

Dibora- und Tetraboraporphyrinogene

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKERIN ANKE K. ECKERT
AUS SPEYER
2002

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKERIN ANKE K. ECKERT
AUS SPEYER
2002

Dibora-und Tetraboraporphyrinogene

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

Tag der mündlichen Prüfung: 27.9.2002

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.

Niemals besorgt, daß die Antwort enttäuschen könnte, drehen Wissenschaftler freudig und voll Zuversicht jeden neuen Stein um, finden ungeahnt Seltsames, schreiten zu immer wunderbareren Fragen und Geheimnissen fort – wahrlich ein phantastisches Abenteuer.

(Richard P. Feynman)

Meinen Eltern

Publikationsliste

1. J. H. Groß; A. Eckert; W. Siebert, „Negative-ion electrospray mass spectra of carbon dioxide-protected N-heterocyclic anions“, *J. Mass Spectrom.* **2002**, 37, 541 – 543.
2. A. Eckert, H. Pritzkow, W. Siebert, „Synthesis and Structure of Diboraporphyrinogenes“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2064 – 2068.

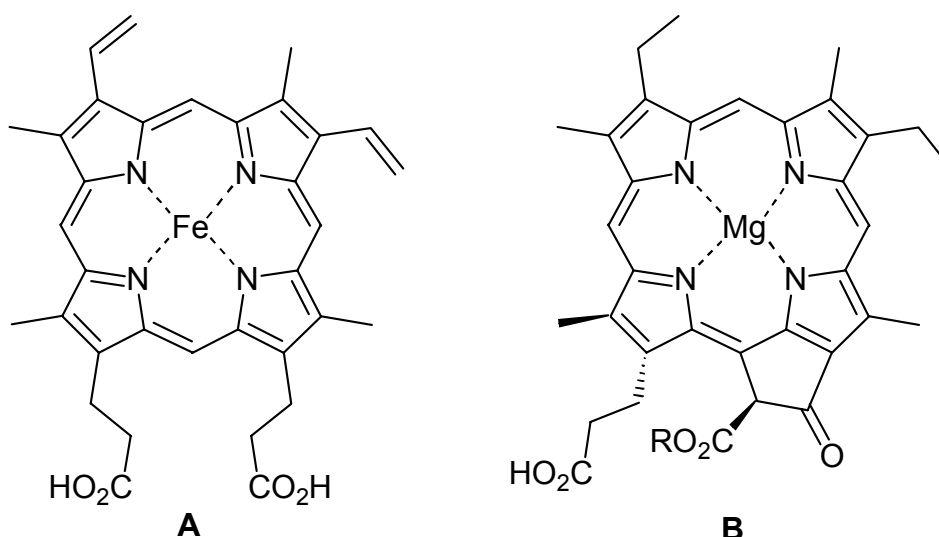
INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	6
3	BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	7
3.1	Diboraporphyrinogene	8
3.1.1	[2+2]-Zyklisierung zu 5,15-Dibora-21,22,23,24-porphyrinogenen	9
3.1.1.1	Synthese und Eigenschaften von 5,15-Bis(diisopropylamino)-5,15-dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogenen 9a und 10a	11
3.1.1.2	Kristallstrukturanalyse von 9a und Diskussion	15
3.1.1.3	Darstellung der 10,20-Dimethyl-5,15-bis(organylamino)-Derivate 9b (NMe ₂), 9c (dmp) und 9d (tmp)	18
3.1.1.4	Aufbau von 5,15-Dibora-1,15-bis(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogenen 9e und 10e	21
3.1.2	Reaktivität vonDiboratetrathiaporphyrinogenen	25
3.1.2.1	Versuche zur Deprotonierung von 9a und 9e	25
3.1.2.2	Austauschversuche der borständigen Aminosubstituenten von 9a	30
3.1.2.3	Umsetzung mit Metallverbindungen	31
3.1.3	[3+1]-Zyklisierung zu 5,10-Diboraporphyrinogenen	33
3.1.3.1	Darstellung der 2,5-diborylierten Heterozyklen 2,5-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)-N-methylpyrrol (16a) sowie der analogen Furan- (17a) und Thiophen-Derivate (18a , 18d)	34
3.1.3.2	Kristallstrukturanalyse von 18a	35
3.1.3.3	Synthese der 5,10- Diboraporphyrinogene 20a - 22a und 22d	36
3.1.3.4	Reaktivität der 5,10-Diboraporphyrinogene	41
3.2	Kohlendioxid als Schutzgruppe zur Darstellung von 5,10,15,20-Tetrabora-21,22,23,24-tetraazaporphyrinogenen	42
3.2.1	N-Kohlendioxid-geschützte Pyrrole	43
3.2.1.1	Tetrel-substituierte CO ₂ -geschützte Pyrrole	43
3.2.1.2	α -Borylsubstituiertes geschütztes Pyrrol (28d)	46
3.2.1.3	Synthese und Eigenschaften von 2,5-Bis(trimethylstannyl)-N-(lithium-carboxylat)pyrrol 29c	47

