^+) detektiert wird.

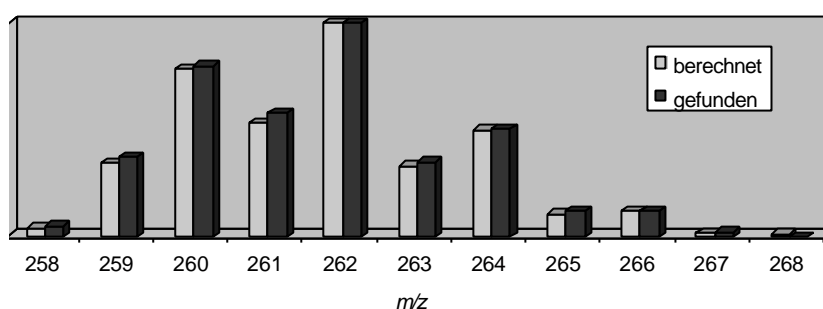


Abbildung 19. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **13'a**.

Die Derivatisierung von **13'a** mit Brenzcatechin führt zu **13'b** in 85% Ausbeute. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **13'b** zeigt ein Signal bei $\delta = 32.1$. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man das Signal für die Trimethylsilylgruppe bei $\delta = 0.31$, während das olefinische Proton bei $\delta = 7.95$ detektiert wird. Das Multiplett bei $\delta = 6.99$ - 7.36 kann den aromatischen Wasserstoffatomen der Catecholgruppen zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum lässt keine Interpretation zu. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak von **13'b** bei $m/z = 336$ mit einer Intensität von 25 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmentation wird mit 82 % Intensität bei $m/z = 321$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) beobachtet, während der Basispeak bei $m/z = 73$ (SiMe_3^+) gefunden wird. Ein

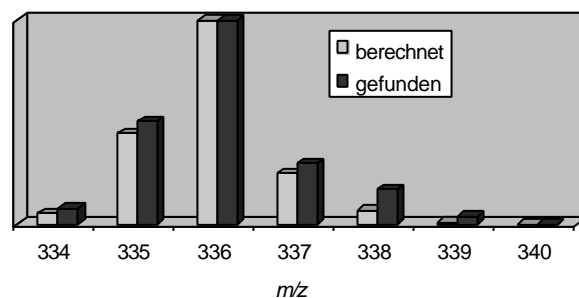


Abbildung 20. Isotopenmuster von **13'b**.

hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **13'b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 2.6 mmu abweicht.

Die NMR-Daten der zweiten Fraktion lassen keine Interpretation zu. Im EI-Massenspektrum erhält man den massenhöchsten Peak bei $m/z = 329$ mit einer Intensität von 6 %. Diese Masse entspricht dem $(M^+ - CH_3)$ -Fragmentation der Konstitutionsisomeren **14'a**, **23'a** und **24'a**. Der Vergleich des berechneten Isotopenmusters stimmt dabei mit dem gefundenen gut überein.

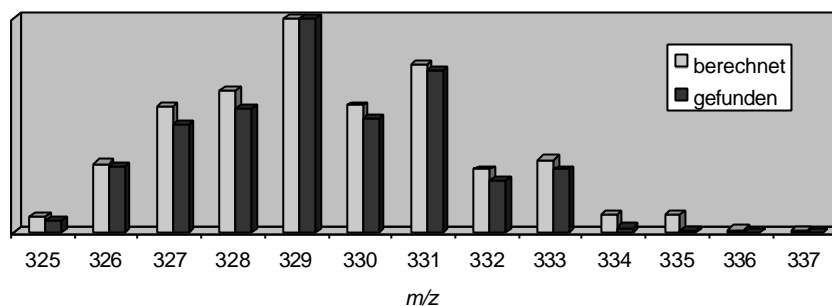


Abbildung 21. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14'a**, **23'a**, **24'a**.

Um das luftempfindliche Produktgemisch besser analysieren zu können, wurde es mit Brenzcatechin umgesetzt, wobei man ein Gemisch der Konstitutionsisomeren **14'b**, **23'b** und **24'b** in 89% Ausbeute erhält. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist ein Signal bei $\delta = 35.8$ auf. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man für **14'b** ein Singulett bei $\delta = 0.20$ für die Trimethylsilylgruppe und ein weiteres Singulett bei $\delta = 1.99$. Für **23'b** erscheint das Signal für die Trimethylsilylgruppe bei $\delta = 0.09$. Bei $\delta = 1.82$ wird ein Dublett für das Methinproton, das die Trimethylsilylgruppe trägt, detektiert, während die andere an zwei Boratomen gebundene Methingruppe bei $\delta = 2.18$ als Dublett beobachtet wird. Die beiden Singulett bei $\delta = 0.01$ und 1.75 können der Trimethylsilylgruppe bzw. der Methylengruppe von **24'b** zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome der Catecholgruppen aller drei Verbindungen treten als Multipllett bei $\delta = 6.93\text{-}7.30$ in Resonanz. Das anhand des ^1H -NMR-Spektrums mittels Integration bestimmte Produktverhältnis der Hydroborierung beträgt **14'** : **23'** : **24'** = 15 : 8.5 : 1. Das ^{13}C -NMR-Spektrum läßt keine Interpretation zu. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak der Konstitutionsisomeren **14'b**, **23'b**, und **24'b** bei $m/z = 456$ mit einer Intensität von 9 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 73$ (SiMe_3^+) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum zeigt, daß die

gefundene Masse von der berechneten um 0.8 mmu abweicht. Die Konstitutionen von **23'b** und **24'b** werden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt (s. u.).

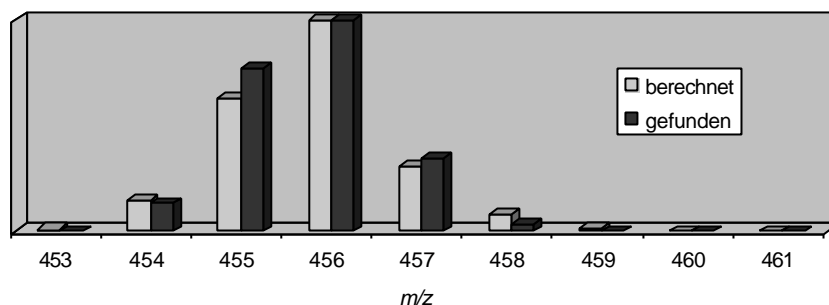
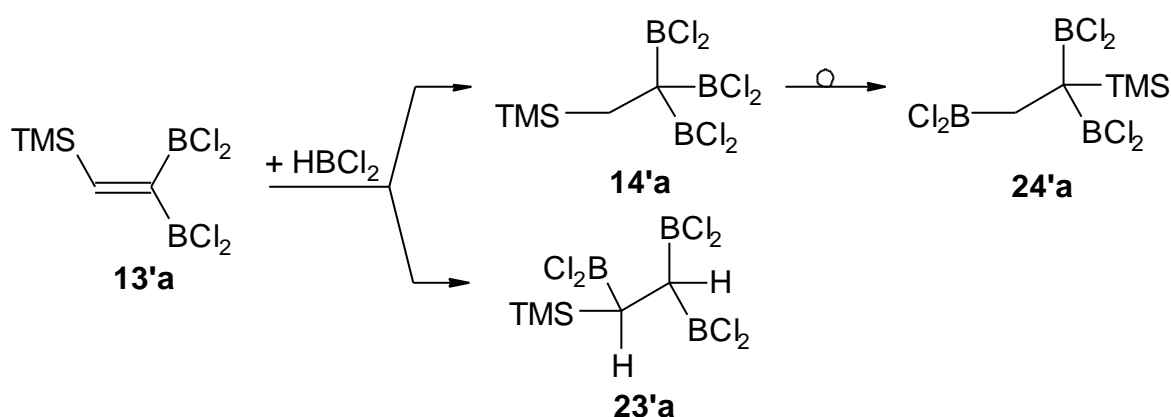


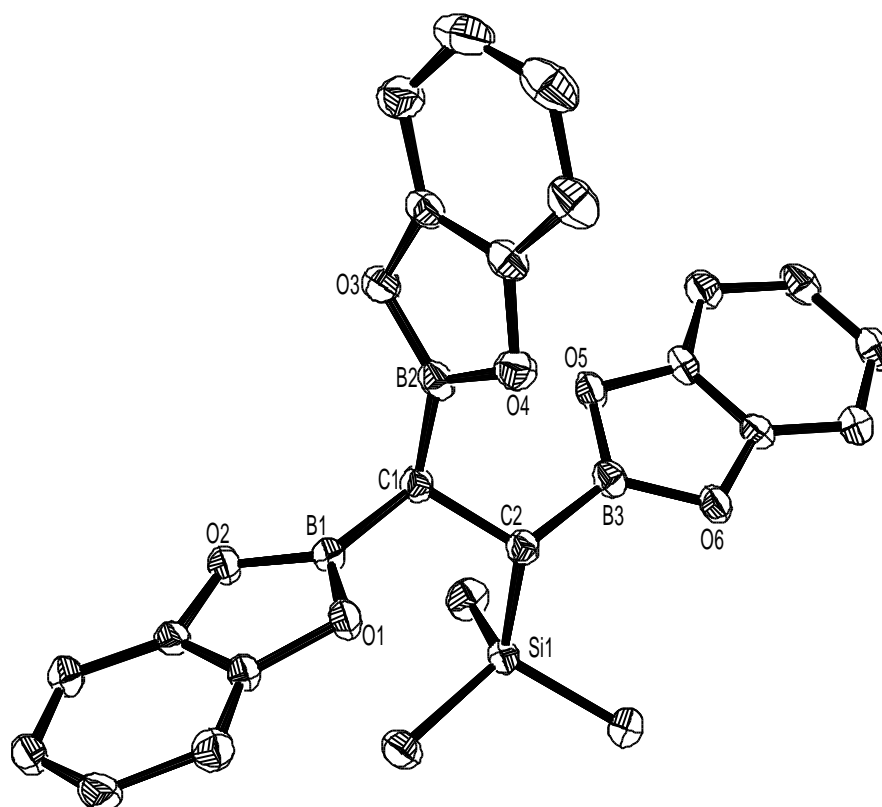
Abbildung 22. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **14'b**, **23'b**, **24'b**.

Für die Bildung der drei Konstitutionsisomeren **14'a**, **23'a** und **24'a** wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Im ersten Schritt verläuft die Monohydroborierung von $[\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-BCl}_2]$ regioselektiv zu **13'a**. Die anschließende Hydroborierung mit HBCl_2 erfolgt in beide Richtungen und führt zu **14'a** und **23'a**, wobei die Bildung von **14'a** favorisiert ist. Da Trimethylsilylgruppen zu Umlagerungen neigen^[66], kann die Entstehung von **24'a** aus **14'a** durch Positionswechsel der Trimethylsilylgruppe mit einer Dichlorborylgruppe erklärt werden.



Schema 16. Postulierter Mechanismus für die Bildung von **14'a**, **23'a** und **24'a**.

Es gelingt von **23'b** und **24'b** in Methylenechlorid bei 4 °C Kristalle zu erhalten, die für Strukturanalysen geeignet sind. Die wichtigsten Strukturdaten sind in den Tabellen 8-11 zusammengefaßt.

Abbildung 23. Struktur von **23'b** im Kristall.Tabelle 8. Ausgewählte Bindungsabstände in **23'b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-C1	1.564(3)	B2-O4	1.393(3)
B2-C1	1.560(3)	B3-O5	1.395(3)
B3-C2	1.548(3)	B3-O6	1.393(3)
B1-O1	1.388(3)	C1-C2	1.579(3)
B1-O2	1.392(2)	C2-Si1	1.913(2)
B2-O3	1.391(3)		

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungswinkel in **23'b**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B1-C1-B2	109.5(2)	B2-C1-C2	111.1(2)
B3-C2-C1	113.1(2)	C1-C2-Si1	112.4(1)
B1-C1-C2	111.8(2)	B3-C2-Si1	106.1(1)

In der Kristallstruktur von **23'b** finden sich keine Auffälligkeiten. Die Heterocyclen sind fast planar und die Boratome sind nahezu von einer trigonal planaren Geometrie umgeben. Die C1-C2-Bindungslänge beträgt 1.579(3) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung. Alle anderen B-C- und B-O-Bindungslängen in **23'b** liegen im erwarteten Bereich und stimmen mit den Strukturdaten von **14b** und den von Gu^[49] publizierten Daten überein.

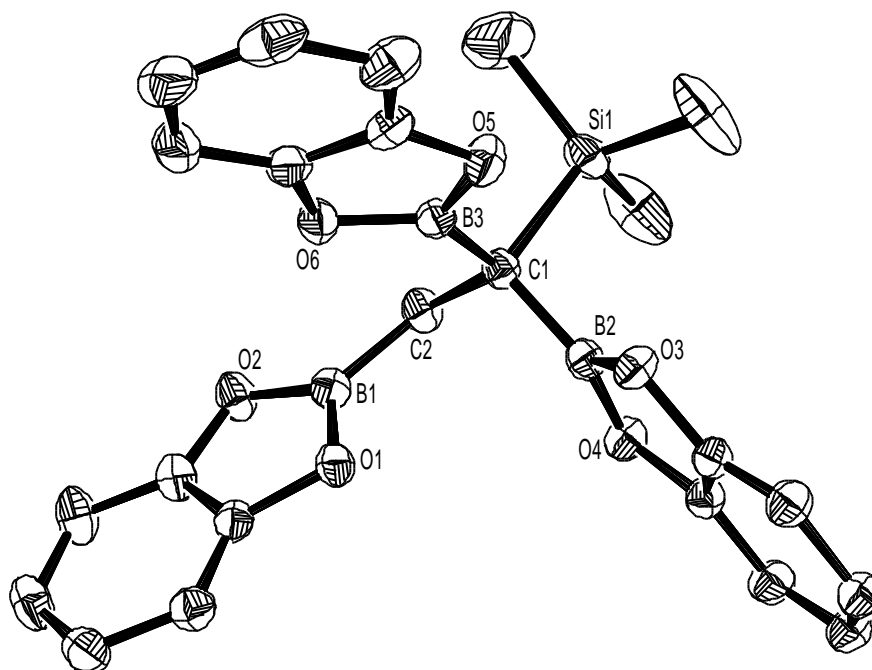


Abbildung 24. Struktur von **24'b** im Kristall.

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungsabstände in **24'b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-C2	1.555(3)	B2-O4	1.395(2)
B2-C1	1.556(3)	B3-O5	1.391(2)
B3-C1	1.551(3)	B3-O6	1.389(2)
B1-O1	1.388(3)	C1-C2	1.566(2)
B1-O2	1.383(2)	C1-Si1	1.925(2)
B2-O3	1.392(2)		

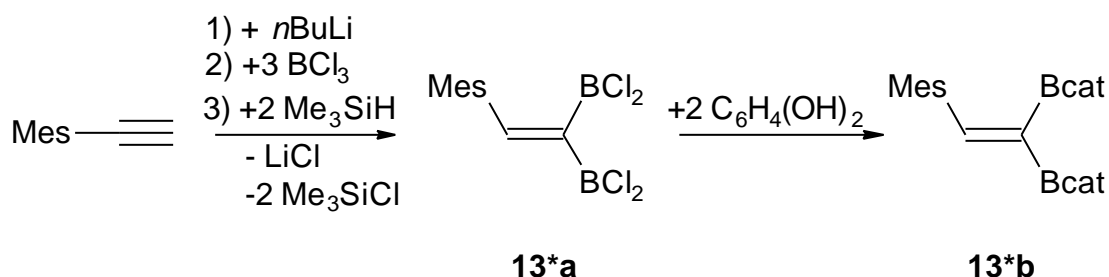
Tabelle 11. Ausgewählte Bindungswinkel in **24'b**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B2-C1-B3	111.0(2)	B1-C2-C1	115.8(2)
B2-C1-C2	112.9(2)	B2-C1-Si1	105.9(1)
B3-C1-C2	111.3(2)	B3-C1-Si1	108.2(1)

In der Kristallstruktur von **24'b** finden sich ebenfalls keine Auffälligkeiten. Alle Bindungslängen und Bindungswinkel in **24'b** liegen im erwarteten Bereich und stimmen mit den Strukturdaten von **14b** und **23'b** überein.

3.2.4 Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-mesitylethen (**13*a**) und Charakterisierung als Catechol-Derivat

Wie die in Kapitel 3.2.3. beschriebene Umsetzung gezeigt hat, entsteht bei der Hydroborierung von Trimethylsilylacetylen ein destillativ nicht trennbares Produktgemisch. Ein weiteres Alkin mit endständiger Dreifachbindungen, das sich zum 1,1,1-Tris(dichlorboryl)alkan umsetzen lassen sollte, ist Mesitylacetylen. Während bei der doppelten Hydroborierung von Phenylacetylen sowohl 1,1- als auch 1,2-Bis(dichlorboryl)-2-phenylethan entstehen, verläuft die Umsetzung mit Mesitylacetylen aufgrund der sterischen Einflüsse der Methylgruppen in 2- und 6-Position des Aromaten regioselektiv zu 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-mesitylethan.^[67]



Schema 17. Umsetzung von Mesitylacetylen mit $n\text{BuLi}$, BCl_3 und HBCl_2 , Derivatisierung mit Brenzcatechin.

Setzt man nun Mesitylacetylen mit $n\text{BuLi}$, BCl_3 und anschließend mit zwei Äquivalenten HBCl_2 analog der Darstellung von **14a** um, so erhält man nach der Aufarbeitung ein dunkelbraunes Reaktionsgemisch. Eine Vakuumdestillation bei $90\text{ °C}/6.5 \times 10^{-5}$ mbar liefert **13*a** in 19 % Ausbeute als gelbe, zähe Flüssigkeit. Der Destillationsrückstand ist dunkelbraun und zähflüssig.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **13*a** zeigt zwei Signale für die inäquivalenten Borzentren. Das Boratom, das cis-ständig zur Mesitylgruppe steht, wird bei $\delta = 59.6$ beobachtet, während das trans-ständige Boratom bei $\delta = 52.4$ in Resonanz tritt. Weder das ^1H - noch das ^{13}C -NMR-Spektrum lassen weitere Interpretationen zu. Im NICI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak von **13*a** bei $m/z = 306$ als Basispeak. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein.

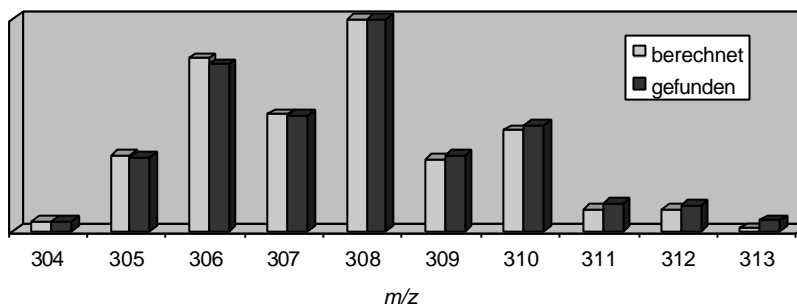


Abbildung 25. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **13*a**.

Die Derivatisierung von **13*a** mit Brenzcatechin in Methylenchlorid bei -60 °C führt in 74 % Ausbeute zu **13*b** als beigefarbenen Feststoff. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 32.4$. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = 2.17$ für die beiden *o*-Methyl-H-Atome detektiert, während die *p*-Methyl-H-Atome bei $\delta = 2.28$ erscheinen. Bei $\delta = 6.81$ werden die aromatischen Wasserstoffatome der Mesitylgruppe beobachtet. Das Multiplett zwischen 6.94 und 7.31 ppm stammt von den acht Wasserstoffatomen der beiden Catecholgruppen. Das olefinische Proton tritt bei $\delta = 8.57$ in Resonanz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man Signale für die *o*- und *p*-Methyl-C-Atome bei $\delta = 20.3$ und 21.1 . Die Resonanzen bei $\delta = 112.6$, 122.5 und 148.2 lassen sich den Catechol-C-Atomen zuordnen. Die aromatischen Kohlenstoffatome der Mesitylgruppe erscheinen bei $\delta = 128.2$, 134.6 , 135.8 und 137.3 . Das olefinische C-Atom wird bei $\delta = 167.3$ gefunden, während das C-Atom,

das die Borylgruppen trägt, nicht beobachtet wird. Das EI-Massenspektrum zeigt den Moleküllenpeak bei $m/z = 382$ mit einer Intensität von 79 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 133$ ($C_{10}H_{13}^+$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **13*b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.3 mmu abweicht.

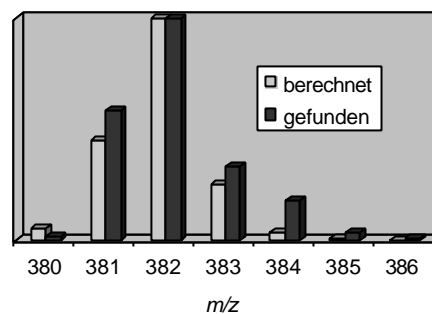
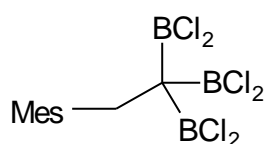
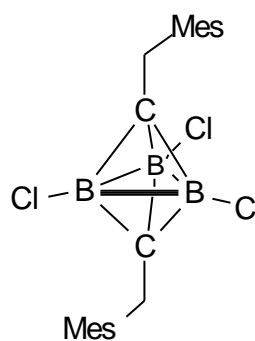


Abbildung 26. Isotopenmuster von **13*b**.

Weder im Destillat noch im Destillationsrückstand konnte das gewünschte Produkt **14*a** nachgewiesen werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Destillationsrückstandes zeigt ein breites Signal bei $\delta = 24$. Ein aufgenommenes NICI-Massenspektrum zeigt den massenhöchsten Peak bei $m/z = 428$ als Basispeak. Beide Daten weisen auf das Vorliegen des *closo*- C_2B_3 -Carborans **11*a** hin.



14*a



11*a

Das berechnete Isotopenmuster für **11*a** stimmt gut mit dem gefundenen überein. Die Bildung von **11*a** erfolgt durch Kondensation zweier Moleküle **14*a** analog dem in der Einleitung beschriebenen Mechanismus^[22,23,24] unter Abspaltung von BCl_3 (siehe Kapitel 3.3.1).

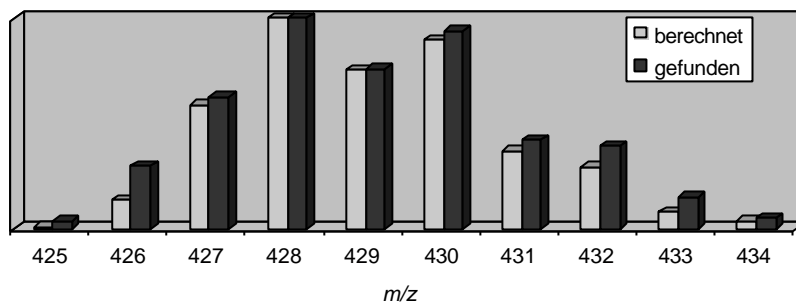


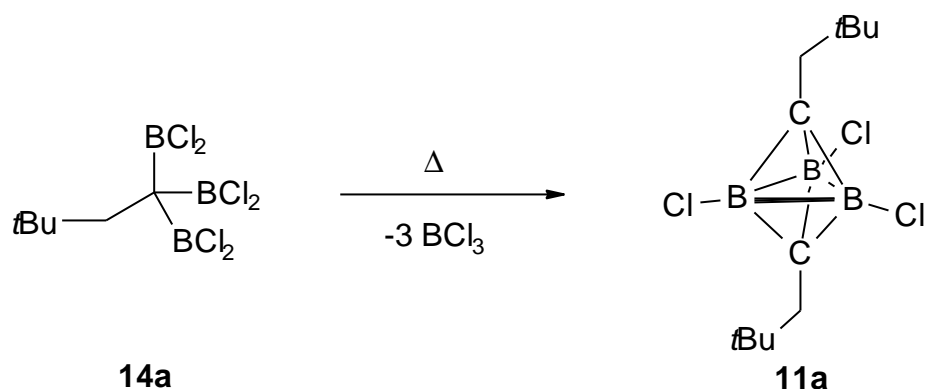
Abbildung 27. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11*a**.

3.3 Neue *closo*-C₂B₃-Carboran-Derivate

Nachdem bei der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Hydroborierung von Mesitylacetylen das *closo*-C₂B₃-Carboran **11*a** nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden konnte, richtet sich das Hauptaugenmerk der folgenden Kapitel auf die Synthese und Charakterisierung neuer *closo*-C₂B₃-Carboran-Derivate ausgehend von **14a**.

3.3.1 Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-trichlor-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran (**11a**) und Kristallstrukturanalyse

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, **14a** in das gewünschte Carboran **11a** zu überführen. Zunächst wurde **14a** in Hexan oder Toluol gelöst und für mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Rückstände untersucht, wobei sich jedoch nur Edukt nachweisen ließ. Schließlich wurde **14a** ohne Lösungsmittel für zwei Stunden auf 170 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung (BCl₃) zu beobachten war. Das entstandene Produktgemisch wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 54 °C/0.02 mbar erhält man **11a** in 25 % Ausbeute als farblose Flüssigkeit, die bei R.T. kristallisiert.



Schema 18. Darstellung von **11a**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 22.1$, das im Bereich literaturbekannter Verbindungen mit C_2B_3 -Gerüst liegt.^[5,23,30,31] Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Singulets für die Methyl- und die Methylenwasserstoffatome bei $\delta = 1.02$ und 2.09 beobachtbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die *t*Butylgruppe ein Signal bei $\delta = 29.7$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 31.6$ findet. Bei $\delta = 38.5$ wird die Resonanz für das Methylen-C-Atom detektiert. Das dreifach borgebundene apicale Kohlenstoffatom zeigt sich als breites Signal bei $\delta = 94$. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 303$ mit einer Intensität von 9 %. Ein Fragmention wird bei $m/z = 289$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) mit einer Intensität von 87 % gefunden, während der Basispeak bei $m/z = 57$ (C_4H_9^+) detektiert wird. Ein PICI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak als Basispeak. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **11a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 3.3 mmu abweicht.

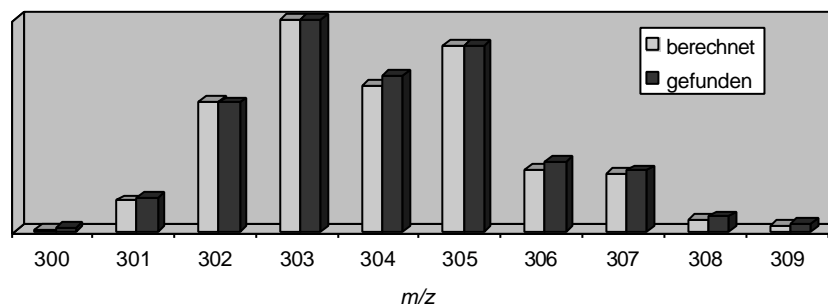


Abbildung 28. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11a**.

Aus einer Lösung von **11a** in Pentan werden bei 4 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

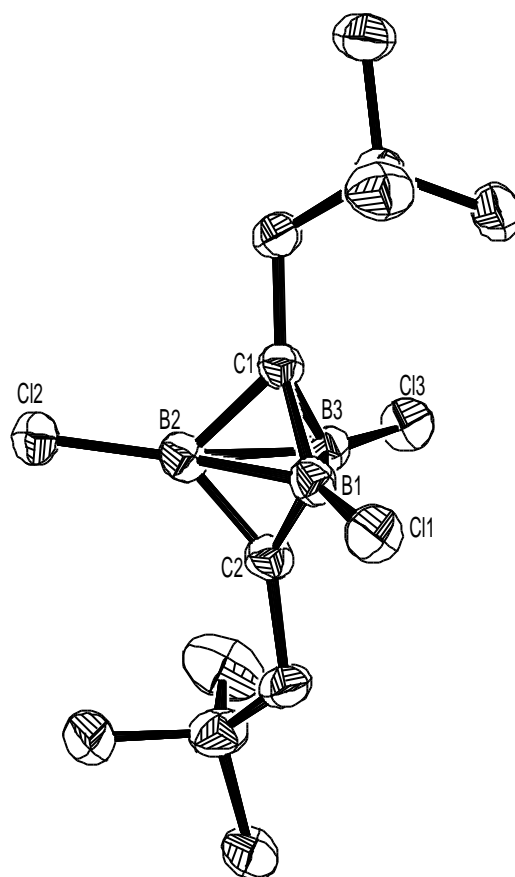


Abbildung 29. Struktur von **11a** im Kristall.

In der Kristallstruktur von **11a** stimmen die B-B- sowie die B-C-Bindungsabstände im C_2B_3 -Gerüst mit 1.842(3)-1.855(3) Å bzw. 1.541(3)-1.586(3) Å mit den durch Elektronenbeugung ermittelten Daten des unsubstituierten *closo*- $C_2B_3H_5$ Carborans (B-B: 1.85 Å, C-B: 1.556 Å)^[68] überein. Die B-B-Bindungslängen sind im Vergleich zu den von Meller et al.^[30,31] als Bicyclus klassifizierten aminosubstituierten Verbindungen mit 1.965(8) Å wesentlich kürzer. Verglichen mit dem von Köster et al.^[23] als Carboran beschriebenen $C_2B_3Et_5$ [B-B: 1.876(4)] ist der B-B-Bindungsabstand in **11a** nur etwas kürzer. Vergleicht man nun die Daten mit den Bindungsabständen im *closo*-1,6- $C_2B_4H_6$ -Carboran, fällt auf, daß die B-B-Bindungen mit 1.72 Å deutlich kürzer und die C-B-Bindungen mit 1.62 Å länger sind als in den *closo*- C_2B_3 -Carboranen.^[68] Diese Tatsache wird damit erklärt, daß die Bindungsverhältnisse und die Struktur der *closo*- C_2B_3 -Carborane als klassisch

betrachtet werden können, in der die trigonale Bipyramide durch C-B-Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beschrieben wird, ohne daß eine starke B-B-Überlappung vorhanden ist.^[68,69] Dies wird durch Messung der Elektronendichte-Verteilung am *closo*-C₂B₃Et₅ bestätigt, bei der keine Elektronendichte in der B-B-B-Ebene gefunden wurde.^[32] Interessanterweise konnte über jeder B-C-B-Fläche Elektronendichte gemessen werden, so daß bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse der Beitrag einer nichtklassischen Mehrfachbindung eine genauso wichtige Rolle wie die konventionellen Zweizentrenbindungen besitzt.^[32]

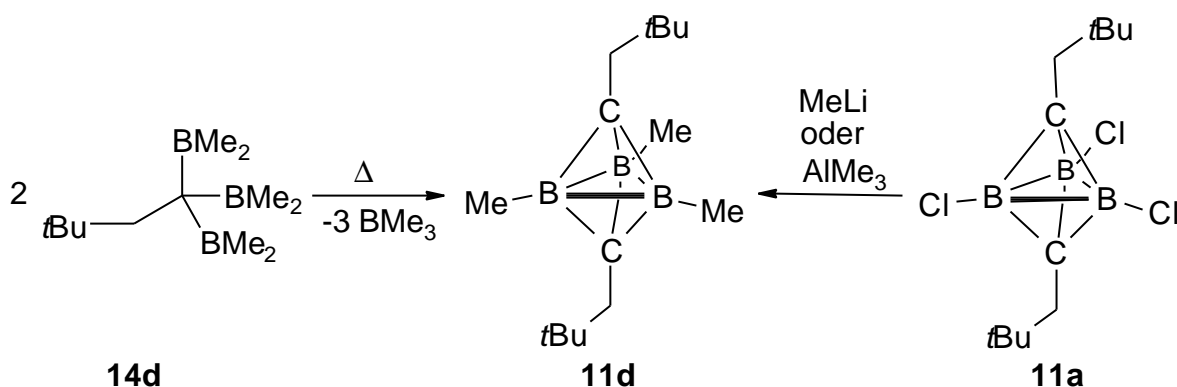
Tabelle 12. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **11a**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-B1	1.541(3)	C1-B1-C2	93.6(2)
C1-B2	1.580(3)	C1-B2-C2	93.6(2)
C1-B3	1.569(3)	C1-B3-C2	93.9(2)
C2-B1	1.586(3)	B2-B1-B3	60.3(1)
C2-B2	1.546(3)	B1-B2-B3	60.2(1)
C2-B3	1.550(3)	B1-B3-B2	59.6(1)
B1-B2	1.842(3)	B1-C1-B2	72.3(2)
B1-B3	1.853(3)	B1-C1-B3	73.1(2)
B2-B3	1.855(4)	B2-C1-B3	72.2(2)
B1-C1	1.746(2)	B1-C2-B2	72.1(2)
B2-C1	1.742(2)	B1-C2-B3	72.4(2)
B3-C1	1.742(3)	B2-C2-B3	73.7(2)

Da anhand der Kristallstrukturdaten nicht eindeutig entschieden werden kann, ob es sich nun um ein Carboran oder einem Bicyclus handelt, werden die NMR-Daten herangezogen. Betrachtet man ¹¹B-NMR-Werte verschiedener Dialkylchlorborane in cyclischen und acyclischen Verbindungen, so erwartet man ein Signal bei ungefähr 74 ppm für **11a** als Bicyclus.^[70] Tatsächlich tritt **11a** bei deutlich höherem Feld ($\delta = 22.1$) in Resonanz, was auf eine höhere Konnektivität des Boratoms hinweist und die nichtklassische Beschreibung der Bindungssituation und somit den Carborancharakter von **11a** unterstützt.

3.3.2 Bildung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-trimethyl-1,5-dicarba-c/oso-pentaboran (11d)

Das methylsubstituierte **11d** kann entweder beim Erhitzen von **14d** unter Abspaltung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ oder durch Methylierung von **11a** mit AlMe_3 bzw. MeLi erhalten werden. Während bei der Darstellung ausgehend von **14d** Nebenprodukte entstehen, die sich nicht abtrennen lassen, erhält man bei der Umsetzung von **11a** sowohl mit AlMe_3 als auch mit MeLi **11d** in über 70%iger Ausbeute.



Schema 19. Darstellung von **11d**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 17.3$. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen der tButyl gruppe bei $\delta = 0.99$ gefunden, während die borgebundenen Methylgruppen bei $\delta = 1.23$ erscheinen. Das Singulett bei $\delta = 2.17$ stammt von der Methylengruppe. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die tButyl gruppe ein Signal bei $\delta = 29.7$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 31.6$ findet. Die C-Atome der borgebundenen Methylgruppen beobachtet man bei $\delta = 14.1$. Bei $\delta = 39.6$ tritt das Methylen-C-Atom in Resonanz. Das dreifach borgebundene Kohlenstoffatom wird nicht detektiert. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 244$ mit einer Intensität von 7 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 57$ (C_4H_9^+) gefunden. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **11d**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.0 mmu abweicht.

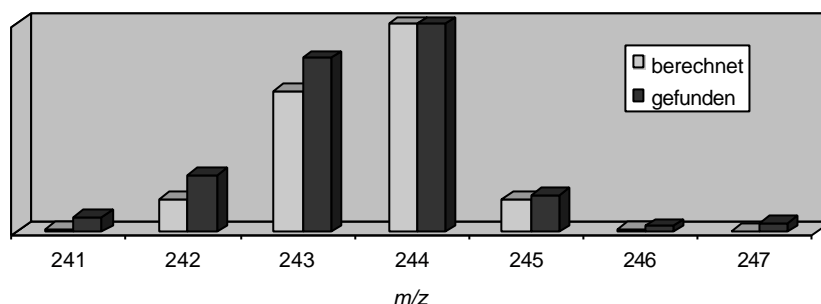
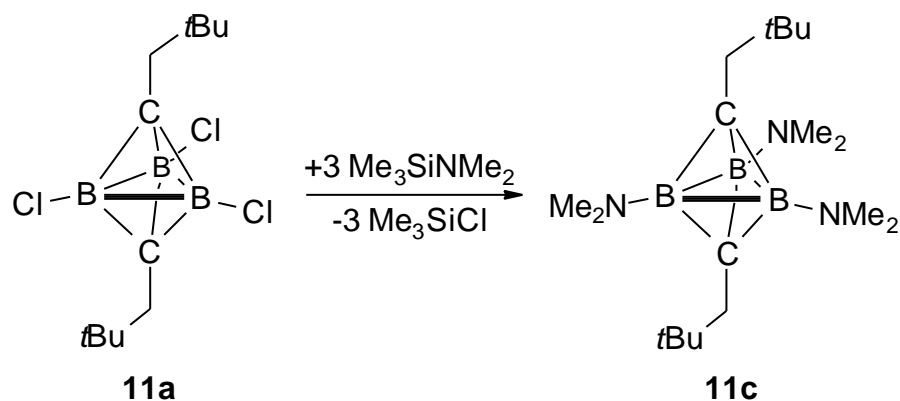


Abbildung 30. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11d**.

Es ist sehr interessant, daß **11d** auch durch direkte Methylierung von **11a** mit MeLi oder AlMe₃ bei tiefen Temperaturen entsteht, da Substitutionsreaktionen am *closo*-C₂B₃-Carboran bis dato nicht beobachtet wurden. Im allgemeinen ist bei *closo*-Carboranen die Substitution am Boratom nicht so erforscht wie am Kohlenstoffatom, da die Einführung funktioneller Gruppen am Boratom des Carborangerüsts schwierig ist.^[71] Die ersten Erfolge wurden bei *closo*-C₂B₁₀-Carboranen erreicht.^[71,72]

3.3.3 Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris(dimethylamino)-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran (**11c**)

Zur Darstellung von **11c** wird Pentamethylsilazan bei –30 °C mit **11a** in Pentan zur Reaktion gebracht. Nach dem Auftauen werden alle leichtflüchtigen Komponenten entfernt, wobei man **11c** als farbloses Öl in über 79 % Ausbeute erhält.



Schema 20. Darstellung von **11c**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 21.3$. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen der t -Butylgruppe bei $\delta = 1.00$ gefunden, während das Singulett der Methylengruppen bei $\delta = 2.16$ erscheint. Das Singulett bei $\delta = 2.77$ stammt von den Dimethylaminogruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die t -Butylgruppe ein Signal bei $\delta = 32.1$ für die drei Methyl-C-Atome auf, während man das quartäre C-Atom bei $\delta = 34.9$ findet. Bei $\delta = 38.9$ tritt das Methylen-C-Atom in Resonanz. Das Signal der N-gebundenen Methylgruppen beobachtet man bei $\delta = 42.5$. Das dreifach borgebundene Kohlenstoffatom wird nicht detektiert. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 331$ mit einer Intensität von 45 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 57$ (C_4H_9^+) gefunden. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt das Entstehen von **11c**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.2 mmu abweicht.

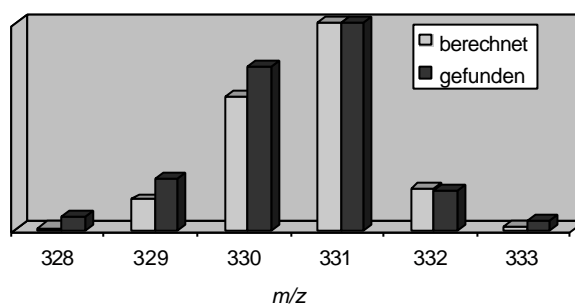
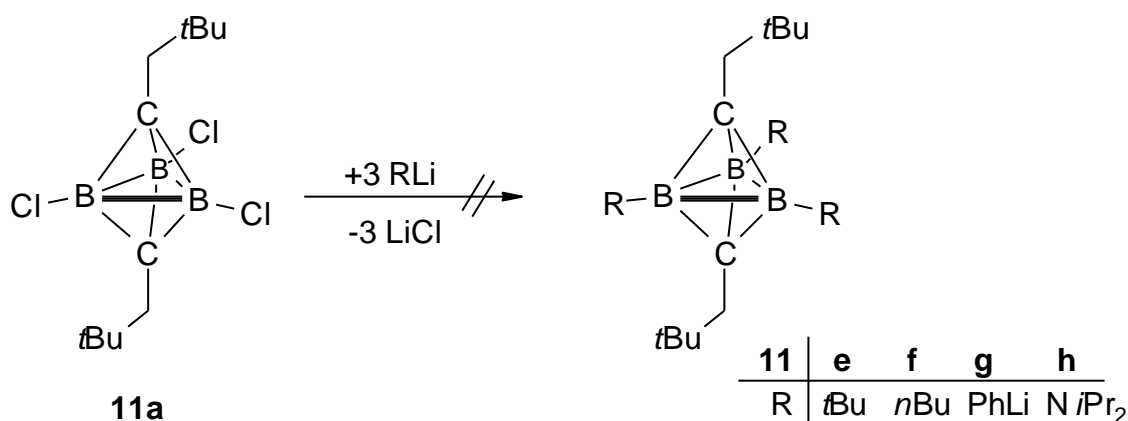


Abbildung 31. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11c**.

3.3.4 Umsetzung von **11a** mit sterisch anspruchsvollen Lithiumorganyle, Lithiumamiden und aciden Sauerstoffverbindungen

Wie die beiden vorangegangenen Kapiteln beschreiben, ist die Substitution der borständigen Chloratome in **11a** unter milden Bedingungen möglich. Um nun weitere Informationen bezüglich der Substituierbarkeit am Boratom zu bekommen, werden in diesem Kapitel sterisch anspruchsvollere Reagenzien eingesetzt. Desweiteren besteht bei Einführung größerer Reste eine höhere Wahrscheinlichkeit kristalline Produkte zu erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht und mit **11a** sowie

den schon literaturbekannten Verbindungen^[23,30,31] verglichen werden können. Außerdem werden Umsetzungen von **11a** mit Wasser und verschiedenen Alkoholen dahingehend untersucht, ob bei erfolgter Substitution das Carborangerüst beibehalten bleibt oder eine Umlagerung zu einem Organoboran stattfindet. Letzteres sollte eintreten, da der Elektronenmangel bedingt durch die benachbarten Sauerstoffatome aufgehoben und somit die Carboranstruktur destabilisiert wird. Dazu wird **11a** mit *t*BuLi, *n*BuLi, PhLi und LDA, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt. Entstandenes LiCl wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei der Umsetzung mit *t*BuLi und LDA erhält man farblose, zähe Öle, während bei den anderen beiden Umsetzungen leicht gelbliche, ölige Rückstände anfallen.



Schema 21. Umsetzung von **11a** mit *t*BuLi, *n*BuLi, PhLi und LDA.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nach der Umsetzung mit *t*BuLi drei Signale bei $\delta = 13.3$, 10.3 und 9.3 . Weder das ^1H - noch das ^{13}C -NMR-Spektrum lassen Interpretationen zu. Im EI-Massenspektrum erscheint der massenhöchste Peak bei $m/z = 313$ mit einer Intensität von 5 %, was dem $(\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9)$ -Peak von **11e** zugeordnet werden kann. Weitere Fragmentationen sind bei $m/z = 257$, 202 und 146 zu beobachten, die durch Abspaltung weiterer *t*Butylgruppen entstehen. Der Basispeak wird bei $m/z = 57$ (C_4H_9^+) detektiert. Im PICI-Massenspektrum erscheint der $(\text{M}^+ - \text{H})$ -Peak bei $m/z = 369$ als Basispeak. Der Vergleich des berechneten Isotopenmusters stimmt mit dem gefundenen recht gut überein. Die Vermutung liegt nahe, daß im erhaltenen Produktgemisch **11e** vorliegt, jedoch konnte es nicht getrennt werden.

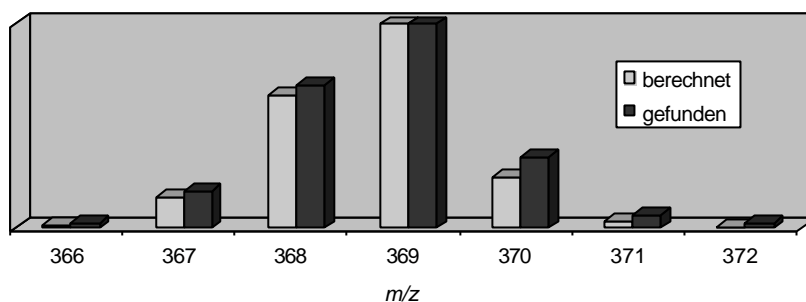


Abbildung 32. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11e**.

Bei der Umsetzung mit *n*BuLi erhält man ein Produkt, das im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 17.3$ zeigt. Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich für B-alkylierte *closo*- C_2B_3 -Carborane (vgl. **11d**). Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum sind nicht interpretierbar. Weder im EI- noch im PICI-Massenspektrum können produktspezifische Fragmentationen detektiert werden. Einen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes **11f** gibt es nicht.

Im Falle der Phenylierung mit PhLi in Cyclohexan / Diethylether erhält man im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 18.6$ und 12.0 . Weder die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren noch das EI-Massenspektrum lassen eine Interpretation zu.

Die Einführung von Diisopropylaminogruppen sollte zum Vergleich der von Meller et al.^[30,31] synthetisierten Verbindungen dienen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 15.1$, was verglichen mit den NMR-Daten von Meller^[30,31] um 7 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Ein weiteres Signal tritt bei $\delta = 30$ in Resonanz. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum sind nicht interpretierbar. Weder im EI- noch im PICI-Massenspektrum können produktspezifische Fragmentationen detektiert werden. Einen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes **11h** gibt es nicht.