3.2.2	Massenspektrometrische Untersuchungen zu 2- und 2,5-funktionalisierten geschützten Pyrrolen	50
3.2.2.1	Einführung in die ESI-Massenspektrometrie	50
3.2.2.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	50
3.2.3	N,N'-geschützte Di(2-pyrrolyl)aminoborane (30)	54
3.2.3.1	Darstellung des Diisopropylamino- (30a), des Dimethylpiperidino- (30c) und des Tetramethylpiperidino-Derivats (30d)	54
3.2.3.2	Umsetzung von 30a und 30d mit Metallsalzen	56
3.2.4	5,10,15,20-Tetraboraporphyrinogene	58
3.2.5	Entschützungs- und Komplexierungsversuche an CO ₂ -geschützten Tetraboraporphyrinogenen	61
4	ZUSAMMENFASSUNG	69
5	EXPERIMENTELLER TEIL	74
5.1	Allgemeines	74
5.2	Ausgangsverbindungen	75
5.3	Beschreibung der Versuche	76
5.4	Liste der Abkürzungen	120
6	LITERATURVERZEICHNIS	122
7	ANHANG	127
7.1	Röntgenographische Daten	127
7.2	Spektren	130

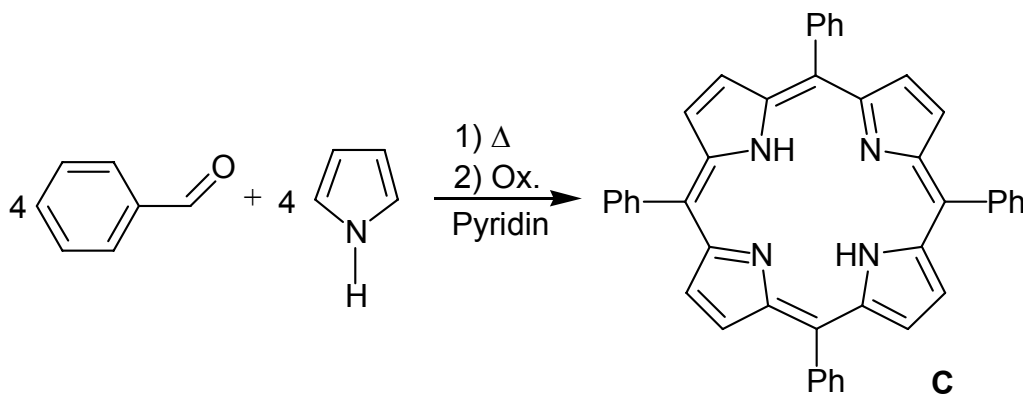
1 EINLEITUNG

Porphyrine spielen seit ihrer erstmalig gezielt durchgeführten Synthese im Jahre 1936 durch P. Rothmund^[1, 2] in vielen Bereichen der chemischen Forschung eine wichtige Rolle. Zu nennen sind hier die Entdeckung und Erforschung der biologisch wirksamen und wohl bekanntesten Porphyrinmoleküle Hämoglobin (**A**) und Chlorophyll (**B**), Anwendungen von Porphyrinen in der Photosyntheseforschung^[3], in der metallorganischen Katalyse^[4], auf dem Gebiet von molekularen Drähten^[5], in der Fluoreszenzspektroskopie^[6] und in der Medizin als Antitumor-Reagenzien bei der 'Boron Neutron Capture Therapie' (BNCT)^[7, 8, 9] sowie der Photodynamischen Therapie (PDT)^[10, 11, 12]. Erweitert wird das große Gebiet der Porphyrinforschung durch eine Vielzahl vom Porphyrinsystem abgeleiteten Molekülen wie den Isophlorinen, Calixarenen und Porphyrinogenen.^[13]

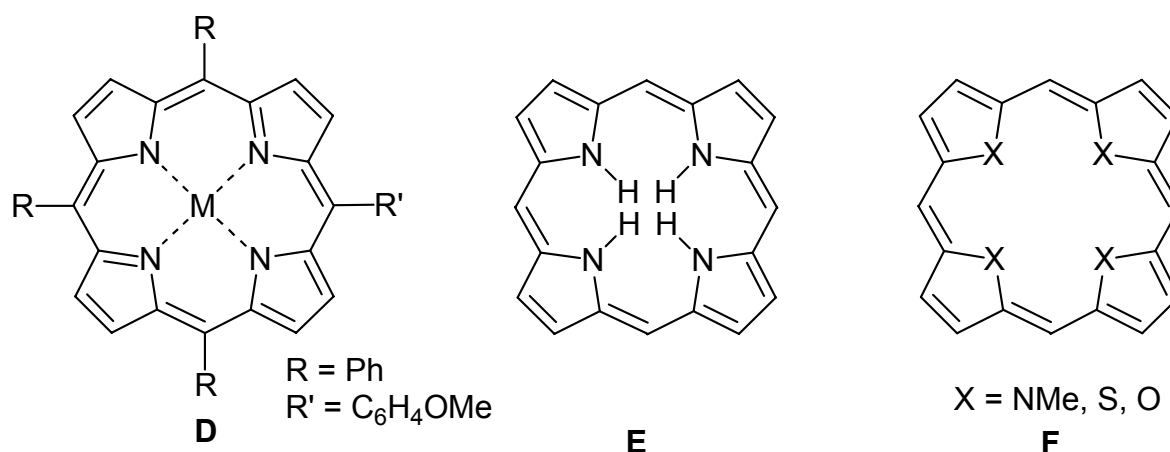


Das Bakteriochlorophyll b (**B**) spielt in dem Photosystem II der Pflanzen eine wichtige Rolle, da es als primärer photoneninduzierter Elektronendonator dient.^[14] J. Deisenhöfer^[15], R. Huber^[16] und H. Michel erhielten 1989 für ihre Arbeiten zur kristallographischen Strukturaufklärung von Chlorophyll-enthaltenden photosynthetischen Reaktionszentren den Nobelpreis für Chemie.

Das erste im Labor synthetisierte Porphyrin ist das Tetraphenylporphyrin (TPP) (**C**). Es wurde von P. Rothmund^[1] aus Benzaldehyd und Pyrrol bei 150°C in Pyridin und anschließender Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,5-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) hergestellt.



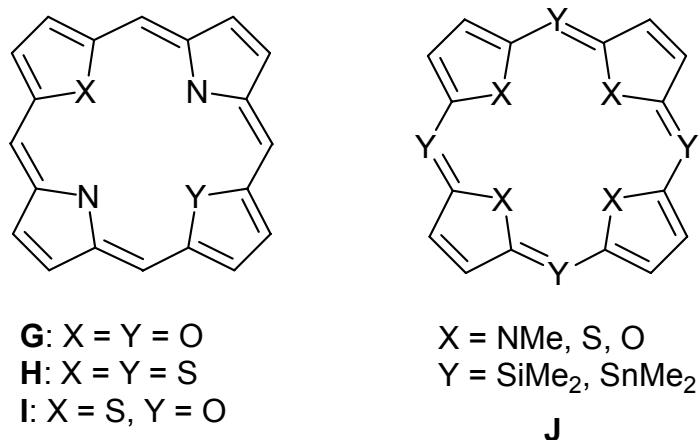
Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen konnten A. D. Adler^[17] und D. Longo Porphyrine in wesentlich höheren Ausbeuten und mit einer größeren Substituentenvielfalt gewinnen. Sie führten die Reaktion von Benzaldehyd und Pyrrol in siedender Propionsäure an der Luft durch und erhielten so auf direktem Weg den konjugierten Makrozyklus **C**. Diese Methode wird bis heute zur Darstellung von Porphyrinen genutzt.^[18]



Das Porphyringerüst besteht aus vier über Metheneinheiten verbrückten Pyrrolringe. Sie bilden einen planaren, 18 π -Elektronen enthaltenden aromatischen Makrozyklus. Nach Deprotonierung der NH-Gruppen werden Metallionen durch vier Stickstoffatome komplexiert.^[19] Metalloporphyrine (**D**) spielen unter anderem in der Katalysatorforschung eine wichtige Rolle.^[4] Beispielsweise sind die Manganoporphyrine aufgrund ihrer ausgezeichneten Stabilität und hohen Selektivität bezüglich des Substrats sehr gut für die Nachahmung Enzym-katalysierter Oxidationen geeignet.

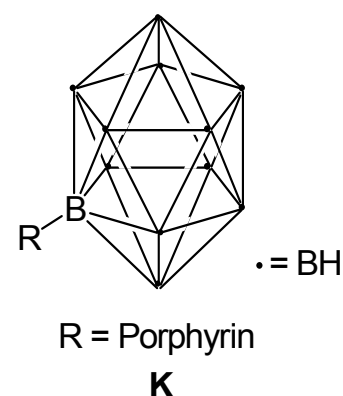
R. B. Woodward^[20] berichtete über das erste Isophlorin **E**. Dieser Makrozyklus besitzt 20 π -Elektronen und ist somit nach Hückel antiaromatisch. Porphyrinoide Systeme **F** können außer mit Pyrrol auch mit geschützten Pyrrolderivaten, Thiophen oder Furan dargestellt werden.^[21, 22] Solche Verbindungen wurden vor allem von B. Frank^[23] und

E. Vogel^[24, 25] in der Literatur erwähnt. Durch zweifache Oxidation der Isophlorin-Derivate können Dikationen hergestellt werden, die einen ausgeprägten Ringstrom aufweisen und nach Hückel als aromatisch zu betrachten sind.

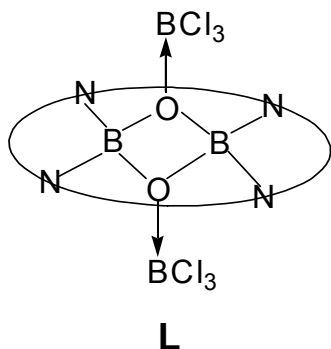


R. Grigg^[26] berichtete erstmals über gemischte Porphyrinogene (**G – I**), die aus mindestens zwei verschiedenen Heterozyklen aufgebaut sind. L. Latos-Grazynski^[27, 28] erforschte bei gemischten Porphyrinogenen die veränderten Komplexierungseigenschaften durch Einführung weiterer Heteroatome (S, O, Se) neben Stickstoff. Die ersten Porphyrinogene mit Zinn und Silicium in den Brückenpositionen wurden von B. König^[29] *et al.* synthetisiert (**J**). In diesen sogenannten Calixarenen können die Zinn- und Siliciumatome in den Brückenpositionen als zusätzliche Koordinationsstelle fungieren.^[30]

In der medizinischen Forschung finden Porphyrinsysteme unter anderem Anwendung in der Photodynamischen Therapie, bei der eine Kombination von sichtbarem Licht und einem photosensibilisierenden Wirkstoff (Porphyrin-Derivat) eine therapeutische Einheit bilden.^[10, 11, 12] Des Weiteren werden Porphyrine, die polyedrische Boranionen (**K**) oder Carborane als Substituenten enthalten, als Antitumor-Reagenz im Rahmen der 'Boron Neutron Capture Therapie' eingesetzt.^[7, 8, 9] Sie kombiniert die bevorzugte Anreicherung von Porphyrinen in Tumorgewebe mit der Reaktion zwischen ¹⁰B-Isotopen und thermischen Neutronen zur Tumorbehandlung. Die Carboranylporphyrine dienen als Trägermaterial um ¹⁰B in die Tumorzellen einzuschleusen. Dort werden die zelltoxischen Spaltprodukte (⁴He und ⁷Li) zur Schädigung des Tumorgewebes infolge des Zerfalls von ¹⁰B durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen erzeugt.