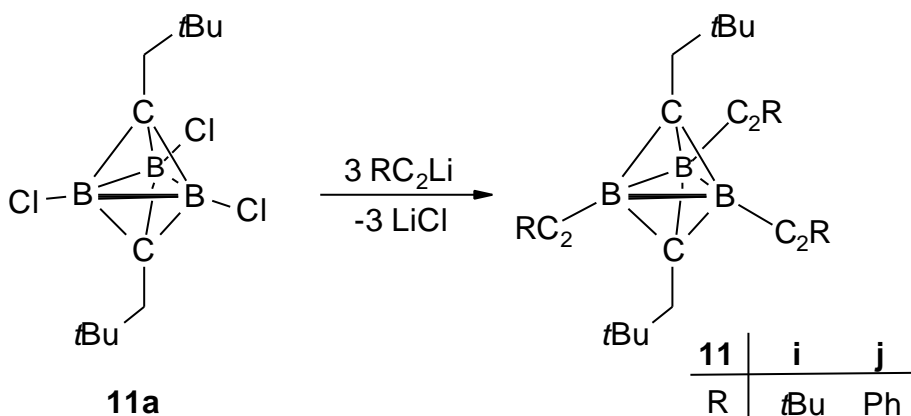
Um die borständigen Chloratome in **11a** durch OH-, OMe- und *O*tBu-Gruppen zu substituieren, wurde **11a** mit Wasser, Methanol und Kalium-*t*butylat versetzt. Desweiteren brachte man **11a** mit Brenzcatechin zur Reaktion, um die Verbrückung zweier Boratome zu bewerkstelligen. Alle Versuche schlugen fehl. Umsetzungen mit Lithiummethanolat und Dilithiumcatecholat führten ebenso nicht zum Erfolg. In allen Fällen zeigen die ^{11}B -NMR-Spektren Tieffeldsignale bei ungefähr 32 ppm, die eine Zersetzung des Carborangerüsts und die Bildung von Dialkoxyboranen andeutet.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind nicht interpretierbar und aufgenommene Massenspektren enthalten keine produktspezifischen Fragmentationen.

3.3.5 Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris[3,3-dimethyl-1-butynyl]-1,5-dicarba-*c*/oso-pentaboran (**11i**) und 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris[2-phenyl-1-ethynyl]-1,5-dicarba-*c*/oso-pentaboran (**11j**) sowie Kristallstrukturanalyse von **11i** und **11j**

Versetzt man **11a** mit sterisch anspruchsvollen Reagenzien, erhält man Produktgemische, die nicht zu den gewünschten Verbindung führen (siehe Kapitel 3.3.4). Da die verwendeten Reagenzien zu raumerfüllend sind, sollte der Einsatz stabförmiger acetylenischer Verbindungen zur Substitution der Chloratome in **11a** führen.

Wird **11a** mit 3,3-Dimethyl-1-butynyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Hexan zur Reaktion gebracht, so erhält man nach Entfernung des entstandenen LiCl sowie des Lösungsmittels in 77 % Ausbeute **11i** als farblosen Feststoff. Die Verwendung von 2-Phenyl-1-ethynyllithium als Reagenz liefert **11j** in 63 % Ausbeute als gelben Feststoff.



Schema 22. Darstellung von **11i** und **11j**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **11i** zeigt ein Signal bei $\delta = 11.4$. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen der Neopentylgruppe bei $\delta = 1.04$ gefunden, während das Singulett der Methylengruppen bei $\delta = 2.27$ erscheint. Das Singulett bei $\delta = 1.20$ stammt von den Methylgruppen der *t*Butylacetylid-Substituenten. Das ^{13}C -

NMR-Spektrum weist für die beiden unterschiedlichen t-Butylgruppen je ein Signal bei $\delta = 29.9$ und 30.8 für die Methyl-C-Atome auf, während man die quartären C-Atom bei $\delta = 32.0$ und 32.3 findet. Bei $\delta = 39.6$ tritt das Methylen-C-Atom in Resonanz. Die dreifach borgebundenen sowie die acetylenischen Kohlenstoffatome werden nicht detektiert. Im EI-Massenspektrum

erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 442$ als Basispeak. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Bei $m/z = 427$ und 385 werden Fragmentationen beobachtet, die durch die Abspaltung einer Methylgruppe bzw. einer t-Butylgruppe entstehen. Ein

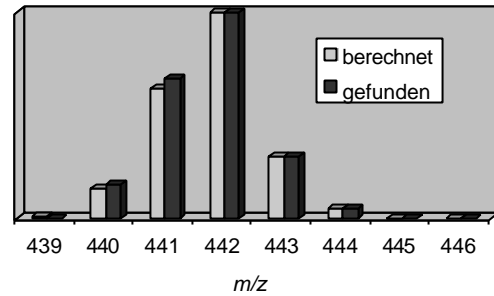


Abbildung 33. Isotopenmuster von **11i**.

hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **11i**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 3.7 mmu abweicht.

Aus einer Lösung von **11i** in Toluol werden bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

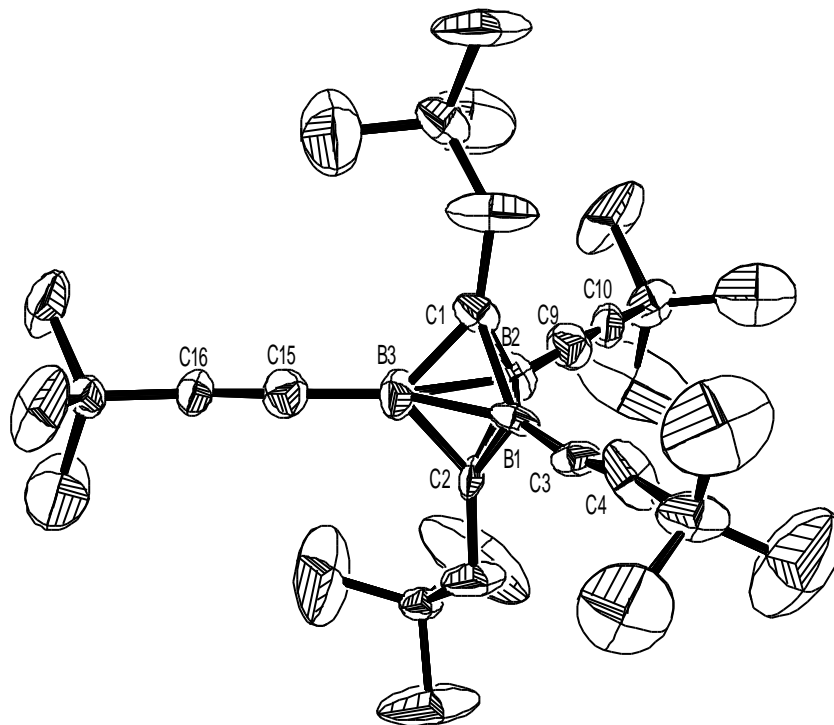


Abbildung 34. Struktur von **11i** im Kristall.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **11i**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-B1	1.56(1)	C1-B1-C2	98.9(6)
C1-B2	1.66(1)	C1-B2-C2	91.4(6)
C1-B3	1.56(1)	C1-B3-C2	97.7(7)
C2-B1	1.53(1)	B2-B1-B3	62.7(5)
C2-B2	1.53(1)	B1-B2-B3	57.0(5)
C2-B3	1.56(1)	B1-B3-B2	60.3(5)
B1-B2	1.84(1)	B1-C1-B2	69.7(5)
B1-B3	1.78(1)	B1-C1-B3	69.5(6)
B2-B3	1.89(1)	B2-C1-B3	71.5(6)
B1-C3	1.50(1)	B1-C2-B2	71.5(5)
B2-C9	1.51(1)	B2-C2-B3	70.3(6)
B3-C15	1.53(1)	B1-C2-B3	72.7(6)
C3-C4	1.23(1)		
C9-C10	1.14(1)		
C15-C16	1.21(1)		

Aufgrund von fehlgeordneten *t*Butylgruppen ist die Qualität der Kristallstruktur von **11i** schlecht, so daß eine Diskussion nicht zweckmäßig ist. Es sei jedoch angemerkt, daß die die B-B- sowie die B-C-Bindungsabstände im C₂B₃-Gerüst mit 1.78(1)-1.89(1) Å bzw. 1.53(1)-1.66(1) Å im Bereich der entsprechenden Bindungsabstände von **11a** liegen.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **11j** zeigt ein Signal bei $\delta = 11.4$. Im ¹H-NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen der *t*Butylgruppe bei $\delta = 1.19$ gefunden, während das Singulett der Methylengruppen bei $\delta = 2.53$ erscheint. Die aromatischen Wasserstoffatome der Phenylacetylid-Substituenten treten als Multiplett bei $\delta = 7.30$ -7.51 in Resonanz. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist für die *t*Butylgruppen ein Signal bei $\delta = 29.9$ für die Methyl-C-Atome auf, während man die quartären C-Atome bei $\delta = 32.4$ findet. Bei $\delta = 39.9$ werden die Methylen-C-Atome gefunden. Die dreifach borgebundenen Kohlenstoffatome werden bei $\delta = 108$ detektiert. Die acetylenischen C-Atome werden nicht beobachtet. Für die aromatischen C-Atome der Phenylacetylid-Substituenten findet man Signale bei $\delta = 122.9$ für die *ipso*-C-Atome, bei $\delta = 128.3$ für die *m*-C-Atome, bei $\delta = 129.1$ für die *p*-C-Atome und bei $\delta = 132.1$

für die *o*-C-Atome. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 502$ mit einer Intensität von 55 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 57$ ($C_4H_9^+$) gefunden. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **11j**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.6 mmu abweicht.

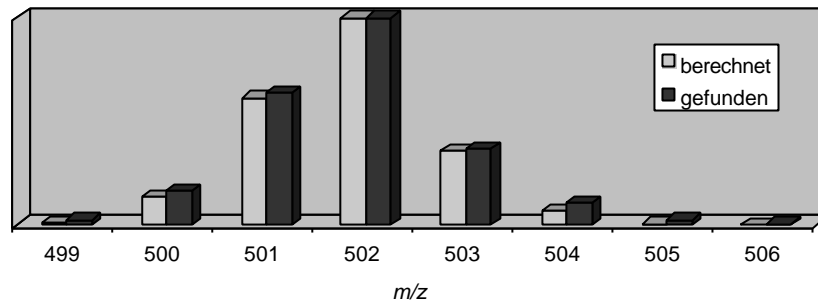


Abbildung 35. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **11j**.

Aus einer Lösung von **11j** in Toluol werden bei 4 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

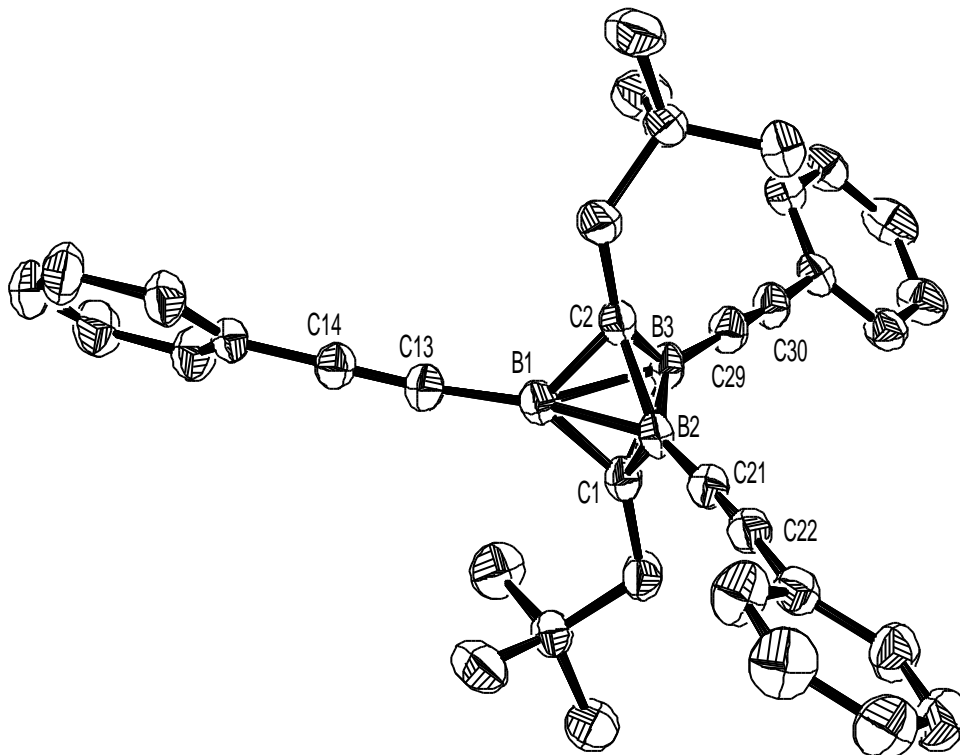


Abbildung 36. Struktur von **11j** im Kristall.

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **11j**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-B1	1.536(3)	C1-B1-C2	93.7(2)
C1-B2	1.567(3)	C1-B2-C2	94.1(2)
C1-B3	1.594(3)	C1-B3-C2	93.7(2)
C2-B1	1.596(3)	B2-B1-B3	59.8(1)
C2-B2	1.557(3)	B1-B2-B3	60.0(1)
C2-B3	1.539(3)	B1-B3-B2	60.2(1)
B1-B2	1.855(3)	B1-C1-B2	73.4(2)
B1-B3	1.852(3)	B1-C1-B3	72.5(2)
B2-B3	1.849(3)	B2-C1-B3	71.6(2)
B1-C13	1.511(3)	B1-C2-B2	72.1(2)
B2-C21	1.508(3)	B1-C2-B3	72.4(2)
B3-C29	1.509(3)	B2-C2-B3	73.3(2)
C13-C14	1.208(3)		
C21-C22	1.206(3)		
C29-C30	1.206(3)		

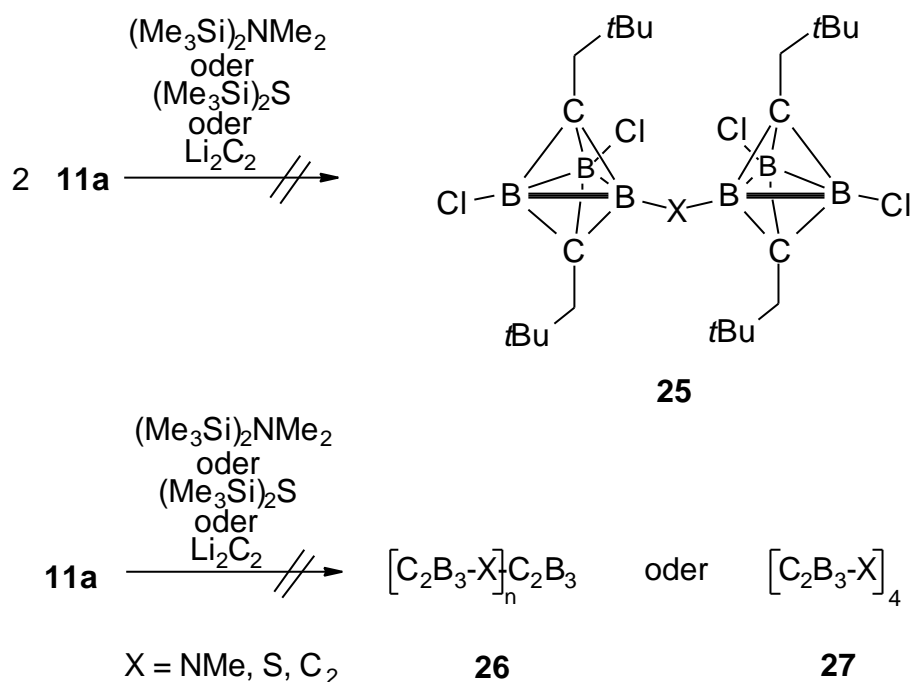
In der Kristallstruktur von **11j** stimmen die B-B- sowie die B-C-Bindungsabstände im C₂B₃-Gerüst mit 1.848(3)-1.855(3) Å bzw. 1.536(3)-1.596(3) Å mit den Strukturdaten von **11a** überein. Die C≡C-Dreifachbindungen betragen 1.206(3)-1.208(3) Å und entsprechen denen in unsubstituierten Alkinen^[44]. Die B-C-Bindungsabstände zwischen den sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen und den Boratomen des Carborangerüsts sind mit 1.508(3)-1.511(3) Å kürzer als gewöhnliche C-B-Einfachbindungen (1.56-1.59 Å), was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter zurückzuführen ist. Der Bindungsabstand liegt im Bereich des in Kapitel 3.1 beschriebenen Trisalkinylborans **15** (C-B: 1.518(1) Å).

Da sowohl bei **11i** als auch bei **11j** keine Aufweitung der B-B-Bindung im Vergleich zu **11a** beobachtet wird und die ¹¹B-NMR-Werte der beiden Verbindungen bei δ = 11.4 liegen (der erwartete Wert für Dialkylalkinylborane liegt bei ungefähr 72 ppm)^[73] werden beide als Carborane betrachtet.

3.3.6 Verbrückungsversuche mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian, Dilithiumacetylid und 1,8-Dilithium-1,7-octadiid

Da sich die Chloratome in **11a** leicht mit kleinen, sterisch nicht anspruchsvollen oder stabförmigen acetylenischen Reagenzien substituieren lassen, wird getestet, ob sich bei geeigneter Wahl und Stöchiometrie der Substrate *closo*-C₂B₃-Carborane über eine Heteroatombrücke bzw. einer Alkineinheit verknüpfen lassen.

Je nach stöchiometrischem Verhältnis könnten unterschiedliche Produkte entstehen. Beträgt das Verhältnis Carboran : Reagenz = 2:1, sollte die Reaktion auf der Stufe von **25** stehen bleiben, während bei einem 1:1-Verhältnis sowohl die Bildung von Ketten **26** als auch von Ringen **27** möglich wäre.



Schema 23. Versuchte Umsetzungen von **11a** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und Li_2C_2 .

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, **11a** zu verbrücken.

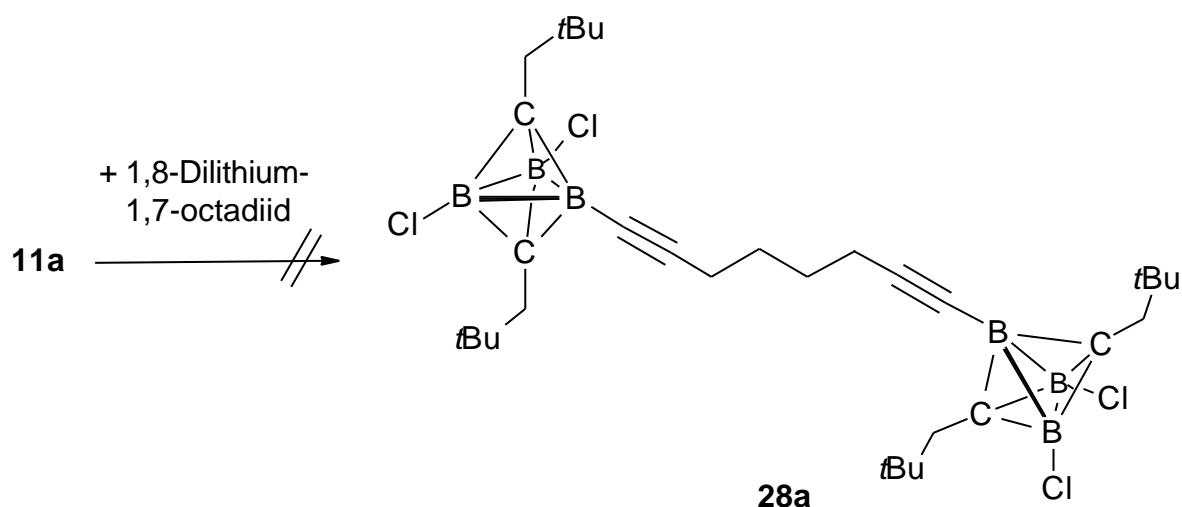
Zunächst wurde **11a** mit Heptamethyldisilazan im Verhältnis 2:1 in Pentan bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt, was selbst beim Auftauen zu keiner Reaktion führte. Dreistündiges Erhitzen in Toluol führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Die Edukte konnten zurückgewonnen werden. Schließlich wurde **11a** und Heptamethyldisilazan im Verhältnis 1:1 ohne Lösungsmittel für zwei Stunden auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, was zur Zersetzung von **11a** führte.

Umsetzungen mit Hexamethyldisilthian im Verhältnis 1:1 führten bei tiefen Temperaturen zu keiner Reaktion, während beim dreistündigen Erhitzen in Toluol Zersetzung von **11a** beobachtet wird.

Der Grund für das Mißlingen der Reaktionen kann sterische Ursachen haben. Da die Brücke entweder aus einem Stickstoff- oder einem Schwefelatom bestünde, könnte die nötige Annäherung zweier Carborane durch die raumerfüllenden Neopentylgruppen behindert sein. Um die sterischen Wechselwirkungen zu umgehen, sollte dilithiertes Acetylen Abhilfe verschaffen, das mit zwei Kohlenstoffatomen zu einer Verlängerung der Brücke führen würde.

Versetzt man **11a** mit *in situ* hergestelltem Dilithiumacetylid im Verhältnis 2:1 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und läßt auftauen, findet keine Reaktion statt. Bei einem Acetylid-Carboran-Verhältnis von 1:1 und dreistündigem Erhitzen in Toluol kann lediglich die Zersetzung der Edukte festgestellt werden. Vermutlich reicht selbst der Abstand zweier C-Atome nicht aus, um eine Verknüpfung zwischen zwei Carboranen herzustellen.

Ein weiterer Versuch, der zur Verbrückung zweier Carborane dienen soll, geht von 1,8-Dilithium-1,7-octadiid als Reagenz aus. Da die endständigen Alkylgruppen über vier Methyleneinheiten verbunden sind, kann eine sterische Wechselwirkung der beiden sich nähernden Carborane ausgeschlossen werden. Führt man Reaktionen im Verhältnis 2:1 durch, sollte **28a** entstehen, während bei einem Versuch unter Hochverdünnung im Verhältnis 1:1, ansa-Verbindungen oder auch Catenane mögliche Reaktionsprodukte darstellen könnten.



Schema 24. Umsetzung von **11a** mit 1,8-Dilithium-1,7-octadiid.

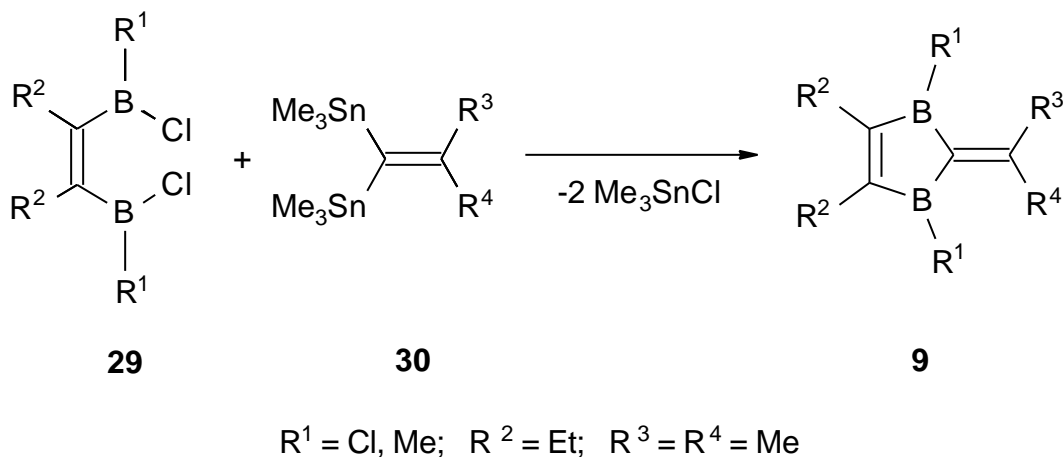
Zunächst wird das 1,7-Octadiin mit *n*BuLi dilithiiert und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit **11a** im Verhältnis 1:2 versetzt. Es findet keine Reaktion statt, es kann lediglich **11a** zurückgewonnen werden. Auch nach vierstündigem Erhitzen in Toluol wird das gewünschte Produkt **28a** nicht erhalten.

Somit läßt sich abschließend festhalten, daß Verbrückungsversuche zweier *closo*- C_2B_3 -Carborane nicht zum Erfolg führten.

3.4 Darstellungsversuche von *nido*- C_3B_3 -Carboranen

3.4.1 Unsymmetrische 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene

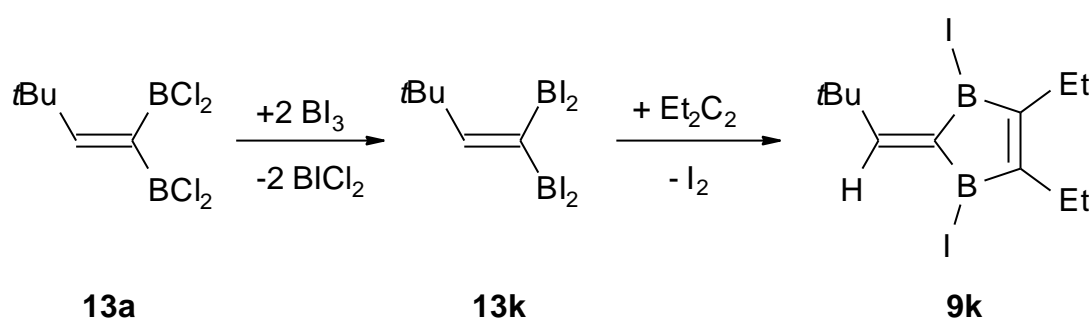
Die Darstellung und Eigenschaften von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene **9** wurden eingehend untersucht.^[17] Dabei wurden (*Z*)-Bis(dichlorboryl)alkene **29** mit 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propen^[74] **30** zur Reaktion gebracht, was in sehr guter Ausbeute zu **9** führte. Nachteilig bei dieser Syntheseroute ist die aufwendige Darstellung von **30**^[74] und die Verwendung von toxischen Zinnorganyle. 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen **9** dienen als Ausgangsverbindungen zum Aufbau von *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboranen durch Umsetzung mit HBEt_2 .^[18,75] Desweiteren ließ sich **9** als C_4B_2 -Baustein durch Zufuhr von Wärme in *nido*-Tetracarbahexaboran(6)-Derivate umlagern^[17].



Schema 25. Darstellung von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen **9**.

Ziel der Untersuchungen ist es, einen neuen Zugang zu 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen **9** ohne Verwendung von Zinnorganyle zu finden. Dabei dient **13a** als Ausgangsverbindung, das aufgrund seiner Asymmetrie zu bis dato unbekanntem unsymmetrischen 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen führen soll.

Ausgehend von **13a** verläuft die weitere Syntheseroute analog der Diborolsynthese.^[76] Der Chlor/Iod-Austausch mit B_I führt nach Vakuumdestillation bei 90 °C/0.02 mbar in 85%iger Ausbeute zu schwach gelbem **13k**, das sich beim Aufbewahren durch Iodbildung langsam rötlich färbt.



Schema 26. Syntheseroute zur Darstellung von **9k**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 44.7$ und 37.1 (vgl. **13a**). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = 1.25$ für die Methylprotonen der *t*Butylgruppe, während das olefinische Proton bei $\delta = 7.06$ detektiert wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man Signale für die *t*Butylgruppe bei $\delta = 29.9$ für die Methylgruppen und bei $\delta = 38.3$ für das quartäre Kohlenstoffatom. Das olefinische C-Atom tritt bei $\delta = 176.6$ in Resonanz, während das C-Atom, das die Borylgruppen trägt im Vergleich zu **13a** um über 20 ppm zu tieferem Feld verschoben ist und bei $\delta = 160$ beobachtet wird. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 612$ mit einer Intensität von 1 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmentation wird bei $m/z = 485$ ($M^+ - \text{I}$) mit einer Intensität von 91 % gefunden,

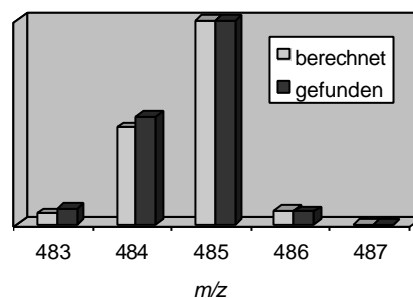


Abbildung 37. Isotopenmuster von **13k**.

58

während der Basispeak bei $m/z = 93$ ($C_6H_{10}B^+$) detektiert wird. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **13k**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.3 mmu abweicht.

Die Umsetzung von **13k** mit 3-Hexin liefert das unsymmetrische 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven **9k** in 73%iger Ausbeute als gelbe Flüssigkeit, die sich unter Abspaltung von Iod schnell dunkel färbt.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 61.8$. Aufgrund der Asymmetrie sind die Ethylgruppen nicht äquivalent und man erhält im 1H -NMR-Spektrum zwei Triplets bei $\delta = 1.06$ und 1.07 für die Methylgruppen und zwei Quartetts bei $\delta = 2.49$ und 2.60 . Die Methylgruppen der t -Butylgruppe treten bei $\delta = 1.34$ in Resonanz, während das olefinische Proton bei $\delta = 7.10$ zu beobachten ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls ein doppelter Satz an Signalen für die Ethylgruppen zu sehen, bei $\delta = 13.6$ und 13.8 erscheinen die Methyl-C-Atome und bei $\delta = 24.0$ und 24.2 die Methylen-C-Atome. Die Methylgruppen der t -Butylgruppe sind bei $\delta = 31.1$ zu finden, während das quartäre Kohlenstoffatom bei $\delta = 36.9$ detektiert wird. Das zweifach borgebundene C2-Atom erscheint als breites Signal bei $\delta = 150$ und das olefinische C6-Atom bei $\delta = 172.1$. Die jeweils einfach borgebundenen Kohlenstoffatome C4 und C5 zeigen je ein breites Signal bei $\delta = 173$ und 184 . Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 440$ mit einer Intensität von 7 % detektiert, dessen berechnetes Isotopenmuster gut mit dem gefundenen übereinstimmt. Der Basispeak wird bei $m/z = 313$ beobachtet, der durch die Abspaltung eines Iodatoms entsteht. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **9k**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 2.1 mmu abweicht.

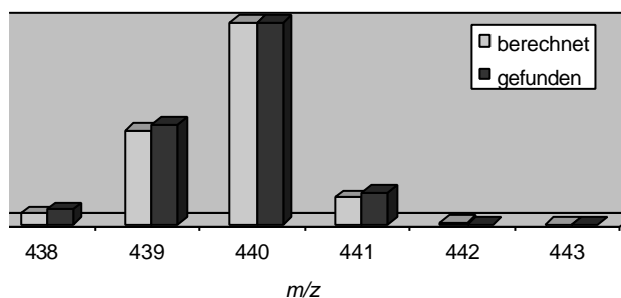
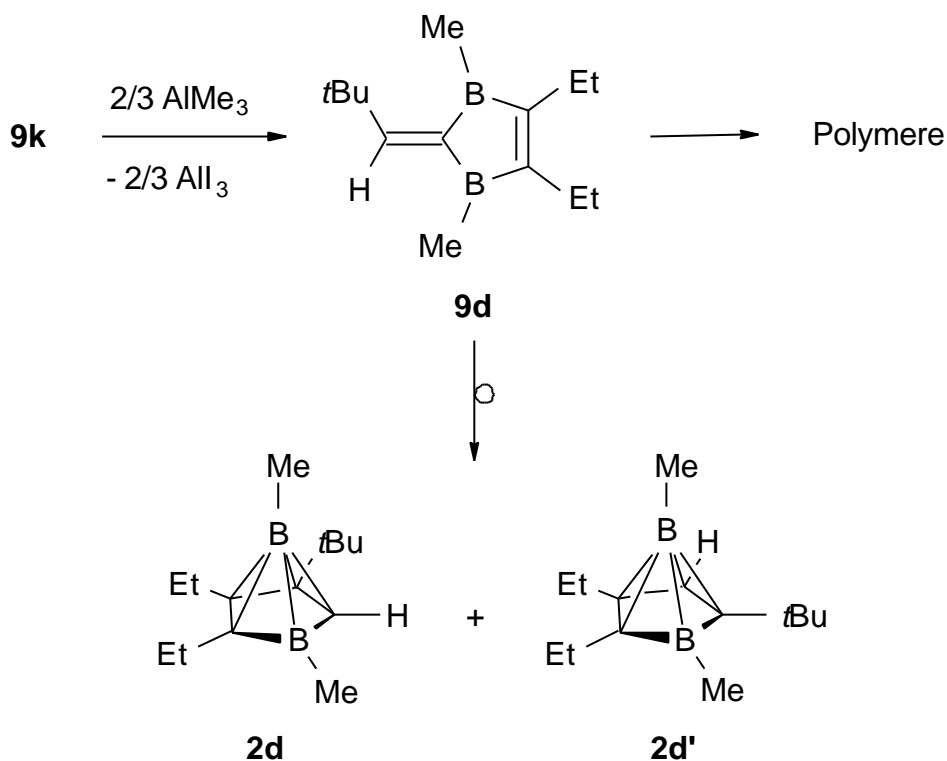


Abbildung 38. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **9k**.

Die Reaktion von AlMe_3 mit **9k** in Pentan bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ führt zum Austausch beider Chloratome gegen Methylgruppen in **9d**, welches gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich ist und sich zudem beim Destillieren zersetzt. Aus diesem Grund müssen die Rohproduktspektren zur Auswertung herangezogen werden.



Schema 27. Methylierung von **9k**.

Die Methylierung von **9k** führt zu einem Produktgemisch. Aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum ist ersichtlich, daß neben **9d** ($\delta = 68.4$) sowohl Zersetzungsprodukte in Form von Polymeren ($\delta = 80$, breit) vorliegen als auch Umlagerungen in C_4B_2 -Carboranen **2d,d'** ($\delta = 19.6, -43.8, -45.5$; Verhältnis 2:1:1) stattgefunden haben. Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von C_4B_2 -Carboranen ist aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu entnehmen. Das charakteristische Hochfeldsignal bei $\delta = -0.53$ kann der Methylgruppe des apicalen Boratoms zugeordnet werden. Neben dem Quartett bei $\delta = 2.36$ für die Methylengruppen und dem Singulett bei $\delta = 6.48$ für das olefinische Proton von **9d** läßt das ^1H -NMR-Spektrum keine weiteren Aussagen zu. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist nicht interpretierbar. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 216$ mit einer Intensität von 23% detektiert. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak

wird bei $m/z = 41$ ($C_3H_5^+$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **9d**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.2 mmu abweicht.

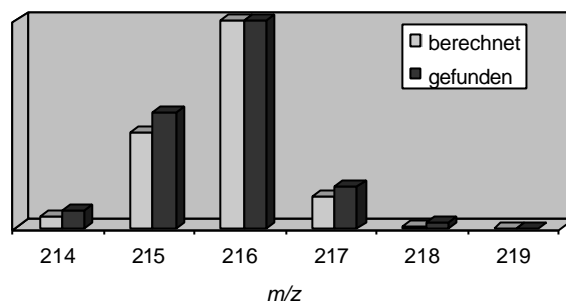
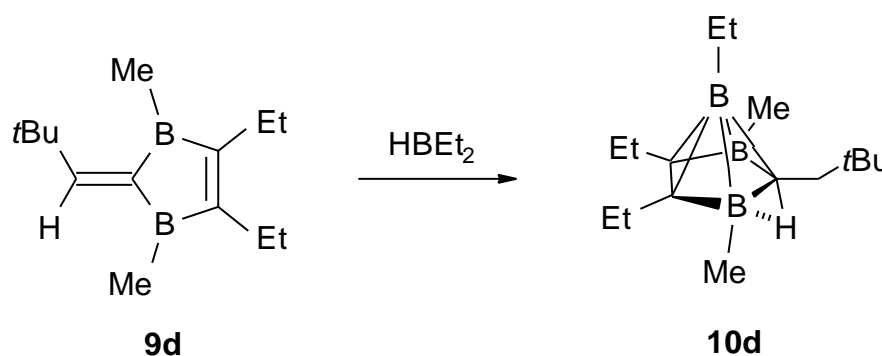


Abbildung 39. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **9d**.

Im Vergleich zu bereits bekannten 1,3-Dihydro-1,3-diborafulvenen findet neben der raschen Zersetzung zu Polymeren die Umlagerung in C_4B_2 -Carboranen schon ohne Zufuhr von Wärme statt.^[17] Der Grund dafür liegt in der für **9d** geringeren Aktivierungsenergie, die für die Umlagerung benötigt wird. Während bei den symmetrischen, in 6,6'-Stellung methylsubstituierten 1,3-Dihydro-1,3-diborafulvenen die Bindung zu einer Methylgruppe gespalten werden muß, wandert bei **9d** nur ein Wasserstoffatom. Selbst bei Lagerung bei -80°C hat sich nach wenigen Stunden fast alles **9d** zersetzt bzw. umgelagert, so daß eine Folgechemie mit reinem **9d** nicht möglich ist.

Da Dihydro-diborafulvene geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung von *nido*- C_3B_3 -Carboranen sind, wurde **9d** mit $(Et_2BH)_2$ zur Reaktion gebracht.



Schema 28. Hydroborierung von **9d** mit $HBEt_2$ zu **10d**.

Da das erhaltene Produktgemisch einer Destillation nicht standhält und schon das Edukt nicht frei von Verunreinigungen einsetzbar ist, gelingt es nicht, saubere und eindeutige NMR-Spektren zu erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man jedoch ein charakteristisches Signal für ein verbrückendes H-Atom bei $\delta = -1.13$. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt neben einem breiten Signal bei $\delta = 80$ (Verunreinigung) zwei weitere Signale bei $\delta = 21.2$ und -37.3 im Verhältnis 2:1, die den beiden basalen und dem apicalen Boratom in **10d** zugeordnet werden. Das EI-Massenspektrum zeigt den $(\text{M}^+ - \text{H})$ -Peak als Basispeak bei $m/z = 257$. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **10d**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.0 mmu abweicht.

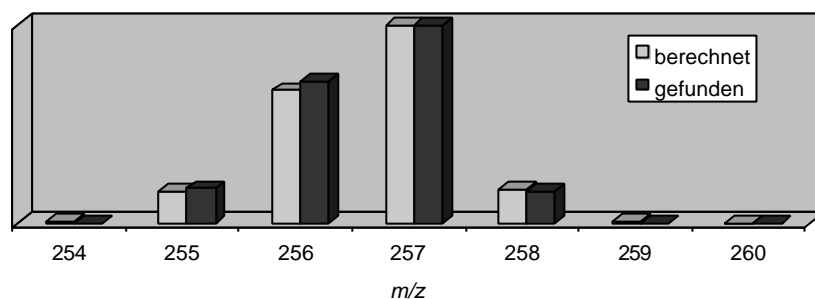
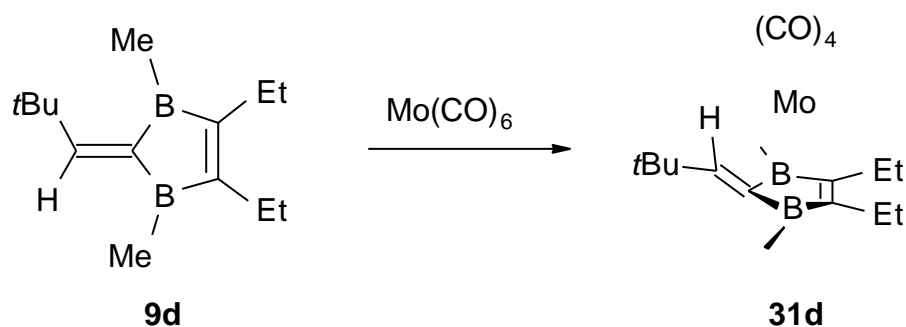


Abbildung 40. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **10d**.

Als Lewis-acide Verbindung besitzt **9d** gute Donor- und Akzeptoreigenschaften zur Bildung von Metallkomplexen. Zur Stabilisierung und eventuell strukturanalytischen Charakterisierung wurde **9d** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ umgesetzt. Man erhält nach der säulenchromatischen Trennung ein gelbes Öl, das bei -30°C zum Teil auskristallisiert. Leider sind die Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet.



Schema 29. Komplexierung von **9d** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt neben Verunreinigungen (s. o.) ein Signal bei $\delta = 36$, was mit literaturbekannten Verbindungen im Einklang steht.^[17] Das ^1H - sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum lassen keine Interpretation zu. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 426$ mit einer Intensität von 1 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Bei $m/z = 398$, 370 und 342 werden Fragmentationen beobachtet, die durch die Abspaltung von Carbonylgruppen entstehen. Der Basispeak wird bei $m/z = 28$ (CO^+) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **31d**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.9 mmu abweicht.

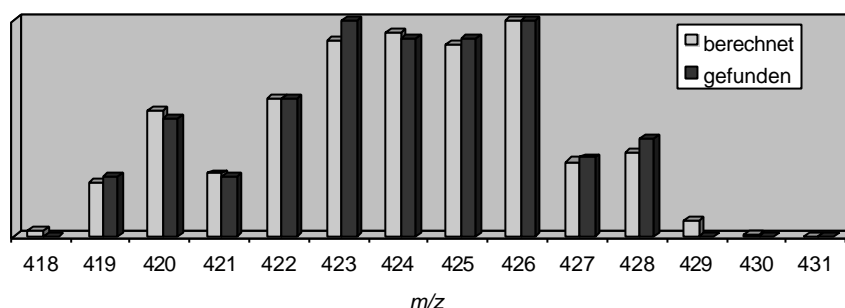
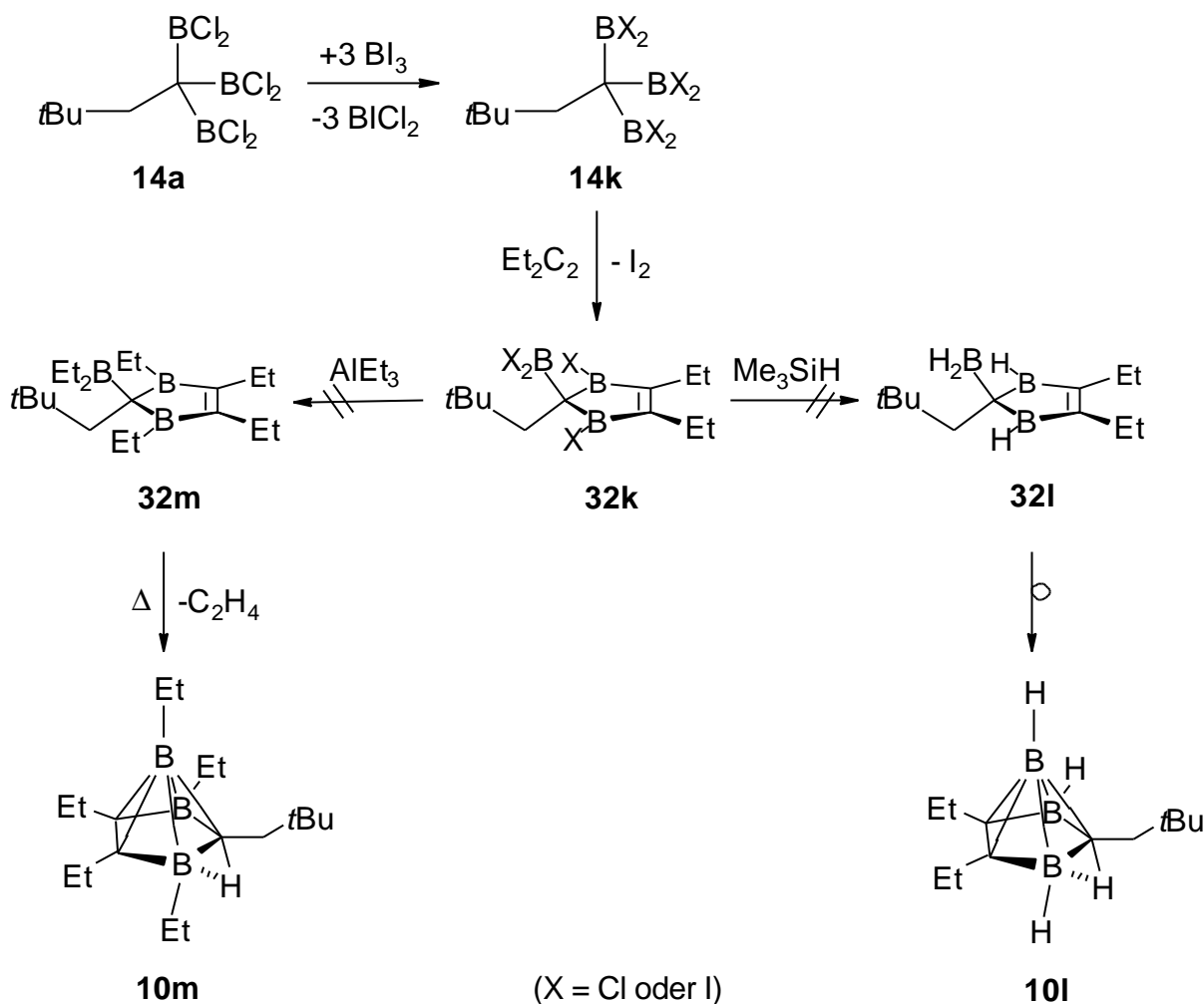


Abbildung 41. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **31d**.

3.4.2 Versuche des Aufbaus von *nido*- C_3B_3 -Carboranen ausgehend von **14a**

Wie aus dem vorangegangenen Kapitel zu entnehmen, ist das methylierte 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven **9d** aufgrund seiner Instabilität kein geeignetes Edukt zur Darstellung von *nido*- C_3B_3 -Carboranen. Eine andere Reaktionsroute geht von **14a** aus, welches analog der Diborolsynthese über Halogenaustausch zu **14k** und anschließend mit 3-Hexin unter Abspaltung von Iod zu **32k** umgesetzt wird. Danach sollte ein I/H-Austausch mit Me_3SiH zu **32l** führen, daß sich in das *nido*- C_3B_3 -Carboran **10l** umlagern könnte.

Ein anderer Weg stellt die Ethylierung von **32k** zu **32m** dar, welches nach Zufuhr von Wärme im Sinne einer β -H-Eliminierung Ethen abspaltet und sich nach intramolekularer Hydroborierung in **10m** umlagern könnte.



Schema 30. Syntheseroute zur Darstellung von *nido*- C_3B_3 -Carborane aus **14a**.

Zur Darstellung des gewünschten sechsfach substituierten Produktes **14k**¹ wird **14a** ohne Lösungsmittel bei R.T. mit drei Äquivalenten B_I_3 versetzt. Nach zweistündigem Rühren werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Da das aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat, nimmt man das Reaktionsgemisch in Hexan auf und erhitzt am Rückfluß für 4h. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, wobei man einen braunroten Rückstand erhält.