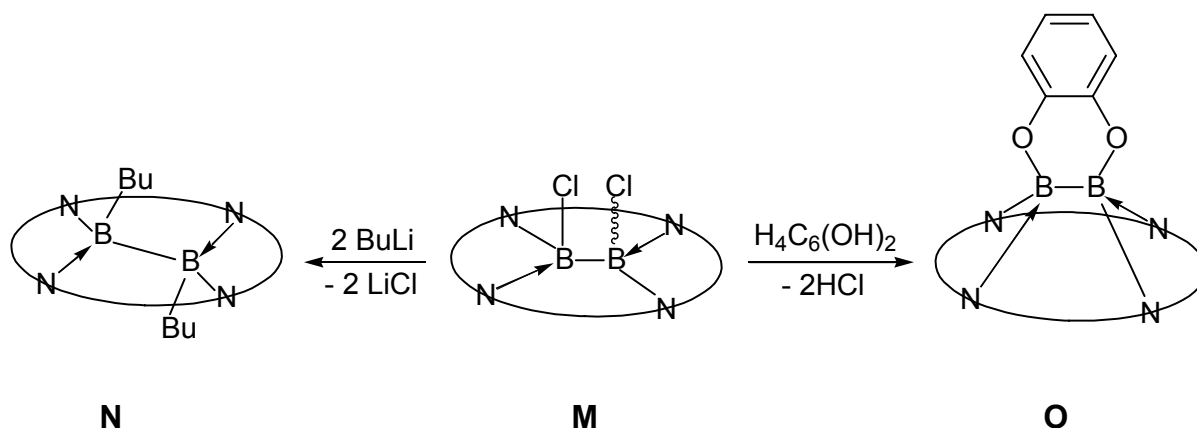


Porphyrine mit Boratomen werden in der Literatur^[9] zur BNCT beschrieben. Sie befinden sich als Substituenten am Porphyringerüst in den *meso*-Positionen. Borporphyrine wurden erstmals von C. J. Carrano^[31] *et al.* erwähnt, konnten jedoch



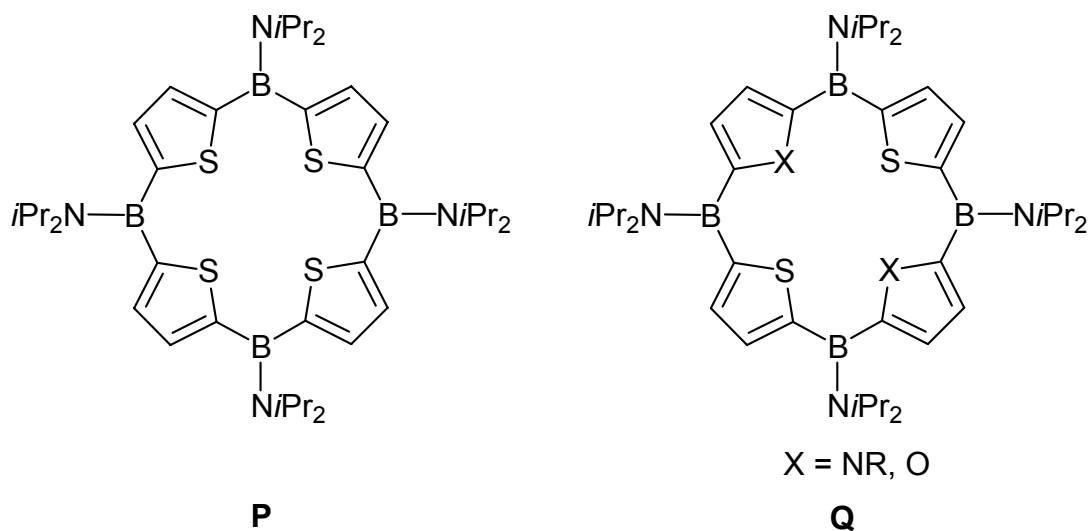
strukturell nicht bewiesen werden. Zwei Strukturen von borhaltigen Porphyrinen wurden von J. P. Brothers^[32, 33] *et al.* aufgeklärt. Bei **L** sind zwei über Sauerstoffatome verbrückte Boratome im Ringzentrum koordiniert und der B₂O₂-Ring steht senkrecht auf der Molekülebene des Makrozyklus. Um die zwei Boratome im Zentrum des Porphyringerüsts zu binden, muß der Makrozyklus längs der B-B-Achse um 1.1Å gestreckt werden.

Eine neuere Arbeit^[34] berichtet über die Bildung des Diboran(4)-Derivats **M** aus B₂Cl₄ und dem Tetra-*p*-tolylporphyrin. A. Weiss gelang in einem Kooperationsprojekt der Arbeitskreise von W. Siebert und J. P. Brothers die direkte Synthese von **M** sowie die Umsetzungen von **M** mit Benzcatechin zu **O** und mit Butyllithium zu **N**. Mit diesen Molekülen werden erstmals Porphyrinderivate mit zwei direkt aneinander gebundenen Boratomen beschrieben.



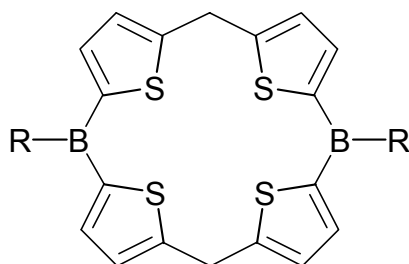
Basierend auf Ergebnissen von E. Vogel^[24, 25] und B. König^[29] über den Einbau von Heteroatomen in Brückenpositionen von Porphyrinsystemen und des Boratoms in das Zentrum des Porphyringerüsts, blieb als weitere Herausforderung die Synthese von Calixarenen mit Boratomen im Porphyringerüst. Dies gelang J.-P. Corriu^[35], W. Siebert *et al.* durch die Synthese des 5,10,15,20-Tetrabora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogens **P**, das kein delocalisiertes π -Elektronensystem besitzt. Die

elektrophilen Boratome sind durch ihre Aminosubstituenten so stark elektronisch abgesättigt, daß eine Konjugation der π -Elektronen über den Makrozyklus verhindert wird. Versuche von J. Faderl^[36], Metallatome in das Zentrum des Porphyrinogens **P** zu komplexieren, scheitern an den schlechten Donoreigenschaften des Thiophen-Schwefelatoms. T. Köhler^[37] gelang es durch Einsatz von N-Methylpyrrol, N-Benzylpyrrol und Furan gemischte Tetraboraporphyrinogene **Q** darzustellen.



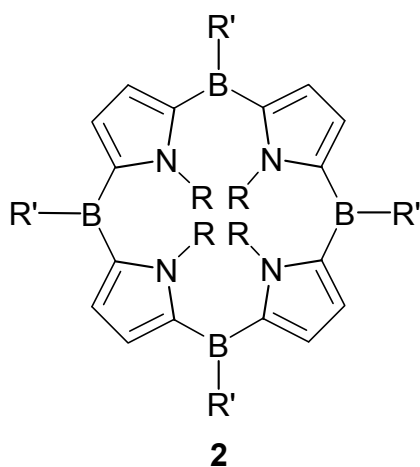
2 AUFGABENSTELLUNG

Diboraporphyrinogene **1** sind in der Literatur bisher nicht bekannt. Im Gegensatz zum bereits bekannten Tetraboraporphyrinogen **P** bieten die beiden Methylenbrücken in **1** die Möglichkeit zur Deprotonierung. Unter Einbeziehung des freien p_z -Orbitals des Boratoms wäre dann eine Delokalisierung von π -Elektronen im Makrozyklus möglich.

**1**

Die Darstellung von Diboraporphyrinogenen soll auf für Porphyrine analoge Syntheserouten erfolgen, die auch im Falle nicht konjugierter Porphyrine erfolgreich sind. Sie sollen strukturell charakterisiert und ihre Reaktivität, insbesondere ihre Komplexeigenschaften untersucht werden. Von besonderem Interesse ist die Substitution der Isopropylamin-Gruppe am Boratom durch andere Substituenten, um eine Planarisierung des Moleküls und eine Delokalisierung der π -Elektronen zu ermöglichen.

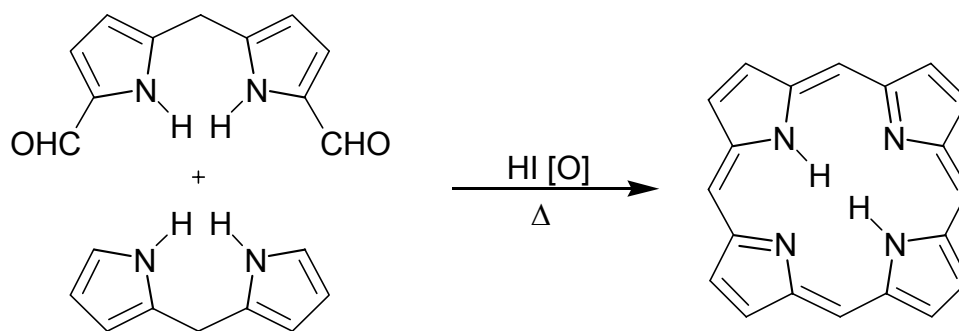
Im zweiten Teil beschäftigt sich diese Arbeit mit der Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen **2**, die vier Pyrrole enthalten. Besonders wichtig ist hier die Auswahl der richtigen Schutzgruppe am Stickstoffatom. Sie sollte sich vom gewünschten Makrozyklus unter möglichst milden und wasserfreien Bedingungen wieder entfernen lassen, ohne daß die Bor-Kohlenstoff-Bindung angegriffen wird. Von Tetraboratetraazaporphyrinogenen mit vier freien NH-Gruppen ($R = H$) ist eine mannigfaltige Komplexchemie mit zwei- und vierwertigen Metallionen zu erwarten.