Die NMR-Spektren (^{11}B , 1H , und ^{13}C) zeigen, daß ein Produktgemisch entstanden ist, sie lassen aber keine Interpretation zu. Beim Versuch der Destillation tritt Zersetzung ein. Im EI-Massenspektrum findet man den massenhöchsten Peak bei $m/z = 567$ mit einer Intensität von 3 %. Diese Masse entspricht dem $(M^+ - I)$ -Fragmentation eines Moleküls mit der Zusammensetzung $C_6H_{11}B_3I_4Cl_2$ (**14k**²). Das berechnete

Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt die Bildung von $14k^2$. Es wird eine Abweichung von 1.4 mmu zwischen der gefundenen und der kalkulierten Masse des ($M^+ - I$)-Fragmentions gefunden. Der Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dieser bei der angewendeten Ionisierungsmethode nicht im Spektrum erscheint.

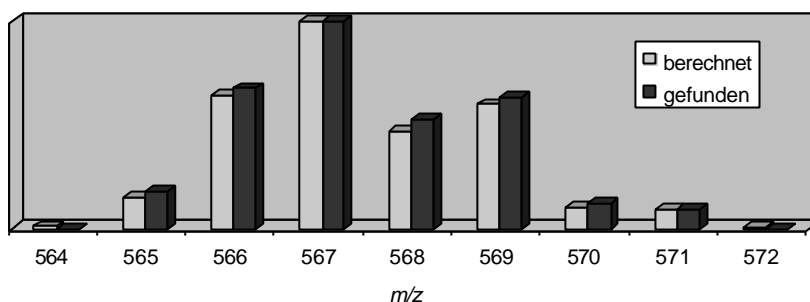


Abbildung 42. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von $14k^2$.

Ein weiterer Peak erscheint bei $m/z = 475$, was dem ($M^+ - Cl$)-Fragmention des Moleküls mit der Zusammensetzung $C_6H_{11}B_3I_2Cl_4$ ($14k^3$) zugeordnet werden kann. Auch hier stimmt das berechnete Isotopenmuster gut mit dem gefundenen überein. Das hochaufgelöstes EI-Massenspektrum zeigt eine Abweichung von 4.2 mmu zwischen der gefundenen und berechneten Masse des ($M^+ - Cl$)-Fragmentions und bestätigt somit die Bildung von $14k^3$. Das gewünschte Produkt mit der Zusammensetzung $C_6H_{11}B_3I_6$ ($14k^1$) ist ebenfalls entstanden (siehe unten, Bildung von $32k^1$), konnte aber nicht detektiert werden.

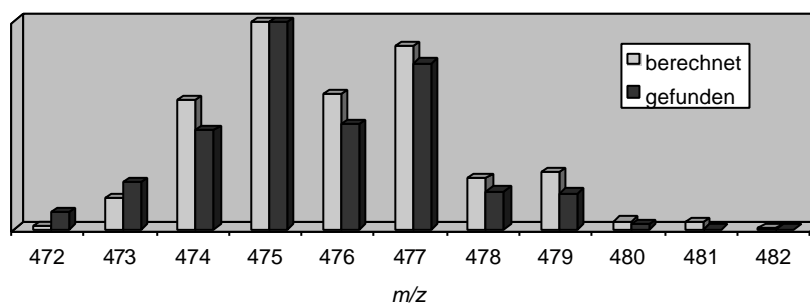


Abbildung 43. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von $14k^3$.

Da mindestens zwei Diiodborylgruppen für die Ringschlußbildung mit 3-Hexin vorhanden sein müssen, erwartet man zwei Produkte **32k¹** und **32k²**. **14k³** sollte keine Reaktion eingehen.

Dazu legt man das Produktgemisch **14k** in Hexan bei -78 °C vor und versetzt mit 3-Hexin. Nach dem Auftauen läßt man 12h rühren und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird einer Säbelkolbendestillation unterworfen, wobei man eine gelbe, viskose Flüssigkeit bei $70\text{-}90\text{ °C}/0.024\text{ mbar}$ erhält.

Die NMR-Spektren lassen auch hier keine Interpretation zu. Das NICI-Massenspektrum zeigt den massenhöchsten Peak bei $m/z = 707$ mit einer Intensität von 18 %. Diese Masse entspricht dem $(M^+ + H)$ -Peak der Verbindung $C_{12}H_{21}B_3I_4$ (**32k¹**). Dessen Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten gut überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 580$ ($M^+ + H - I$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegt die Bildung von **32k¹**. Es wird eine Abweichung von 3.5 mmu zwischen der gefundenen und der kalkulierten Masse des $(M^+ + H - I)$ -Fragmentions gefunden. Da **32k¹** nur aus **14k¹** entstanden sein kann, ist dies zugleich auch ein indirekter Beweis für die Existenz von **14k¹**.

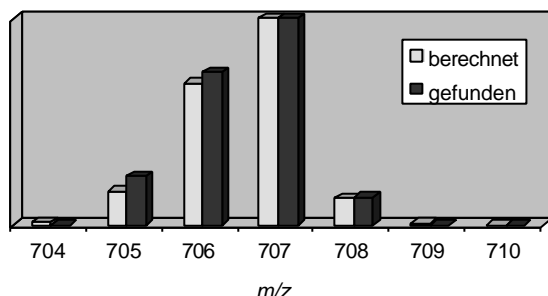


Abbildung 44. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **32k¹**.

Zwei weitere charakteristische Peaks im NICI-Massenspektrum werden bei $m/z = 487$ mit einer Intensität von 40 % und $m/z = 395$ mit einer Intensität von 6 % beobachtet, die die $(M^+ - Cl)$ - und $(M^+ - I)$ -Fragmentionen der aus **14k²** entstandenen Verbindung $C_{12}H_{21}B_3I_2Cl_2$ (**32k²**) darstellen. Die berechneten Isotopenmuster stimmen gut mit den gefundenen überein. Das hochaufgelöstes EI-Massenspektrum zeigt eine Abweichung von 0.8 mmu bzw. 3.5 mmu zwischen der gefundenen und berechneten Masse des $(M^+ - Cl)$ - bzw. $(M^+ - I)$ -Fragmentions und bestätigt somit

das Entstehen von **32k²**. Der Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dessen Intensität unter 1 % beträgt.

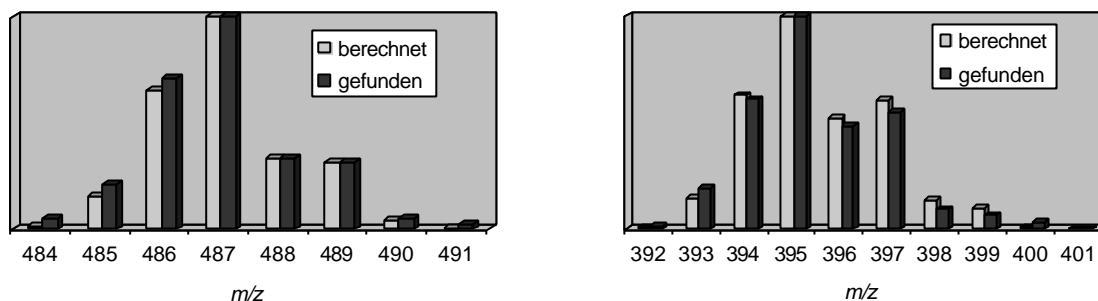


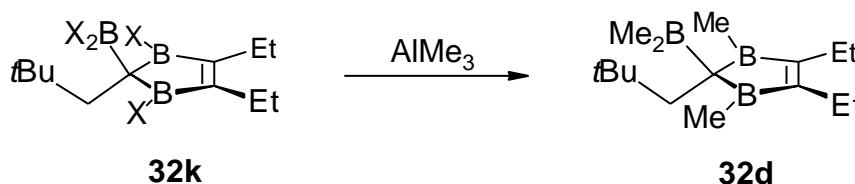
Abbildung 45. Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **32k²**.

Desweiteren findet man im NCI-Massenspektrum bei $m/z = 475$ den $(M^+ - Cl)$ -Peak für **14k³**, das für die Ringschlußbildung nicht geeignet ist (siehe oben).

Da bei der folgenden Hydrierung bzw. der Ethylierung sowohl Chlor- als auch Iodatome ausgetauscht werden, sollte das Produktgemisch **32k** zu einem einzigen Produkt **32i** bzw. **32m** führen. Bei der Umsetzung mit einem Überschuß an Me_3SiH in Pentan bei -78 °C erhält man nach Entfernen der leichtflüchtigen Komponenten ein zähflüssiges, ockerfarbenes Öl. Weder NMR- noch Massenspektren lassen eine Interpretation zu. Es gibt keine Hinweise für das Vorliegen von **32i** bzw. **10i**.

Versetzt man **32k** mit $AlEt_3$ findet sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen keine Reaktion statt. Das eingesetzte Produktgemisch liegt unverändert vor.

Um die Reaktivität von **32k** zu testen, wird zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung in Hexan $AlMe_3$ im Überschuß gegeben. Anschließend läßt man auftauen und entfernt nach 12h Rühren leichtflüchtige Komponenten im Vakuum, wobei ein gelber, öliges Rückstand erhalten wird.



Schema 31. Methylierung von **32k** mit $AlMe_3$ zu **32d**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man für **32d** ein breites Signal bei $\delta = 76$ für die beiden im Ring befindlichen Boratome, das von einem schmalen Signal bei $\delta = 82.3$ für die Dimethylborylgruppe überlagert wird. Weitere Signale bei 86, 58, 11.6 und 2 können nicht zugeordnet werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich nicht interpretieren. Im EI-Massenspektrum findet man Fragmentationen bei $m/z = 243$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) mit einer Intensität von 32 % und bei $m/z = 229$ ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$) mit einer Intensität von 30 %. Die berechneten Isotopenmuster stimmen gut mit den gefundenen überein. Der Basispeak erscheint bei $m/z = 57$ (C_4H_9^+). Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum zeigt eine Abweichung von 4.0 mmu bzw. 0.6 mmu zwischen der gefundenen und berechneten Masse des ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$)- bzw. ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$)-Fragmentations und bestätigt somit die Bildung von **32d**. Der Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dieser bei der angewendeten Ionisierungsmethode nicht im Spektrum erscheint.

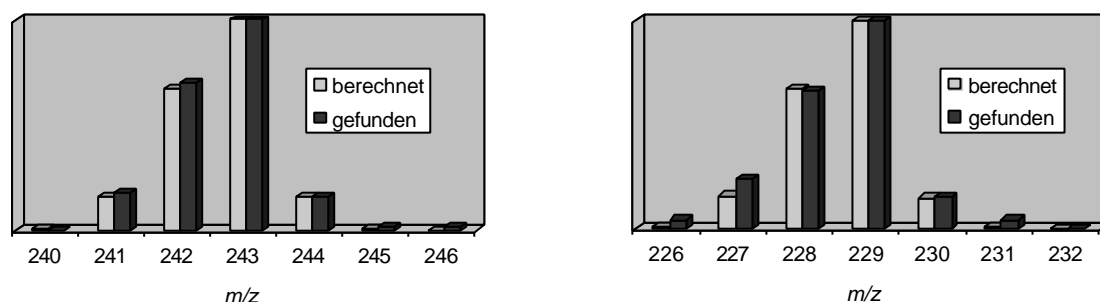


Abbildung 46. Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **32d**.

Abschließend läßt sich feststellen, daß weder die Fulvenschiene noch die Syntheseroute ausgehend von **14a** zum Aufbau neuer *nido*- C_3B_3 -Carboran-Derivate führt. Während das methylierte Fulven **9d** zu reaktiv ist und zu Umlagerungen in *nido*- C_4B_2 -Carboranen sowie zur Polymerisierung neigt, geht der Heterocyclus **32k** sowohl mit AlEt_3 als auch mit Me_3SiH keine Reaktion ein.

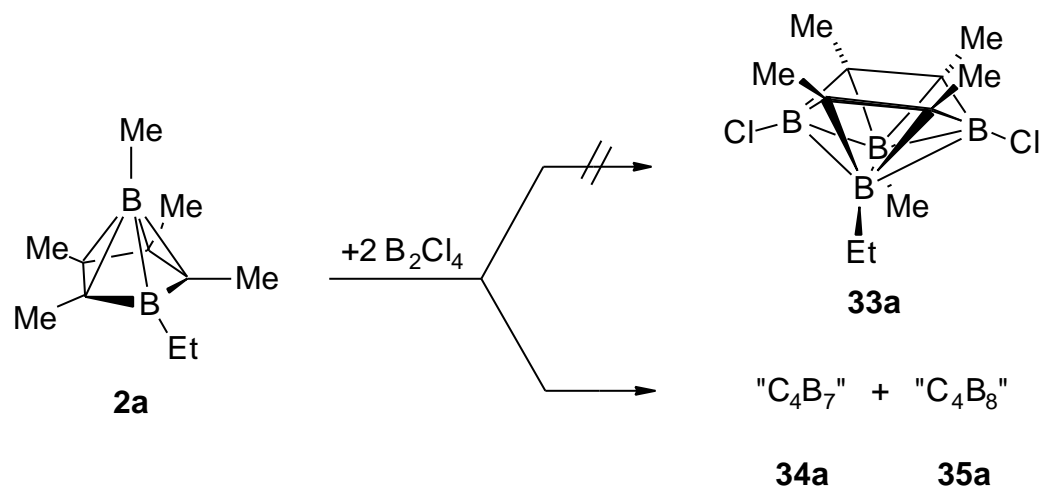
3.5 Clusterexpansionen von Carboranen mit B_2Cl_4

Neben der Synthese geeigneter Organoborane, die sich in Carborane umlagern lassen, können Carborane selbst als Edukt zum Aufbau höherer Carborane

fungieren. So führt die Reaktion von Carboranen mit Alkinen zu neuen Carboranen mit drei oder vier Kohlenstoffatomen im Gerüst.^[9] Das Augenmerk des vorliegenden Kapitels richtet sich auf die Darstellung kohlenstoffreicher Carborane, wobei das Hauptziel die Synthese neuer *nido*-C₄B₄-Carboran-Derivate sein soll. Tetracarbanido-octaboran(8) entstehen bei der Umsetzung von *nido*-Ferraboranen, B₄H₈Fe(CO)₃, mit Alkinen^[77], bei der Reaktion von organosubstituierten 1,2,5-Thiadiborolen mit Kalium^[78] oder bei der Hydroborierung von Bis(diethylboryl)ethin mit Tetraethyldiboran^[79]. Jüngst gelang es das Grundgerüst der *nido*-C₄B₄-Carborane röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen.^[79,80]

3.5.1 Umsetzung von C₄B₂-Carboranen mit B₂Cl₄ unter Bildung eines C₄B₇-und C₄B₈-Carborans

Zur Darstellung eines *nido*-C₄B₄-Carboran-Derivates **33a** wird das *nido*-C₄B₂-Carboran **2a** mit zwei Äquivalenten B₂Cl₄ in Hexan bei –110 °C versetzt. Dabei ist ein Farbumschlag nach kanariengelb beobachtbar. Man lässt auftauen und entfernt das Lösungsmittel und entstandenes BCl₃ im Vakuum, wobei ein gelber, öliges Rückstand erhalten wird.



Schema 32. Umsetzung von **2a** mit B₂Cl₄ zu **34a** und **35a**.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum findet man Signale bei $\delta = 17.7$ und -44.6 , die vom unumgesetzten Edukt stammen. Das breite Signal bei $\delta = 68-80$ deutet auf Polymerbildung hin. Desweiteren werden mehrere Resonanzen zwischen $\delta = -13.5$ und -44.8 beobachtet. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus ca. 80 % Edukt

und 10 % Polymeren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen keine Interpretation zu. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak einer Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_7\text{Cl}_5$ (**34a**), einem *nido*- C_4B_7 -Carboran, bei $m/z = 404$ als Basispeak. Das berechnete Isotopenmuster stimmt sehr gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmention wird bei $m/z = 370$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$) mit einer Intensität von 86 % beobachtet. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt das Entstehen von **34a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 3.0 mmu abweicht.

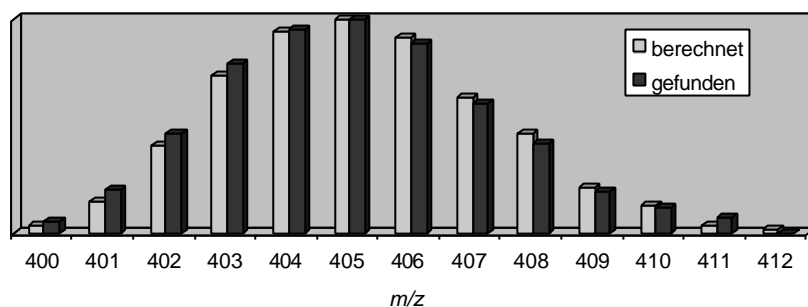


Abbildung 47. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **34a**.

Um die Reaktion zu vervollständigen, versetzt man erneut mit einem Überschuß an B_2Cl_4 . Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt keine Edukt-Signale mehr und im EI-Massenspektrum erscheint neben dem Molekülionenpeak von **34a** ein weiterer Peak bei $m/z = 450$ mit einer Intensität von 32 %, was dem Molekülionenpeak einer Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_8\text{Cl}_6$ (**35a**), einem *nido*- C_4B_8 -Carboran, zugeordnet werden kann. Auch hier stimmt das berechnete Isotopenmuster mit dem gefundenen sehr gut überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 41$ (C_3H_5^+) gefunden. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **35a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.4 mmu abweicht.

Mechanistisch betrachtet verläuft die Reaktion durch Insertion von fünf bzw. sechs BCl -Einheiten unter Abspaltung von BCl_3 . Hinweise auf das gewünschte Produkt **33a** werden nicht beobachtet. Da selbst bei geringen Mengen an B_2Cl_4 die Reaktion erst bei der Stufe des C_4B_7 -Carborans stehenbleibt, läßt sich schließen, daß alle durchlaufenen Stufen von C_4B_3 bis C_4B_6 reaktiver gegenüber B_2Cl_4 sind als das C_4B_2 -Carboran.

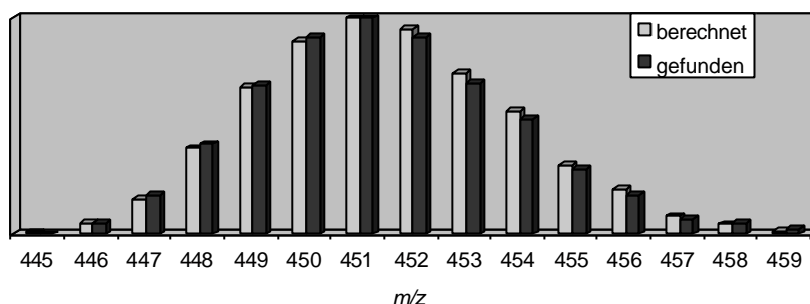


Abbildung 48. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **35a**.

C_4B_8 -Carborane lassen sich auch durch oxidativer Fusion^[81] zweier Carboraneinheiten synthetisieren. Dabei wird *nido*-2,3- $R_2C_2B_4H_6$ mit Alkalimetallhydriden deprotoniert, was zu $R_2C_2B_4H_5^-$ -Anionen^[82] führt, die geeignete Liganden zur Komplexierung darstellen. Die Umsetzung mit $FeCl_2$ in kaltem THF bildet den Bis(carboranyl)-Sandwich Komplex $(R_2C_2B_4H_4)_2FeH_2$ ^[83] in hohen Ausbeuten, während beim Versetzen mit $CoCl_2$ $(R_2C_2B_4H_4)_2CoH$ ^[84] entsteht. Bei Zufuhr von Sauerstoff findet eine Ligandfusion statt, bei der beide Komplexe nahezu quantitativ in das farblose, luftstabile Carboran $R_4C_4B_8H_8$ überführt werden. Kristallographische Untersuchungen^[85,86] des Eisenkomplexes und des entstandenen C_4B_8 -Carborans bestätigen die Struktur und zeigen, daß die Kohlenstoffatome des Carborangerüsts in einer Z-Anordnung vorliegen.

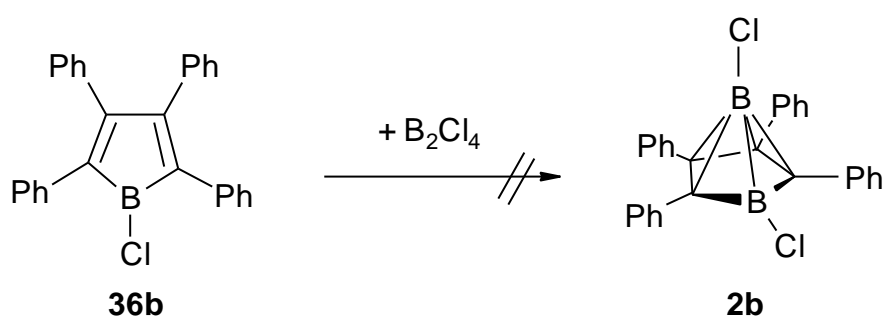
Um Informationen bezüglich der Strukturen von **34a** und **35a** zu erhalten, wurden mehrere Kristallisationsversuche durchgeführt, die jedoch alle fehlschlagen. Umsetzungen mit Phenyllithium, 2-Phenyl-1-ethynyllithium und $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$, die kristalline Derivate von **34a** und **35a** liefern sollten, führten lediglich zur Zersetzung des eingesetzten Eduktgemisches.

3.5.2 Versuche zur Darstellung neuer *nido*- C_4B_2 -Carboran-Derivate als Ausgangsverbindung höherer Carborane

Da die Umsetzung von **2a** mit B_2Cl_4 nicht auf der Stufe des gewünschten *nido*- C_4B_4 -Carborans **33a** stehenbleibt, soll durch Einsatz neuer *nido*- C_4B_2 -Carboran-Derivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten die Reaktivität gegenüber B_2Cl_4 soweit

verringert werden, daß bei sukzessiver Zugabe von B_2Cl_4 die einzelnen Zwischenstufen abgefangen werden können. Die Wahl der Substituenten soll zugleich eine Kristallisation ermöglichen, um strukturanalytische Informationen über den Aufbau und die Bindungsverhältnisse zu erlangen. Geeignete Substituenten stellen dabei Aryl- und *t*Butylgruppen dar.

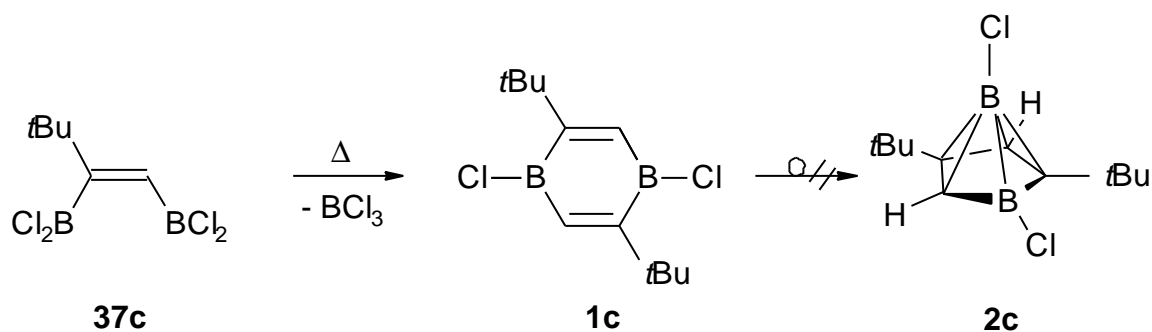
Ein Ansatz geht dabei von 1-Chlor-tetraphenylborol^[87] (**36b**) aus, welches durch sukzessive Zugabe von B_2Cl_4 in **2b** und anschließend in höhere *nido*-Carborane überführt werden soll. Man versetzt **36b** mit einem Äquivalent an B_2Cl_4 bei -110 °C , läßt auftauen und entfernt alle leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum.



Schema 33. Darstellungsversuch von **2b** aus **36b**.

Ein aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Vermutlich ist ein Angriff eines B_2Cl_4 -Moleküls am Borol **36b** aus sterischen Gründen nicht möglich.

Ein weiterer Ansatz geht von 1,2-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (**37c**) aus, das durch Diborierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit B_2Cl_4 erhalten werden kann.^[47] Erhitzen von **37c** soll unter Abspaltung von BCl_3 zu **1c** dimerisieren, das seinerseits durch die zugeführte Wärme in das C_4B_2 -Carboran **2c** umlagern könnte. Nach zweistündigem Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 200 °C erhält man einen braunen Rückstand.



Schema 34. Darstellungsversuch von **2c** durch Erhitzen von **37c**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man neben Signalen, die nicht zugeordnet werden können, ein breites Signal bei $\delta = 64$, was auf das Vorliegen eines 1,4-Diboracyclohexadien-Derivates **1c** hindeutet. Hinweise darauf, ob beide möglichen Konstitutionsisomeren **1c,c'** entstehen, die sich in der Stellung der t Butylgruppen (2,5- oder 2,6-Stellung) unterscheiden, liegen nicht vor. Eine Umlagerung in das entsprechende nido- C_4B_2 -Carboran findet nicht statt. Eine Destillation, die zur Isolierung von **1c** führen soll, schlägt fehl und liefert polymere Produkte. Im EI-Massenspektrum erscheint neben vielen nicht zuordenbaren Peaks der Molekülionenpeak von **1c** bei $m/z = 256$ mit einer Intensität von 7 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein.

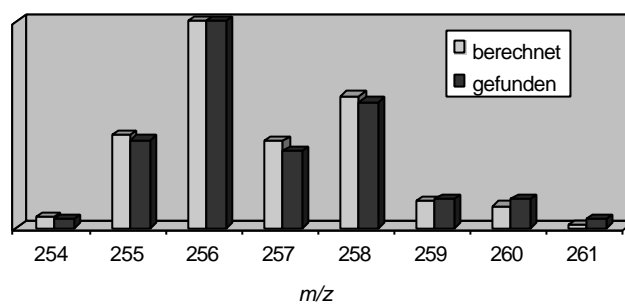
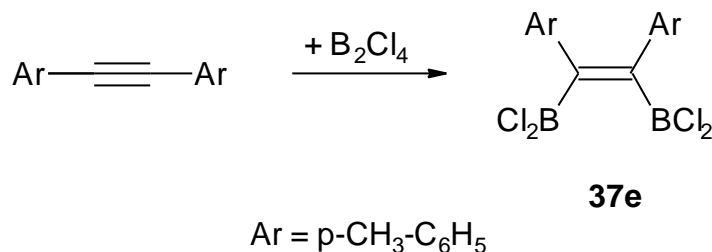


Abbildung 49. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **1c**.

Die Darstellung des gewünschten Produktes **2c** gelingt nicht. Vermulich ist das gewählte Edukt **37c** mit seinem Wasserstoffatom und der t Butylgruppe zu reaktiv, so daß bevorzugt Nebenreaktionen auftreten. Im nächsten Kapitel soll deshalb ein Versuch ausgehend von Bis(*p*-methylphenyl)acetylen durchgeführt werden, das von der Reaktivität zwischen **37c** und dem Borol **36b** liegen sollte.

3.5.3 Diborierung von Bis(*p*-methylphenyl)acetylen zu **37e** und Kristallstrukturanalyse von **39e**

Man versetzt Bis(*p*-methylphenyl)acetylen mit B_2Cl_4 in Hexan bei $-110\text{ }^\circ\text{C}$, läßt auftauen, filtriert von Unlöslichem ab und entfernt leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum, wobei **37e** nahezu quantitativ als orangefarbener Feststoff entsteht.



Schema 35. Darstellung von **37e**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 50.7$. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man das Singulett für die Methylgruppen bei $\delta = 2.29$. Die zur Methylgruppe ortho-ständigen H-Atome erscheinen als Dublett bei $\delta = 6.85$, während die meta-ständigen H-Atome bei $\delta = 6.97$ detektiert werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 21.2$ beobachtet. Für die aromatischen C-Atome findet man Signale bei $\delta = 129.1$ für die *m*-C-Atome, bei $\delta = 135.0$ für die *o*-C-Atome, bei $\delta = 137.3$ für die *p*-C-Atome und bei $\delta = 138.5$ für die *ipso*-C-Atome. Die olefinischen C-Atome werden bei $\delta = 164$ detektiert. Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 368$ mit einer Intensität von 48 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmention wird bei $m/z = 332$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$) mit einer Intensität von 41 % beobachtet, während der Basispeak bei $m/z = 36$ (HCl^+) gefunden wird. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **37e**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.4 mmu abweicht.

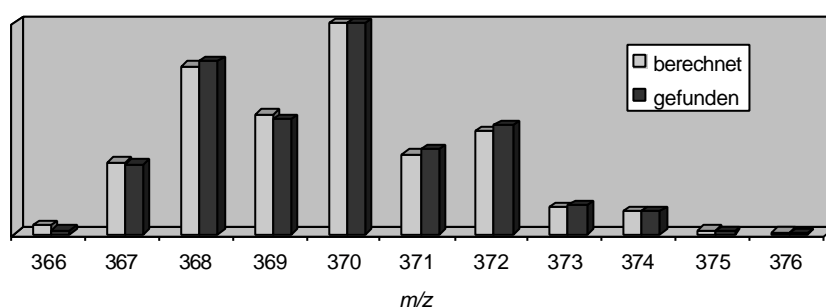
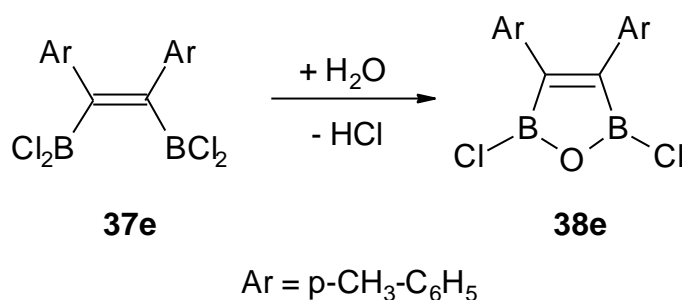


Abbildung 50. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **37e**.

Bei der Thermolyse von **37e** in siedendem Hexan findet keine Reaktion statt. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel zeigt sich im anschließend

aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Edukt-Signal eine Resonanz bei $\delta = 47.5$. Dieses Signal deutet auf das Vorliegen von **38e** hin, das durch Spuren von Wasser, die aus dem verwendeten Lösungsmittel stammen, gebildet wird. Überraschenderweise findet bei der Thermolyse weder Polymerbildung noch Cyclisierung zu Boracycloprop-2-enen statt, wie es beim Erhitzen von 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dichlorborol)-ethen beschrieben wird.^[88]



Schema 36. Hydrolyse von **37e**.

Ein EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak von **38e** bei $m/z = 314$ mit einer Intensität von 65 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **38e**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 1.8 mmu abweicht.

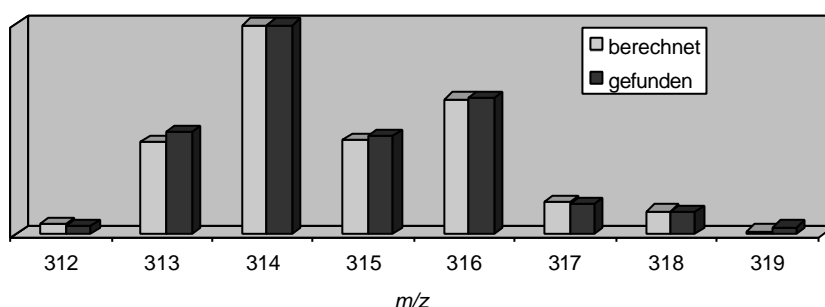


Abbildung 51. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **38e**.

Aus einem Teil des Ansatzes kristallisiert in Pentan bei Raumtemperatur das durch geringe Feuchtigkeitsspuren aus **38e** entstandene „Tetramere“ $(p\text{-Tol})_8\text{B}_8\text{O}_5\text{Cl}_6$ (**39e**), in dem zwei Oxaborol-Ringe **38e** über eine Sauerstoffbrücke (B-O-B) verknüpft sind. An dieses Diboryloxan-Derivat lagern sich zwei Dichloroxaborol-Ringe **38e** unter

Bildung von Donor-Akzeptor-Bindungen an, wobei das Cl-Ion von B3 (aus dem B3,B6-Ring auf das B5-Atom wandert. **39e** enthält ein makrocyclisches (B-O)₅-Gerüst, das drei [(p-TolC)₂BCl]-Brücken und eine Bis(p-tolyl)ethen-Brücke aufweist. Da **39e** ein tetrameres Zwitterion mit vier positiven und vier negativen Ladungen ist, sind massenspektrometrischen Untersuchungen (EI, CI, FAB) schwierig. NMR-Spektren konnten aus Substanzmangel nicht erhalten werden. Interessanterweise scheint **39e** ein stabiles Hydrolyseprodukt zu sein, da auch nach mehreren Tagen keine andere Produkte nachgewiesen werden konnten.

Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in den Tabellen 15 und 16 zusammengefaßt.

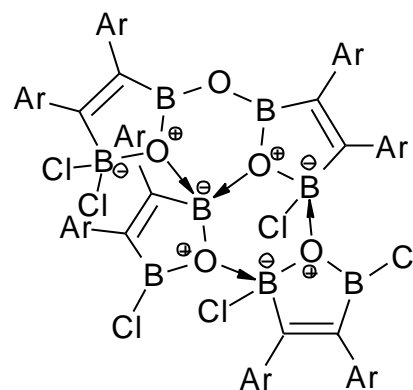
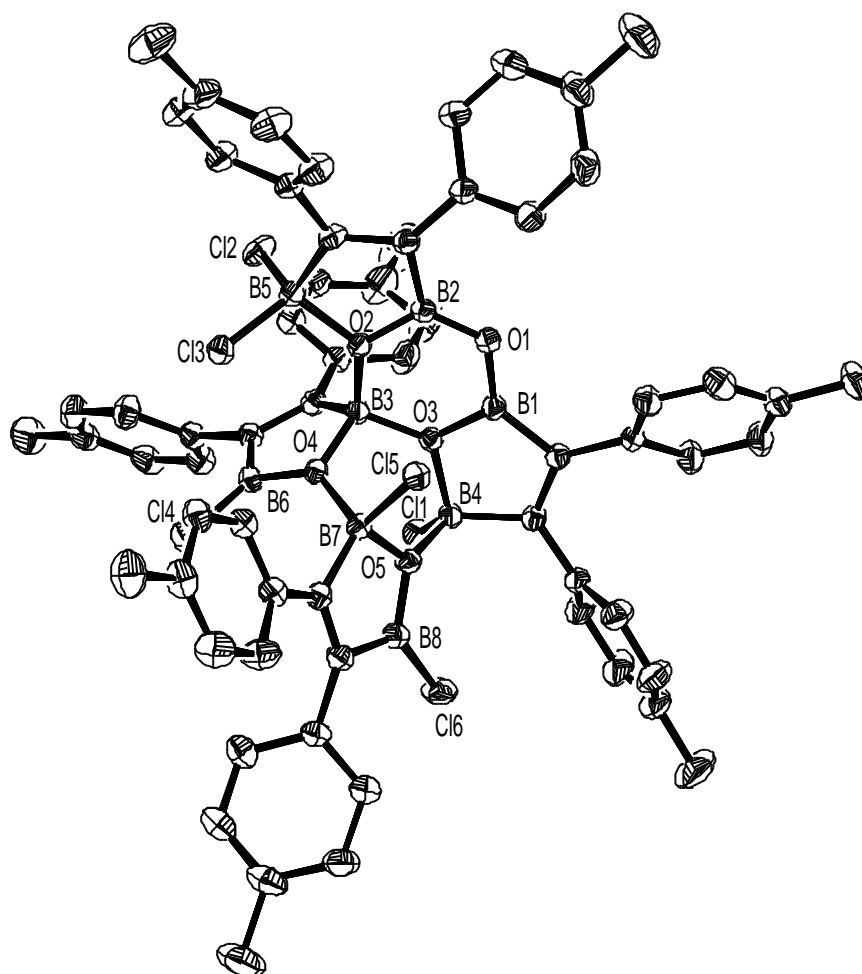
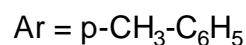
**39e**Abbildung 52. Struktur von **39e** im Kristall.

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungsabstände in **39e**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B1-O1	1.353(2)	B3-O4	1.565(2)
B2-O1	1.363(2)	B8-O5	1.414(2)
B2-O2	1.426(2)	B4-O5	1.549(2)
B3-O2	1.497(2)	B7-O5	1.557(2)
B5-O2	1.623(2)	B4-Cl1	1.814(2)
B1-O3	1.433(2)	B5-Cl2	1.836(2)
B3-O3	1.495(2)	B5-Cl3	1.833(2)
B4-O3	1.555(2)	B6-Cl4	1.734(2)
B6-O4	1.428(2)	B7-Cl5	1.840(2)
B7-O4	1.531(2)	B8-Cl6	1.727(2)

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungswinkel in **39e**.

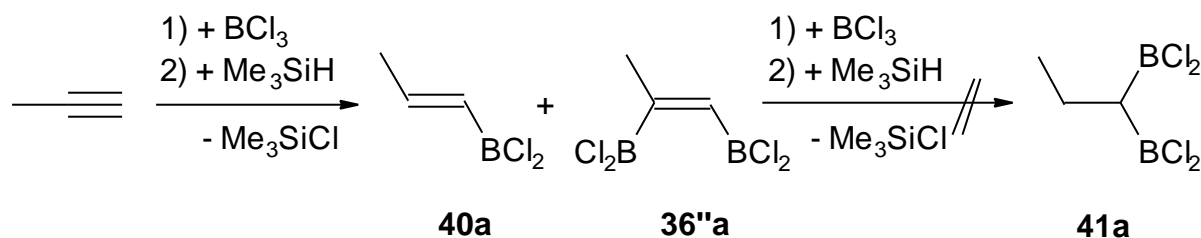
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
B1-O1-B2	122.8(2)	B3-O4-B7	118.9(1)
O1-B1-O3	118.1(2)	B4-O5-B7	122.6(1)
O1-B2-O2	118.6(2)	B3-O3-B4	124.4(1)
O2-B3-O3	107.4(2)	B2-O2-B3	125.6(1)
O3-B3-O4	103.8(1)	B1-O3-B3	125.7(1)
O3-B4-O5	101.5(1)	B3-O2-B5	128.4(1)
O4-B7-O5	102.4(1)	B6-O4-B7	130.5(1)

In der Kristallstruktur von **39e** fallen die unterschiedlichen B-O-Bindungsabstände auf. Die B-O-Bindungslängen ausgehend von den sp²-hybridisierten Boratomen B1 und B2 betragen 1.353(2) und 1.363(2) Å, während B6-O4 und B8-O5 einen Bindungsabstand von 1.428(2) und 1.433(2) Å besitzen, was auf die elektronenziehende Wirkung der an B6 und B8 gebundenen Chloratome zurückzuführen ist. Die selbe Tendenz zeigt sich auch bei den sp³-hybridisierten Boratomen: Die B-O-Bindungsdistanzen der einfach chlosubstituierten Boratome B4 und B7 liegen bei 1.531(2)-1.557(2) Å, während das zweifach chlosubstituierte B5 eine B-O-Bindungslänge von 1.623(2) Å aufweist.

3.6 Hydro- und Haloborierung von Propin und 1-Butin

Bis(dichlorboryl)alkane lassen sich nach zwei gängigen Methoden aus den entsprechenden Alkinen herstellen, entweder durch Ether stabilisiertes HBCl_2 ^[89] nach H. C. Brown^[90] oder durch Umsetzung von BCl_3 mit Me_3SiH in einem inerten Lösungsmittel. Die zweite Variante von Matteson^[45] ist präparativ einfacher und effektiver. Damit läßt sich beispielsweise Acetylen^[70], 3,3-Dimethyl-1-butin^[91] und Mesitylacetylen^[67] in die 1,1-Bis(dichlorboryl)alkane überführen.

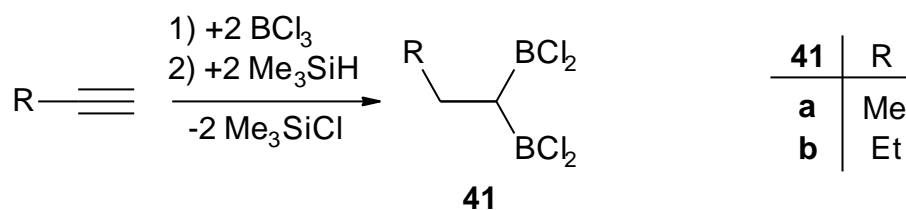
Im folgenden Kapitel sollen die von T. Müller^[41] erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Hydroborierung von Propin mit HBCl_2 auf ihre Richtigkeit untersucht werden. Bei der Umsetzung von Propin mit *in situ* hergestelltem HBCl_2 bei Anwesenheit eines Überschusses an BCl_3 erhielt er als Hauptprodukt das monohydroborierte Olefin **40a**. Als Nebenprodukt postulierte er **36''a**, dessen Entstehung sehr überraschend ist, da man hier formal von der Reaktion B_2Cl_4 mit Propin ausgehen muß. Das gewünschte Produkt **41a**, das nach der älteren Methode synthetisierbar ist^[92], konnte nicht erhalten werden.



Schema 37. Befunde der Hydroborierung von T. Müller^[41].

3.6.1 1,1-Bis(dichlorboryl)butan (41b) und Derivatisierung mit BI_3

Versetzt man Propin bzw. 1-Butin in Pentan bei -78°C mit BCl_3 und Me_3SiH im Verhältnis 1:1, so erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Destillation unter Vakuum die entsprechenden Bis(dichlorboryl)alkane **41a,b** in über 85 % Ausbeute als farblose Flüssigkeiten.



Schema 38. Darstellung von **41a,b**.

Die NMR-Daten von **41a** stimmen mit denen der Literatur^[92] überein. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **41b** zeigt für beide Boratome ein Signal bei $\delta = 60.3$. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man das erwartete Triplett bei $\delta = 0.91$ für die Methylgruppe. Die Methylenprotonen des γ -Kohlenstoffatoms tritt als Multipllett bei $\delta = 1.32$ in Resonanz, während die Methylengruppe des β -Kohlenstoffatoms als Multipllett bei $\delta = 1.94$ detektiert wird. Bei $\delta = 2.62$ wird das Signal für die Methingruppe beobachtet. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 14.3$ für die Methingruppe, während das Signal für das γ -C-Atom bei $\delta = 24.9$ erscheint. Die der Methingruppe benachbarte Methylengruppe tritt bei $\delta = 32.9$ in Resonanz. Bei $\delta = 49$ wird das verbreiterte Signal für das C-Atom gefunden, das die Borylgruppen trägt. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 218$ mit einer Intensität von 1 % detektiert, während der Basispeak bei $m/z = 102$ ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{BCl}_2$) beobachtet wird. Ein weiteres Fragmentation wird bei $m/z = 183$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$) gefunden, dessen gefundenes Isotopenverteilung sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt. Der Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dessen Intensität unter 1 % beträgt.

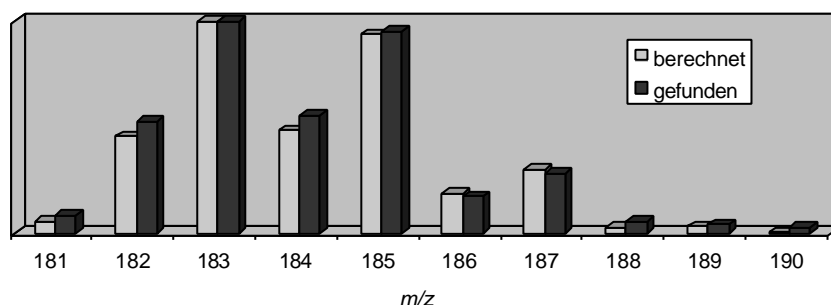
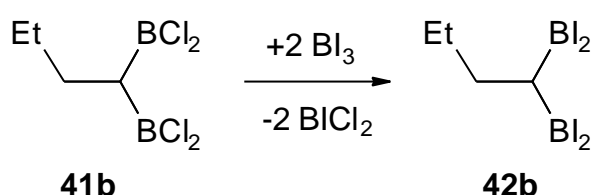


Abbildung 53. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **41b**.

Nach der erfolgreichen Darstellung von **41b** soll getestet werden, ob beim Chlor/Iod-Austausch mit B_I , ähnlich wie bei **41a**^[41], eine Trimerisierung zu 1,3,5-Triboracyclohexan-Derivaten stattfindet. Dazu wird B_I in **41b** gelöst, 1h bei R.T. gerührt und nach dem Entfernen flüchtiger Komponenten (BCl_3 , $BICl_2$ und B_2Cl) im Vakuum langsam destilliert. Dabei erhält man bei 85 °C/0.012 mbar verunreinigtes **42b** als gelbe Flüssigkeit, die sich unter Lichteinwirkung langsam rötlich färbt. Da das Produkt noch ca. 10 % B_I enthält, wird erneut destilliert, was zu reinem **42b** in 32 % Ausbeute führt.



Schema 39. Darstellung von **42b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **42b** zeigt ein Signal bei $\delta = 46.6$. Im 1H -NMR-Spektrum wird das erwartete Triplet bei $\delta = 0.92$ für die Methylgruppe gefunden. Die Methylenprotonen des γ -Kohlenstoffatoms treten als Multiplett bei $\delta = 1.36$ in Resonanz, während die Methylenprotonen des β -Kohlenstoffatoms als Multiplett bei $\delta = 2.11$ detektiert wird. Bei $\delta = 3.81$ wird das Triplet für die Methingruppe beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 14.7$ für die Methylgruppe, während das Signal für das γ -C-Atom bei $\delta = 24.2$ erscheint. Die der Methingruppe benachbarte Methylenprotonen tritt bei $\delta = 38.8$ in Resonanz. Bei $\delta = 41$ wird das verbreiterte Signal für das C-Atom gefunden, das die Borylgruppen trägt. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 586$ mit

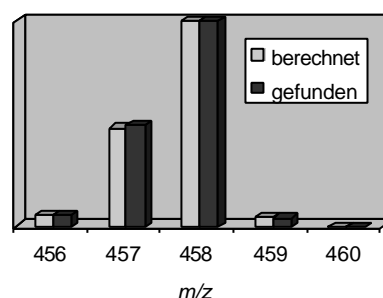
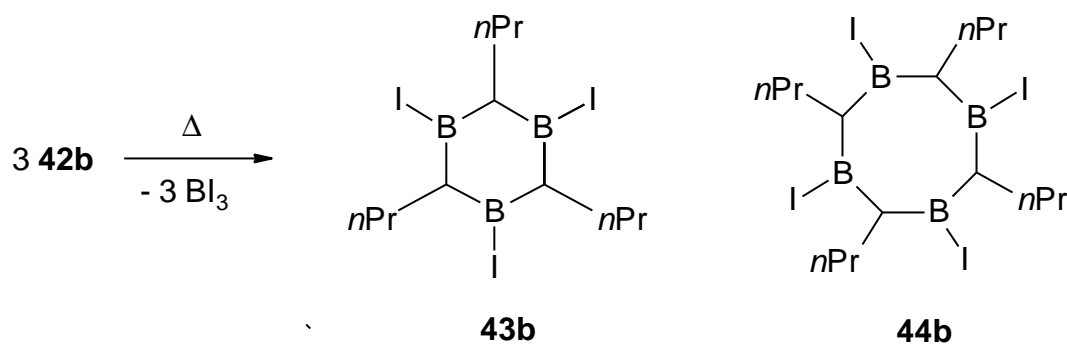


Abbildung 54. Isotopenmuster von **42b**.

einer Intensität von 7 % detektiert, während der Basispeak bei $m/z = 458$ ($M^+ - HI$) beobachtet wird. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **42b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 2.4 mmu abweicht.



Schema 40. Trimerisierung und Tetramerisierung von **42b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Destillationsrückstandes zeigt ein Signal bei $\delta = 72.4$, was dem 2,4,6-Tripropyl-1,3,5-triiod-1,3,5-triboracyclohexan (**43b**) zugeordnet werden kann. Der ^{11}B -NMR-Wert liegt damit im Bereich schon bekannter 1,3,5-Triiod-1,3,5-triboracyclohexan-Derivate von Müller^[41] ($\delta = 72.5$) und Lößlein^[93] ($\delta = 72.0$). Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein doppelter Satz an Signalen gefunden. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß **43b** in zwei Diastereomeren gebildet wird. Die α -Wasserstoffatome sind entweder alle in axialer oder zwei in axialer und eins in equatorialer Position. Das erwartete Triplett für die Methylgruppe wird bei $\delta = 0.91$ für das eine Diastereomer beobachtet, während das andere bei $\delta = 0.93$ erscheint. Da die Signale der Methylenprotonen sich überlagern, werden sie als Multipletts gemessen. Die γ -Wasserstoffatome treten bei $\delta = 1.23$ - 1.50 in Resonanz, während die β -Wasserstoffatome als Multiplett bei $\delta = 2.12$ - 2.26 detektiert werden. Bei $\delta = 3.81$ wird ein Triplett für die Methingruppen beider Diastereomere beobachtet. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich ein doppelter Satz an Signalen. Während die Signale der Methylgruppe beider Diastereomere zusammenfallen und bei $\delta = 14.7$ erscheinen, wird das Signal für das γ -C-Atom bei $\delta = 24.7$ bzw. 24.8 beobachtet. Die der Methingruppe benachbarten Methylengruppe tritt bei $\delta = 38.8$ und 39.2 in Resonanz. Bei $\delta = 65$ und 66 werden breite Signale für die Methingruppen gefunden. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 582$ mit einer Intensität von 1 % detektiert. Ein Fragmention wird bei $m/z = 455$ ($\text{M}^+ - \text{I}$) mit einer Intensität von 86 % gefunden, dessen gefundene Isotopenverteilung sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt. Der Basispeak wird bei $m/z = 128$ (HI^+) beobachtet. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum zeigt eine Abweichung von 2.0 mmu zwischen der gefundenen und berechneten Masse des ($\text{M}^+ - \text{I}$)-Fragmentions und bestätigt

somit die Darstellung von **43b**. Der Vergleich des Molekülionenpeaks ist nicht möglich, da dessen Intensität unter 1 % beträgt.

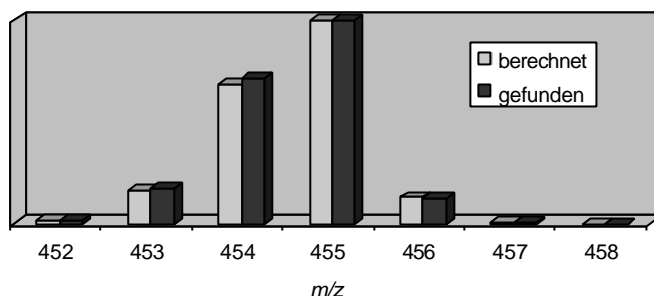


Abbildung 55. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **43b**.

Ein weiterer Peak im EI-Massenspektrum erscheint bei $m/z = 521$, was dem $(M^+ - I - HI)$ -Fragmentation des Moleküls mit der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}B_4I_4$ (**44b**) zugeordnet wird. Auch hier stimmt das berechnete Isotopenmuster gut mit dem gefundenen überein. Das hochaufgelöste EI-Massenspektrum zeigt eine Abweichung von 3.0 mmu zwischen der gefundenen und berechneten Masse des Fragmentions und bestätigt somit die Bildung von **44b**.

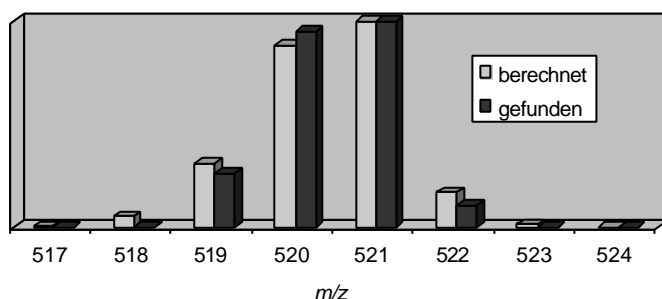


Abbildung 56. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **44b**.

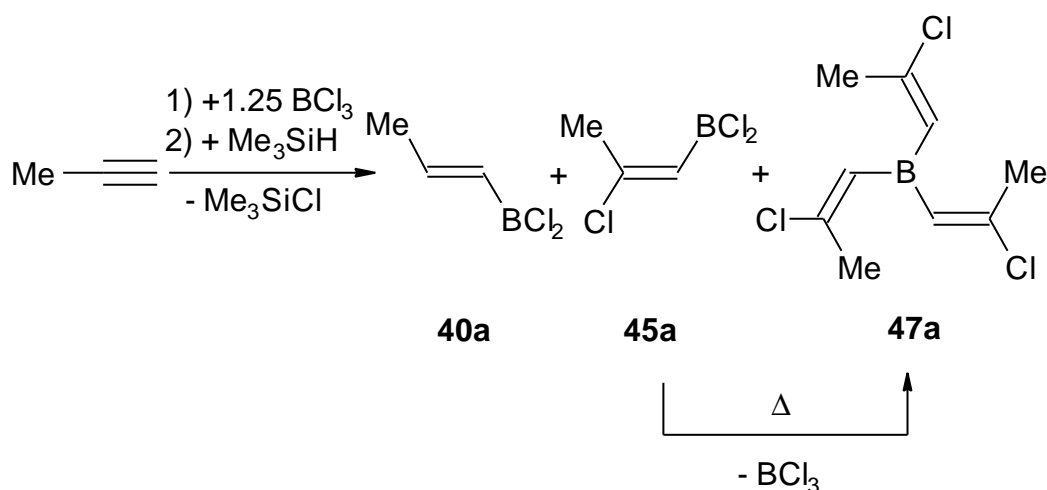
Aus dem Destillationsrückstand konnten Kristalle bei -30 °C in Hexan erhalten werden, jedoch waren sie nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die doppelte Hydroborierung von Propin und 1-Butin mit $HBCl_2$ zu den erwarteten Bis(dichlorboryl)alkanen in sehr guten

Ausbeuten führen. Die Derivatisierung mit $B\ddot{u}$ gelingt in mäßigen Ausbeuten, wobei man beim wiederholten Destillieren sowohl eine Trimerisierung als auch eine Tetramerisierung als Nebenreaktion beobachtet.

3.6.2 E-1-Dichlorborylprop-1-en (**40a**), E-Dichlorboryl-2-chlorprop-1-en (**45a**) und E,E,E-Tris(2-chlorprop-1-en-1-yl)boran (**47a**)

Da die überraschenden Befunde von T. Müller nicht bestätigt werden konnten, muss deren Ursache in der Verwendung eines Überschusses an BCl_3 liegen. Um dies zu überprüfen, versetzt man Propin bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Pentan mit BCl_3 und Me_3SiH im molaren Verhältnis 1.25:1, läßt auftauen und 12h rühren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand unter Vakuum destilliert, wobei man drei farblose Fraktionen erhält, die sich an der Luft schnell dunkel färben (Fraktion 1: $40\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ mbar}$ (**40a**, 55.1 %), Fraktion 2: $65\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ mbar}$ (**45a**, 13.7 %), Fraktion 3: $120\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ mbar}$ (**47a**, 4.0 %)).



Schema 41. Hydroborierung von Propin bei Anwesenheit eines Überschusses an BCl_3 .

Der Überschuß an BCl_3 hat zur Folge, daß neben der Hydroborierung zu **40a** auch die Chloroborierung zu **45a** und **47a** stattfindet. Das Auftreten beider Reaktionen ist nicht unbekannt. Zhao et al. beobachteten, daß bei der Umsetzung von 1-Octin bzw.

1-Hexin mit $\text{HBCl}_2\cdot\text{SMe}_2$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im molaren Verhältnis von 1.4 : 1 in der Anwesenheit von BCl_3 sowohl Monohydroborierung als auch Chlorborierung stattfinden, während bei einer Reaktionstemperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ bevorzugt das doppelt hydroborierte Produkt entsteht.^[94]

Die NMR-Daten von **40a** stimmen mit denen in der Literatur^[41] überein. Die Haloborierungsprodukte **45a** und **47a** lassen sich auch in Abwesenheit von Me_3SiH in guten Ausbeuten erhalten. Je nachdem wie lange Propin in die Reaktionslösung eingeleitet wird, verändert sich das Produktverhältnis zwischen mono- und trisalkenyltem Boran. Beim Erhitzen von **45a** findet eine Symmetrisierung zu **47a** unter Abspaltung von BCl_3 statt. Interessanterweise konnten keine Hinweise auf das Vorliegen von E,E-Bis(2-chlorprop-1-en-1-yl)chlorboran (**46a**) gefunden werden, welches als Zwischenprodukt bei der Chlorborierung von 3 Molekülen Propin gebildet werden sollte.

Die von Blackborow^[95] untersuchte Bromborierung von 1-Hexin zeigt, daß Z- oder E-2-Bromhex-1-en-1-ylidibromboran (I), Z,E- und Z,Z-Bis(2-bromhex-1-en-1-yl)bromboran (II) und Z;Z;Z-Tris(2-bromhex-1-en-1-yl)boran (III) bei der sukzessiven Zugabe von 1-Hexin zu BBr_3 hergestellt werden können, wobei die Z-I, Z,Z-II und Z,Z,Z-III-Isomeren bevorzugt entstehen. Im Fall der Chlorborierung konnten keine Angaben bezüglich der Konfiguration gemacht werden, da deren Bestimmung mit Schwierigkeiten behaftet war.^[95] Auf die vorliegende E- bzw. E,E,E-Konfiguration bei **45a** und **47a** wird in den Kapiteln 3.6.4 und 3.6.5 näher eingegangen.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **45a** zeigt ein Signal bei $\delta = 50.5$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 2.60$ für die Methylgruppe, während das olefinische Wasserstoffatom als Quartett bei $\delta = 6.22$ gefunden wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal für die Methylgruppe bei $\delta = 26.4$. Bei $\delta = 128$ wird das borgebundene Kohlenstoffatom als breites Signal detektiert, während das olefinische C-Atom bei $\delta = 162.9$ in Resonanz tritt. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 156$ mit einer Intensität von 15 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmention wird bei $m/z = 120$ ($\text{M}^+ - \text{HCl}$) mit einer Intensität von 54 % detektiert, während der Basispeak bei $m/z = 81$ (BCl_2^+) erscheint. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **45a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 3.3 mmu abweicht.

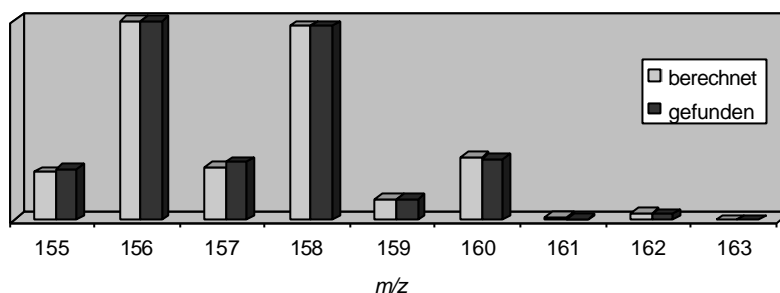


Abbildung 57. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **45a**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **47a** zeigt ein Signal bei $\delta = 54.7$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 2.32$ für die Methylgruppen, während die olefinischen Wasserstoffatome als breites Signal bei $\delta = 6.30$ gefunden wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 26.4$. Bei $\delta = 134$ werden die borgebundenen Kohlenstoffatome als breites Signal detektiert, während die olefinischen C-Atome bei $\delta = 152.3$ in Resonanz treten. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 236$ mit einer Intensität von 1 %, während der Basispeak bei $m/z = 41$ (C_3H_5^+) erscheint. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **47a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 2.6 mmu abweicht.

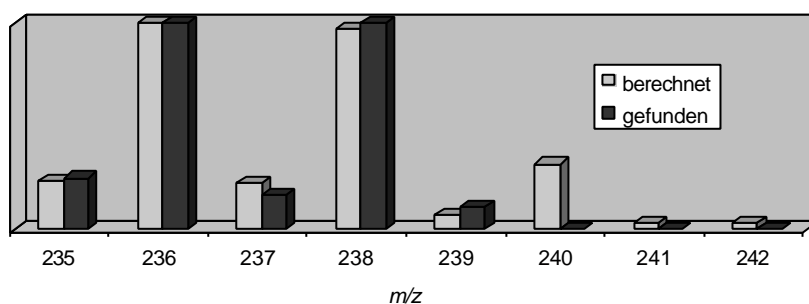
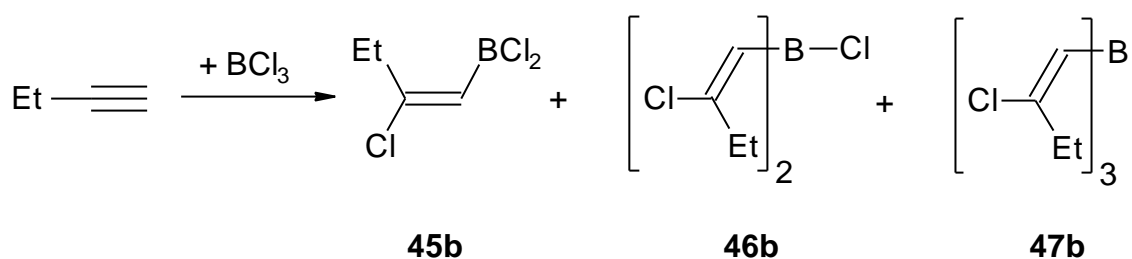


Abbildung 58. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **47a**.

3.6.3 E-1-Dichlorboryl-2-chlorbut-1-en (45b), E,E-Bis(2-chlorbut-1-en-1-yl)-chlorboran (46b) und E,E,E-Tris(2-chlorbut-1-en-1-yl)boran (47b)

Zur Haloborierung von 1-Butin versetzt man mit BCl_3 in Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, läßt auftauen und 12 h rühren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand unter Vakuum destilliert, wobei man drei farblose Fraktionen erhält, die sich an der Luft schnell dunkel färben [Fraktion 1: $88\text{ }^\circ\text{C}/160\text{ mbar}$ (**45b**, 79.1 %), Fraktion 2: $52\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$ (**46b**, 4.7 %), Fraktion 3: $100\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$ (**46b**, 3.5 %, **47b**, 2.0 %, Bestimmung der Ausbeuten anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums)].



Schema 42. Haloborierung von 1-Butin zu **45b**, **46b** und **47b**.

Im Gegensatz zur Haloborierung von Propin (siehe Kap. 3.6.2) entsteht neben dem einfach und dem dreifach haloborierten Produkt auch das bisalkenylierte Boran **46b**. Die Isolierung von **47b** schlägt fehl, da die nahe beieinander liegenden Siedepunkte von **46b** und **47b** eine destillative Trennung auch bei unterschiedlichen Temperatur/Druck-Verhältnissen nicht ermöglichen.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **45b** zeigt ein Signal bei $\delta = 50.4$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei $\delta = 1.23$ für die Methylgruppe, während die Wasserstoffatome des γ -C-Atoms als Quartett bei $\delta = 2.93$ gefunden wird. Das olefinische Proton sollte ein Triplett-Muster zeigen. Jedoch läßt sich die Feinstruktur nicht gut genug auflösen, so daß es als breites „Singulett“ bei $\delta = 6.24$ betrachtet wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methylgruppe bei $\delta = 13.0$ und für das γ -C-Atom bei $\delta = 32.0$. Bei $\delta = 127$ wird das borgebundene Kohlenstoffatom als breites Signal detektiert, während das olefinische C-Atom bei $\delta = 169.1$ in Resonanz tritt. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 170$ mit einer Intensität von 6 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit

dem gefundenen überein. Fragmentationen werden bei $m/z = 134$ ($M^+ - \text{HCl}$) mit einer Intensität von 7 % und bei $m/z = 98$ ($M^+ - 2\text{HCl}$) mit einer Intensität von 16 % detektiert, während der Basispeak bei $m/z = 54$ (C_4H_6^+) erscheint. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **45b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.8 mmu abweicht.

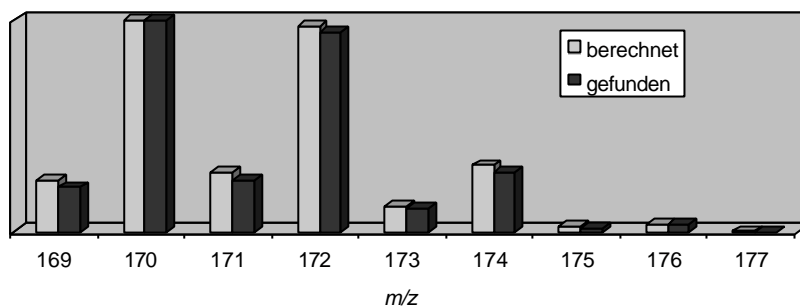


Abbildung 59. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **45b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **46b** zeigt ein Signal bei $\delta = 53.7$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei $\delta = 1.21$ für die Methylgruppen, während die Wasserstoffatome der γ -C-Atome als Quartett bei $\delta = 2.79$ gefunden werden. Die olefinischen Protonen ergeben auch hier ein breites Signal bei $\delta = 6.22$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 13.1$ und für die γ -C-Atome bei $\delta = 32.4$. Bei $\delta = 130$ werden die borgebundenen Kohlenstoffatome als breites Signal detektiert, während die olefinischen C-Atome bei $\delta = 163.3$ in Resonanz treten. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 224$ mit einer Intensität von 14 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmentation wird bei $m/z = 184$ ($M^+ - \text{Cl}$) mit einer Intensität von 24 % detektiert, während der Basispeak bei $m/z = 134$ ($M^+ - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$) erscheint. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **46b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 4.1 mmu abweicht.

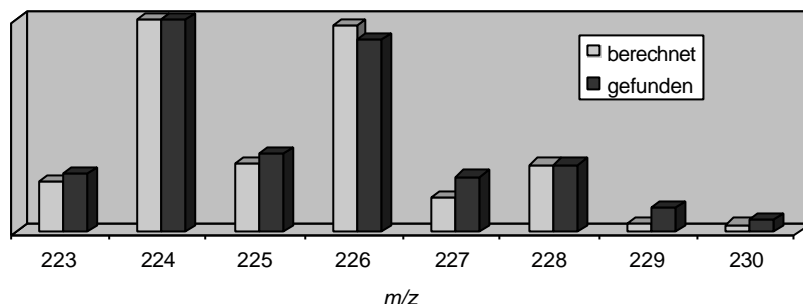


Abbildung 60. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **46b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **47b** zeigt ein Signal bei $\delta = 52.7$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplet bei $\delta = 1.15$ für die Methylgruppen, während die Wasserstoffatome der γ -C-Atome als Quartett bei $\delta = 2.59$ gefunden werden. Die olefinischen Protonen ergeben ein breites Signal bei $\delta = 6.25$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 13.1$ und für die γ -C-Atome bei $\delta = 32.6$. Bei $\delta = 134$ werden die borgebundenen Kohlenstoffatome als breites Signal detektiert, während die olefinischen C-Atome bei $\delta = 157.7$ in Resonanz treten. Das EI-Massenspektrum zeigt den $(\text{M}^+ - \text{H})$ -Peak bei $m/z = 277$ mit einer Intensität von 8 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Ein Fragmentation wird bei $m/z = 243$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$) mit einer Intensität von 27 % detektiert, während der Basispeak bei $m/z = 55$ (C_4H_7^+) erscheint. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Darstellung von **47b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 3.3 mmu abweicht.

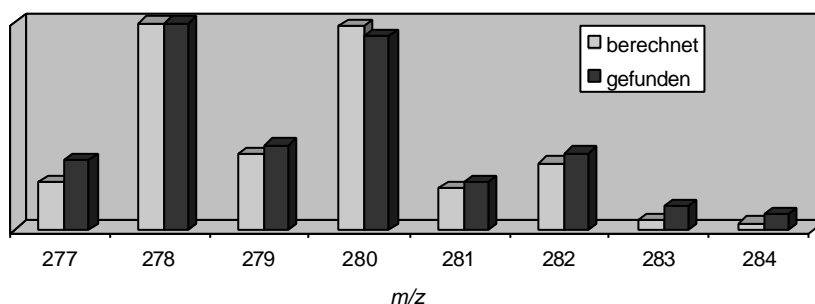


Abbildung 61. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **47b**.

3.6.4 Synthese von E-1-Catecholboryl-2-chlorprop-1-en (48a) und E-1-Catecholboryl-2-chlorbut-1-en (48b) sowie Kristallstrukturanalyse von 48a und 48b

Um Aussagen über die Konfiguration der monohaloborierten Produkte zu erhalten, müssen **45a,b** in kristalline Derivate überführt werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Dazu versetzt man mit Brenzcatechin in Methylenchlorid bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, lässt auftauen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Dabei fällt **48a,b** in sehr guter Ausbeute als farbloser Feststoff an.



Schema 43. Darstellung der Catecholderivate **48a,b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **48a** zeigt ein Signal bei $\delta = 30.0$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 2.52$ für die Methylgruppe, während das olefinische Wasserstoffatom als Quartett bei $\delta = 5.86$ gefunden wird. Das Multiplett bei $\delta = 7.18\text{--}7.20$ stammt von den aromatischen H-Atomen der Catecholgruppe. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal für die Methylgruppe bei $\delta = 26.5$. Bei $\delta = 153$ wird das borgebundene Kohlenstoffatom als breites Signal detektiert, während das olefinische C-Atom bei $\delta = 156.0$ in Resonanz tritt. Die aromatischen C-Atome der Catecholgruppe findet man bei $\delta = 112.6, 123.1$ und 148.1 . Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 194$ mit einer Intensität von 28 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 154$ ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4$) detektiert. Ein hochaufgelöstes EI-

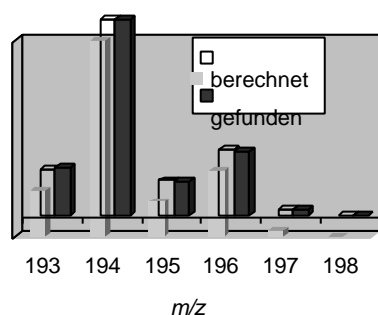


Abbildung 62. Isotopenmuster von **48a**.

Massenspektrum bestätigt die Bildung von **48a**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.2 mmu abweicht.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **48b** zeigt ein Signal bei $\delta = 29.9$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei $\delta = 1.24$ für die Methylgruppe, während die Wasserstoffatome des γ -C-Atoms als Quartett bei $\delta = 2.89$ gefunden wird. Das olefinische Proton tritt als breites Signal bei $\delta = 5.86$ in Resonanz. Das Multiplett bei $\delta = 7.00$ - 7.25 stammt von den aromatischen H-Atomen der Catecholgruppe. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methylgruppe bei $\delta = 13.2$ und das γ -C-Atom bei $\delta = 32.3$. Bei $\delta = 159$ wird das borgebundene Kohlenstoffatom als breites Signal detektiert, während das olefinische C-Atom bei $\delta = 162.2$ beobachtet wird. Die aromatischen C-Atome der Catecholgruppe findet man bei $\delta = 112.5$, 122.8 und 147.8 . Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 208$ mit einer Intensität von 13 %. Das berechnete Isotopenmuster stimmt gut mit dem gefundenen überein. Der Basispeak wird bei $m/z = 154$ ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$) gefunden. Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Bildung von **48b**, dessen gefundene Masse von der berechneten um 0.3 mmu abweicht.

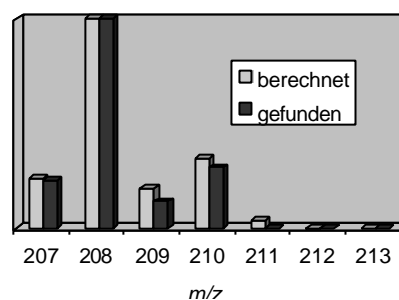


Abbildung 63. Isotopenmuster von **48b**.

Aus einer Lösung von **48a** in Methylenchlorid werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **48a**.

Bindung	Abstand [\AA]	Bindung	Winkel [$^\circ$]
B1-C1	1.532(2)	C1-B1-O1	121.8(2)
C1-C2	1.320(2)	C1-B1-O2	127.7(2)
C2-C11	1.760(2)	O1-B1-O2	110.6(1)
C2-C3	1.483(3)		
B1-O1	1.392(2)		
B1-O2	1.396(2)		

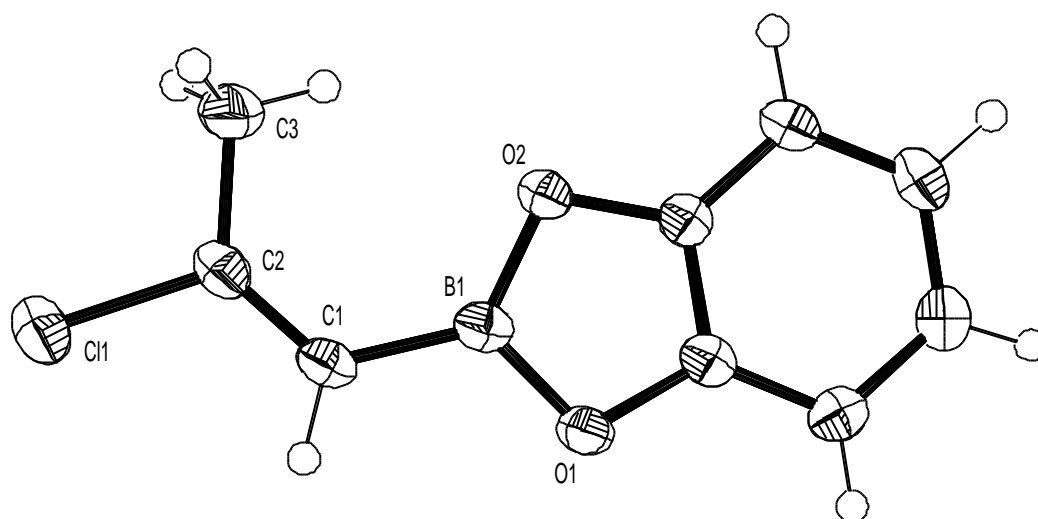
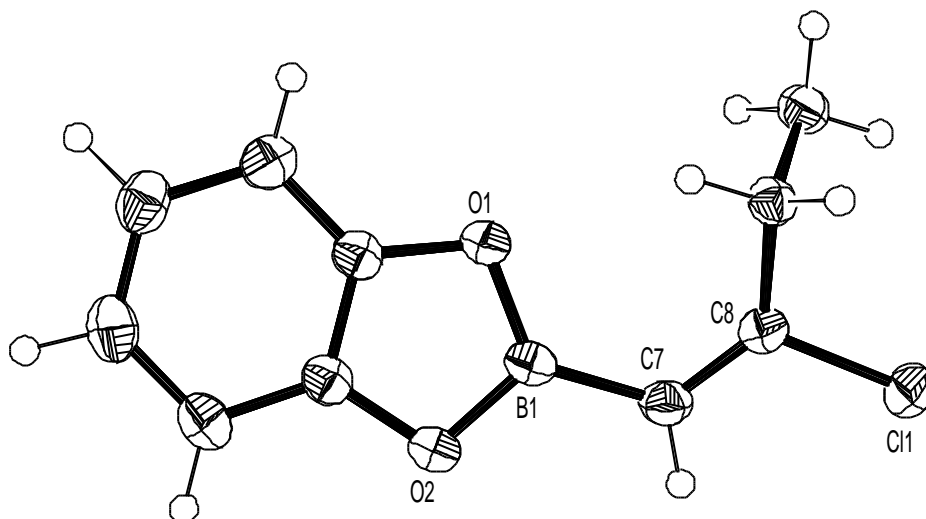


Abbildung 64. Struktur von **48a** im Kristall.

Aus der Kristallstruktur von **48a** ist zu entnehmen, daß das monoalkenylierte Produkt in der E-Konfiguration vorliegt. Da der Haloborierungsmechanismus über einen konzertierten Vierzentren-Übergangszustand verläuft, erwartet man eigentlich die Z-Konfiguration, was mit den Ergebnissen der Bromoborierung von 1-Hexin im Einklang steht^[95]. Höchstwahrscheinlich entsteht bei der Reaktion zunächst das Z-Isomer bei tiefen Temperaturen, dessen Aktivierungsenergie für die Isomerisierung unter den Destillationsbedingungen erreicht wird, so daß schließlich das thermodynamisch stabilere, E-konfigurierte Produkt gebildet wird.

Strukturell betrachtet finden sich keine Auffälligkeiten. Der Heterocyclus ist fast planar und das Boratom ist nahezu von einer trigonal-planaren Geometrie umgeben. Die C1-C2-Bindungslänge beträgt 1.320(2) Å und liegt damit im Bereich einer Doppelbindung. Alle anderen B-C- und B-O-Bindungslängen in **48a** liegen auch im erwarteten Bereich.

Auch von **48b** gelingt es in Methylenchlorid bei Raumtemperatur Kristalle zu erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

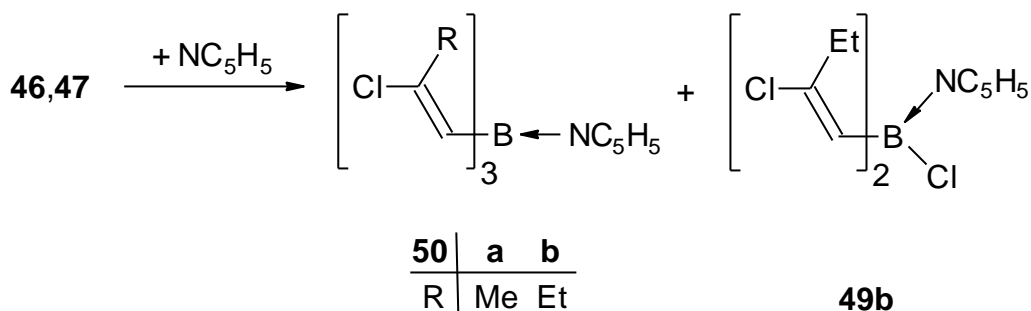
Abbildung 65. Struktur von **48b** im Kristall.Tabelle 18. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **48b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-C7	1.534(2)	C7-B1-O1	127.1(1)
C7-C8	1.317(2)	C7-B1-O2	121.8(1)
C8-Cl1	1.757(1)	O1-B1-O2	111.1(1)
B1-O1	1.395(1)		
B1-O2	1.395(1)		

In der Kristallstruktur von **48b** finden sich ebenfalls keine Auffälligkeiten. Alle Bindungslängen und Bindungswinkel in **48b** liegen im erwarteten Bereich und stimmen mit den Strukturdaten von **48a** überein. Die Struktur von **48b** besitzt ebenfalls E-Konfiguration.

3.6.5 Darstellung der Pyridin-Addukte von **46b** und **47a,b** sowie Kristallstrukturanalyse von **49b** und **50a**

Um kristalline Derivate des bisalkenylierten **46b** und der trisalkenylierten **47a,b** zu erhalten, versetzt man mit Pyridin in Pentan bei -10 °C . Nach dem Auftauen entfernt man das Lösungsmittel, wobei in allen Fällen die entsprechenden Pyridin-Addukte als farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten anfallen.



Schema 44. Darstellung der Pyridin-Addukte **49b** und **50a,b**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **50a** zeigt ein Signal bei $\delta = -3.3$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 1.95$ für die Methylgruppen, während die olefinischen Wasserstoffatome als Quartett bei $\delta = 5.84$ gefunden werden. Die Pyridin-H-Atome erscheinen bei $\delta = 7.66$, 8.07 und 8.66 . Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 24.4$ detektiert. Bei $\delta = 138$ werden die borgebundenen Kohlenstoffatome als breites Signal beobachtet, während die olefinischen C-Atome bei $\delta = 145.7$ in Resonanz treten. Die Pyridin-C-Atome werden bei $\delta = 126.1$, 135.0 und 140.9 gefunden. Sämtliche massenspektrometrische Untersuchungen (EI, CI, FAB, LT-FAB, FD) schlagen fehl.

Die Struktur von **50a** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe unten).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **49b** zeigt ein Signal bei $\delta = 2.5$. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplet bei $\delta = 1.03$ für die Methylgruppen, während die Wasserstoffatome der γ -C-Atome als Quartett bei $\delta = 2.39$ gefunden werden. Die olefinischen Protonen ergeben ein breites Signal bei $\delta = 5.87$. Die Pyridin-H-Atome werden bei $\delta = 7.71$, 8.13 und 8.90 detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 12.3$ und für die γ -C-Atome bei $\delta = 30.9$. Bei $\delta = 135$ werden die borgebundenen Kohlenstoffatome als breites Signal beobachtet, während die olefinischen C-Atome bei $\delta = 144.7$ in Resonanz treten. Die Pyridin-C-Atome werden bei $\delta = 126.0$, 135.0 und 142.0 detektiert. Auch hier schlagen sämtliche massenspektrometrischen Untersuchungen fehl. Die Struktur von **49b** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe unten).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **50b** zeigt ein Signal bei $\delta = -4.2$. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Triplet bei $\delta = 0.93$ für die Methylgruppen, während die Wasserstoffatome der γ -C-Atome als Quartett bei $\delta = 2.17$ gefunden werden. Die

olefinischen Protonen ergeben ein breites Signal bei $\delta = 5.89$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 12.1$ und für die γ -C-Atome bei $\delta = 31.0$. Bei $\delta = 141$ werden die borgebundenen Kohlenstoffatome als breites Signal detektiert, während die olefinischen C-Atome bei $\delta = 144.7$ in Resonanz treten. Die Pyridin-C-Atome werden bei $\delta = 126.0$, 141.5 und 145.6 beobachtet. Sämtliche massenspektrometrischen Untersuchungen schlagen fehl. Bei der Synthese wurde ein nicht trennbares Gemisch von **46b** und **47b** eingesetzt, so daß auch hier ein Produktgemisch bestehend aus **49b** und **50b** entsteht. Sowohl die Isolation von **50b** als auch Kristallisationsversuche scheiterten.

Aus einer Lösung von **50a** in Toluol werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

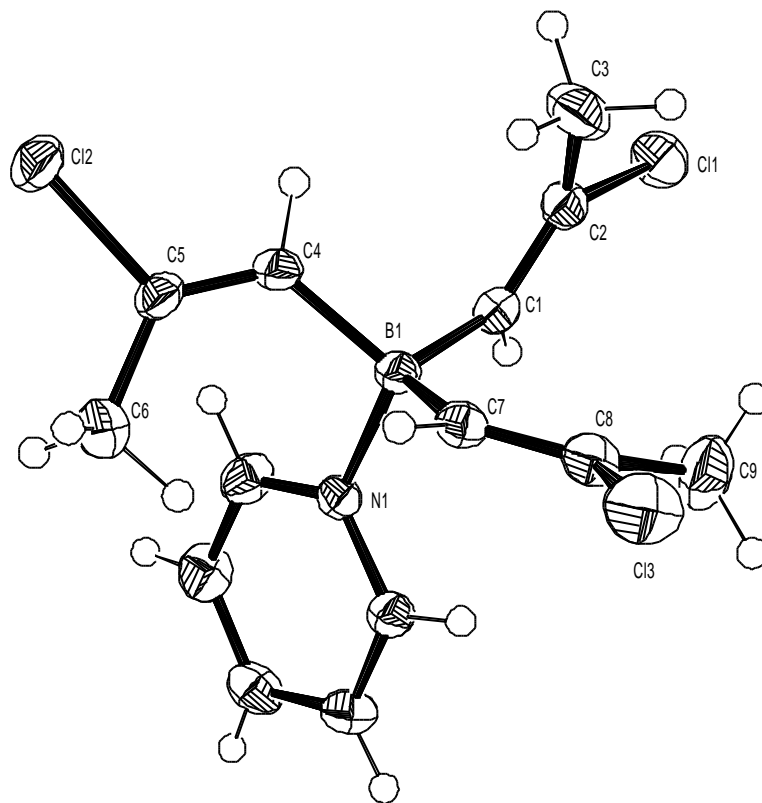


Abbildung 66. Struktur von **50a** im Kristall.

Aus der Kristallstruktur von **50a** ist zu entnehmen, daß auch das trisalkenylierte Produkt in der thermodynamisch stabilen E,E,E-Konfiguration vorliegt (vgl. Kapitel 3.6.4). Das Boratom ist von einer verzerrt tetraedrischen Geometrie umgeben. Die B-C-Bindungsabstände sind mit $1.623(2)$ - $1.627(2)$ Å deutlich länger als in **48a,b**

[1.532(2) und 1.534(2) Å], was auf die sp^2 -Hybridisierung des Boratoms und des damit verbundenen geringeren s-Charakters der B-C-Bindung zurückzuführen ist. Die C=C-Doppelbindungen betragen 1.319(2)-1.324(2) Å und liegen damit im erwarteten Bereich. Der B-N-Bindungsabstand [1.646(2) Å] stimmt mit den Strukturdaten literaturbekannter Pyridin-Addukte^[40,96] überein.

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **50a**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-C1	1.627(2)	C1-B1-N1	103.8(1)
B1-C4	1.627(2)	C4-B1-N1	108.6(1)
B1-C7	1.623(2)	C7-B1-N1	108.1(1)
C1-C2	1.319(2)	C1-B1-C4	110.9(1)
C4-C5	1.324(2)	C1-B1-C7	116.5(1)
C7-C8	1.324(2)	C4-B1-C7	108.6(1)
C2-C11	1.785(2)		
C5-C12	1.777(1)		
C8-C13	1.782(2)		
B1-N1	1.646(2)		

Es gelingt von **49b** in Toluol bei -30 °C Kristalle zu erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **49b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-C1	1.603(2)	C1-B1-N1	111.8(1)
B1-C5	1.606(2)	C5-B1-N1	107.7(1)
C1-C2	1.331(2)	C1-B1-C11	107.2(1)
C5-C6	1.331(2)	C5-B1-C11	110.7(1)
C2-C12	1.771(1)	C1-B1-C5	116.1(1)
C6-C13	1.778(1)	N1-B1-C11	102.5(1)
B1-C11	1.923(1)		
B1-N1	1.617(2)		

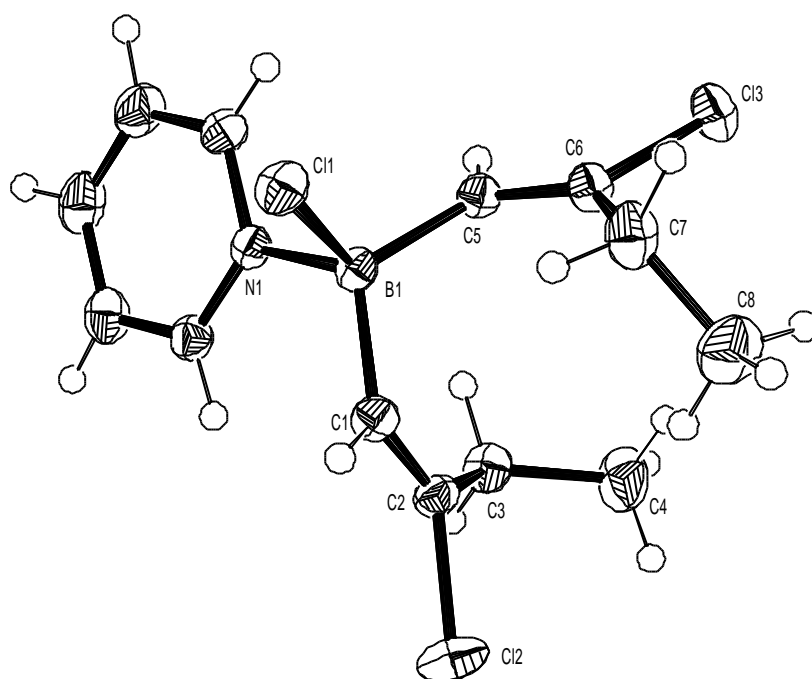


Abbildung 67. Struktur von **49b** im Kristall.

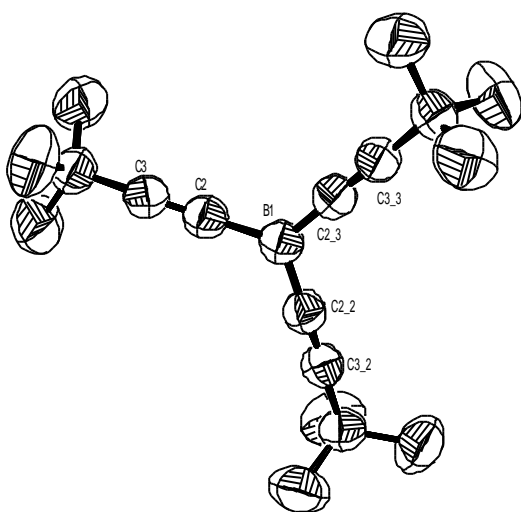
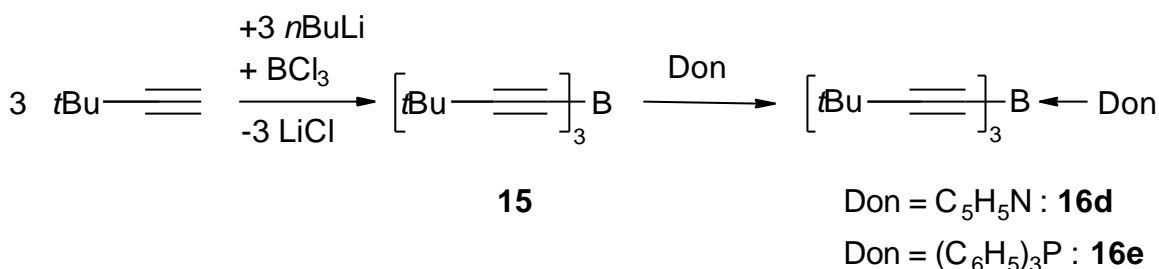
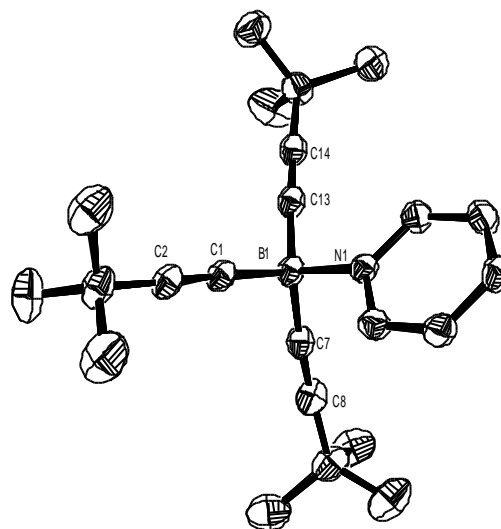
Tabelle 21. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in **49b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
B1-C1	1.603(2)	C1-B1-N1	111.8(1)
B1-C5	1.606(2)	C5-B1-N1	107.7(1)
C1-C2	1.331(2)	C1-B1-Cl1	107.2(1)
C5-C6	1.331(2)	C5-B1-Cl1	110.7(1)
C2-Cl2	1.771(1)	C1-B1-C5	116.1(1)
C6-Cl3	1.778(1)	N1-B1-Cl1	102.5(1)
B1-Cl1	1.923(1)		
B1-N1	1.617(2)		

Aus der Kristallstruktur von **49b** geht hervor, daß auch das bisalkenylierte Produkt in der E,E-Konfiguration vorliegt. Das Boratom ist von einer verzerrt tetraedrischen Geometrie umgeben. Die B-C-Bindungsabstände sind mit 1.603(2)-1.606(2) Å kürzer als in **50a** [1.623(2)-1.627(2) Å]. Die C=C-Doppelbindungen betragen 1.331(2) Å und liegen damit im erwarteten Bereich. Der B-N-Abstand ist mit 1.617(2) Å kürzer als in **50a**.

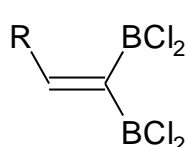
4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt Ergebnisse aus fünf überlappenden Themenbereichen. In Kap. 3.1 wird die Darstellung des ersten donorfreien Trisalkinylborans **15** durch Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-butynyllithium mit Bortrichlorid untersucht. Bei Verwendung anderer endständiger Alkine (Propin, 1-Butin, Trimethylsilyl-, Phenyl- und Mesitylacetylen) entstehen polymere Produkte unbekannter Zusammensetzung. Die Umsetzung von **15** mit Pyridin und Triphenylphosphin führt zu den entsprechenden Addukten **16d,e**, die beide sowie **15** strukturell untersucht sind.