**2**

3 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

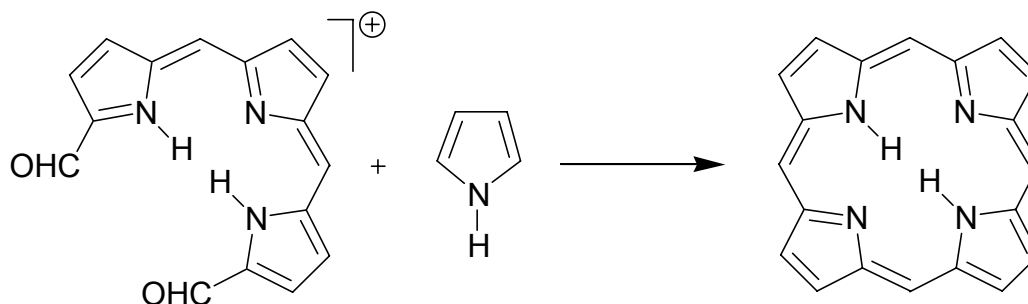
Porphyrine können neben den in der Einleitung beschriebenen Syntheserouten auch durch [2+2]-Zyklisierung zweier Dipyrrromethen-Moleküle aufgebaut werden. H. Fischer^[38] entwickelte diese Reaktionssequenz in den 1930er Jahren, indem er 1-Brom-9-methyldipyrrromethen in siedender Ameisensäure zu dem Porphyrinderivat kondensierte.

Moderner ist die MacDonald-[2+2]-Kondensationsreaktion^[39], bei der 1,9-Diformyldipyrrromethan und Dipyrrromethan in Anwesenheit eines sauren Katalysators das Porphyrin bilden.



Die [2+2]-Zyklisierung eignet sich hervorragend zur Herstellung von Porphyrinen mit unterschiedlichen Substituenten in den *meso*-Positionen (sog. *trans*-Porphyrine).

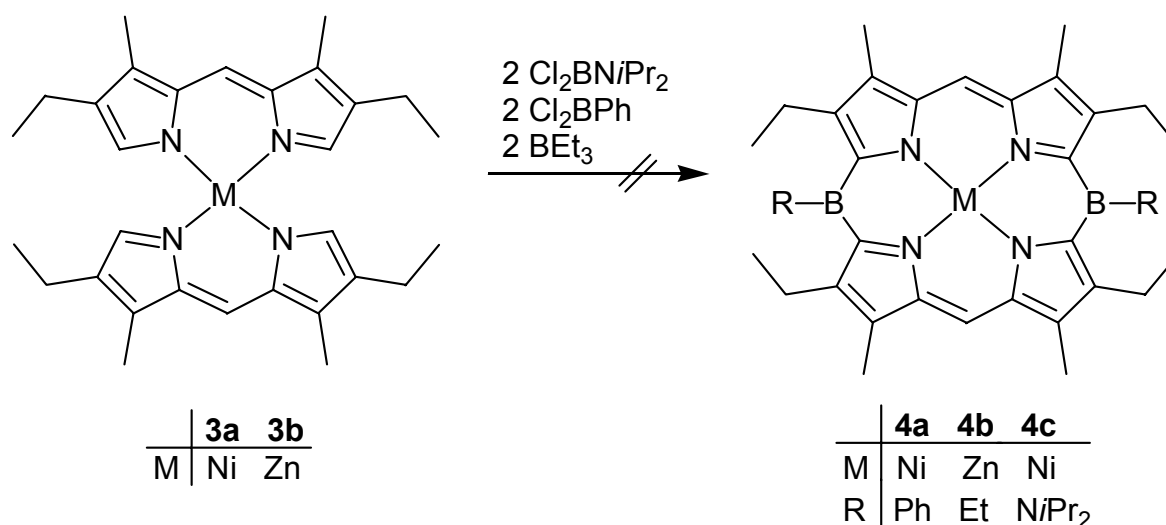
Die dritte Synthesemöglichkeit für Porphyringerüste ist die [3+1]-Zyklisierung. Hierbei wird von Tripyrrolen ausgegangen, die mit einem Pyrrolbaustein zum Makrozyklus kondensiert werden.^[40, 41] Anwendung findet die [3+1]-Zyklisierung hauptsächlich in biosynthetischen Studien und bei der Synthese von Sapphyrinen.^[42, 43]



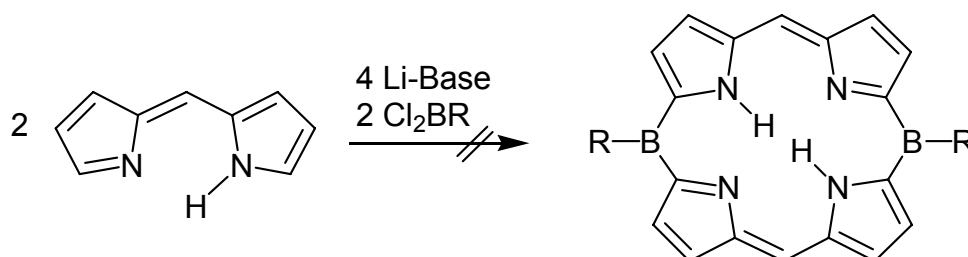
In der vorliegenden Arbeit werden die erwähnten Porphyrinsynthesemethoden zum Aufbau verschiedener Boraporphyrinogene genutzt, die dann hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht werden.

3.1 Diboraporphyrinogene

Diboraporphyrinogene sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. In früheren Untersuchungen wurde jedoch bereits die Darstellung dieser Verbindungen versucht. J. Faderl^[36] untersuchte die Synthese der Diboraporphyrinogene **4** aus den Bis(dipyrrolylmethenato)-metallkomplexen (**3**) und Alkylboranen bzw. Alkyldichlorboranen. Aufgrund der geringen Stabilität der Komplexe **3** führten diese Versuche nicht zu den gewünschten Produkten **4**.