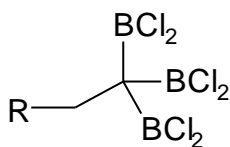
**15****16d**

Im zweiten Teil der Arbeit wird über die Darstellung und Charakterisierung von 1,1-Bis(dichlorboryl)alkenen **13** und 1,1,1-Tris(dichlorboryl)alkanen **14** berichtet. Durch Lithierung von 3,3-Dimethyl-1-butin und Lithium/Bor-Austausch mit Bortrichlorid entsteht mit einem Äquivalent HBCl₂ das monohydroborierte Produkt **13a**. Die

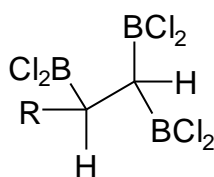
Verwendung von zwei Äquivalenten HBCl_2 führt zum doppelt hydroborierten Produkt **14a**, das als Triscatecholboryl-Derivat **14b** strukturell untersucht wurde. Ausgehend von Trimethylsilylacetylen entsteht durch Hydroborierung ein Produktgemisch von **13'a**, **14'a**, **23'a** und **24'a**, während sich bei der Umsetzung von Mesitylacetylen nur das Bis(dichlorboryl)alken **13*a** isolieren lässt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgt als Catecholderivate, von denen **23'b** und **24'b** strukturell analysiert sind.



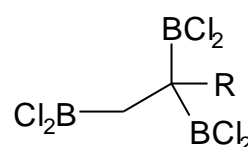
13a: R = *t*Bu
13'a: R = SiMe₃
13*a: R = Mes



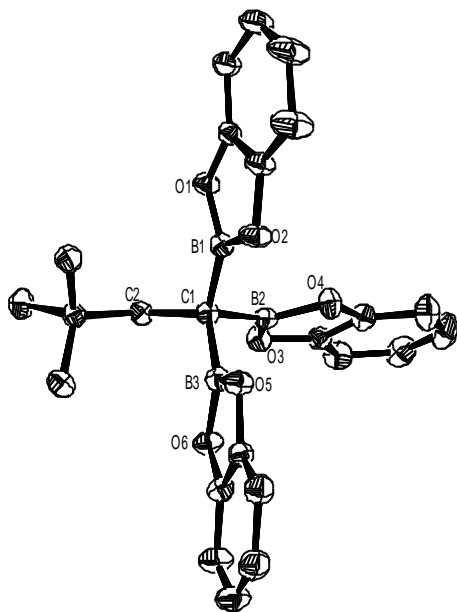
14a: R = *t*Bu
14'a: R = SiMe₃



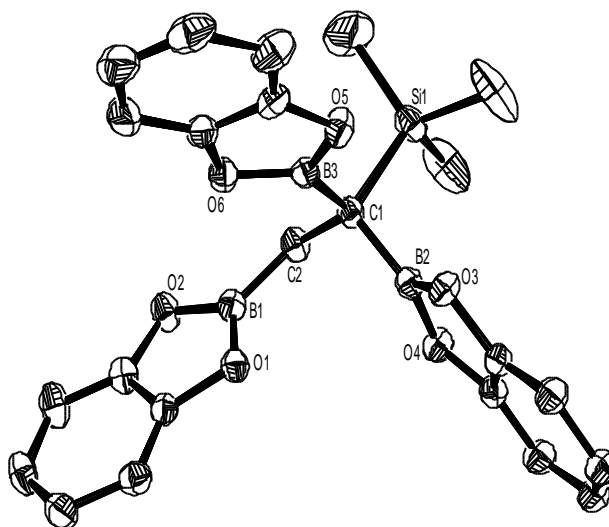
23'a: R = SiMe₃



24'a: R = SiMe₃



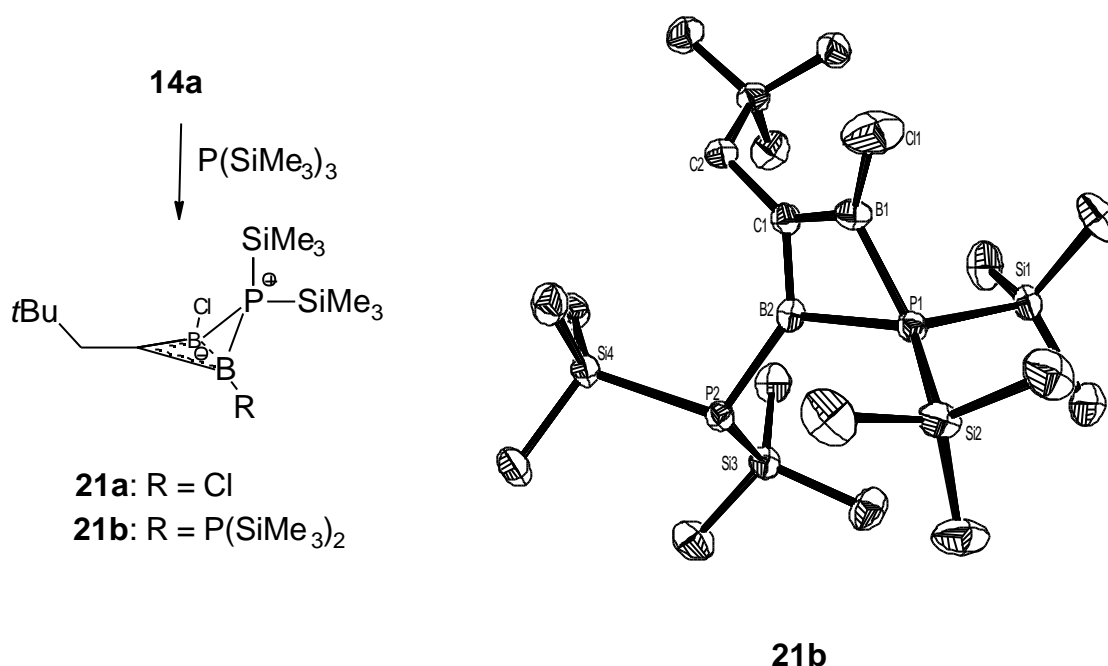
14b



24'b

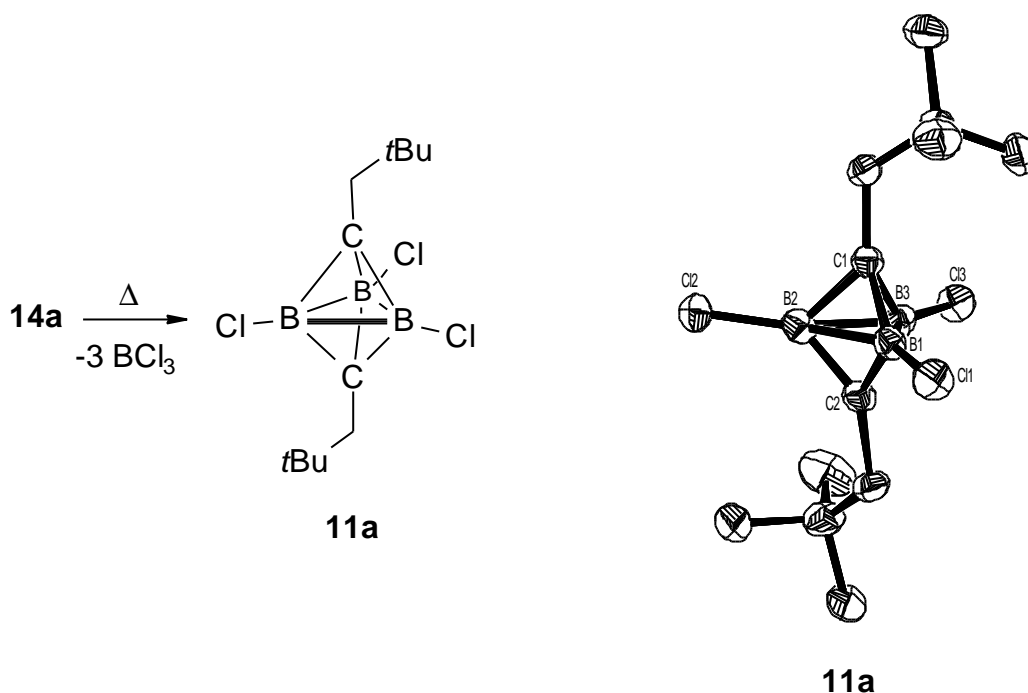
Das 1,1,1-Tris(dichlorboryl)alkan **14a** stellt ein interessantes Edukt für die Darstellung von Heterocyclen und Carborane dar. Während die Reaktionen von **14a** mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldisilthian zu nicht identifizierten Produktgemischen führen, liefert die Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)phosphin die Heterocyclen **21a** und **21b**. Sie stellen die ersten

monohomoaromatischen Verbindungen mit einem Phosphoratom in der Brückenposition dar, deren Bildung wie folgt erklärbar ist.



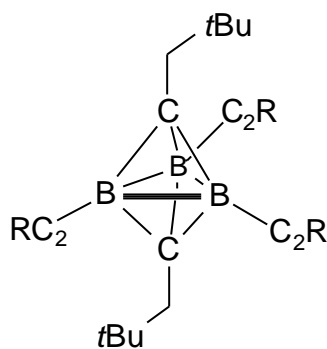
Zunächst findet bei zwei der drei Borylgruppen in **14a** die Substitution je eines Chloratoms durch eine Bis(trimethylsilyl)phosphylgruppe unter Eliminierung von Trimethylchlorosilan statt. Danach entsteht der Vierring unter Abspaltung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}=\text{BCl}_2]$, das zu $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PBCl}_2]_2$ (**22**) dimerisiert. **21b** bildet sich aus **21a** durch erneute Substitution eines Chloratoms durch eine Phosphylgruppe.

Ziel der Synthese von **14a** war sein Einsatz für eine Carboransynthese. Erhitzt man **14a** ohne Lösungsmittel auf 170 °C, bildet sich unter Abspaltung von Bortrichlorid das *closo*- C_2B_3 -Carboran **11a**, dessen Chloratome sich leicht durch sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten ersetzen lassen. Mit AlMe_3 oder MeLi wird **11a** methyliert, mit Pentamethylsilazan aminiert, während Umsetzungen mit voluminösen Gruppen wie $t\text{BuLi}$, LDA, PhLi keine Substitutionen ergaben. Die Einführung stabförmiger acetylenischer Substituenten liefert die kristallinen Produkte **11i** und **11j**.



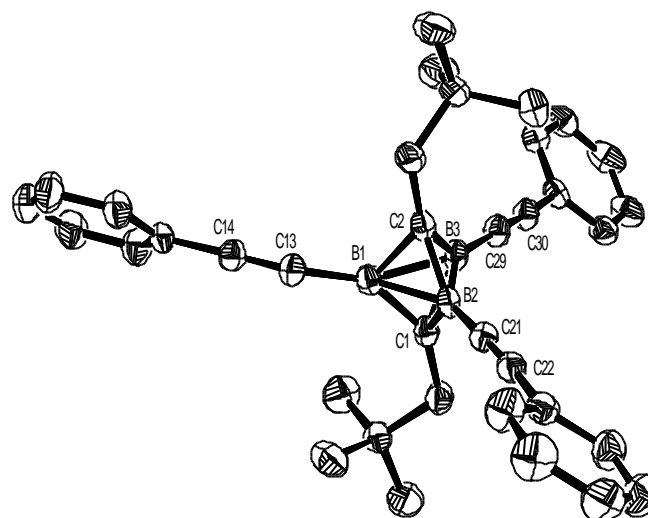
		B...B	B—X	B—C [Å]
11a	(Neop-C) ₂ (BCl) ₃	1.85	1.74	1.56
11i	(Neop-C) ₂ (BC ₂ tBu) ₃	1.84	1.51	1.57
11j	(Neop-C) ₂ (BC ₂ Ph) ₃	1.85	1.51	1.57

Die Strukturdaten von **11a**, **11i** und **11j** zeigen, daß die B-B- sowie die B-C-Bindungsabstände im C₂B₃-Gerüst mit den Daten des unsubstituierten *closo*-C₂B₃H₅^[68,69] übereinstimmen. Die B-B-Bindungslängen sind verglichen mit den Strukturdaten der aminosubstituierten Derivate von Meller et al.^[30,31] wesentlich kürzer. Anhand der Kristallstrukturdaten kann nicht entschieden werden, ob es sich bei den Verbindungen **11** um Carborane oder Bicyclen handelt. Jedoch zeigen die ¹¹B-NMR-Werte der drei Verbindungen Resonanzen bei deutlich höherem Feld (**11a**: 22.1 ppm, **11i,j**: 11.4 ppm) als für klassische Cyclen ($\delta > 70$)^[70,73] erwartet, was auf eine höhere Konnektivität des Boratoms hinweist und die nichtklassische Beschreibung der Bindungssituation und somit den Carborancharakter der Verbindungen **11** unterstützt.



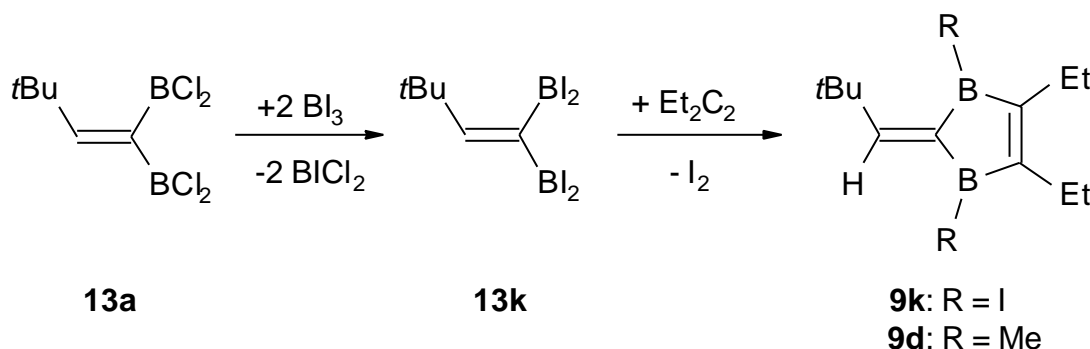
11i: R = *t*Bu

11j: R = Ph



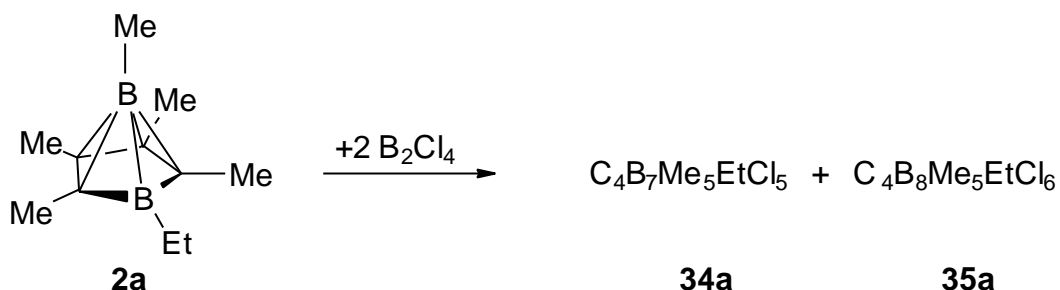
11j

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde ein einfacher Zugang zu 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen untersucht. Ausgehend von **13a** konnte über Chlor/Iod-Austausch und Cyclisierung mit 3-Hexin erstmalig das unsymmetrische 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven **9k** synthetisiert werden. Leider führte die Methylierung mit AlMe_3 zu einem nicht trennbaren Produktgemisch aus dem methylierten Diborapentafulven, Polymeren und *nido*- C_4B_2 -Carboranen, die durch Umlagerungen entstanden. Aufgrund der Instabilität des methylierten Diborapentafulvens **9d** ist dessen Verwendung als Edukt zur Darstellung neuer *nido*- C_3B_3 -Carboran-Derivate nicht geeignet.

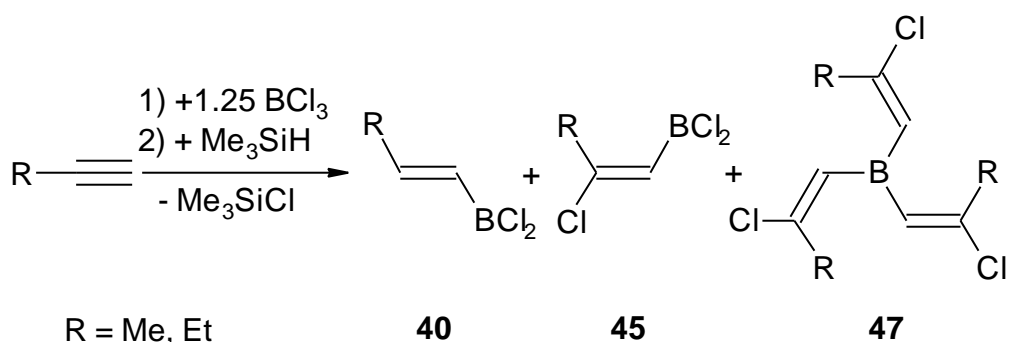


Der vierte Teil dieser Arbeit untersucht die Synthese von C_4 -Carborane. Bringt man das *nido*- C_4B_2 -Carboran **2a** mit B_2Cl_4 zur Reaktion, so findet eine Clusterexpansion statt, die zu einem Gemisch aus einem C_4B_7 - und einem C_4B_8 -Carboran (**34a**, **35a**) führt. Das Produktgemisch konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen

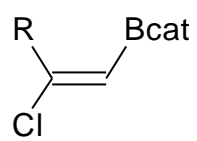
werden. Derivatisierungsversuche mit Phenyllithium, 2-Phenyl- und 2-Mesitylethynyllithium sowie mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, die zu kristallinen Produkten führen sollten, schlugen fehl.



Im letzten Teil der Arbeit wird die Hydro- und Haloborierung von Propin und 1-Butin untersucht, um frühere Befunde abzusichern. Versetzt man Propin bzw. 1-Butin mit BCl_3 und Me_3SiH im Verhältnis 1:1, findet wie erwartet die Hydroborierung statt. Bei einem Überschuß an BCl_3 erhält man neben dem monohydroborierten Hauptprodukt **40** auch die Haloborierungsprodukte **45** und **47**.

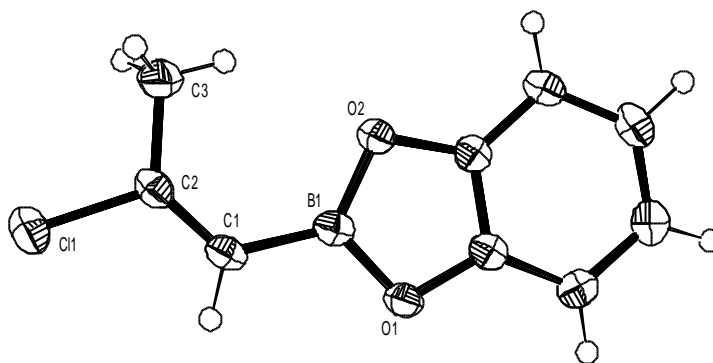


Die Verbindungen **45** und **47** entstehen direkt aus Alkin und BCl_3 . Im Fall von 1-Butin kann auch das zweifach alkenylierte Boran **46b** isoliert werden. Zur Bestimmung der vorliegenden Konfiguration werden die Verbindungen **45** mit Brenzcatechin und **46b**, **47** mit Pyridin in kristalline Derivate überführt, deren Kristallstrukturen zeigen, daß die monoalkenylierten, das bisalkenylierte und auch die trisalkenylierten Produkte in der E-Konfiguration vorliegen. Vermutlich entstehen bei der Haloborierung zunächst die erwarteten Z-Isomere, die sich dann unter den Destillationsbedingungen in die thermodynamisch stabileren E-konfigurierten Produkte umlagern.

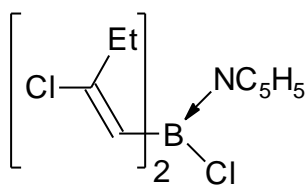


48a: R = Me

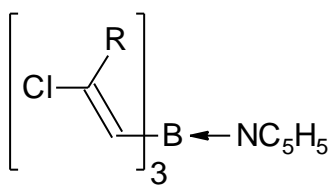
48b: R = Et



48a

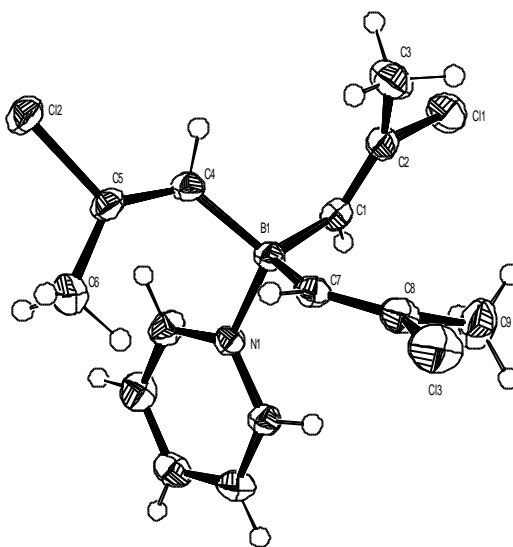


49b



50a: R = Me

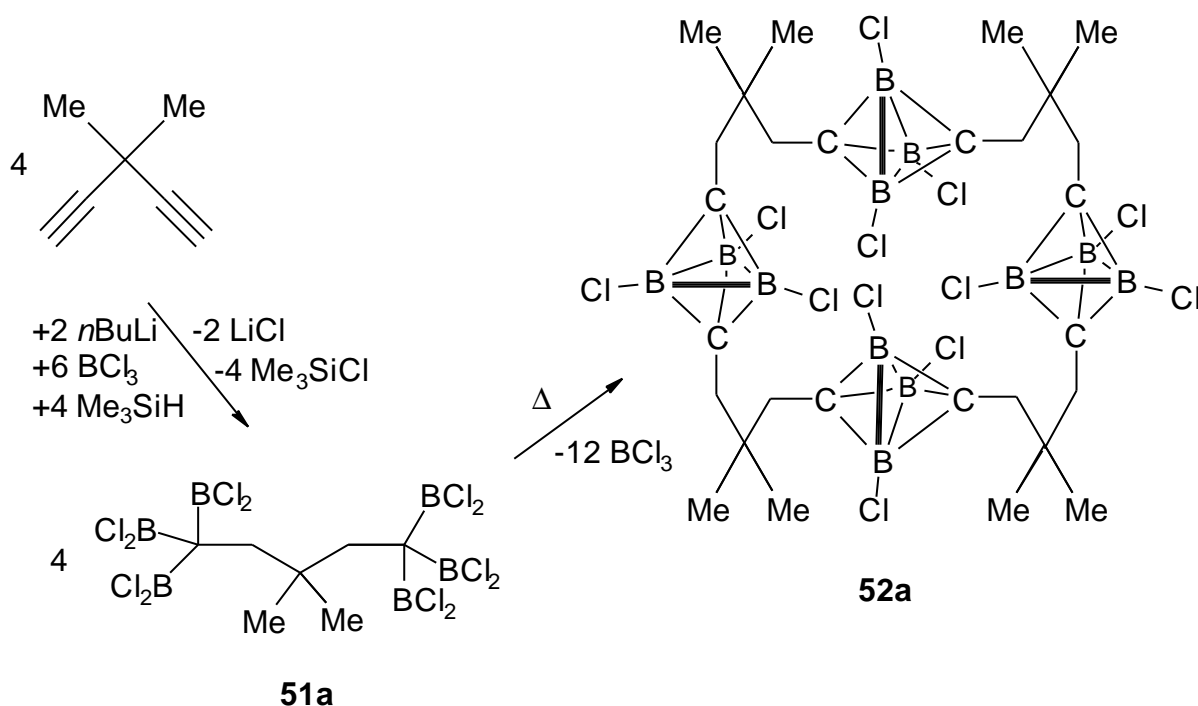
50b: R = Et



50a

5 Ausblick

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, lassen sich *closo*-C₂B₃-Carborane **11a** durch Substitution der Chloratome mittels bifunktionaler Reagentien (Amine, Sulfide und Acetylide) nicht über das Boratom verbrücken. Eine Verbrückung von Carboranen könnte erreicht werden, wenn 3,3-Dimethyl-1,4-pentadiin als Edukt eingesetzt wird. Als Zwischenprodukt nach Lithiierung, Metall/Boraustausch mit BCl₃ und anschließender doppelter Hydroborierung beider Dreifachbindungen sollte **51a** entstehen, das beim Erhitzen unter Abspaltung von BCl₃ das kohlenstoffverbrückte Tetramer **52a** bilden könnte.



Interessant wäre die Optimierung der Clusterexpansion mit B₂Cl₄. Bei Verwendung geeigneter *nido*-C₄B₂-Carborane, die sich in guter Ausbeute in C₄B₈-Carborane überführen lassen, könnte nach Permethylierung und Derivatisierung mit geeigneten organischen Resten Carborane entstehen, die analog der C₂B₁₀-Carborane als Ausgangsverbindungen für die Krebstherapie auf der Grundlage des BNCT^[97]-Programms dienen könnten^[98,99].

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

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

Instrumentelle Analytik:

Die NMR-Proben wurden unter Inertgas abgefüllt, die deuterierten Lösungsmittel getrocknet und inertgasgesättigt in einem Schlenkgefäß mit Teflonhahn aufbewahrt. Als interner Standard diente bei den ^1H -NMR-Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils der verwendeten Lösungsmittel, bei den ^{13}C -NMR-Spektren das Signal der deuterierten Lösungsmittel, die auf die entsprechenden Literaturwerte kalibriert wurden. Für die ^{11}B -NMR-Spektren diente $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als externer Standard, für die ^{31}P -NMR-Spektren 30%ige H_3PO_4 .

Verwendete NMR-Spektrometer

Gerät	Operator/in		Kern	Frequenz [MHz]
Jeol-FX-90Q	Frau B. Termin		^1H	89.55
	Frau D. Gutruf		^{11}B	28.75
Bruker DRX 200	Frau D. Gutruf	Herr G. Kohl	^1H	200.13
	Frau B. Termin	Frau U. Kohl	^{11}B	64.21
	Herr Dr. R. Merkel	Herr S. Rihm	^{13}C	50.32
			^{31}P	81.01

Für massenspektrometrische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

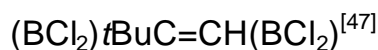
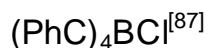
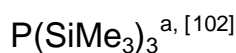
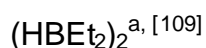
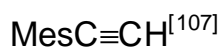
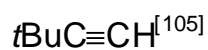
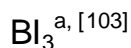
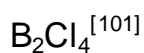
Massenspektrometer	Methode	Operator
Varian MAT CH-7	EI	Frau B. Termin Frau D. Gutruf
ZAB-2F VH Micromass CTD	EI, H.R.-EI	Herr Dr. J. Gross
Jeol MS Station JMS 700	EI, H.R.-EI, CI, FAB, LT-FAB	Frau A. Seith Herr. N. Nieth

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

Die Röntgenstrukturanalysen sind von Herrn Dr. H. Pritzkow mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens Stoe AED2 und einem Bruker AXS Smart CCD (Mo- K_{α} -Strahlung, ω -Scans, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) durchgeführt worden. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und unter Berücksichtigung aller gemessener Reflexe gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93, SHELXL-97 und SHELXTL NT5.1).^[100]

Ausgangsverbindungen

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



6.2 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)boran (15)

Ansatz:	5.0 g	(60.9 mmol)	3,3-Dimethyl-1-butin
	24.5 ml	(61 mmol)	<i>n</i> Butyllithium (2.5M in Hexan)
	3.3 g	(28 mmol)	Bortrichlorid
	180 ml		Pentan

Zu einer auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 5 g 3,3-Dimethyl-1-butin in 140 ml Pentan gibt man 61 mmol *n*Butyllithium. Man läßt auftauen, wobei sich ein weißer Niederschlag des entsprechenden Lithiumsalzes bildet, und für 30 Minuten zur Vervollständigung der Reaktion bei R.T. rühren. Anschließend wird die Suspension zu einer Lösung von 3.3 g BCl_3 in 40 ml Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ transferiert. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei gelb. Man läßt auftauen und 12 h bei R.T. rühren. Entstandenes LiCl wird über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das farblose Filtrat bis zur Trockene eingeeengt, wobei ein farbloser, fester Rückstand entsteht, der bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}/0.06\text{ mbar}$ sublimiert und aus wenig Pentan bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Es fallen farblose Nadeln von **15** an.

Ausbeute: 5.23 g (97.5 %)

Eigenschaften: farblose, sehr gut kristallisierende Nadeln, die sich an der Luft schnell gelb verfärben, Sbp.: $50\text{ }^{\circ}\text{C}/0.06\text{ mbar}$, Smp.: $48\text{ }^{\circ}\text{C}$,
Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{B}$, M_r : 254.22 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 38.0$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.7$ [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 30.5 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 91 [br., $\text{BC}\equiv\text{C}$],
126.3 [$\text{BC}\equiv\underline{\text{C}}$]

FT-IR (Hexan): $\nu_{\text{CC}} = 2171.5\text{ cm}^{-1}$ (stark)

EI-MS: m/z (%) = 254 (M^+ , 72), 239 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 38), 197 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 78),
173 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9$, 20), 67 (C_5H_7^+ , 100), 57 (C_4H_9^+ , 43), 41 (C_3H_5^+ ,
74)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{18}^{1}\text{H}_{27}^{11}\text{B}_1$ (M^+)

ber.: 254.2206, gef.: 254.2208, $\Delta = 0.2\text{ mmu}$

Ergebnis: Die Darstellung von **15** gelingt nahezu quantitativ. Die Struktur von **15** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 2: Darstellung des Pyridin-Adduktes 16d

Ansatz:

133 mg	(0.52 mmol)	15
45 mg	(0.57 mmol)	Pyridin
15 ml		Pentan

Eine auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 133 mg **15** in 15 ml Pentan wird mit 45 mg Pyridin versetzt. Anschließend lässt man auftauen und entfernt das LM im HV, wobei ein farbloser Feststoff entsteht, der aus wenig Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert wird. Es fallen farblose Kristalle von **16d** an.

Ausbeute: 168 mg (96.3 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: $74\text{ }^{\circ}\text{C}$, Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{BN}$, M_r : 333.32 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ [s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7.62 [m, 2H, py-H], 8.03 [m, 1H, py-H], 9.28 [m, 2H, py-H]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.3$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.7$ [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 31.4 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 106 [br., $\text{BC}\equiv\text{C}$], 128.2 [$\text{BC}\equiv\text{C}$], 125.1, 140.6, 146.1 [py-C]

EI-MS: m/z (%) = 254 ($\text{M}^+ - \text{py}$, 81), 239 ($\text{M}^+ - \text{py} - \text{CH}_3$, 49), 197 ($\text{M}^+ - \text{py} - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 173 ($\text{M}^+ - \text{py} - \text{C}_6\text{H}_9$, 22), 79 (py^+ , 96), 67 (C_5H_7^+ , 60), 57 (C_4H_9^+ , 36), 52 (C_4H_4^+ , 87), 41 (C_3H_5^+ , 86)

Ergebnis: Die Darstellung von **16d** gelingt nahezu quantitativ. Die Struktur von **16d** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 3: Darstellung des Triphenylphosphin-Adduktes 16e

Ansatz:

90 mg	(0.35 mmol)	15
93 mg	(0.35 mmol)	Triphenylphosphin
30 ml		Toluol

Eine Lösung von 90 mg **15** in 20 ml Toluol wird vorgelegt und eine Lösung von 93 mg PPh₃ in 10 ml Toluol bei R.T. zugetropft. Man läßt für 4 h bei dieser Temperatur rühren und entfernt anschließend das LM im HV. Der gelblich weiße, feste Rückstand wird mit wenig Toluol aufgenommen und bei –30 °C kristallisiert, wobei farblose Kristalle von **16e** anfallen.

Ausbeute: 143 mg (78.3 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: 96 °C, Summenformel: C₃₆H₄₂BP, M: 516.51 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 [s, 27H, C(CH₃)₃], 7.10-7.20 [m, 15H, Ar-H]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = –26.3

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 29.7 [C(CH₃)₃], 30.9 [C(CH₃)₃], 107 [br., BC≡C], 125.3 [BC≡C], 128.2, 129.0, 134.0, 137.8 [Ar-C]

³¹P-NMR (81.01 MHz, CDCl₃): δ = 4.0

EI-MS: m/z (%) = 262 (PPh₃⁺, 100), 254 (M⁺ – PPh₃, 15), 239 (M⁺ – PPh₃ – CH₃, 12), 197 (M⁺ – PPh₃ – C₄H₉, 36), 185 (PPh₂⁺, 72), 108 (PPh⁺, 32)

Ergebnis: Die Darstellung von **16e** gelingt in sehr guter Ausbeute. Die Struktur von **16e** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 4: Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (13a)

Ansatz:	16.43 g	(0.2 mol)	3,3-Dimethyl-1-buten
	80 ml	(0.2 mol)	nButyllithium (2.5M in Hexan)
	47.3 g	(0.4 mol)	Bortrichlorid
	14.85 g	(0.2 mol)	Trimethylsilan
	300 ml		Pentan

Zu einer auf –15°C gekühlten Lösung von 0.2 mol nBuLi in 230 ml Pentan werden 16.43 g 3,3-Dimethyl-1-buten gegeben. Man läßt auftauen und zwei Stunden bei R.T. rühren. Anschließend wird die hergestellte Suspension mit Hilfe einer Transferkanüle binnen 30 Minuten zu einer Lösung aus 47.3 g Bortrichlorid in 50 ml Pentan bei

–78 °C getropft. Dabei findet eine Gelbbraunfärbung statt. Man läßt für eine Stunde bei –78°C rühren und fügt dann aus einem auf –30°C gekühlten Tropftrichter innerhalb 40 Minuten eine Lösung aus 14.85 g Trimethylsilan in 20 ml Pentan zu. Nach langsamem Auftauen und 10 h Rühren bei R.T. wird entstandenes LiCl mit einer G4-Umkehrfritte abgetrennt, das LM im Vakuum entfernt (nicht unter 50 mbar) und der ockerfarbene Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 55 °C/6 mbar geht eine farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 18.5 g (37.7 %)

Eigenschaften: farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich durch Luftkontakt sehr schnell dunkel färbt, Sdp.: 55 °C/6 mbar, Summenformel: C₆H₁₀B₂Cl₄, M_r: 245.58 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.21 [s, 1H, CH]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 59.7 [s, 1B], 52.3 [s, 1B]

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 29.4 [C(CH₃)₃], 37.7 [C(CH₃)₃], 138 [br., CB₂], 177.8 [CH]

EI-MS: *m/z* (%) = 244 (M⁺, 2), 229 (M⁺ – CH₃, 2), 208 (M⁺ – HCl, 7), 193 (M⁺ – CH₃ – HCl, 2), 163 (M⁺ – BCl₂, 6), 128 (M⁺ – BCl₂ – Cl, 46), 113 (M⁺ – BCl₂ – Cl – CH₃, 100), 92 (M⁺ – BCl, – Cl – HCl, 27), 85 (M⁺ – BCl₂ – Cl – C₃H₇, 28), 81 (BCl₂⁺, 21), 57 (C₄H₉⁺, 47), 43 (C₃H₇⁺, 71), 36 (HCl⁺, 65), 29 (C₂H₅⁺, 25)

H.R. EI-MS: ¹²C₆¹H₁₀¹¹B₂³⁵Cl₄ (M⁺)

ber.: 243.9803, gef.: 243.9763, Δ = 4.0 mmu

Ergebnis: Nach Lithiierung, Metall/Bor-Austausch und anschließender Hydroborierung wird das gewünschte Produkt **13a** in 37% Ausbeute erhalten.

Versuch 5: Darstellung von Bis(catecholboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (13b)

Ansatz:	334 mg	(1.36 mmol)	13a
	300 mg	(2.73 mmol)	Brenzcatechin

20 ml Methylchlorid

Zu einer auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 334 mg Brenzcatechin in 20 ml CH_2Cl_2 wird langsam 160 mg **13a** getropft. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung auftauen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im HV, wobei ein gelber, aufschäumender Feststoff entsteht.

Ausbeute: 353 mg (81.1 %)

Eigenschaften: gelber schaumartiger Feststoff, Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{O}_4$, M_r : 319.96 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6.98-7.35 [m, 6H, C_6H_4], 7.63 [s, 1H, CH]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.1$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 112.4, 122.6, 148.3 [C_6H_4], 176.9 [CH]

EI-MS: m/z (%) = 320 (M^+ , 52), 305 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 15), 202 ($\text{M}^+ + \text{H} - \text{Bcat}$ 27), 187 ($\text{M}^+ + \text{H} - \text{CH}_3 - \text{Bcat}$, 38), 57 (C_4H_9^+ , 70), 41 (C_3H_5^+ , 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_2^{35}\text{O}_4$ (M^+)

ber.: 320.1391, gef.: 320.1378, $\Delta = 1.3$ mmu

Ergebnis: Das Catecholderivat **13b** läßt sich in sehr guter Ausbeute herstellen.

Versuch 6: Umsetzung von **13a** mit Dimethylamin

Ansatz:	1.00 g	(4.07 mmol)	13a
	0.81 g	(18.0 mmol)	Dimethylamin
	20 ml		Hexan

Dimethylamin wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Hexan vorgelegt und **13a** langsam zugetropft. Man läßt auftauen und 12 h bei R.T. rühren. Entstandenes Ammoniumsalz wird über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt, das LM entfernt und der farblose flüssige Rückstand im HV getrocknet. Ein Teil des Rückstandes wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Es fallen farblose Kristalle von **13c'** und **13c''** an.

Eigenschaften: farblose, zähe Flüssigkeit, Summenformeln: **13c'**: $C_{10}H_{23}B_2Cl_3N_2$, M_r : 299.29 g/mol, **13c''**: $C_{24}H_{54}B_6Cl_6N_3O_3$, M_r : 710.29 g/mol

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 72, 57, 37, 8.5, 7.6$

Ergebnis: Das ^{11}B -NMR-Spektrum deutet auf das Vorliegen eines Produktgemisches hin. Sowohl die 1H -, als auch die ^{13}C -NMR-Spektren lassen keine Interpretation zu. In den Massenspektren werden weder produktspezifische Fragmentationen von **13c** noch Hinweise auf das Vorliegen von **13c'** und **13c''** gefunden. Die Strukturen von **13c'** und **13c''** werden durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 7: Darstellung von 1,1,1-Tris(dichlorboryl)-3,3-dimethylbutan (14a)

Ansatz:	8.22 g	(0.1 mol)	3,3-Dimethyl-1-butin
	40 ml	(0.1 mol)	<i>n</i> Butyllithium (2.5M in Hexan)
	37.5 g	(0.32 mol)	Bortrichlorid
	14.85 g	(0.2 mol)	Trimethylsilan
	300 ml		Pentan

Durchführung analog Versuch 4.

Ausbeute: 13.67 g (41.6 %)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend, Sdp.: $63\text{ }^\circ\text{C}/0.057\text{ mbar}$, Summenformel: $C_6H_{11}B_3Cl_6$, M_r : 328.30 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.94$ [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 2.77 [s, 2H, CH_2]

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 58.7$

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 31.9$ [$C(\underline{C}H_3)_3$], 33.8 [$\underline{C}(CH_3)_3$], 55.2 [CH_2], 59 [br., CB_3]

EI-MS: m/z (%) = 313 ($M^+ - CH_3$, <1), 246 ($M^+ - BCl_2$, 1), 231 ($M^+ - CH_3 - BCl_2$, 4), 195 ($M^+ - CH_3 - BCl_2 - HCl$, 1), 128 ($M^+ - 2BCl_2 - HCl$, 15), 115 ($M^+ - 2BCl_2 - HCl - CH_3$, 51), 81 (BCl_2^+ , 63), 57 ($C_4H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 62)

NICI-MS m/z (%) = 328 (M^+ , 100)

Ergebnis: Nach Lithiierung, Metall/Bor-Austausch und anschließender doppelter Hydroborierung wird das gewünschte Produkt **14a** in über 42% Ausbeute erhalten.

Versuch 8: Darstellung von 1,1,1-Tris(catecholboryl)-3,3-dimethylbutan (14b)

Ansatz:	0.66 g	(2 mmol)	14a
	0.66 g	(6 mmol)	Brenzcatechin
	40 ml		Methylenchlorid

Durchführung analog Versuch 5.

Der erhaltene weiße Feststoff wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und bei R.T. kristallisiert. Es fallen farblose Kristalle von **14b** an.

Ausbeute: 0.84 g (95.0 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: 163 °C, Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{B}_3\text{O}_6$, M_r : 439.87 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ [s, 9H, $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$], 2.62 [s, 2H, CH_2], 7.03-7.27 [m, 12H, C_6H_4]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.7$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.0$ [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 32.6 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 43.3 [CH_2], 112.7, 122.7, 148.2 [C_6H_4]

EI-MS: m/z (%) = 440 (M^+ , 21), 425 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 5), 383 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 42), 320 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BH}$, 4), 305 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BH}$, 1), 120 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BH}^+$, 4), 57 (C_4H_9^+ , 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{23}^{11}\text{B}_3^{16}\text{O}_6$ (M^+)

ber.: 440.1820, gef.: 440.1797, $\Delta = 2.3$ mmu

C,H-Analyse: ber.: C 65.54 % H 5.27 %

gef.: C 66.11 % H 5.90 %

Ergebnis: Die Darstellung von **14b** gelingt nahezu quantitativ. Die Struktur von **14b** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 9: Darstellung von 1,1,1-Tris(dimethylaminochlorboryl)-3,3-dimethylbutan (14c)

Ansatz: 2.38 g (7.25 mmol) **14a**
 1.96 g (43.5 mmol) Dimethylamin
 40 ml Hexan

Dimethylamin wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Hexan vorgelegt und **14a** langsam zugetropft. Man lässt auftauen und 12 h bei R.T. rühren. Entstandenes Ammoniumsalz wird über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt, das LM entfernt und der farblose flüssige Rückstand im HV getrocknet.

Ausbeute: 2.27 g (88.4 %)

Eigenschaften: farblose, zähe Flüssigkeit, Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$, M_r : 354.17 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.20 [s, 2H, CH_2], 2.86 [s, 9H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$], 2.87 [s, 9H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 38.5$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.0$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.0, 40.6 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 42 [br., CB_3], 48.3 [CH_2]

EI-MS: m/z (%) = 353 (M^+ , 2), 296 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 10), 262 ($\text{M}^+ - \text{HBCINMe}_2$, 2), 251 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{HNMe}_2$, 4), 228 ($\text{M}^+ - \text{BCINMe}_2 - \text{Cl}$, 11), 207 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{BCINMe}_2$, 9), 171 ($\text{M}^+ - 2\text{HBCINMe}_2$, 100), 90 (BCINMe_2^+ , 61), 57 (C_4H_9^+ , 48)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

ber.: 296.1002, gef.: 296.1006, $\Delta = 0.4$ mmu

Ergebnis: Die partielle Aminierung mit Dimethylamin verläuft in sehr guter Ausbeute zum gewünschten Produkt **14c**.

Versuch 10: Darstellung von 1,1,1-Tris(dimethylboryl)-3,3-dimethylbutan (14d)

Ansatz: 1.00 g (3.1 mmol) **14a**

2 ml	(20.8 mmol)	Trimethylaluminium
30 ml		Hexan

14a wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 20 ml Hexan vorgelegt und eine Lösung von 2 ml Trimethylaluminium in 10 ml Hexan zugetropft. Man lässt auftauen, 12 h bei R.T. rühren und trennt mit einer G4-Umkehrfritte von entstandenem AlCl_3 ab. Alle flüchtigen Bestandteile (überschüssiges AlMe_3 und Hexan) werden im Vakuum entfernt, wobei **14d** als hellgelbes Öl entsteht.

Ausbeute: 0.52 g (83.0 %)

Eigenschaften: hellgelbes Öl, auf Zellstoffpapier selbstentzündlich,
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{B}_3$, M_r : 205.79 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.78$ [s, 18H, $\text{B}(\text{CH}_3)_2$], 0.82 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.54 [s, 2H, CH_2]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 82.6$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.5$ [$\text{B}(\text{CH}_3)_2$], 30.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.6 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 46 [br., CB_3], 50.7 [CH_2]

EI-MS: m/z (%) = 150 ($\text{M}^+ - \text{BMe}_3$, 25), 149 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 12), 93 ($\text{M}^+ - \text{BMe}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$, 64), 57 (C_4H_9^+ , 100), 41 (C_3H_5^+ , 97)

PICI MS: 207 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 30), 57 (C_4H_9^+ , 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_9^1\text{H}_{20}^{11}\text{B}_2$ ($\text{M}^+ - \text{BMe}_3$)

ber.: 150.1733, gef.: 150.1742, $\Delta = 0.9$ mmu

$^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{20}^{11}\text{B}_3$ ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

ber.: 149.1727, gef.: 149.1786, $\Delta = 5.9$ mmu

$^{12}\text{C}_5^1\text{H}_{11}^{11}\text{B}_2$ ($\text{M}^+ - \text{BMe}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$)

ber.: 93.1044, gef.: 93.1045, $\Delta = 0.1$ mmu

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **14d** wird in sehr guter Ausbeute erhalten.

Versuch 11: Darstellung von 3-[2,2-Dimethylpropyl]-1-bis(trimethylsilyl)-phosphonium-2,4-dichlor-2,4-diboretan-3-id (**21a**) und 3-[2,2-Dimethylpropyl]-1-bis(trimethylsilyl)phosphonium-2-chlor-4-bis(trimethylsilyl)phosphyl-2,4-di-boretan-3-id (**21b**)

Ansatz: 1.32 g (4.02 mmol) **14a**
 4.20 g (16.76 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin

14a und Tris(trimethylsilyl)phosphin werden für 2½ h bei 130 °C unter Rückfluß erhitzt und danach die flüchtigen Bestandteile (Me₃SiH, überschüssiges P(SiMe₃)₃) bei HV entfernt. Der erhaltene rotbraune Rückstand wird einer Säbelkolbendestillation unterzogen. Man erhält eine orangefarbene Fraktion (100 °C/0.02 mbar) bestehend aus **21a**, **21b** im Verhältnis 1:3 und Spuren von **22**. Das erhaltene Öl kristallisiert in wenig CH₂Cl₂ bei 4 °C, es fallen sowohl gelbe (**21b**) als auch farblose Kristalle (**22**) an.