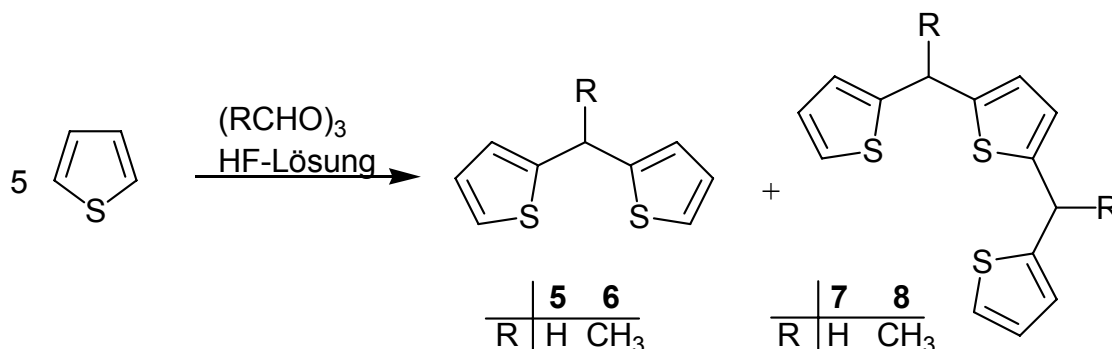
Weitere Versuche zur Darstellung von Diboraporphyrinogenen ausgehend von Dipyrromethenen wurden während meiner Diplomarbeit unternommen.^[44] Sie waren aufgrund der geringen Acidität der α -Protonen des Pyrrolsystems nicht erfolgreich.



Im ersten Teil dieser Arbeit werden Diboratetrathiaporphyrinogene untersucht. Die wesentlich höhere CH-Acidität der α -Position von Thiophen im Vergleich zum Pyrrol sollte einen Zugang zu den geplanten Makrozyklen ermöglichen.

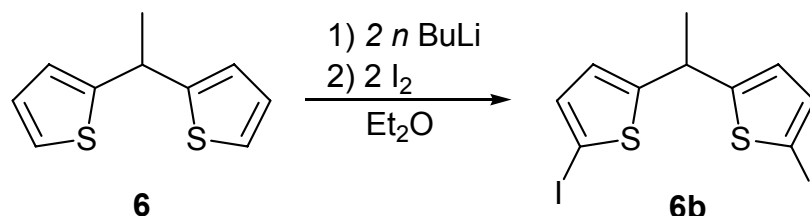
3.1.1 [2+2]-Zyklisierung zu 5,15-Dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogenen

Die [2+2]-Zyklisierung zu Diboraporphyrinogenen wird ausgehend vom Thiophen-Analogon des Dipyrromethans, dem 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) durchgeführt. Es lässt sich in mäßigen Ausbeuten aus Thiophen und Paraldehyd mit Flußsäure als Katalysator synthetisieren.^[45]



Schema 1: Darstellung der verbrückten Thiophene **5**, **6**, **7** und **8**

Die Trennung erfolgt durch Destillation, wobei **8** als braunes, sehr viskoses Öl im Sumpf verbleibt. Der Gesamtumsatz an Thiophen beträgt 28%, davon entfallen 42% auf **6** und 58% auf **8**. Analog dazu können aus Thiophen und Trioxan mit Flußsäure **5** und **7** synthetisiert werden. In Diethylether erfolgt mit *n*-Butyllithium die Lithiierung in 5,5'-Position von 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) zu Bis(5,5'-dilithio-2-thienyl)ethan (**6a**). Das dilithiierte Produkt wird solange mit einer Lösung von Iod in Diethylether versetzt bis sich die Lösung blau färbt. Man erhält Bis(5,5'-diodo-2-thienyl)ethan (**6b**) als hellbraunen Feststoff in 93% Ausbeute.



Schema 2: Darstellung von Bis(5,5'-diodo-2-thienyl)ethan (**6b**)

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6b** zeigt bei $\delta = 1.58$ ein Dublett und bei $\delta = 4.51$ ein Quartett für die Protonen der CHCH₃-Gruppe mit jeweils einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, die Thiophen-Protonen ergeben zwei Dubletts bei 6.50 und

7.04 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Cl-Kohlenstoffatom bei 77.4 ppm um ca. 50 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu **6**. Die weiteren Thiophen-Kohlenstoffatome bleiben vom induktiven Effekt des Iodatoms unbeeinflusst und werden bei $\delta = 125.9$, 136.9 und 155.7 detektiert. Die Signale der Kohlenstoffatome der CHCH_3 -Gruppe werden bei 23.9 und 36.9 ppm beobachtet.

Im Cl-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak $[\mathbf{6b}]^+$ bei $m/z = 446$ als Basispeak. Des weiteren werden bei $m/z = 431$ das Fragmentation $[\mathbf{6b}-\text{CH}_3]^+$ sowie bei $m/z = 320$ das Fragmentation $[\mathbf{6b}-\text{I}+\text{H}]^+$ mit jeweils 40% Intensität detektiert. Ein Vergleich der berechneten und gefundenen Isotopenmuster bestätigt die Zuordnung.