Ausbeute: 220 mg [**21a** (15.5 %), **21b** (11.1 %) und Spuren von **22**]

Eigenschaften: orangefarbenes Öl, aus dem **21b** und **22** als gelbe bzw. farblose Kristalle anfallen, Sdp.: 100 °C/0.02 mbar, Summenformel: **21a**: C₈H₂₀B₂Cl₂PSi₂, M_r: 295.92 g/mol, **21b**: C₁₈H₄₇B₂ClP₂Si₄, M_r: 494.93 g/mol, **22**: C₁₂H₃₆B₂Cl₄P₂Si₄, M_r: 518.14 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): **21a**: δ = 1.03 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.27 [s, 2H, CH₂]

21b: δ = 0.26 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.38 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.42 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.84 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.02 [s, 2H, CH₂]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): **21a**, **21b**: δ = 39.2

EI-MS: **21a**: *m/z* (%): 352 (M⁺, 1), 295 (M⁺ – C₄H₉, 8), 187 (M⁺ – C₄H₉ – Me₃SiCl, 6), 73 (SiMe₃⁺, 100), 57 (C₄H₉⁺, 4)

21b: *m/z* (%) = 494 (M⁺, 1), 458 (M⁺ – HCl, <1), 437 (M⁺ – C₄H₉, 3), 421 (M⁺ – SiMe₃, 1), 365 (M⁺ – C₄H₈ – SiMe₃, 1), 73 (SiMe₃⁺, 100), 57 (C₄H₉⁺, 6)

H.R. EI-MS: **21a**: ¹²C₁₂¹H₂₉¹¹B₂³⁵Cl₂³¹P₁²⁸Si₂ (M⁺)

ber.: 352.1109, gef.: 352.1064, Δ = 4.5 mmu

¹²C₈¹H₂₀¹¹B₂³⁵Cl₂³¹P₁²⁸Si₂ (M⁺ – C₄H₉)

ber.: 295.0404, gef.: 295.0399, Δ = 0.5 mmu

21b: ¹²C₁₈¹H₄₇¹¹B₂³⁵Cl₁³¹P₂²⁸Si₄ (M⁺)

ber.: 494.2104, gef.: 494.2094, Δ = 1.0 mmu

Ergebnis: Die Umsetzung von **14a** mit P(SiMe₃)₃ führt zu den Homoaromaten **21a** und **21b** in schlechten Ausbeuten. Die Struktur von **21b** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Die strukturanalytischen sowie die spektroskopischen und spektrometrischen Daten von **22** stimmen mit der Literatur^[61] überein.

Versuch 12: Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethen (13'a), 1,1,1-Tris(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethan (14'a), 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethan (23'a), 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-1-trimethylsilylethan (24'a)

Ansatz:	9.82 g	(0.1 mol)	Trimethylsilylacetylen
	40 ml	(0.1 mol)	<i>n</i> Butyllithium (2.5M in Hexan)
	37.5 g	(0.32 mol)	Bortrichlorid
	14.85 g	(0.2 mol)	Trimethylsilan
	300 ml		Pentan

Durchführung analog Versuch 4.

Bei der Vakuumdestillation erhält man zwei farblose Fraktionen (Fraktion 1: 43 °C/0.065 mbar (**13'a**), Fraktion 2: 65 °C/0.065 mbar (**14'a**, **23'a**, **24'a**)).

1,1-Bis(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethen (**13'a**):

Ausbeute: 6.00 g (22.9 %)

Eigenschaften: farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich durch Luftkontakt sehr schnell dunkel färbt, Sdp.: 43 °C/0.065 mbar, Summenformel: C₅H₁₀B₂Cl₄Si, M_r: 261.65 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.22 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 7.12 [s, 1H, CH]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, C₆D₆): δ = 60.5 [s, 1B], 57.4 [s, 1B]

EI-MS: *m/z* (%) = 260 (M⁺, 6), 245 (M⁺ – CH₃, 58), 225 (M⁺ – Cl, 10), 163 (M⁺ – H – CH₃ – BCl₂, 34), 73 (SiMe₃⁺, 100)

1,1,1-Tris(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethan (**14'a**), 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-2-trimethylsilylethan (**23'a**), 1,1,2-Tris(dichlorboryl)-1-trimethylsilylethan (**24'a**):

Ausbeute: 5.23 g (15.2 %)

Eigenschaften: farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich durch Luftkontakt sehr schnell dunkel färbt, Sdp.: 65 °C/0.065 mbar, Summenformel: C₅H₁₁B₃Cl₆Si, M_r: 344.38 g/mol

¹¹B-NMR (64.21 MHz, C₆D₆): δ = 63.4 [s, 1B], 61.0 [s, 1B]

EI-MS: m/z (%) = 327 ($M^+ - CH_3$, 1), 272 ($M^+ - HCl - Cl$, 1), 245 ($M^+ - H$,
 $- BCl_2 - CH_3$, 2), 73 ($SiMe_3^+$, 100), 36 (HCl^+ , 82)

NICI-MS: m/z (%) = 342 (M^+ , 29)

Ergebnis: Nach Lithiierung, Metall/Bor-Austausch und anschließender Hydroborierung entsteht ein Gemisch aus dem einfach (**13'a**) und den doppelt hydroborierten Konstitutionsisomeren **14'a**, **23'a** und **24'a**, die destillativ nicht getrennt werden konnten. Eine Interpretation der NMR-Spektren ist nicht möglich. Die Charakterisierung sowie das Produktverhältnis der Isomeren erfolgt anhand der synthetisierten Catecholderivate (s. Versuch 12 und 13).

Versuch 13: Darstellung von 1,1-Bis(catecholboryl)-2-trimethylsilylethen (13'b)

Ansatz:	0.52 g	(2 mmol)	13'a
	0.44 g	(4 mmol)	Brenzcatechin
	40 ml		Methylenchlorid

Durchführung analog Versuch 5.

Ausbeute: 0.75 g (84.6 %)

Eigenschaften: beigefarbener schaumartiger Feststoff, Summenformel:
 $C_{17}H_{18}B_2O_4Si$, M_r : 336.03 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.31 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$], 6.99-7.36 [m, 8H, C_6H_4],
 7.95 [s, 1H, CH]

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.1

EI-MS: m/z (%) = 336 (M^+ , 25), 321 ($M^+ - CH_3$, 82), 262 ($M^+ - H -$
 $SiMe_3$, 4), 229 ($M^+ + H - Bcat$, 3), 203 ($M^+ + H - CH_3 - Bcat$, 12),
 92 ($C_6H_4O^+$, 16), 73 ($SiMe_3^+$, 100)

H.R. EI-MS: $^{12}C_{17}^{1}H_{18}^{11}B_2^{16}O_4^{28}Si$ (M^+)
 ber.: 336.1161, gef.: 336.1187, Δ = 2.6 mmu

Ergebnis: Die Darstellung von **13'b** gelingt in sehr guter Ausbeute.

Versuch 14: Darstellung von 1,1,1-Tris(catecholboryl)-2-trimethylsilyl-
 than (**14'b**), 1,1,2-Tris(catecholboryl)-2-trimethylsilylethan
 (**23'b**), 1,1,2-Tris(catecholboryl)-1-trimethylsilylethan (**24'b**)

Ansatz: 0.69 g (2 mmol) **14'a, 23'a, 24'a** (Gemisch)
 0.66 g (6 mmol) Brenzcatechin
 40 ml Methylenchlorid

Durchführung analog Versuch 5.

Der erhaltene beigefarbene Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Es fallen farblose Kristalle von **23'a** und **24'a** an.

Ausbeute: 0.81 g (88.7 %, Produktverhältnis: **14'b** : **23'b** : **24'b** = 15:8.5:1)

Eigenschaften: beigefarbener Feststoff, aus dem **23'b** und **24'b** als farblose
 Kristalle anfallen, Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{B}_3\text{O}_6\text{Si}$, M_r : 455.95
 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): **14'b**: $\delta = 0.20$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.99 [s, 2H, CH_2],
 6.93-7.30 [m, 12H, C_6H_4]

23'b: $\delta = 0.09$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.82 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHBcat}$], 2.18 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $\text{CH}(\text{Bcat})_2$], 6.93-
 7.30 [m, 12H, C_6H_4]

24'b: $\delta = 0.01$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.75 [s, 2H, CH_2], 6.93-7.30 [m,
 12H, C_6H_4]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.8$

EI-MS: m/z (%) = 456 (M^+ , 9), 441 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 7), 383 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 1),
 322 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{Bcat}$, 7), 203 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2\text{Bcat}$, 1), 92
 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^+$, 7), 73 (SiMe_3^+ , 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{23}^{1}\text{H}_{23}^{11}\text{B}_3^{16}\text{O}_6^{28}\text{Si}_1$ (M^+)

ber.: 456.1543, gef.: 456.1551, $\Delta = 0.8$ mmu

Ergebnis: Die Darstellung der Catecholderivate erfolgt in sehr guter
 Ausbeute. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten lassen sich Rückschlüsse
 auf das Produktgemisch von Versuch 12 ziehen. Die Strukturen
 von **23'b** und **24'b** werden durch Röntgenstrukturanalyse
 bestätigt.

Versuch 15: Darstellung von 1,1-Bis(dichlorboryl)-2-mesitylethen (13*a) und 1,5-Bis(2-mesitylethyl)-2,3,4-trichlor-1,5-dicarba-c/oso-pentaboran(5) (11*a)

Ansatz:	7.21 g	(0.05 mol)	Mesitylacetylen
	20 ml	(0.05 mol)	<i>n</i> Butyllithium (2.5M in Hexan)
	18.8 g	(0.16 mol)	Bortrichlorid
	7.42 g	(0.1 mol)	Trimethylsilan
	350 ml		Pentan

Durchführung analog Versuch 4.

Durch Vakuumdestillation (Diffusionspumpe) erhält man eine gelbe Fraktion bei 90 °C/6.5·10⁻⁵ mbar.

Destillat:

Ausbeute: 2.90 g (18.8 %)

Eigenschaften: gelbe, zähe Flüssigkeit, die bei 4 °C orange-rot wird, an der Luft rauchend, Sdp.: 90 °C/6.5·10⁻⁵ mbar, Summenformel: C₁₁H₁₂B₂Cl₄, M_r: 307.65 g/mol

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 59.6 [s, 1B], 52.4 [s, 1B]

NICI-MS: *m/z* (%) = 306 (M⁺, 100), 291 (M⁺ – CH₃)

Destillationsrückstand:

Eigenschaften: viskoses, dunkelbraunes Öl

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 24.7

NICI-MS: *m/z* (%) = 428 (M⁺, 100) M = C₂₂H₂₆B₃Cl₃

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **14*a** konnte nicht isoliert werden. Stattdessen erhält man das einfach hydroborierte Produkt **13*a** in schlechter Ausbeute. Sowohl das ¹¹B-NMR-Spektrum als auch das Massenspektrum des Destillationsrückstandes weisen auf das Vorliegen von **11*a** hin. Jedoch kann **11*a** nicht isoliert werden.

Versuch 16: Darstellung von 1,1-Bis(catecholboryl)-2-mesitylethen (13*b)

Ansatz: 0.39 g (1.27 mmol) **13*a**

0.28 g (2.54 mmol) Brenzcatechin
30 ml Methylenchlorid

Durchführung analog Versuch 5.

Ausbeute: 0.36 g (74.3 %)

Eigenschaften: beigefarbener Feststoff, Summenformel: $C_{23}H_{20}B_2O_4$, M_r : 382.03 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.17 [s, 6H, *o*-CH₃], 2.28 [s, 3H, *p*-CH₃], 6.81 [s, 2H, Ar-H], 6.94-7.31 [m, 8H, C₆H₄], 8.57 [s, 1H, B₂CCH]

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.4

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.3 [*o*-CH₃], 21.1 [*p*-CH₃], 112.6, 122.5, 148.2 [C₆H₄], 112.6, 122.7, 148.4 [C₆H₄], 128.2, 134.6, 135.8, 137.3 [Ar-C], 167.3 [CH]

EI-MS: m/z (%) = 382 (M^+ , 79), 367 ($M^+ - CH_3$), 133 ($C_{10}H_{13}^+$, 100), 91 ($C_7H_7^+$, 15), 77 ($C_6H_5^+$, 21)

H.R. EI-MS: $^{12}C_{23}^{1}H_{20}^{11}B_2^{16}O_4$ (M^+)
ber.: 382.1548, gef.: 382.1545, Δ = 0.3 mmu

Ergebnis: Die Derivatisierung mit Brenzcatechin gelingt in guter Ausbeute.

Versuch 17: Darstellung von 1,5-Bis(3,3-dimethylbut-1-yl)-2,3,4-trichlor-1,5-dicarba-c/oso-pentaboran(5) (11a)

Ansatz: 5.30 g (11.8 mmol) **14a**

14a wird lösungsmittelfrei für 2 h bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C erhitzt. Dabei ist eine Gasentwicklung ($\rightarrow BCl_3$) beobachtbar. Das gelbbraune Produktgemisch wird einer Säbelkolbendestillation unterworfen, wobei eine farblose Flüssigkeit bei 54 °C/0.02 mbar übergeht, die beim Abkühlen kristallisiert.

Ausbeute: 606 mg (24.6 %)

Eigenschaften: farblose Nadeln, an der Luft rauchend, Smp.: 61 °C, Sdp.: 54 °C/0.02 mbar, Summenformel: $C_{12}H_{22}B_3Cl_3$, M_r : 305.10 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.02 [s, 18H, C(CH₃)₃], 2.09 [s, 4H, CH₂]

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.1

^{13}C -NMR (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.7$ [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 31.6 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 38.5 [CH_2], 94 (br., CB_3)

EI-MS: m/z (%) = 289 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 87), 247 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 21), 57 (C_4H_9^+ , 100)

PICI-MS: m/z (%) = 303 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100), 289 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 11), 261 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7^+$, 5)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{12}^1\text{H}_{22}^{11}\text{B}_3^{35}\text{Cl}_3$ (M^+)

ber.: 304.1001, gef. 304.1034, $\Delta = 3.3$ mmu

$^{12}\text{C}_{11}^1\text{H}_{19}^{11}\text{B}_3^{35}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$)

ber.: 289.0906, gef.: 289.0869, $\Delta = 3.7$ mmu

C,H-Analyse: ber.: C 47.24 % H 7.27 %
gef.: C 46.87 % H 7.47 %

Ergebnis: Das gewünschte *closo*- C_2B_3 -Carboran **11a** wird in schlechter Ausbeute erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 18: Darstellung von 1,5-Bis(3,3-dimethylbut-1-yl)-2,3,4-trimethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran(5) (**11d**)

Ansatz 1: 0.50 g (2.43 mmol) **14d**
5 ml Toluol

Eine Lösung aus 0.50 g **14d** in 5 ml Toluol wird für 1½ h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein brauner zähflüssiger Rückstand erhalten wird.

Ansatz 2: 124 mg (0.4 mmol) **11a**
0.4 ml (4 mmol) Trimethylaluminium
15 ml Hexan

Durchführung analog Versuch 10.

Ausbeute: 71 mg (71.6 %)

Ansatz 3: 170 mg (0.56 mmol) **11a**
1.1 ml (1.67 mmol) Methyllithium (1.6M in Et_2O)

15 ml

Diethylether

Eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 170 mg **11a** in 15 ml Et_2O wird mit 1.67 mmol MeLi versetzt. Anschließend lässt man auftauen, trennt mit einer G4-Umkehrfritte von entstandem LiCl ab und entfernt das LM im HV. Dabei wird **11d** als zähflüssiges, schwach gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 101 mg (74.3 %)

Eigenschaften: zähflüssiges, schwach gelbes Öl, Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{B}_3$, M_r : 243.84 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.23 [s, 9H, BCH_3] 2.17 [s, 4H, CH_2]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.3$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ [BCH_3], 29.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.6 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 39.6 [CH_2]

EI-MS: m/z (%) = 244 (M^+ , 7), 229 ($M^+ - \text{CH}_3$, 7), 187 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 17), 173 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$, 8), 131 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$, 23), 57 (C_4H_9^+ , 100), 41 (C_3H_5^+ , 80)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{15}^{1}\text{H}_{31}^{11}\text{B}_3$ (M^+)

ber.: 244.2725, gef.: 244.2715, $\Delta = 1.0$ mmu

$^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_{28}^{11}\text{B}_3$ ($M^+ - \text{CH}_3$)

ber.: 229.2483, gef.: 229.2477, $\Delta = 0.6$ mmu

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **11d** wird bei allen drei Ansätzen erhalten. Bei Ansatz 1 entstehen jedoch Nebenprodukte, die sich nicht abtrennen lassen. Die Ausbeuten bei Ansatz 2 und 3 sind sehr gut.

Versuch 19: Umsetzung von **11a** mit $t\text{BuLi}$

Ansatz: 550 mg (1.8 mmol) **11a**
3.2 ml (5.42 mmol) $t\text{Butyllithium}$ (1.7M in Pentan)
30 ml Pentan

Eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 170 mg **11a** in 30 ml Pentan wird mit 5.42 mmol $t\text{BuLi}$ versetzt. Anschließend lässt man auftauen, trennt mit einer G4-

Umkehrfritte von entstandem LiCl ab und entfernt das LM im HV. Dabei wird ein flüssiger, gelber Rückstand erhalten, der einer Säbelkolbendestillation unterworfen wird. Bei 40 °C/0.054 mbar geht eine farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 196 mg

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, Sdp.: 40 °C/0.054 mbar, Summenformel: $C_{24}H_{49}B_3$, M_r : 370.08 g/mol

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.3, 10.3, 9.3

EI-MS: m/z (%) = 313 ($M^+ - C_4H_9$, 5), 257 ($M^+ - C_4H_9 - C_4H_8$, 11), 202 ($M^+ - 3C_4H_8$, 21), 146 ($M^+ - 4C_4H_8$, 12), 57 ($C_4H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 74)

PCI-MS: m/z (%) = 369 ($M^+ - H$, 100), 313 ($M^+ - C_4H_9$, 59)

Ergebnis: Die Umsetzung von **11a** mit t Butyllithium führt zu einem Produktgemisch. Das ^{11}B -NMR- und das Massenspektrum deuten auf das Vorliegen von **11e** neben Verbindungen gleicher Summenformel hin. Wahrscheinlich findet bei der Reaktion eine Umlagerung statt. Eine destillative Trennung der entstandenen Verbindungen ist nicht möglich.

Versuch 20: Darstellung von 1,5-Bis(3,3-dimethylbut-1-yl)-2,3,4-tris(dimethylamino)-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran(5) (11c)

Ansatz:	224 mg	(0.73 mmol)	11a
	310 mg	(2.20 mmol)	Pentamethylsilazan
	15 ml		Hexan

Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 224 mg **11a** in 15 ml Hexan wird 310 mg Pentamethylsilazan getropft. Man läßt auftauen und für 4 h bei R.T. rühren. Anschließend werden alle leichtflüchtigen Bestandteile (entstandenes Me_3SiCl und Hexan) entfernt, wobei **11c** als farbloser, aufschäumender Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 193 mg (79.4 %)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Summenformel: $C_{18}H_{40}B_3N_3$, M_r : 330.97 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.00 [s, 18H, $C(CH_3)_3$], 2.16 [s, 4H; CH_2], 2.77 [s, 18H, $N(CH_3)_2$]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.3$

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): $\delta = 32.1$ [C(CH₃)₃], 34.9 [C(CH₃)₃], 38.9 [CH₂], 42.5 [N(CH₃)₂]

EI-MS: m/z (%) = 331 (M⁺, 45), 316 (M⁺ – CH₃, 1), 260 (M⁺ – C₅H₁₁, 1), 57 (C₄H₉⁺, 100), 44 (NMe₂⁺, 73)

H.R. EI-MS: ¹²C₁₈¹H₄₀¹¹B₃¹⁴N₃ (M⁺)
ber.: 331.3497, gef.: 331.3499, $\Delta = 0.2$ mmu

Ergebnis: Die Aminierung des Carborans zu **11c** gelingt in sehr guter Ausbeute.

Versuch 21: Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris[3,3-dimethyl-1-butinyl]-1,5-dicarba-*c*loso-pentaboran (**11i**)

Ansatz:	212 mg	(0.7 mmol)	11a
	172 mg	(2.1 mmol)	3,3-Dimethyl-1-butin
	0.83 ml	(2.1 mmol)	<i>n</i> Butyllithium (2.5M in Hexan)
	25 ml		Hexan

Das Lithiumsalz wird in 15 ml Hexan analog Versuch 4 hergestellt und bei –78 °C zu einer Lösung von 212 mg **11a** in 10 ml Hexan gegeben. Anschließend läßt man auftauen, trennt von entstandenem LiCl mit einer G4-Umkehrfritte ab und entfernt das LM im HV. Dabei wird **11i** als farbloser Feststoff erhalten, das aus wenig Toluol bei 4 °C kristallisiert. Es fallen farblose Kristalle von **11i** an.

Ausbeute: 236 mg (76.8 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: 83 °C, Summenformel: C₃₀H₄₉B₃, M_r: 442.15 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.20 [s, 27H, C(CH₃)₃], 2.27 [s, 4H, CH₂]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.4$

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): $\delta = 29.9$ [C(CH₃)₃], 30.8 [C(CH₃)₃], 32.0 [C(CH₃)₃], 32.3 [C(CH₃)₃], 39.6 [CH₂]

EI-MS: m/z (%) = 442 (M⁺, 100), 427 (M⁺ – CH₃, 10), 385 (M⁺ – C₄H₉, 43), 329 (M⁺ + H – 2C₄H₉, 37), 57 (C₄H₉⁺, 49)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{30}^{1}\text{H}_{49}^{11}\text{B}_3$ (M^+)
ber.: 442.4188, gef.: 442.4151, $\Delta = 3.7$ mmu

Ergebnis: Die Substitution der Chloratome durch stabförmige t Butylacetylid-Einheiten erfolgt in guten Ausbeuten. Die Struktur von **11i** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 22: Darstellung von 1,5-Dineopentyl-2,3,4-tris[2-phenyl-1-ethinyl]-1,5-dicarba-*c/oso*-pentaboran (**11j**)

Ansatz:	123 mg	(0.4 mmol)	11a
	124 mg	(1.2 mmol)	Phenylacetylen
	0.48 ml	(1.2 mmol)	<i>n</i> Butyllithium (2.5M in Hexan)
	25 ml		Hexan

Durchführung analog Versuch 21.

Der erhaltene gelbe Feststoff wird mit wenig Toluol aufgenommen und bei 4 °C kristallisiert. Es fallen farblose Kristalle von **11j** an.

Ausbeute: 127 mg (62.7 %)

Eigenschaften: gelbe Kristalle, Smp.: 94 °C, Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{B}_3$, M_r : 502.12 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.53 [s, 4H, CH_2], 7.30-7.51 [m, 15H, Ar-H]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.4$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.9$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 39.9 [CH_2], 108 [br., CB_3], 122.9 [*ipso*- C_{Ar}], 128.3 [*m*- C_{Ar}], 129.1 [*p*- C_{Ar}], 132.1 [*o*- C_{Ar}]

EI-MS: m/z (%) = 502 (M^+ , 55), 446 ($\text{M}^+ + \text{H} - \text{C}_4\text{H}_9$, 13), 402 ($\text{M}^+ + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_5$, 9), 389 ($\text{M}^+ + \text{H} - 2\text{C}_4\text{H}_9$, 16), 57 (C_4H_9^+ , 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{37}^{11}\text{B}_3$ (M^+)
ber.: 502.3207, gef.: 502,3191 $\Delta = 1.6$ mmu

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **11j** wird in mäßigen Ausbeuten erhalten. Die Struktur von **11j** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 23: Verbrückungsversuche von **11a** mittels Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian, Dilithiumacetylid und 1,8-Dilithium-1,7-octadiid

Ansätze:

	11a	LM	Zweites Edukt	Bedingungen
1) $(\text{CH}_3)_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	150 mg 0.49 mmol	15 ml Pentan	43 mg 0.25 mmol	-60 °C → R.T.
2) $(\text{CH}_3)_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	431 mg 1.41 mmol	15 ml Toluol	124 mg 0.71 mmol	RF 3 h
3) $(\text{CH}_3)_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	380 mg 1.24 mmol	–	219 mg 1.24 mmol	200 °C 3 h
4) $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{S}$	130 mg 0.43 mmol	15 ml Pentan	76 mg 0.43 mmol	-60 °C → R.T.
5) $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{S}$	150 mg 0.49 mmol	15 ml Toluol	88 mg 0.49 mmol	RF 3 h
6) $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$	168 mg 0.55 mmol	30 ml Hexan	11 mg 0.28 mmol	-78 °C → R.T.
7) $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$	190 mg 0.62 mmol	30 ml Toluol	24 mg 0.62 mmol	RF 3 h
8) $[\text{LiC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2]_2$	248 mg 0.81 mmol	30 ml Hexan	43 mg 0.41 mmol	-78 °C → R.T.
9) $[\text{LiC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2]_2$	202 mg 0.66 mmol	30 ml Toluol	35 mg 0.33 mmol	RF 3 h
10) $[\text{LiC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2]_2$	202 mg 0.66 mmol	150 ml Hexan	35 mg 0.33 mmol	R.T. 3 d rühren

11a wird im jeweiligen LM bei oben genannter Temperatur vorgelegt und mit dem zweiten Edukt bei den beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Bei den Reaktionen 6-10 werden diese vorher *in situ* hergestellt.

Ergebnis: Die Ansätze 1, 2, 4, 6 und 8 führen zu keiner Reaktion, die Edukte werden vollständig zurückerhalten. Bei den Umsetzungen 3, 5, 7 und 9 beobachtet man die Zersetzung von **11a**. Beim Hochverdünnungsversuch 10 findet auch keine Reaktion statt. Hinweise auf das Vorliegen von ansa-Verbindungen bzw. Catenane gibt es nicht.

Versuch 24: Darstellung von **1,1-Bis(diiodboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (13k)**

Ansatz: 9.1 g (37.0 mmol) **13a**
32.65 g (83.4 mmol) Bortriiodid

Man rührt 9.1 g **13a** ohne LM 1 h bei R.T. mit 32.65 g Bortriiodid und legt anschließend langsam Vakuum an. Nach dreistündigem Rühren im HV wird der rotviolette Rückstand einer Säbelkolbendestillation unterworfen. Bei 90 °C/0.02 mbar geht **13k** als gelbliche Flüssigkeit über, die sich durch Lichteinwirkung langsam rotviolett färbt.

Ausbeute: 19.1 g (84.5 %)

Eigenschaften: schwach gelbe, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren durch Iod-Bildung langsam rötlich färbt, Sdp.: 90 °C/0.02 mbar, Summenformel: C₆H₁₀B₂I₄, M_r: 611.38 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.06 [s, 1H, CH]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 44.7 [s, 1B], 37.1 [s, 1B]

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 29.9 [C(CH₃)₃], 38.3 [C(CH₃)₃], 160 [br., CB₂], 176.6 [CH]

EI-MS: *m/z* (%) = 612 (M⁺, <1), 485 (M⁺ – I, 91), 484 (M⁺ – HI, 48), 357 (M⁺ – I – HI, 72), 347 (M⁺ – BI₂, 4), 301 (M⁺ – 2I – C₄H₉, 10), 265 (BI₂⁺, 44), 229 (M⁺ – 2HI – I, 18), 205 (M⁺ – BI₂ – I – CH₃, 47),

163 ($M^+ - B_2 - I - C_4H_9$, 28), 128 (HI^+ , 19), 127 (I^+ , 16), 93 ($C_6H_{10}B^+$, 100), 57 ($C_4H_9^+$, 34)

H.R. EI-MS: $^{12}C_6^{1}H_{10}^{11}B_2^{127}I_4 (M^+)$

ber.: 611.7121, gef.: 611.7134, $\Delta = 1.3$ mmu

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **13k** wird in sehr guter Ausbeute erhalten.

Versuch 25: Darstellung von 1,3-Diiod-6-[2-methylprop-2-yl]-4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diborafulven (9k)

Ansatz:	11.36 g	(18 mmol)	13k
	1.48 g	(18 mmol)	3-Hexin
	20 ml		Hexan

Zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von **13k** in 15 ml Hexan wird langsam 3-Hexin getropft. Man läßt auftauen und für 12 h bei R.T. rühren, wobei sich das Produktgemisch dunkel färbt (Iod-Abspaltung). Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in einen Säbelkolben destilliert. Bei 75 °C/0.018 mbar geht **9k** als gelbe Flüssigkeit über.

Ausbeute: 5.99 g (73.3 %)

Eigenschaften: gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren durch Iod-Bildung langsam rötlich färbt, Sdp.: 75 °C/0.018 mbar, Summenformel: $C_{12}H_{20}B_2I_2$, M_r : 439.72 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.06$ [t, 6H, $^3J_{HH} = 7.59$ Hz, CH_2CH_3], 1.07 [t, 6H, $^3J_{HH} = 7.59$ Hz, CH_2CH_3], 1.34 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 2.49 [q, 2H, $^3J_{HH} = 7.59$ Hz, CH_2CH_3], 2.60 [q, 2H, $^3J_{HH} = 7.59$ Hz, CH_2CH_3], 7.10 [s, 1H, CH]

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 61.8$

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 13.6, 13.8$ [CH_2CH_3], 24.0, 24.2 [CH_2CH_3], 31.1 [$C(CH_3)_3$], 36.9 [$C(CH_3)_3$], 150 [br., CB_2], 172.1 [C6], 173, 184 [br., C4, C5]

EI-MS: m/z (%) = 440 (M^+ , 7), 313 ($M^+ - I$, 100), 312 ($M^+ - HI$, 48), 221 ($M^+ - I - C_6H_9B$, 17), 128 (HI^+ , 33), 127 (I^+ , 15), 57 ($C_4H_9^+$, 23)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{20}^{11}\text{B}_2^{127}\text{I}_2 (\text{M}^+)$
ber.: 439.9883, gef.: 439.9862, $\Delta = 2.1$ mmu

Ergebnis: Die Darstellung des Fulvens **9k** gelingt in sehr guter Ausbeute.

Versuch 26: Darstellung von 1,3-Dimethyl-6-[2-methylprop-2-yl]-4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diborafulven (**9d**) und *nido*-2,3,4,5-Tetracarbahexaboran (**2d,d'**)

Ansatz:	5.45 g	(12.4 mmol)	9k
	0.8 ml	(8.27 mmol)	Trimethylaluminium
	40 ml		Pentan

9k wird in 20 ml Pentan vorgelegt und auf -15 °C gekühlt. Innerhalb von 20 min tropft man AlMe_3 , welches in 20 ml Pentan gelöst ist, zu. Dabei entfärbt sich die rote Lösung und ein gelblicher Niederschlag wird gebildet. Nach dem Auftauen und 12 h Rühren bei R.T. wird der entstandene Niederschlag von Aluminiumtriodid über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das LM des Filtrats im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein gelbes, zähflüssiges Öl.

Eigenschaften: gelbes, zähflüssiges Öl, nicht destillierbar, da dadurch sowohl die Umlagerung zu C_4B_2 -Carboranen **2d,d'** als auch die Polymerisierung begünstigt wird, das Rohprodukt ist selbst bei -80 °C nur einige Stunden aufbewahrbar, Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{B}_2$, M_r : 215.98 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): **9d** $\delta = 2.36$ [q, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH_2CH_3], 6.48 [s, CH]
2d: $\delta = -0.5$ (br., $\text{B}_{\text{ap}}\text{CH}_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 80$ (br.), 68.4, 19.6, -43.8, -45.5

EI-MS: m/z (%) = 216 (M^+ , 23), 201 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 16), 187 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 8), 173 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 14), 159 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 9), 57 (C_4H_9^+ , 47), 41 (C_3H_5^+ , 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_{26}^{11}\text{B}_2 (\text{M}^+)$
ber.: 216.2221, gef.: 216.2219, $\Delta = 0.2$ mmu
 $^{12}\text{C}_{13}^{1}\text{H}_{23}^{11}\text{B}_2 (\text{M}^+ - \text{CH}_3)$

ber.: 201.1986, gef.: 201.1990, $\Delta = 0.4$ mmu

Ergebnis: Die Methylierung von **9k** zu **9d** gelingt. Das gewünschte Produkt kann jedoch nicht isoliert werden, da es sich schnell zu *nido*-C₄B₂-Carboranen **2d,d'** umlagert oder polymerisiert.

Versuch 27: **Darstellung von *nido*-1,2,3-Triethyl-4,6-dimethyl-5-[2,2-dimethylpropyl]-2,3,5-tricarbahexaboran (10d)**

Ansatz:	0.54 g	(2.5 mmol)	9d
	1.7 g	(12 mmol)	Diethylboran
	3.53 g	(36 mmol)	Triethylboran
	20 ml		Pentan

Zunächst wird das Diethylboran, welches im Gleichgewicht mit Triethylboran und niedriger alkyliertem Boran steht, mit dem dreifachen Volumen an Triethylboran versetzt und 1 h gerührt. Dieses Gemisch wird zu **9d** in 20 ml Pentan bei 0 °C gegeben und 12 h gerührt. Danach werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein gelblicher, zähflüssiger Rückstand erhalten wird.

Eigenschaften: gelbliches, zähflüssiges Öl, Summenformel: C₁₆H₃₃B₃, M_r: 215.98 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.1$ [m, br., C-H-B],

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): $\delta = 80$ (br.), 21.2 [s, 2B], -37.3 [s, 1B]

EI-MS: m/z (%) = 257 (M⁺ - H, 100), 243 (M⁺ - CH₃, 6), 217 (M⁺ - H - BC₂H₅, 10), 203 (M⁺ - CH₃ - BC₂H₅, 11), 161 (M⁺ - BC₂H₅ - C₄H₉, 9), 57 (C₄H₉⁺, 10), 41 (C₃H₅⁺, 35)

H.R. EI-MS: ¹²C₁₆¹H₃₂¹¹B₃ (M⁺ - H)

ber.: 257.2763, gef.: 257.2773, $\Delta = 1.0$ mmu

Ergebnis: Da **10d** einer Destillation nicht standhält und schon das Edukt nicht frei von Verunreinigungen einsetzbar ist, gelingt es nicht, saubere ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zu erhalten. Man findet jedoch ein charakteristisches Signal für ein verbrückendes H-Atom. Das ¹¹B-NMR-Spektrum sowie das Massenspektrum weisen ebenfalls auf das Vorliegen von **10d** hin.

Versuch 28: Darstellung von Tetracarbonyl-(1,3-dimethyl-6-[2-methylprop-2-yl]-4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diborafulven)molybdän (31d)

Ansatz:	145 mg	(0.70 mmol)	9d
	184 mg	(0.70 mmol)	Molybdänhexacarbonyl
	30 ml		Toluol

Eine Suspension von Molybdänhexacarbonyl in 30 ml Toluol wird bei 20 °C mit **9d** versetzt und 4 h am Rückfluß erhitzt, wobei eine intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten ist. Nach Entfernen des LMs im Vakuum wird der Rückstand über eine Al₂O₃-Säule (5% H₂O) chromatographiert. Dabei wird ein intensiv gelbes Öl erhalten.

Eigenschaften: gelbes Öl, das zum Teil bei -30 °C kristallisiert, Summenformel: C₁₈H₂₆B₂MoO₄, Mr: 423.98 g/mol

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 36, 19.6, -43.8, -45.5

EI-MS: *m/z* (%) = 426 (M⁺, 1), 398 (M⁺ - CO, 13), 370 (M⁺ - 2CO, 6), 342 (M⁺ - 3CO, 7), 28 (CO⁺, 100)

H.R. EI-MS: ¹²C₁₈¹H₂₆¹¹B₂⁹⁸Mo₁¹⁶O₄ (M⁺)
ber.: 426.1071, gef.: 426.1062, Δ = 0.9 mmu
¹²C₁₇¹H₂₆¹¹B₂⁹⁸Mo₁¹⁶O₃ (M⁺ - CO)
ber.: 398.1122, gef.: 398.1112, Δ = 1.0 mmu

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **31d** wird massenspektrometrisch nachgewiesen. Auch das ¹¹B-NMR-Spektrum liefert Hinweise auf die Existenz von **31d**. Die als Verunreinigung vorliegenden C₄B₂-Carborane können selbst nach einer säulenchromatographischen Trennung nicht entfernt werden. Die erhaltenen Kristalle sind leider für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet.

Versuch 29: Umsetzung von 14a mit Bortriiodid

Ansatz:	8.27 g	(25.2 mmol)	14a
	19.73 g	(50.4 mmol)	Bortriiodid

30 ml

Hexan

19.73 g B₆ werden in 30 ml Hexan vorgelegt, mit 8.27 g **14a** versetzt und für 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird für weitere 12 h bei R.T. gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, wobei ein rotbrauner, zäher Rückstand erhalten wird.

Eigenschaften: rotbraunes, zähes Öl, Produktgemisch aus **14k¹**, **14k²** und **14k³**,
Summenformeln: C₆H₁₁B₃I₆ (**14k¹**), M_r: 877.40 g/mol;
C₆H₁₁B₃I₄Cl₂ (**14k²**), M_r: 694.51 g/mol; C₆H₁₁B₃I₂Cl₄ (**14k³**), M_r:
511.61 g/mol.

EI-MS: m/z (%) = 567 (M⁺ – I, **14k²**, 3), 475 (M⁺ – Cl, **14k³**, 5), 265 (B₂⁺,
18), 57 (C₄H₉⁺, 100), 41 (C₃H₅⁺, 47)

H.R. EI-MS: **14k²**: ¹²C₆¹H₁₁¹¹B₃³⁵Cl₂¹²⁷I₃ (M⁺ – I)
ber.: 566.7679, gef.: 566.7665, Δ = 1.4 mmu
14k³: ¹²C₆¹H₁₁¹¹B₃³⁵Cl₃¹²⁷I₂ (M⁺ – Cl)
ber.: 474.8379, gef.: 474.8337, Δ = 4.2 mmu

Ergebnis: Die NMR-Spektren zeigen, daß ein Produktgemisch entstanden ist, lassen aber keine Interpretation zu. Im EI-Massenspektrum lassen sich die teilweise substituierten Verbindungen **14k²** und **14k³** nachweisen. Das komplett substituierte **14k¹** entsteht auch (siehe Versuch 30), kann jedoch nicht detektiert werden.

Versuch 30: Umsetzung des Gemisches **14k¹**, **k²**, **k³** mit 3-Hexin zu **32k¹**, **k²**

Ansatz: 5 g **14k¹**, **14k²**, **14k³**
0.68 g (8.3 mmol) 3-Hexin
40 ml Pentan

Durchführung analog Versuch 25.

Eigenschaften: gelbes, zähflüssiges, an der Luft rauchendes Öl, das sich beim Aufbewahren durch Iod-Bildung langsam rötlich färbt, Sdp.:
50 - 90 °C/0.024 mbar, Summenformeln: C₁₂H₂₁B₃I₄, **32k¹**, M_r:
705.35 g/mol, C₁₂H₂₁B₃I₂Cl₂, **32k²**, M_r: 522.44 g/mol

NICI-MS m/z (%) = 707 ($M^+ + H$, **32k¹**, 18), 580 ($M^+ + H - I$, **32k¹**, 100), 487 ($M^+ - Cl$, **32k²**, 40), 395 ($M^+ - I$, **32k²**, 6), 127 (I^+ , 92)

EI-MS: m/z (%) = 580 ($M^+ - I$, **32k¹**, 3), 487 ($M^+ - Cl$, **32k²**, 4), 395 ($M^+ - I$, **32k²**, 3), 265 (B_2^+ , 8), 128 (HI^+ , 10), 81 (BCl_2^+ , 4), 57 ($C_4H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 32)

H.R. EI-MS: **32k¹**: $^{12}C_{12}^{1}H_{22}^{11}B_3^{127}I_3$ ($M^+ + H - I$)
ber.: 579.9223, gef.: 579.9188, $\Delta = 3.5$ mmu
32k²: $^{12}C_{12}^{1}H_{21}^{11}B_3^{35}Cl_1^{127}I_2$ ($M^+ - Cl$)
ber.: 395.0274, gef.: 395.0309, $\Delta = 3.5$ mmu

Ergebnis: Der Ringschluß zu **32k¹** und **32k²** gelingt. Das Vorliegen von **32k¹** ist gleichzeitig ein indirekter Beweis für das Entstehen von **14k¹** in Versuch 29.

Versuch 31: Methylierung von **32k¹**, **k²** mit $AlMe_3$

Ansatz:	0.9 g	32k¹, k²
	0.5 ml (5.1 mmol)	Trimethylaluminium
	35 ml	Hexan

Durchführung analog Versuch 10.

Eigenschaften: gelbes, zähes Öl, Summenformel: $C_{16}H_{33}B_3$, M_r : 257.87 g/mol

¹¹B-NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 86, 82.3, 76, 58, 11.6, 2$

EI-MS: m/z (%) = 243 ($M^+ - CH_3$, 4), 229 ($M^+ - C_2H_5$, 5), 201 ($M^+ - C_4H_9$, 1), 57 ($C_4H_9^+$, 38), 41 ($C_3H_5^+$, 100)

PICI-MS: 257 ($M^+ - H$, 85), 243 ($M^+ - CH_3$, 100)

H.R. EI-MS: $^{12}C_{15}^{1}H_{30}^{11}B_3$ ($M^+ - CH_3$)
ber.: 243.2547, gef.: 243.2587, $\Delta = 4.0$ mmu
 $^{12}C_{14}^{1}H_{28}^{11}B_3$ ($M^+ - C_2H_5$)
ber.: 229.2458, gef.: 229.2464, $\Delta = 0.6$ mmu

Ergebnis: Die Methylierung von **32k¹**, **k²** führt zu einem Produktgemisch, das auch **32d** enthält. Jedoch kann **32d** nicht isoliert werden.

Versuch 32: Umsetzung von 2a mit B₂Cl₄

Ansatz 1:	433 mg	(2.49 mmol)	2a
	814 mg	(4.98 mmol)	Diboratetrachlorid
	35 ml		Hexan

814 mg Diboratetrachlorid werden bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf eine Lösung von 433 mg **2a** in 35 ml Hexan kondensiert, wobei ein Farbumschlag nach kanariengelb beobachtbar ist. Man läßt auftauen, 12 h bei R.T. rühren und trennt von Unlöslichem über eine G4-Umkehrfritte ab. Anschließend wird das LM im HV entfernt, wobei ein gelber, flüssiger Rückstand erhalten wird.

Eigenschaften: gelbe Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend, Summenformel: C₁₁H₂₀B₇Cl₅ (**34a**), M_r: 405.21 g/mol;

Ansatz 2:	400 mg	(2.30 mmol)	2a
	2.1 g	(12.8 mmol)	Diboratetrachlorid
	35 ml		Hexan

Durchführung analog Ansatz 1.

Eigenschaften: gelbes, zähflüssiges Öl, an der Luft stark rauchend, Summenformeln: C₁₁H₂₀B₇Cl₅ (**34a**), M_r: 405.21 g/mol; C₁₁H₂₀B₈Cl₆ (**35a**), M_r: 451.48 g/mol

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): $\delta = 68\text{--}80$ breit, $-13.5, -17.8, -17.4, -19.3, -25.3, -30, -35, -41, -44.6$

EI-MS: m/z (%) = 450 (M⁺, **35a**, 32), 404 (M⁺, **34a**, 100), 41 (C₃H₅⁺, 100)

H.R. EI-MS: **34a:** ¹²C₁₁¹H₂₀¹¹B₇Cl₅ (M⁺)

ber.: 404.0749, gef.: 404.0704, $\Delta = 4.5$ mmu

35a: ¹²C₁₁¹H₂₀¹¹B₈Cl₆ (M⁺)

ber.: 450.0468, gef.: 450.0454, $\Delta = 1.4$ mmu

Ergebnis: Die Umsetzung von **2a** mit B₂Cl₄ führt nicht zum gewünschten C₄B₄-Carboran. Im Ansatz 1 besteht das erhaltene Produktgemisch aus ca. 80 % Edukt und 10 % Polymeren. Zu einem Anteil von 10 % entsteht das C₄B₇-Carboran **34a**. Versetzt man mit einem Überschuß an B₂Cl₄ (Ansatz 2), erhält man neben **34a** und Polymeren das C₄B₈-Carboran **35a**. Sämtliche Versuche

zur Isolierung und Derivatisierung der entstandenen Carborane schlagen fehl.

Versuch 33: Darstellung von 1,2-Bis(dichlorboryl)-1,2-bis(p-methylphenyl)ethen (37e)

Ansatz: 535 mg (2.50 mmol) Bis(p-methylphenyl)acetylen
 445 mg (2.72 mmol) Diboratetrachlorid
 40 ml Hexan

445 mg B₂Cl₄ werden bei -110 °C auf eine Lösung von 535 mg (Bis(p-methylphenyl)acetylen in 40 ml Hexan kondensiert. Beim Auftauen ist eine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches beobachtbar. Nach 12 h Rühren wird vom Unlöslichen über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei **37e** in nahezu quantitativer Ausbeute als orangefarbenes Öl erhalten wird.

Ausbeute: 948 mg (quantitativ)

Eigenschaften: orangefarbenes Öl, Summenformel: C₁₆H₁₄B₂Cl₄, M_r: 369.72 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.23 [s, 6H, *p*-CH₃], 6.85 [d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, *o*-H], 6.97 [d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, *m*-H]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 50

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 21.5 [*p*-CH₃], 129.1, 135.0, 137.3, 138.5 [Ar-C], 164 [=C(BCl₂)Ar]

EI-MS: *m/z* (%) = 368 (M⁺, 52), 353 (M⁺ - CH₃, 5), 333 (M⁺ - Cl, 43), 298 (M⁺ - 2Cl, 48), 236 (M⁺ - CH₃ - BCl₂ - Cl, 100)

H.R. EI-MS: ¹²C₁₆¹H₁₄¹¹B₂³⁵Cl₄ (M⁺)

ber.: 368.0028, gef.: 368.0032, Δ = 0.4 mmu

Ergebnis: Die Diborierung gelingt in sehr guter Ausbeute.

Versuch 34: Thermolyse von 37e

Ansatz: 300 mg (0.81 mmol) **37e**

20 ml

Toluol

37e wird in Toluol gelöst und für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein rotbrauner öliger Rückstand erhalten wird, das aus wenig Pentan bei R.T. kristallisiert. Es fallen gelbe Kristalle von **39e** an.

Eigenschaften: rotbraunes Öl, das hauptsächlich das Edukt **37e** enthält. Durch geringe Feuchtigkeitsspuren entstehen **38e** und **39e**.
Summenformeln: **38e**: $C_{16}H_{14}B_2Cl_2O$, M_r : 314.81 g/mol, **39e**:
 $C_{64}H_{56}B_8Cl_6O_5$, M_r : 1204.34 g/mol

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 47.5, 50$

EI-MS: **38e:** m/z (%) = 314 (M^+ , 71)

H.R. EI-MS: **38e:** $^{12}C_{16}^{1}H_{14}^{11}B_2^{35}Cl_2^{16}O_1$ (M^+)

ber.: 314.0608, gef.: 314.0625, $\Delta = 1.7$ mmu

Ergebnis: Die Thermolyse von **37e** führt nicht zum gewünschten 1,4-Diboracyclohexan-Derivat. Stattdessen findet durch geringe Feuchtigkeitsspuren ein Ringschluß zum Oxadiborol **38e** statt, das sich seinerseits zum Tetramer **39e** umlagert. Die Struktur von **39e** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 35: Synthese von 1,1-Bis(dichlorboryl)butan (**41b**)

Ansatz:	76 g	(0.65 mol)	Bortrichlorid
	48.3 g	(0.65 mol)	Trimethylsilan
			1-Butin
	300 ml		Pentan

Bortrichlorid wird in 250 ml Pentan vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Nun wird 45 min durch Siccapent getrocknetes 1-Butin bis zur Sättigung eingeleitet. Das in 50 ml Pentan verdünnte Trimethylsilan wird aus einem auf -30 °C gekühlten Tropftrichter innerhalb 45 min zugetropft. Die farblose Reaktionslösung läßt man langsam auftauen und 12 h bei R.T. rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum (nicht unter 50 mbar) entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei **41b** bei 85 °C/200 mbar als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit übergeht.

- Ausbeute:** 61.1 g (85.8 %)
- Eigenschaften:** farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, Sdp.: 85 °C/200 mbar, Summenformel: C₄H₈B₂Cl₄, M_r: 219.54 g/mol
- ¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃):** δ = 0.91 [t, 3H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂CH₃], 1.32 [m, 2H, CH₂CH₃], 1.94 [m, 2H, B₂CHCH₂], 2.62 [m, 1H, B₂CHCH₂]
- ¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃):** δ = 60.3
- ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃):** δ = 14.3 [CH₂CH₃], 24.9 [CH₂CH₃], 32.9 [B₂CHCH₂], 49 [br., B₂CHCH₂]
- EI-MS:** m/z (%) = 218 (M⁺, 1), 183 (M⁺ – Cl, 3), 102 (M⁺ – Cl – BCl₂, 100), 81 (BCl₂⁺, 89), 43 (C₃H₇⁺, 66), 29 (C₂H₅⁺, 67)
- Ergebnis:** Die Reaktion von 1-Butin mit Bortrichlorid und Trimethylsilan im Verhältnis 1 :1 führt ausschließlich zum Hydroborierungsprodukt **41b** in sehr guten Ausbeuten.

Versuch 36: **Synthese von 1,1-Bis(diiodboryl)butan (42b) , 2,4,6-Tripropyl-1,3,5-triiod-1,3,5-triboracyclohexan (43b,b') und 2,4,6,8-Tetra-propyl-1,3,5,7-tetraiod-1,3,5-tetraboracyclooctan (44b)**

Ansatz: 6.2 g (28 mmol) **41b**
22.2 g (56 mmol) Bortriiodid

Bortriiodid wird ohne Lösungsmittel in **41b** gelöst und eine Stunde bei R.T. gerührt. Danach wird vorsichtig Vakuum (50 mbar) angelegt und zwei Stunden bei diesem Druck gerührt. Die leichtflüchtigen Produkte (BCl₃, BCl₂, B₂Cl) werden im Vakuum innerhalb 6 h bei steigender Temperatur entfernt und der Rückstand langsam destilliert. Bei 85 °C/0.012 mbar geht eine gelbliche Fraktion von 11.5 g (69.7 %) **42b** über, die sich unter Lichteinwirkung langsam rötlich färbt. Redestillation des verunreinigten (ca. 10 % B₃) Produktes führt zu 5.3 g **42b**. Der Destillationsrückstand besteht aus 1.9 g **43b**, **43b'** und Spuren von **44b**.

1,1-Bis(diiodboryl)butan (42b)

Ausbeute: 5.3 g (32.1 %)

Eigenschaften: gelbe, an der Luft sehr stark rauchende Flüssigkeit, die sich unter Lichteinwirkung rötlich färbt, Sdp.: 85 °C/0.012 mbar, Summenformel: C₄H₈B₂I₄, M_r: 585.35 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 [t, 3H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂CH₃], 1.36 [m, 2H, CH₂CH₃], 2.11 [m, 2H, B₂CHCH₂], 3.81 [t, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, B₂CHCH₂]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 46.6

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 14.7 [CH₂CH₃], 24.2 [CH₂CH₃], 39 [br., B₂CHCH₂], 40.6 [B₂CHCH₂]

EI-MS: m/z (%) = 586 (M⁺, 7), 459 (M⁺ - I, 100), 416 (M⁺ - I - C₃H₇, 14), 403 (M⁺ - I - C₄H₈, 14), 331 (M⁺ - I - HI, 4), 289 (M⁺ - B₂ - C₃H₇, 28), 265 (M⁺ - B₂ - C₄H₈, 39), 193 (M⁺ - B₂ - HI, 100), 128 (HI⁺, 24)

H.R. EI-MS: ¹²C₄¹H₈¹¹B₂¹²⁷I₄ (M⁺)

ber.: 585.7039, gef.: 585.7015, Δ = 2.4 mmu

2,4,6-Tripropyl-1,3,5-triiod-1,3,5-triboracyclohexan (**43b,b'**) und 2,4,6,8-Tetrapropyl-1,3,5,7-tetraiod-1,3,5,7-tetraboracyclooctan (**44b**):

Ausbeute: 1.9 g **43b,b'** und Spuren von **44b**

Eigenschaften: **43b,b'** und **44b**: brauner zähflüssiger Rückstand, an der Luft stark rauchend, Summenformel: **43b**: C₁₂H₂₄B₃I₃, M_r: 581.47 g/mol, **44b**: C₁₆H₃₂B₄I₄, M_r: 775.29 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): 43b: δ = 0.93 [t, 9H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂CH₃], 1.23-1.50 [m, 6H, CH₂CH₃], 2.12-2.26 [m, 6H, B₂CHCH₂], 3.59 [t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, B₂CHCH₂]

43b': δ = 0.91 [t, 9H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂CH₃], 1.23-1.50 [m, 6H, CH₂CH₃], 2.12-2.26 [m, 6H, B₂CHCH₂], 3.59 [t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, B₂CHCH₂]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): 43b,b': δ = 72.4

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): 43b: δ = 14.6 [CH₂CH₃], 24.8 [CH₂CH₃], 39.2 [B₂CHCH₂], 65 (br., B₂CHCH₂)

43b': δ = 14.6 [CH₂CH₃], 24.7 [CH₂CH₃], 38.8 [B₂CHCH₂], 66 [br., B₂CHCH₂]

EI-MS: **43b,b'**: m/z (%) = 582 (M^+ , 1), 455 ($M^+ - I$, 86), 454 ($M^+ - HI$, 61), 327 ($M^+ - 2I$, 5), 261 ($M^+ - I - C_4H_8BI$, 47), 193 ($C_4H_8BI^+$, 15), 128 (HI^+ , 100), 67 ($C_4H_8B^+$, 30)

H.R. EI-MS: **43b,b'**: $^{12}C_{12}^{1}H_{24}^{11}B_3^{127}I_3$ (M^+)
ber.: 581.9365, gef.: 581.9328, $\Delta = 3.7$ mmu
 $^{12}C_{12}^{1}H_{24}^{11}B_3^{127}I_2$ ($M^+ - I$)
ber.: 455.0287, gef.: 455.0267, $\Delta = 2.0$ mmu
44b: $^{12}C_{16}^{1}H_{31}^{11}B_4^{127}I_2$ ($M^+ - I - HI$)
ber.: 521.0948, gef.: 521.0918, $\Delta = 3.0$ mmu

Ergebnis: Der Chlor/Iod-Austausch gelingt in sehr guter Ausbeute. Die Isomeren **43b** und **43b'** lassen sich nicht trennen, **44b** ist nur massenspektrometrisch nachweisbar.

Versuch 37: Darstellung von E-1-Dichlorborylprop-1-en (**40a**), E-1-Dichlor-boryl-2-chlorprop-1-en (**45a**) und E,E,E-Tris(2-chlorprop-1-en-1-yl)boran (**47a**)

Ansatz:	67 g	(0.55 mol)	Bortrichlorid
	29.0 g	(0.39 mol)	Trimethylsilan
			Propin
	200 ml		Pentan

Bortrichlorid wird in 150 ml Pentan vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Nun wird 45 min Propin, welches durch Siccapent und Kühlfallen von Aceton gereinigt ist, bis zur Sättigung eingeleitet. Das in 50 ml Pentan verdünnte Trimethylsilan wird aus einem auf -30 °C gekühlten Tropftrichter innerhalb 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 45 min Propin eingeleitet. Dann läßt man die farblose Reaktionsmischung auftauen und 12 h bei R.T. rühren. Von dem schwarzen Kolbeninhalt wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (nicht unter 50 mbar) und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei drei farblose Fraktionen erhalten werden, die sich an der Luft schnell dunkel färben (Fraktion 1: 40 °C/200 mbar (**40a**), Fraktion 2: 65 °C/200 mbar (**45a**), Fraktion 3: 120 °C/200 mbar (**47a**)).

E-1-Dichlorborylprop-1-en (**40a**):

Ausbeute: 38.4 g (55.1 %)

Eigenschaften: farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich durch Luftkontakt sehr schnell dunkel färbt, Sdp.: 40 °C/200 mbar, Summenformel: C₃H₅BCl₂, M_r: 122.79 g/mol

Die spektroskopischen Daten für **40a** stimmen mit den Literaturwerten^[41] überein.

E-1-Dichlorboryl-2-chlorprop-1-en (**45a**):

Ausbeute: 12.3 g (13.7 %)

Eigenschaften: farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich durch Luftkontakt sehr schnell dunkel färbt, Sdp.: 65 °C/200 mbar, Summenformel: C₃H₄BCl₃, M_r: 157.23 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 [d, 3H, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, CCICH₃], 6.22 [q, 1H, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, BCH]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 50.5

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 26.4 [CCICH₃], 128 [br., BCH], 162.9 [CCICH₃]

EI-MS: *m/z* (%) = 156 (M⁺, 15), 120 (M⁺ – HCl, 54), 81 (BCl₂⁺, 100)

H.R. EI-MS: ¹²C₃¹H₄¹¹B₁³⁵Cl₃ (M⁺)

ber.: 155.9472, gef.: 155.9504, Δ = 3.3 mmu

E,E,E-Tris(2-chlorprop-1-en-1-yl)boran (**47a**):

Ausbeute: 5.4 g (4.0 %)

Eigenschaften: hellgelbe Fraktion, die sich sehr schnell dunkel färbt, an der Luft nicht rauchend, Sdp.: 120 °C/ 200 mbar, Summenformel: C₉H₁₂BCl₃, M_r: 237.36 g/mol

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 [d, 9H, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, CCICH₃], 6.3 [br., 3H, BCH]

¹¹B-NMR (64.21 MHz, CDCl₃): δ = 54.7

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 26.4 [CCICH₃], 134 [br., BCH], 152.3 [CCICH₃]

EI-MS: *m/z* (%) = 236 (M⁺, 1), 196 (M⁺–C₃H₄, 18), 161 (M⁺–C₃H₄Cl, 33), 41 (C₃H₅⁺, 100)

H.R. EI-MS: ¹²C₉¹H₁₂¹¹B₁³⁵Cl₃ (M⁺)

ber.: 236.0045, gef.: 236.0071, Δ = 2.6 mmu

Ergebnis: Das monohydroborierte Produkt **40a** stellt das Hauptprodukt dieser Reaktion dar. Durch den Unterschuß an Trimethylsilan tritt

nach dessen Verbrauch die Haloborierung als Nebenreaktion bei höherer Temperatur auf (→ **45a**, **47a**) Überraschenderweise findet man keine Hinweise auf das Vorliegen von E,E-Bis(2-chlorprop-1-en-1-yl)chlorboran, was als Zwischenprodukt bei der dreifachen Haloborierung entstehen sollte.

Versuch 38: Alternative Darstellung von 45a und 47a

Ansatz: 47.3 g (0.4 mol) Bortrichlorid
Propin
250 ml Pentan

Getrocknetes und von Aceton gereinigtes (s. o.) Propin wird 1 h in eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 47.3 g Bortrichlorid in 250 ml Pentan eingeleitet. Anschließend läßt man langsam auftauen und für 12 h bei R.T. rühren. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt, daß sich nur **45a** gebildet hat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (nicht unter 50 mbar) entfernt und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei zwei Fraktionen erhalten werden.

Ausbeute: 42.7 g (67.6 %) **45a**, 5.7 g (6.0 %) **47a**

Eigenschaften: s. o.

Ergebnis: Die Haloborierung findet in sehr guter Ausbeute statt. Bei der Destillation symmetrisiert **45a** zu **47a** unter Eliminierung von Bortrichlorid.

Versuch 39: E-1-Dichlorboryl-2-chlorbut-1-en (45b), E,E-Bis(2-chlorbut-1-en-1-yl)chlorboran (46b) und E,E,E-Tris(2-chlorbut-1-en-1-yl)boran (47b)

Ansatz: 47.3 g (0.4 mol) Bortrichlorid
1-Butin
250 ml Pentan

Getrocknetes (s. o.) 1-Butin wird 3 h in eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 47.3 g Bortrichlorid in 250 ml Pentan eingeleitet. Anschließend läßt man langsam auftauen und 12 h bei R.T. rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (nicht unter 50 mbar) entfernt und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei drei Fraktionen erhalten werden (Fraktion 1: $88\text{ }^{\circ}\text{C}/160\text{ mbar}$ (**45b**), Fraktion 2: $52\text{ }^{\circ}\text{C}/0.05\text{ mbar}$ (**46b**), Fraktion 3: $60\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}/0.05\text{ mbar}$ (**46b,47b**)).

E-1-Dichlorboryl-2-chlorbut-1-en (**45b**):

Ausbeute: 54.8 g (79.1 %)

Eigenschaften: farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich durch Luftkontakt sehr schnell dunkel färbt, Sdp.: $88\text{ }^{\circ}\text{C}/160\text{ mbar}$, Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_6\text{BCl}_3$, M_r : 171.26 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, CH_2CH_3], 2.93 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, CH_2CH_3], 6.24 [s, 1H, BCH]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 50.4$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.0$ [CH_2CH_3], 32.0 [CH_2CH_3], 127 [br., BCH], 169.1 [CClCH_2]

EI-MS: m/z (%) = 170 (M^+ , 6), 155 ($M^+ - \text{CH}_3$, 1), 134 ($M^+ - \text{HCl}$, 7), 98 ($M^+ - 2\text{HCl}$, 16), 81 (BCl_2^+ , 76), 54 (C_4H_6^+ , 100), 36 (HCl^+ , 90)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_4^1\text{H}_6^{11}\text{B}_1^{35}\text{Cl}_3$ (M^+)

ber.: 169.9628, gef.: 169.9636, $\Delta = 0.8\text{ mmu}$

E,E-Bis(2-chlorbut-1-en-1-yl)chlorboran (**46b**):

Ausbeute: 4.3 g (4.7 %)

Eigenschaften: gelbe, an der Luft leicht rauchende Flüssigkeit, Sdp.: $52\text{ }^{\circ}\text{C}/0.05\text{ mbar}$, Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BCl}_3$, M_r : 225.35 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ [t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, CH_2CH_3], 2.79 [q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, CH_2CH_3], 6.22 [s, 2H, BCH]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 53.7$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.1$ [CH_2CH_3], 32.4 [CH_2CH_3], 130 [br., BCH], 163.3 [CClCH_2]

EI-MS: m/z (%) = 224 (M^+ , 14), 189 ($M^+ - \text{Cl}$, 24), 134 ($M^+ - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$, 100), 98 ($M^+ - \text{H} - \text{HCl} - \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$, 97), 54 (C_4H_6^+ , 91)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_8^1\text{H}_{12}^{11}\text{B}_1^{35}\text{Cl}_3$ (M^+)

ber.: 224.0878, gef.: 224.0837, $\Delta = 4.1\text{ mmu}$

E,E,E-Tris(2-chlorbut-1-en-1-yl)boran (47b):

Ausbeute: 5.39 g (**46b**: 3.17 g (3.5 %), **47b**: 2.22 g (2.0 %))

Eigenschaften: gelbe, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, **47b** lässt sich nicht von **46b** trennen, Sdp.: 100 °C/0.05 mbar, Summenformel (**47b**): $C_{12}H_{18}BCl_3$, M_r : 279.44 g/mol

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15 [t, 9H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2CH_3], 2.59 [q, 6H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2CH_3], 6.25 [s, 3H, BCH]

^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.7

^{13}C -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.1 [CH_2CH_3], 32.6 [CH_2CH_3], 133 [br., BCH], 157.7 [$CClCH_2$]

EI-MS: m/z (%) = 277 ($M^+ - H$, 8), 243 ($M^+ - Cl$, 27), 215 ($M^+ + H - Cl - C_2H_5$, 16), 189 ($M^+ - C_4H_6Cl$, 60), 161 ($M^+ + H - C_4H_6Cl - C_2H_5$, 40), 99 ($C_4H_5ClB^+$, 63), 55 ($C_4H_7^+$, 100)

H.R. EI-MS: $^{12}C_{12}^{1}H_{18}^{11}B_1^{35}Cl_3$ (M^+)

ber.: 278.0633, gef.: 278.0600, Δ = 3.3 mmu

Ergebnis: Die Haloborierung von 1-Butin führt zu den gewünschten Produkten in sehr guten Ausbeuten. Im Gegensatz zu Propin erhält man hier auch das zweifach haloborierte Produkt **46b**. **47b** lässt sich auch nach wiederholten Destillationsversuchen bei verschiedenen Temperatur/Druck-Verhältnissen nicht isolieren.

Versuch 40: Darstellung von E-1-Catecholboryl-2-chlorprop-1-en (48a)

Ansatz: 160 mg (1 mmol) **45a**
 110 mg (1 mmol) Brenzcatechin
 20 ml Methylenchlorid

Durchführung analog Versuch 5.

Der erhaltene farblose Feststoff wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -30 °C kristallisiert. Es fallen farblose Kristalle von **48a** an.

Ausbeute: 169 mg (85.4 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: 48 °C, Summenformel: $C_9H_8BClO_2$, M_r : 194.42 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.52$ [d, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, CClCH_3], 5.86 [q, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, BCH], 7.18-7.20 [m, 4H, C_6H_4]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.0$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.5$ [CClCH_3], 112.6, 123.1, 148.1 [C_6H_4], 153 [br., BCH], 156.0 [CClCH_3]

EI-MS: m/z (%) = 194 (M^+ , 28) 154 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4$, 100)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_9\text{H}_8\text{B}_1\text{Cl}_1\text{O}_2$ (M^+)

ber.: 194.0306, gef.: 194.0304, $\Delta = 0.2$ mmu

Ergebnis: Die Darstellung von **48a** gelingt in sehr guten Ausbeuten. Die Struktur von **48a** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 41: Darstellung von E-1-Catecholboryl-2-chlorbut-1-en (**48b**)

Ansatz:	1.71 g	(10 mmol)	45b
	1.10 g	(10 mmol)	Brenzcatechin
	80 ml		Methylenchlorid

Durchführung analog Versuch 5.

Der erhaltene viskose Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und bei R.T. kristallisiert. Es fallen farblose Nadeln von **48b** an.

Ausbeute: 1.90 g (91.3 %)

Eigenschaften: farblose Nadeln, Smp.: 28 °C, Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BClO}_2$, M_r : 208.45 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2CH_3], 2.89 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2CH_3], 5.86 [s, 1H, BCH], 7.00-7.25 [m, 4H, C_6H_4]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.9$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.2$ [CH_2CH_3], 32.3 [CH_2CH_3], 112.5, 122.8, 147.8 [C_6H_4], 159 [br., BCH], 162.2 [CClCH_2]

EI-MS: m/z (%) = 208 (M^+ , 13), 173 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 2) 154 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$, 100) 144 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_5$, 7), 119 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{B}^+$, 2)

H.R. EI-MS: $^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{B}_1\text{Cl}_1\text{O}_2$ (M^+)

ber.: 208.0468, gef.: 208.0465, $\Delta = 0.3$ mmu

Ergebnis: Die Darstellung von **48b** gelingt in sehr guten Ausbeuten. Die Struktur von **48b** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 42: Darstellung von **E,E,E-Tris(2-chlorprop-1-en-1-yl)boran-Pyridin-Addukt (50a)**

Ansatz: 0.51 g (2.1 mmol) **47a**
0.17 g (2.1 mmol) Pyridin
20 ml Pentan

Eine auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 0.51 g **47a** in 20 ml Pentan wird mit 0.17 g Pyridin versetzt. Anschließend läßt man auftauen und entfernt das LM im HV, wobei **50a** als farbloser Feststoff erhalten wird, der aus wenig Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert.

Ausbeute: 0.64 g (94.1 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BCl}_3\text{N}$, M_r : 316.46 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.95$ [d, 9H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, CClCH_3], 5.84 [q, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, BCH], 7.66 [m, 2H, py-H], 8.07 [m, 1H, py-H], 8.66 [m, 2H, py-H]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.3$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.4$ [CClCH_3], 139 [br., BCH], 145.7 [CClCH_3], 126.1, 135.0, 140.9 [py-C]

Ergebnis: Die Darstellung von **50a** gelingt in sehr guten Ausbeute. Die Struktur von **50a** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Sämtliche massenspektrometrische Untersuchungen (EI, CI, FAB, LT-FAB, FD, ESI) schlagen fehl.

Versuch 43: Darstellung von **E,E-Bis(2-chlorbut-1-en-1-yl)chlorboran-Pyridin-Addukt (49b)**

Ansatz: 1.03 g (4.6 mmol) **46b**

0.36 g (4.6 mmol) Pyridin
30 ml Pentan

Durchführung analog Versuch 42.

Ein farbloser Feststoff wird erhalten, der aus wenig Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert.

Ausbeute: 1.27 g (91.2 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, Smp.: $72\text{ }^{\circ}\text{C}$, Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BCl}_3\text{N}$, M_r : 304.45 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ [t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2CH_3], 2.39 [q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2CH_3], 5.87 [s, 2H, BCH], 7.71 [m, 2H, py-H], 8.13 [m, 1H, py-H], 8.90 [m, 2H, py-H]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.3$ [CH_2CH_3], 30.9 [CH_2CH_3], 135 [br., BCH], 144.7 [CClCH_2], 126.0, 135.0, 142.0 [py-C]

Ergebnis: Die Darstellung von **49b** gelingt in sehr guten Ausbeute. Sämtliche massenspektrometrische Untersuchungen schlagen fehl (s.o.). Die Struktur von **49b** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 44: Darstellung von E,E,E-Tris(2-chlorbut-1-en-1-yl)boran-Pyridin-Addukt (50b)

Ansatz: 1.00 g (1.83 mmol **47b**)
2.10 mmol **46b**) Fraktion 3 aus Versuch 36
0.31 g (3.9 mmol) Pyridin
30 ml Pentan

Durchführung analog Versuch 42.

Ausbeute: 1.23 g (**50b**: 0.51 g (77.7%), **49b**: 0.50g (78.5 %))

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Summenformel **50b**: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BCl}_3\text{N}$, M_r : 382.57 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ [t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2CH_3], 2.17 [q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2CH_3], 5.89 [s, 3H, BCH], 7.58 [m, 2H, py-H], 8.04 [m, 1H, py-H], 8.68 [m, 2H, py-H]

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.2$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.1$ [$\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$], 31.0 [$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$], 141 [br., BCH],
144.7 [$\underline{\text{C}}\text{CICH}_2$], 126.0, 141.5, 145.6 [py-C]

Ergebnis: Das erwartete Produktgemisch erhält man in guter Ausbeute. **50b** konnte nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da sowohl massenspektrometrische Untersuchungen (s.o.) als auch Kristallisationsversuche fehlschlagen.

7 Liste der verwendeten Abkürzungen

2z-2e	Zweizentren-Zweielektronen
δ	chemische Verschiebung
Ar	Aromat
ber.	berechnet
br.	breit
cat	Catecholy
CI	chemische Ionisierung
d	Tage
Don	Donor
EI	Electron Impact
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
H.R.-MS	High Resolution, Hochoflösung bei MS
HV	Hochvakuum
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
LM	Lösungsmittel
M	molar, mol/l
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
M^+	Molekülionenpeak
Me	Methyl
Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
MHz; Hz	Megahertz; Hertz
ml	Milliliter
mmol; mol	Millimol; Mol = 6.022×10^{23} Teilchen
mmu	10^{-3} molekulare Masseneinheiten
MS	Massenspektrum
NICI	negative ion chemical ionization
NMR	Kernmagnetische Resonanz

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett

J = Kopplungskonstante

Ph	Phenyl
PICI	positive ion chemical ionization
ppm	parts per million, millionster Teil
Pr	Propyl
Py	Pyridin
RF	unter Rückfluß
R.T.	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
Sbp	Sublimationspunkt
SF	Schliffett
<i>t</i> Butyl	<i>tertiär</i> -Butyl
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
THF	Tetrahydrofuran als Lösungsmittel
TMS	Trimethylsilyl
V	Volumen
Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

8 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Stock, C. Massenez, *Ber.* **1912**, 45, 3539;
b) A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1933**;
c) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**, 155.
- [2] a) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin Press, New York, **1963**;
b) E. L. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, **1975**.
- [3] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [4] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250.
- [5] zitiert in: I. Shapiro, C. D. Good, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3837.
- [6] I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams, C. D. Good, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3167.
- [7] a) M. F. Hawthorne, *Pure Applied Chem.* **1972**, 29, 547;
b) D. M. Schubert, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Pure Applied Chem.* 1987, 59, 869.
- [8] J. Plesek, T. Jelinek, B. Stibr, S. Hermanek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348.
- [9] a) B. Stibr, T. Jelinek, Z. Janousek, S. Hermanek, E. Drdakova, Z. Plzak, J. Plesek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1107;
b) B. Stibr, T. Jelinek, E. Drdakova, S. Hermanek, J. Plesek, *Polyhedron* **1988**, 7, 669.
- [10] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4585.
- [11] a) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675;
b) P. Binger, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 286.
- [12] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Meyer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 969.
- [13] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 292.
- [14] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 96.

- [15] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *108*, 1329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1245.
- [16] B. Grüner, T. Jelinek, Z. Plzak, J. D. Kennedy, D. L. Ormsby, R. Greatrex, B. Stibr, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1806.
- [17] a) V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 299;
b) V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 401;
c) V. Schäfer, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1988**.
- [18] A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *106*, 2205.
- [19] W. Siebert, R. Hettrich, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 203.
- [20] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 730.
- [21] R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667.
- [22] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1339.
- [23] R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1691.
- [24] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2294.
- [25] B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2296.
- [26] M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2298.
- [27] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2194.
- [28] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 19.
- [29] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2472.
- [30] D. Bromm, U. Seebold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2645.
- [31] W. Maringgele, H. Knop, D. Bromm, A. Meller, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1807.
- [32] M. Antipin, R. Boese, D. Bläser, A. Maulitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 326.

- [33] P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9988.
- [34] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1.
- [35] H. Hartmann, K.-H. Birr, *Z. Anorg. Chem.* **1959**, *299*, 174.
- [36] a) H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 17;
b) J. Soulié, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, *12*, 3846.
- [37] U. Krüerke, *Z. Naturforsch.* **1956**, *11b*, 676.
- [38] E. C. Ashby, W. E. Foster, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3225.
- [39] J. E. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Chem. Commun.* **1997**, 1797.
- [40] A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, T. Sommerfeld, L. S. Cederbaum, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 1315.
- [41] T. Müller, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1999**.
- [42] G. Fraenkel, P. Pramanek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1527.
- [43] M. J. Bayer, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1998**.
- [44] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1978**, *2*, 51.
- [45] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2274.
- [46] W. Haubold, J. Weidlein, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 171;
- [47] M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1986**.
- [48] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1179.
- [49] Y. Gu, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 373.
- [50] a) P. Greiwe, V. Beez, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 381;
b) V. Beez, P. Greiwe, H. Pritzkow, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1775.
- [51] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1;
b) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 1
- [52] H. Stock, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1996**.
- [53] a) S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4183;
b) S. Winstein, M. Shatavsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 592: Gebrauch eines gepunkteten Dreiecks für eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung;

- c) W. G. Woods, R. A. Carboni, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5653: Benutzung des Begriffs „Bishomocyclopropenyl“.
- [54] a) S. Winstein, J. Sonnenberg, L. deVries, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6523;
b) S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6524: Benutzung des Begriffs „homoaromatisch“;
c) Review: S. Winstein in: *Carbonium Ions*, G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Eds.; John Wiley, New York **1972**, Vol. III, 965.
- [55] a) D. E. Applequist, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4012;
b) E. F. Kiefer, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 784 und darin zitierte Literatur.
- [56] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1272.
- [57] W. Löblein, H. Pritzkow, P. v. R. Schleyer, L. R. Schmitz, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1333, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1276.
- [58] D. Steiner, H.-J. Winkler, C. Balzereit, T. Happel, M. Hofmann, G. Subramanian, P. v. R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1990.
- [59] M. Hofmann, D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer III, A. Berndt, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 257, und darin zitierte Literatur.
- [60] a) P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059;
b) M. Müller, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1105.
- [61] M. S. Lube, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007.
- [62] Y. Sahin, A. Ziegler, T. Happel, H. Meyer, M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Massa, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, W. Siebert, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* in Vorbereitung.
- [63] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238.
- [64] A. Ziegler, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2000**.
- [65] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2798.

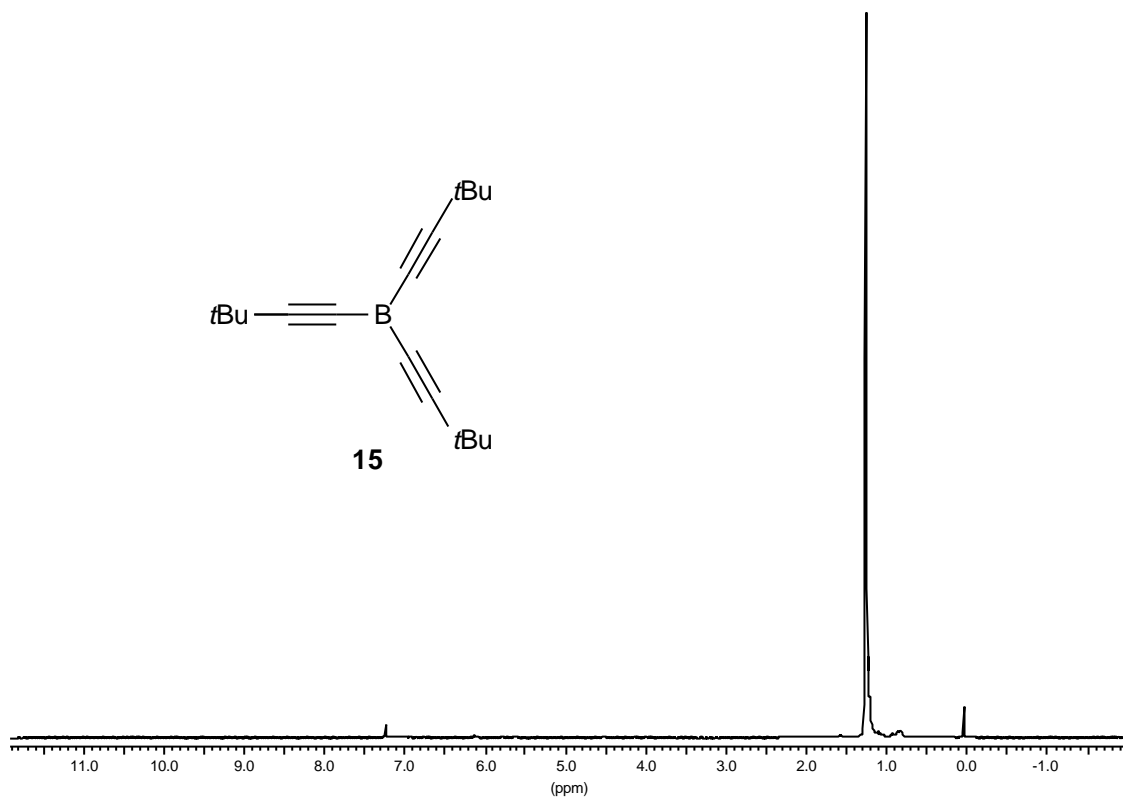
- [66] a) H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1042;
b) W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1179.
- [67] S. Huck, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1997**.
- [68] E. A. McNeill, K. L. Gallaher, F. R. Scholer, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2108.
- [69] C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4158.
- [70] T. Deforth, M. Kaschke, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 823.
- [71] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209.
- [72] a) W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1332;
b) A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1212;
c) T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1062.
- [73] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, **1978**.
- [74] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **1986**, 5, 1991.
- [75] A. Feßenbecker, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1990**.
- [76] W. Siebert, U. Ender, W. Hertel, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 236.
- [77] a) T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8355;
b) T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 102, 3426.
- [78] W. Siebert, M. E. M. El-Esawi, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1480.
- [79] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 533.
- [80] A. Bethäuser, *geplante Dissertation*, Universität Heidelberg **2002**.
- [81] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7116.
- [82] T. P. Onak, G. B. Dunks, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 439.
- [83] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1343.
- [84] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4818.
- [85] J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 263.
- [86] D. P. Freyberg, R. Weiss, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1847.

- [87] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379;
b) J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342;
c) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C9;
d) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575.
- [88] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2810.
- [89] a) H. C. Brown, P. A. Tierney, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9*, 51;
b) H. C. Brown, P. A. Tierney, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1552;
c) H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2396.
- [90] H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1798.
- [91] M. Kaschke, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1992**.
- [92] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 15.
- [93] W. Lößlein, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2000**.
- [94] D. Zhao, P. N. Gates, P. S. Jones, *Sci. Sin. Ser. B* **1987**, *30*, 1233.
- [95] J. R. Blackborow, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 161.
- [96] C. Ester, A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1177.
- [97] E. A. Mizusawa, M. R. Thompson, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1911 und dort zit. Lit.
- [98] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332.
- [99] A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, A. Maderna, W. Siebert, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1045.
- [100] G. M: Sheldrick, *SHELXS-86*, *SHELXL-93*, *SHELXL-97*, Universität Göttingen; G. M. Sheldrick, *SHELXTL NT5.1*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, **1999**.
- [101] a) P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830;
b) H. Schulz, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1988**.
- [102] a) H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, *Synth. Methods Organomet. Inorg. Chem.*, Thieme, Stuttgart, **1996**, H. H. Karsch (Editor);
b) G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2484;
c) E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis*, **1988**, 330.
- [103] T. Renner, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 478.
- [104] O. W. Steward, O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *83*, 1916.

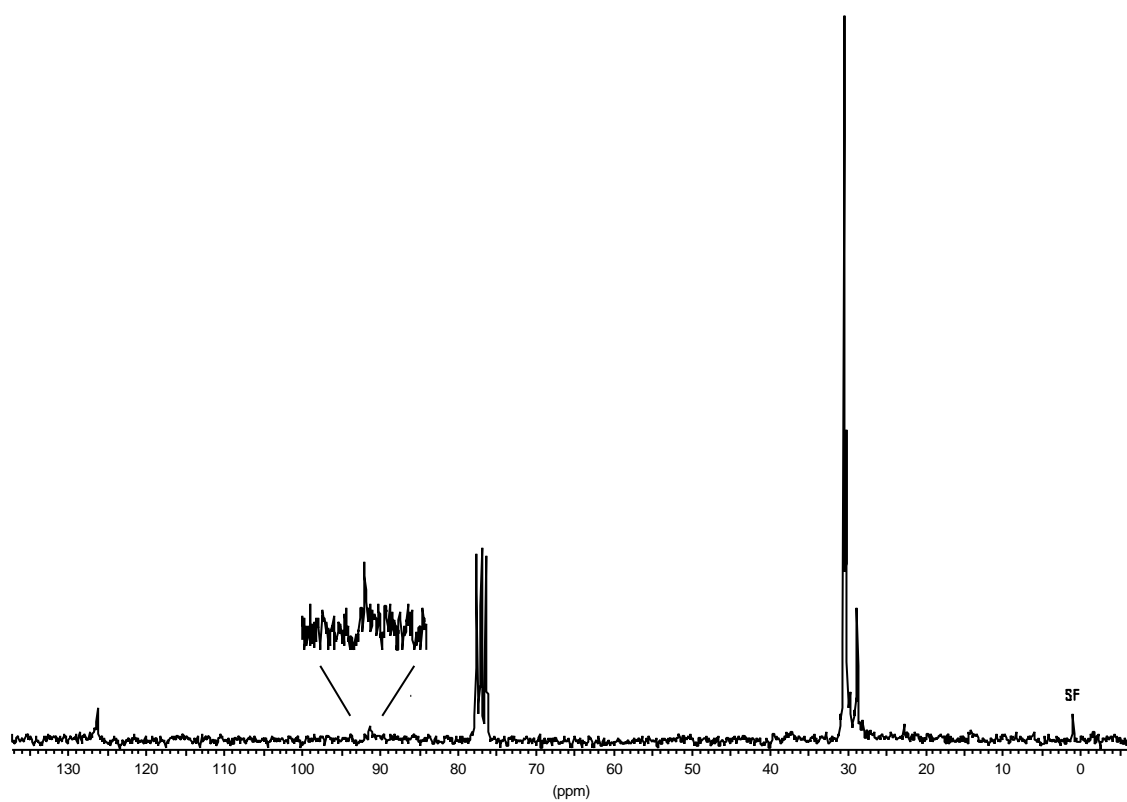
- [105] W. L. Collier, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1367.
- [106] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675.
- [107] a) A. H. A. Tinnemans, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron* **1979**, 35, 1537;
b) K. Yates, G. Mandrapilias, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3902.
- [108] H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1421.
- [109] a) L. H. Long, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2181;
b) R. Köster, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 169.

9 Spektrenanhang

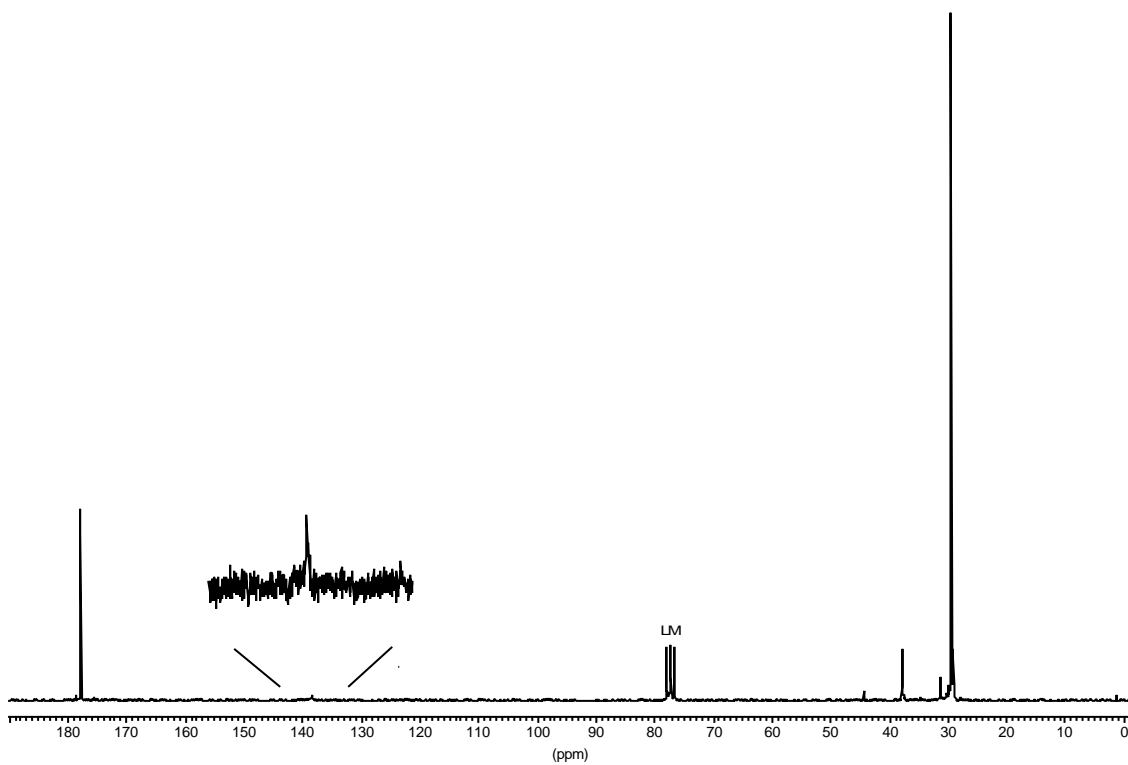
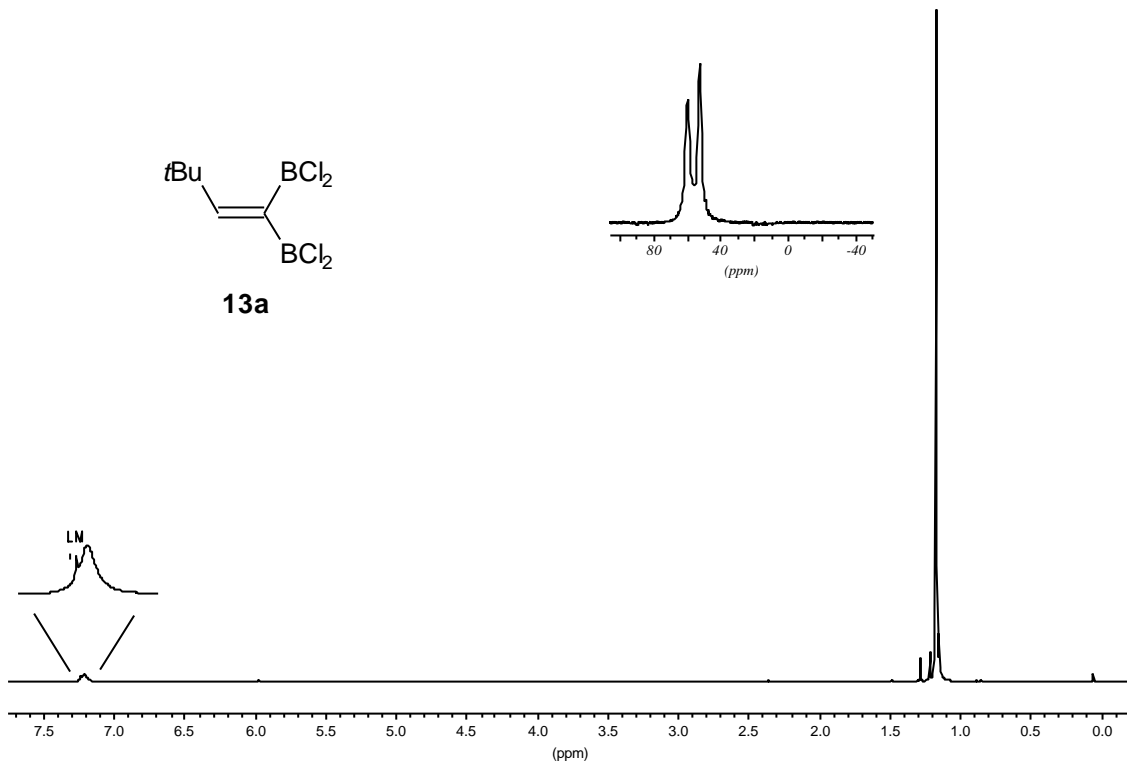
	<u>Seite</u>
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 15 in CDCl_3 .	159
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 15 in CDCl_3 .	159
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 13a in CDCl_3 .	160
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 13a in CDCl_3 .	160
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 14a in CDCl_3 .	161
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 14a in CDCl_3 .	161
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 14b in CDCl_3 .	162
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 14b in CDCl_3 .	162
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 14'b , 23'b , 24'b in CDCl_3 .	163
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 11a in CDCl_3 .	163
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 11a in CDCl_3 .	164
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 9k in CDCl_3 .	164
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 9k in CDCl_3 .	165
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 47a in CDCl_3 .	165
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 47a in CDCl_3 .	166
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 48b in CDCl_3 .	166
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 48b in CDCl_3 .	167

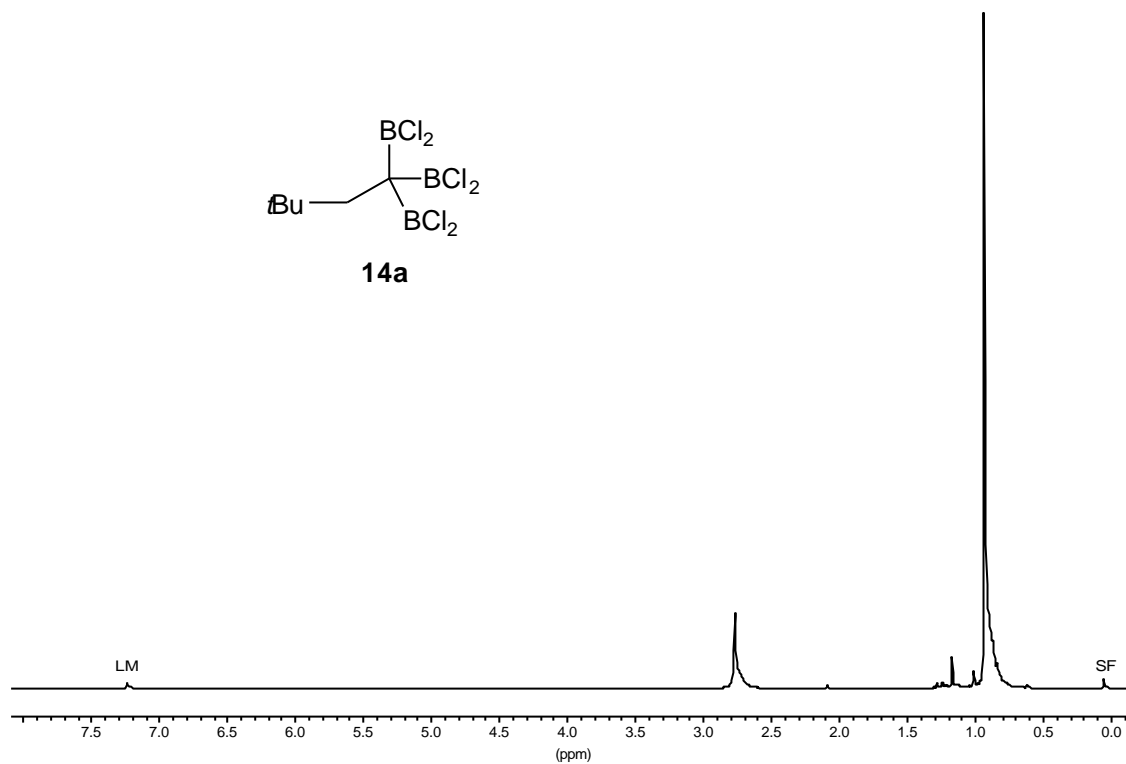


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** in CDCl_3 .

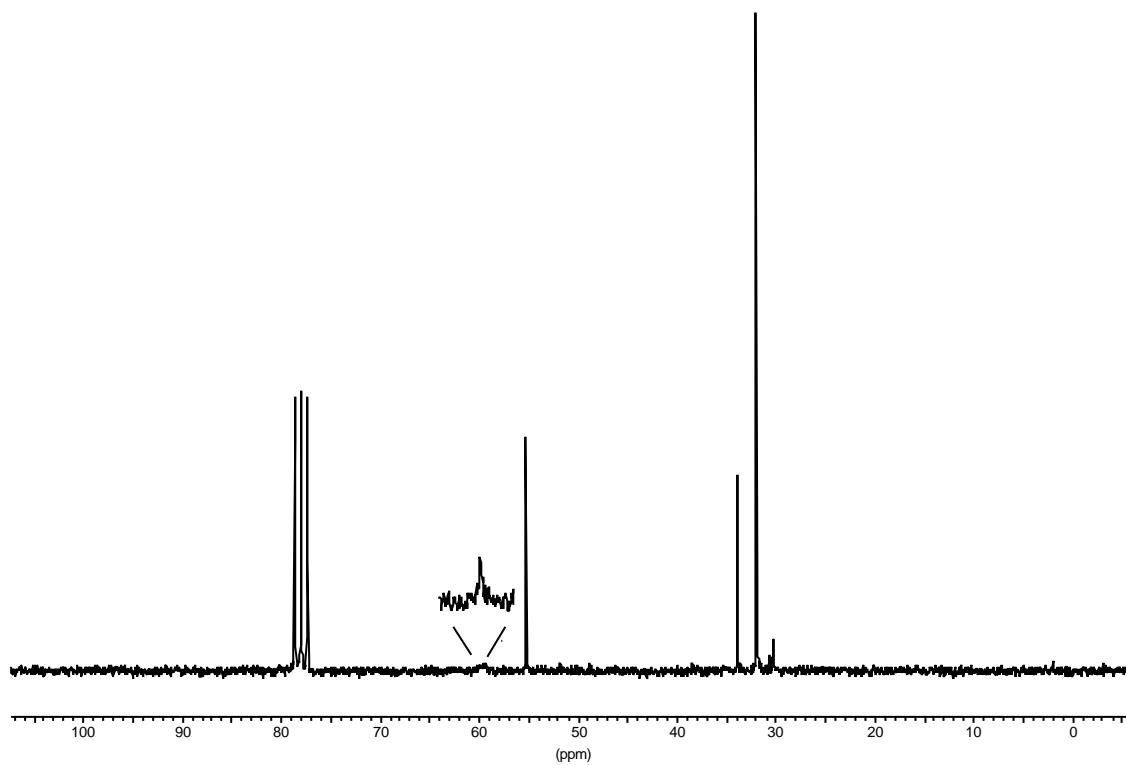


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **15** in CDCl_3 .

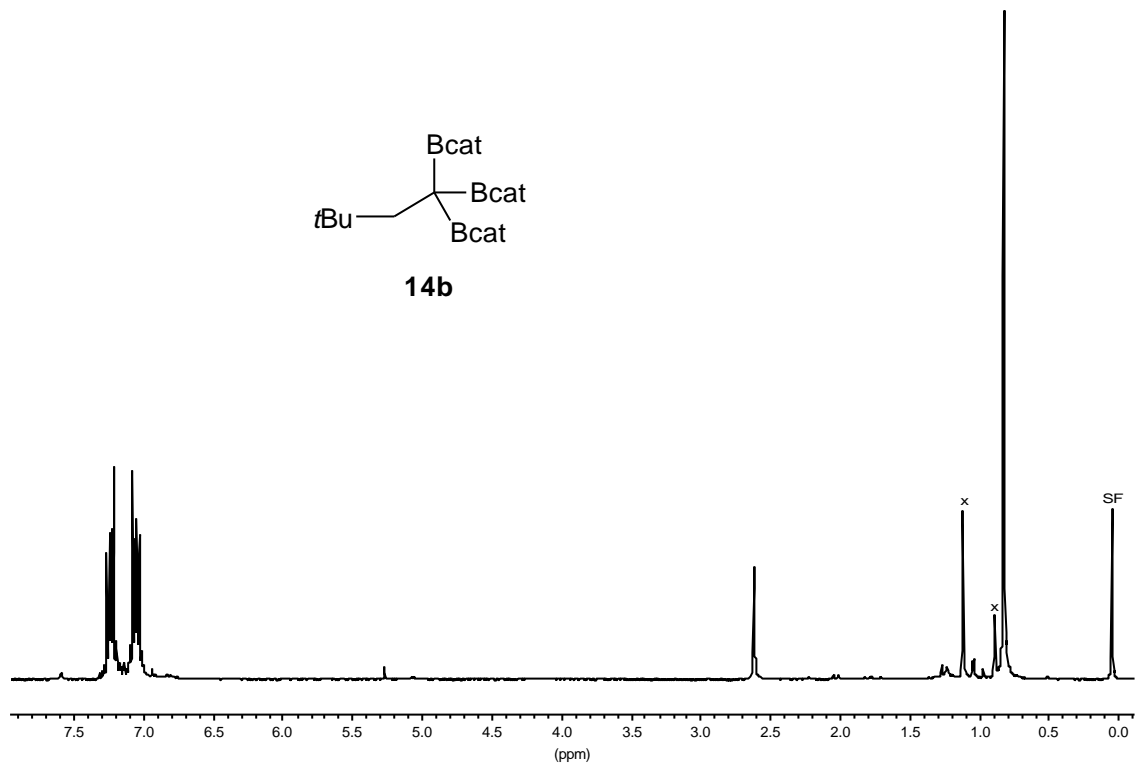




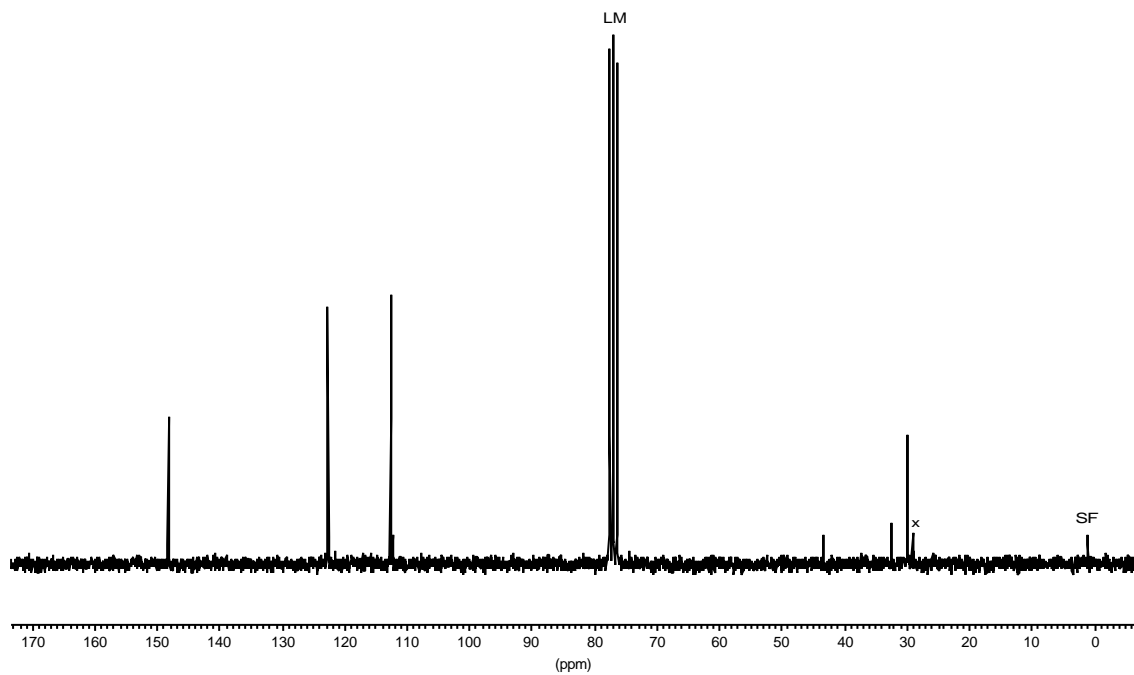
^1H -NMR-Spektrum von **14a** in CDCl_3 .



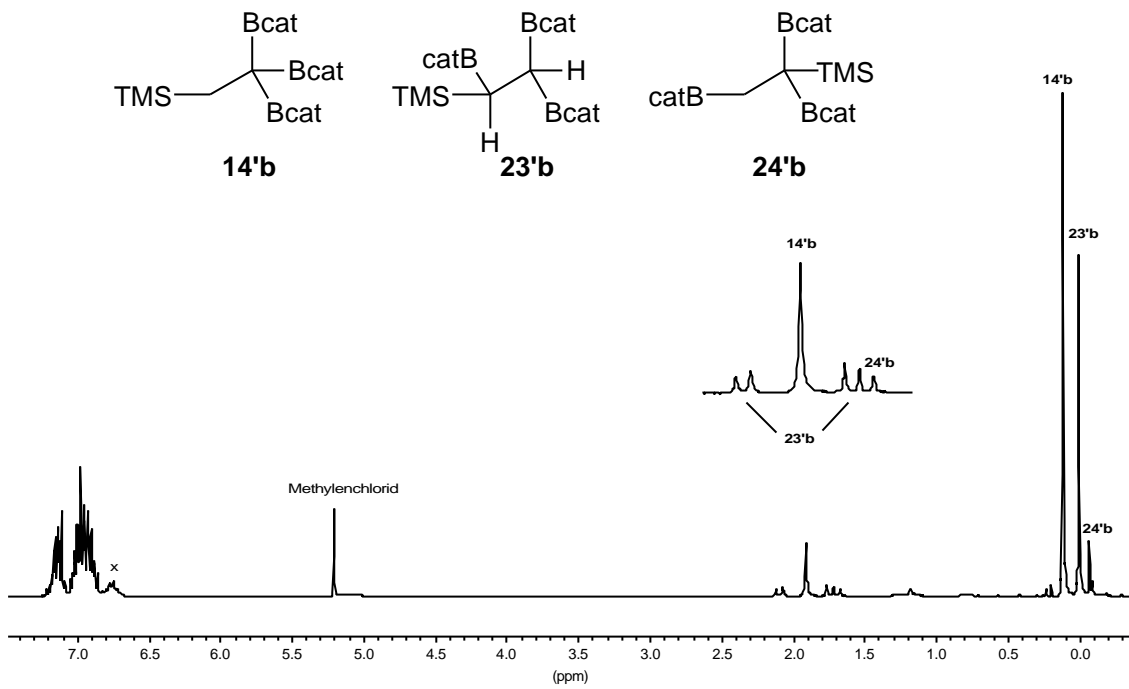
^{13}C -NMR-Spektrum von **14a** in CDCl_3 .



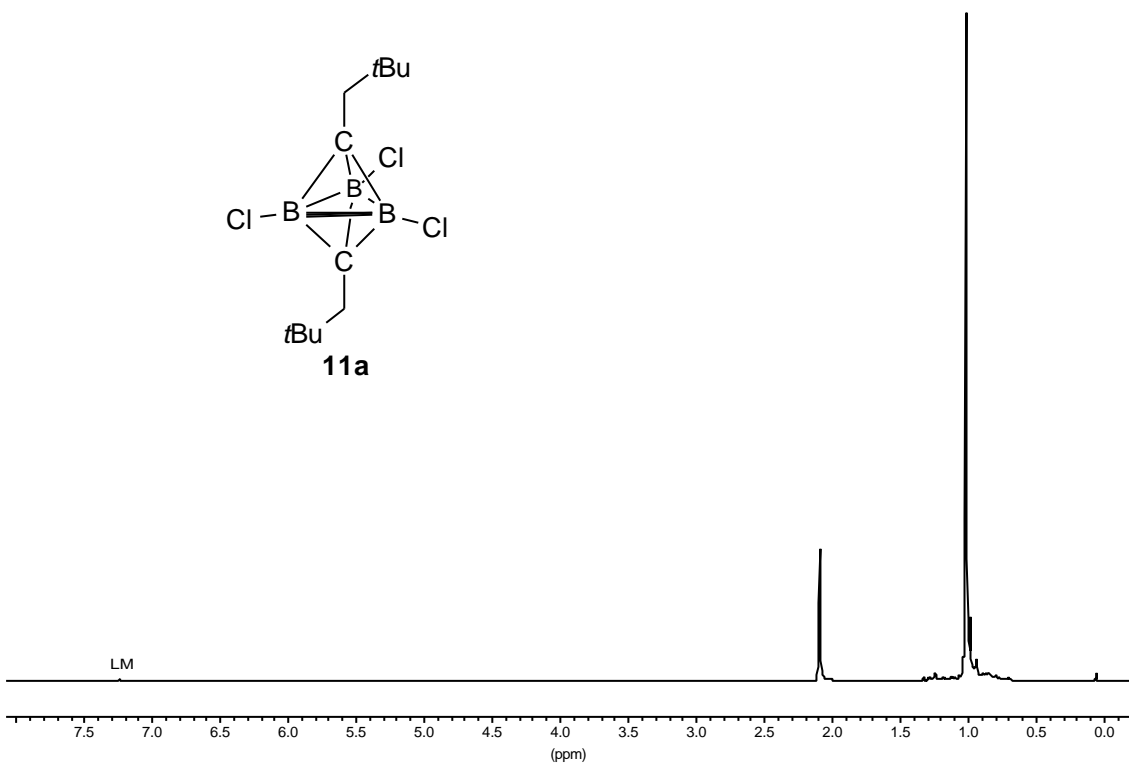
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14b** in CDCl_3 . (x sind Verunreinigungen)



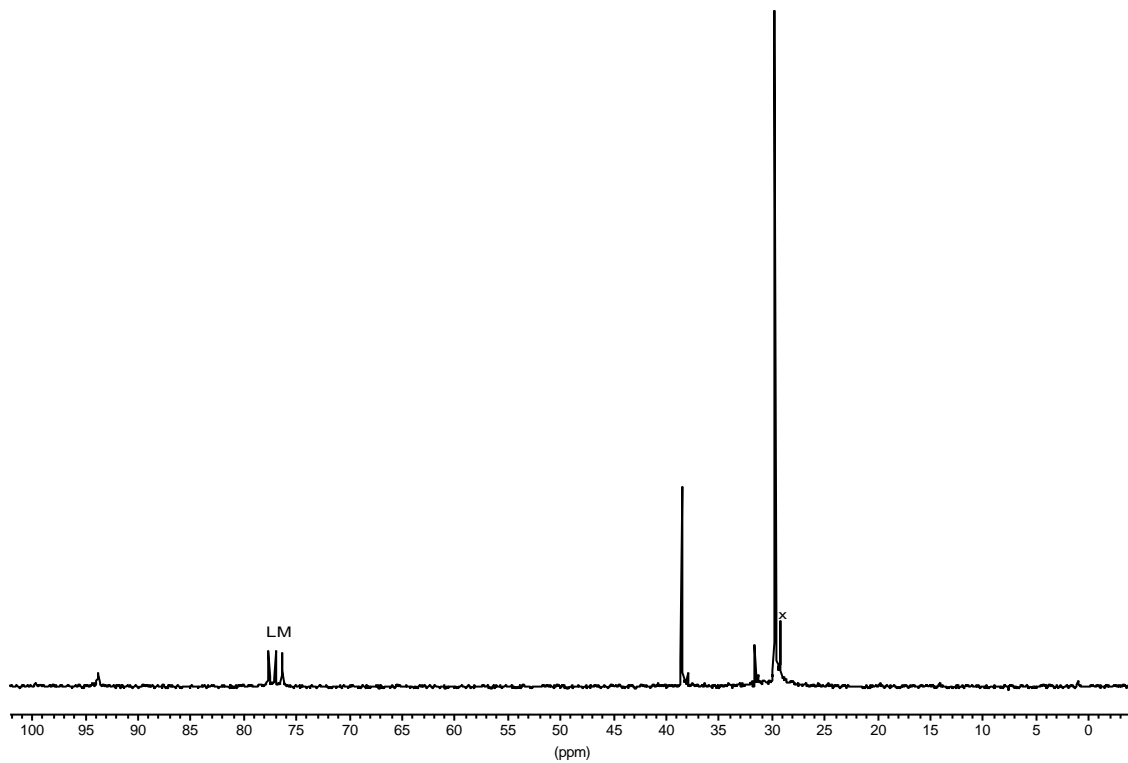
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **14b** in CDCl_3 . (x ist Verunreinigung)



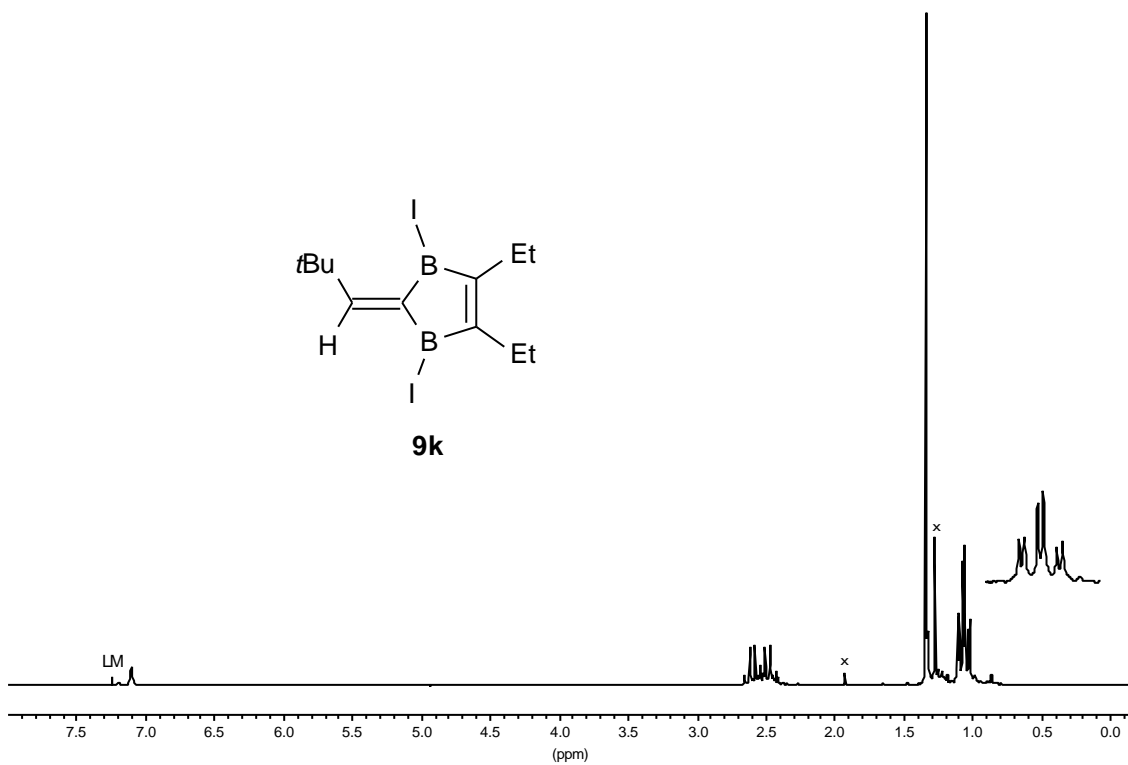
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14'b** in CDCl_3 . (x ist Verunreinigung)



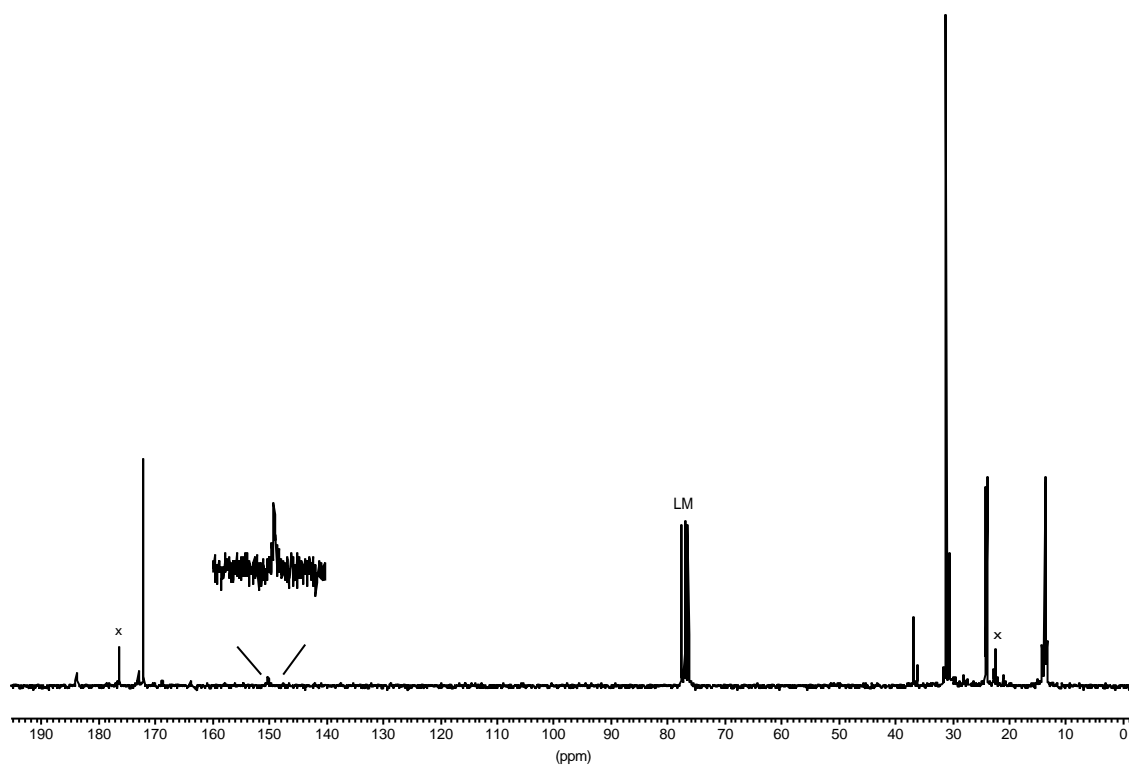
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11a** in CDCl_3 .



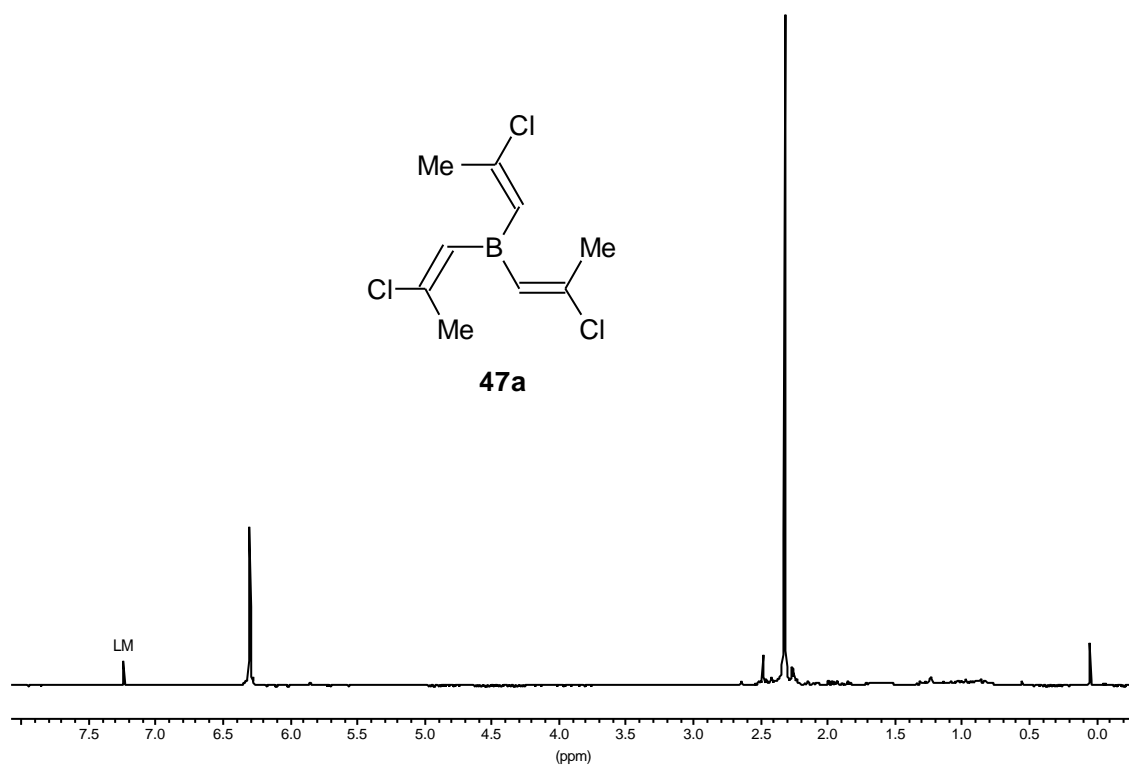
^{13}C -NMR-Spektrum von **11a** in CDCl_3 . (x ist Verunreinigung)



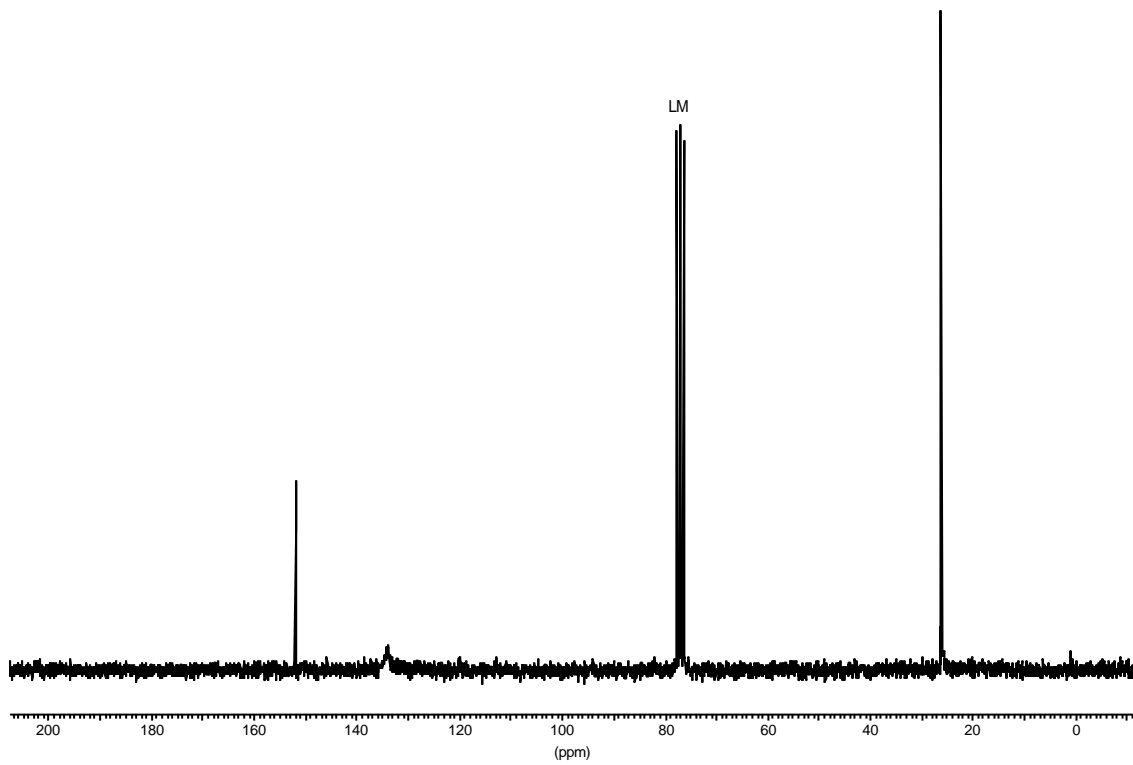
^1H -NMR-Spektrum von **9k** in CDCl_3 . (x sind Verunreinigungen)



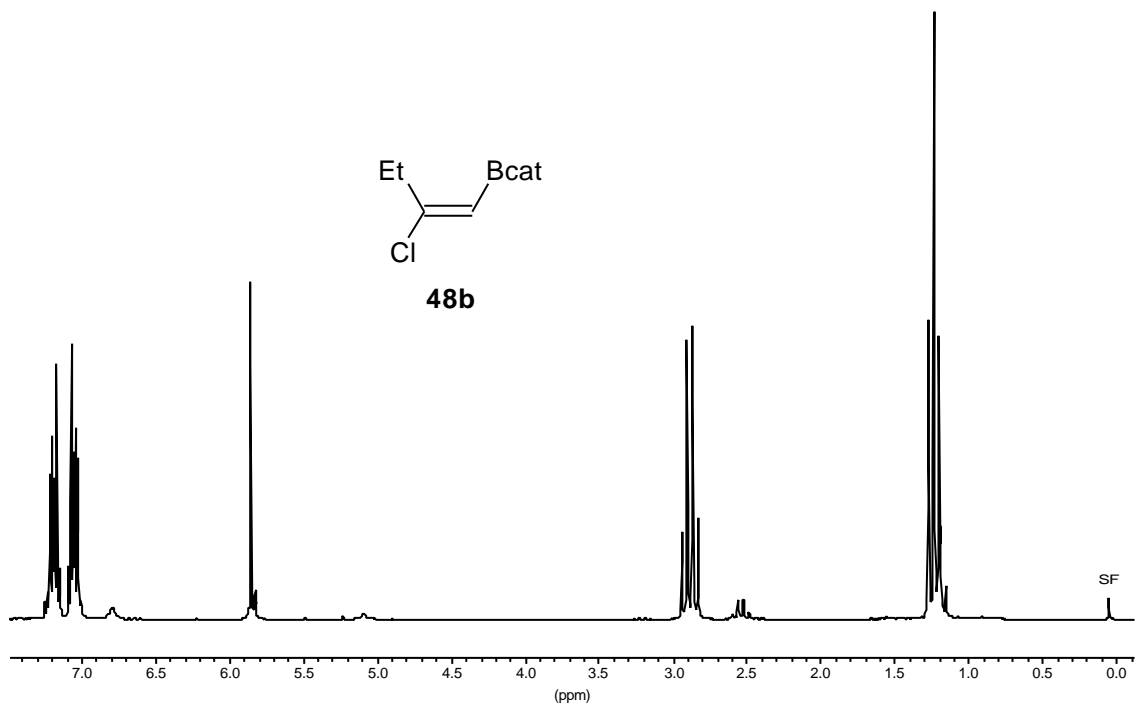
^{13}C -NMR-Spektrum von **9k** in CDCl_3 . (x sind Verunreinigungen)



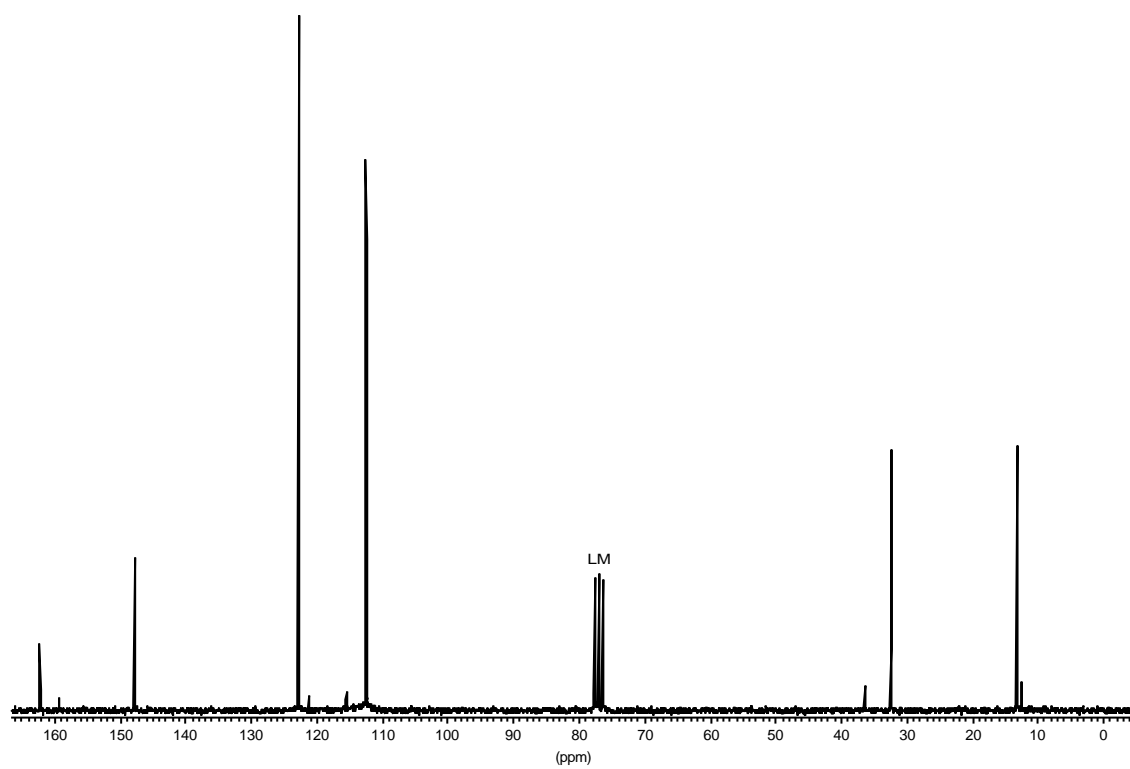
^1H -NMR-Spektrum von **47a** in CDCl_3 .



^{13}C -NMR-Spektrum von **47a** in CDCl_3 .



^1H -NMR-Spektrum von **48b** in CDCl_3 .



^{13}C -NMR-Spektrum von **48b** in CDCl_3 .

10 Kristallstrukturdaten

	15	16d	16e
Identification code	miba 20	miba 2	miba 5
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₇ B ₁	C ₂₃ H ₃₂ B ₁ N ₁	C ₃₆ H ₄₂ B ₁ P ₁
Formula weight	254.22	333.32	516.51
Temperature [K]	298(2)	173(2)	173(2)
Wavelengths	0.7173	0.71073	0.71073
Crystal system	Trigonal	Trigonal	Monoclinic
Space group	P-3	P3 ₁ 21	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions			
a [Å]	11.5297(3)	14.2708(1)	14.188(2)
b [Å]	11.5295(3)	14.2708(1)	16.857(2)
c [Å]	8.5522(2)	21.7049(3)	15.003(2)
α [°]	90.00(2)	90	90
β [°]	90	90	114.358(3)
γ [°]	120	120	90
Volume [Å ³]	984.55(4)	3828.11(7)	3268.9(8)
Z	2	6	4
Calcd. density [g/cm ³]	0.857	0.987	1.049
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.047	0.055	0.105
F(000)	280	1242	1112
Crystal size [mm]	0.72 x 0.46 x 0.44	0.42 x 0.33 x 0.28	0.75 x 0.33 x 0.26
Θ _{max} [°]	26.74	26.37	24.41
Index ranges	-14/7, 0/14, 0/10	-17/8, 0/17, -0/27	-16/15, 0/19, 0/17
No. Of reflections			
Unique	1399	5232	5393
Observed [I > 2σ(I)]	1038	4326	3810
Max. and min. transmission	0.8944 and 0.6537	0.8938 and 0.7942	0.8944 and 0.5526
Parameters	93	399	331
Final R indices			
R1 [I > 2σ(I)]	0.0461	0.0401	0.0927
wR2	0.0606	0.1033	0.2153
Largest diff. Peak/hole [e/Å ³]	+0.094/-0.067	+0.171/-0.124	+0.509/-0.475

	13c'	13c''	14b
Identification code	miba 35	miba 40	miba 11
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₃ B ₂ Cl ₃ N ₂	C ₂₄ H ₅₇ B ₆ Cl ₆ N ₃ O ₃	C ₂₄ H ₂₃ B ₃ O ₆
Formula weight	299.28	713.31	439.87
Temperature [K]	190(2)	190(2)	173(2)
Wavelengths	0.7173	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Cubic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	Pa-3	P-1
Unit cell dimensions			
a [Å]	13.761(3)	20.353(2)	9.3558(2)
b [Å]	9.382(2)	20.353(2)	9.5761(2)
c [Å]	12.373(2)	20.353(2)	14.2103(2)
α [°]	90	90	96.423(1)
β [°]	90.522(4)	90	104.096(1)
γ [°]	90	90	113.380(1)
Volume [Å ³]	1597.3(5)	8430.9(2)	1101.88(4)
Z	4	8	2
Calcd. density [g/cm ³]	1.245	1.124	1.326
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.555	0.434	0.092
F(000)	632	3024	460
Crystal size [mm]	0.50 x 0.17 x 0.14	0.26 x 0.24 x 0.20	0.42 x 0.28 x 0.26
Θ _{max} [°]	32.15	26.35	28.34
Index ranges	-19/19, 0/13, 0/18	0/17, 0/17, 1/25	-12/11, -12/12, 0/18
No. Of reflections			
Unique	5244	2879	5381
Observed [I > 2σ(I)]	4592	2048	4526
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8894	1.0000 and 0.8802	0.928 and 0.727
Parameters	246	203	390
Final R indices			
R1 [I > 2σ(I)]	0.0520	0.0433	0.0419
wR2	0.1532	0.1140	0.1139
Largest diff. Peak/hole [e/Å ³]	+0.510/-0.409	+0.470/-0.264	+0.363/-0.227

	21b	23'b	24'b
Identification code	miba 16	miba 18	miba 12
Empirical formula	$C_{18}H_{47}B_2Cl_1P_2Si_4$	$C_{23}H_{23}B_3O_6Si_1$	$C_{23}H_{23}B_3O_6Si_1$
Formula weight	494.93	455.95	455.95
Temperature [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wavelengths	0.7173	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic
Space group	Pbca	P-1	P-1
Unit cell dimensions			
a [Å]	16.3234(10)	6.3424(1)	10.0111(3)
b [Å]	12.3956(8)	10.6553(2)	10.1299(3)
c [Å]	30.922(2)	17.5659(4)	14.8106(4)
α [°]	90	104.320(2)	74.219(2)
β [°]	90	97.559(2)	74.551(2)
γ [°]	90	99.214(2)	60.980(2)
Volume [Å ³]	6256.7(7)	1117.05(4)	1247.65(6)
Z	8	2	2
Calcd. density [g/cm ³]	1.051	1.356	1.327
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.382	0.144	0.239
F(000)	2144	476	518
Crystal size [mm]	0.25 x 0.25 x 0.10	0.27 x 0.25 x 0.16	0.42 x 0.35 x 0.08
Θ_{max} [°]	26.37	27.88	28.35
Index ranges	0/20, 0/15, 0/38	-8/8, -13/13, 0/23	-12/13, -12/13, 0/19
No. Of reflections			
Unique	6408	5279	6100
Observed [$I > 2\sigma(I)$]	4629	4133	5096
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7770	0.977 and 0.962	0.894 and 0.639
Parameters	432	390	418
Final R indices			
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0393	0.0481	0.0551
wR2	0.0868	0.1221	0.1568
Largest diff. Peak/hole [e/Å ³]	+0.352/-0.318	+0.830/-0.335	+0.909/-0.578

	11a	11i	11j
Identification code	miba 28	miba 37	miba 43
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₂ B ₃ Cl ₃	C ₃₀ H ₄₉ B ₃	C ₃₆ H ₃₇ B ₃
Formula weight	305.10	442.15	502.12
Temperature [K]	190(2)	190(2)	190(2)
Wavelengths	0.7173	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1
Unit cell dimensions			
a [Å]	13.0672(13)	10.9512(6)	11.5657(12)
b [Å]	11.0691(11)	31.808(2)	12.2601(13)
c [Å]	11.7038(11)	18.114(1)	12.3944(13)
α [°]	90	90	76.116(2)
β [°]	100.488(2)	90.022(1)	89.685(2)
γ [°]	90	90	65.234(2)
Volume [Å ³]	1664.6(3)	6309.8(6)	1540.2(3)
Z	4	8	2
Calcd. density [g/cm ³]	1.217	0.931	1.083
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.530	0.050	0.059
F(000)	640	1952	536
Crystal size [mm]	0.40 x 0.19 x 0.19	0.37 x 0.36 x 0.32	0.60 x 0.12 x 0.07
Θ _{max} [°]	28.30	23.26	25.00
Index ranges	-17/16, 0/14, 0/15	-12/12, 0/35, 0/20	-13/13, -13/14, 0/14
No. Of reflections			
Unique	3853	9071	5423
Observed [I > 2σ(I)]	2974	6925	3613
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.5399		1.0000 and 0.6808
Parameters	252	628	500
Final R indices			
R1 [I > 2σ(I)]	0.0398	0.2547	0.0512
wR2	0.1024	0.5530	0.1172
Largest diff. Peak/hole [e/Å ³]	+0.316/-0.213	+1.463/-0.382	+0.224/-0.197

	39e	48a	48b
Identification code	miba 41	miba 14	miba 33
Empirical formula	C ₆₄ H ₅₆ B ₈ Cl ₆ O ₅	C ₉ H ₈ BClO ₂	C ₁₀ H ₁₀ BClO ₂
Formula weight	1204.34	194.42	208.45
Temperature [K]	190(2)	173(2)	190(2)
Wavelengths	0.7173	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions			
a [Å]	13.7073(8)	11.075(7)	5.3239(3)
b [Å]	16.5780(9)	5.449(2)	16.5545(9)
c [Å]	20.0237(11)	15.337(10)	11.3143(6)
α [°]	68.135(1)	90	90
β [°]	82.695(1)	100.21(5)	94.070(1)
γ [°]	73.925(1)	90	90
Volume [Å ³]	4056.3(4)	910.8(9)	994.67(9)
Z	2	4	4
Calcd. density [g/cm ³]	1.334	1.418	1.392
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.587	0.377	0.350
F(000)	1664	400	432
Crystal size [mm]	0.45 x 0.32 x 0.31	0.42 x 0.12 x 0.08	0.45 x 0.30 x 0.29
Θ _{max} [°]	31.00	28.35	32.24
Index ranges	-19/19, -21/24, 0/19	-14/11, -7/7, -20/19	-7/7, 0/24, 0/16
No. Of reflections			
Unique	25625	(8422)	3303
Observed [$I > 2\sigma(I)$]	17850	(6709)	2836
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8958		1.0000 and 0.7647
Parameters	841	151	170
Final R indices			
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0628	0.0562	0.0352
wR2	0.1936	0.1802	0.1039
Largest diff. Peak/hole [e/Å ³]	+1.061/-1.338	+0.44/-0.34	+0.402/-0.215

	49a	50b
Identification code	miba 8	miba 31
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₇ B ₁ Cl ₃ N ₁	C ₁₃ H ₁₇ B ₁ Cl ₃ N ₁
Formula weight	316.46	304.45
Temperature [K]	173(2)	190(2)
Wavelengths	0.7173	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.2888(4)	8.2252(4)
b [Å]	9.9593(5)	9.4989(5)
c [Å]	17.5772(8)	10.6474(5)
α [°]	90	105.541(1)
β [°]	90	99.737(1)
γ [°]	90	96.955(1)
Volume [Å ³]	1626.07(13)	777.70(7)
Z	4	2
Calcd. density [g/cm ³]	1.293	1.300
Absorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.549	0.571
F(000)	656	316
Crystal size [mm]	0.38 x 0.30 x 0.28	0.48 x 0.37 x 0.30
Θ _{max} [°]	28.27	32.40
Index ranges	-11/11, 0/13, 0/22	-12/12, -13/13, 0/15
No. Of reflections		
Unique	3865	5146
Observed [I > 2σ(I)]	3551	4432
Max. and min. transmission	0.928 and 0.729	1.0000 and 0.8314
Parameters	240	231
Final R indices		
R1 [I > 2σ(I)]	0.0286	0.0369
wR2	0.0653	0.1002
Largest diff. Peak/hole [e/Å ³]	+0.28/-0.13	+1.055/-0.597

Danksagung

Ich danke allen Angestellten der Verwaltung und Werkstätten der chemischen Institute der Universität Heidelberg für Ihre Kooperations- und Hilfsbereitschaft.

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 zahlreicher Röntgenstrukturanalysen.

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. Kaltenpoth, T. Köhler, 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. Zagorsky und Dr. A. Ziegler.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei meinen engsten Freunden Agni Fotopoulou, Thomas Köhler, Victor Löffke, Dr. Rüdiger Merkel und Daniel Schiwiek.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium überhaupt ermöglicht haben. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Gisela Kaltenpoth und Franciska Rau bedanken.

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

(Michael J. Bayer)