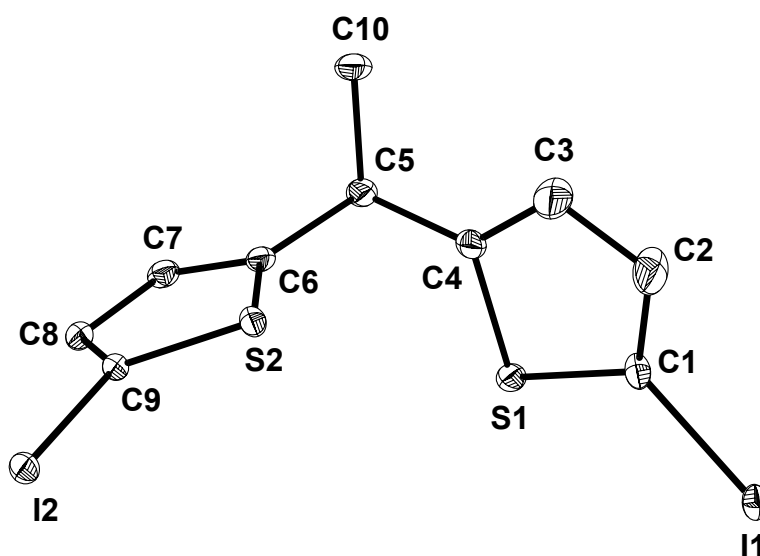


Abb. 1: Molekülstruktur von **6b** im Kristall. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt

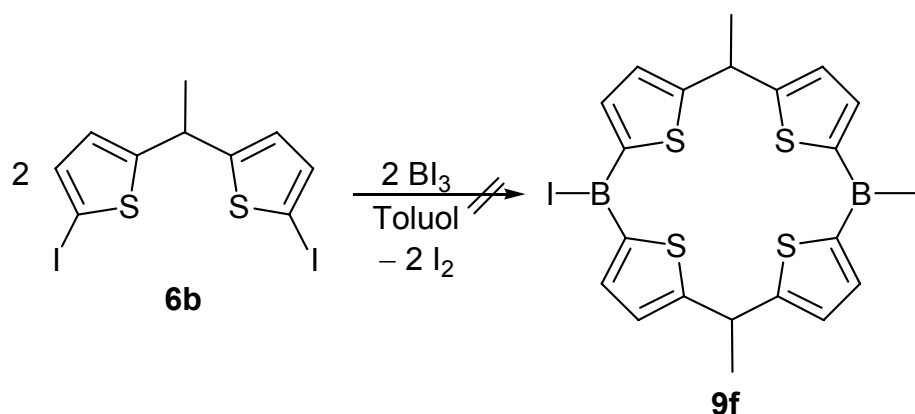
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **6b**

Bindung	Abstand [Å]	Winkel	[°]
S1 – C1	1.713 (2)	I1 – C1 – S1	122.02 (13)
C1 – C2	1.355 (4)	I1 – C1 – C2	126.50 (2)
C2 – C3	1.433 (5)	C1 – S1 – C4	92.51 (12)
C3 – C4	1.346 (4)	S1 – C1 – C2	111.50 (2)
C4 – S1	1.737 (2)	C1 – C2 – C3	111.90 (3)
C1 – I1	2.075 (2)	C2 – C3 – C4	114.30 (3)
C4 – C5	1.506 (4)	C3 – C4 – S1	109.80 (2)
S1 – S2	3.800 (5)	C4 – C5 – C6	112.80 (19)
C9 – I2	2.077 (2)	S2 – C9 – I2	121.26 (12)

Aus einer gesättigten Lösung von **6b** in Hexan werden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Bindungslängen und Bindungswinkel von **6b** entsprechen den von Thiophen erhaltenen Werten.^[46]

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

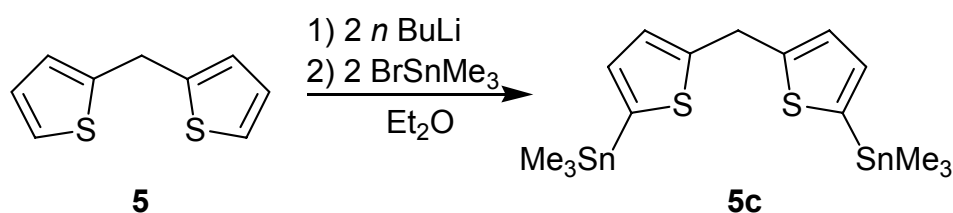
Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten **6b** mit zwei Äquivalenten BI_3 in Toluol sollte nach Iodabspaltung der Makrozyklus **9f** entstehen, jedoch wird das erwartete Produkt nicht isoliert. Der erhaltene braune Feststoff kann weder massenspektrometrisch noch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Vermutlich scheitert die Bildung von **9f** an dessen hoher Reaktivität. Es wird angenommen, daß nicht ein einzelnes Molekül entsteht sondern Polymerbildung erfolgt.



Schema 3: Versuchte Synthese von **9f**

3.1.1.1 Synthese und Eigenschaften der 5,15-Bis(diisopropylamino)-5,15-dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogene **9a** und **10a**

Eine weitere Möglichkeit, durch [2+2]-Zyklisierung zu einem Makrozyklus zu gelangen, bietet der Metall-Bor-Austausch. Bei dieser Reaktion wird in einem unpolaren Lösungsmittel die Me_3Sn - durch eine Boryl-Gruppe ersetzt. Hierzu wird Di-2-thienylmethan (**5**) in Diethylether mit *n*Butyllithium zu Bis(5,5'-dilithio-2-thienyl)methan (**5a**) umgesetzt und anschließend mit Trimethylstannylbromid zu Bis[5,5'-bis(trimethylstannyl)-2-thienyl]methan (**5c**) substituiert. **5c** wird als hellbraunes, luftstabiles Öl in 91% Ausbeute erhalten. Die Aufarbeitung und Reinigung des Produkts wird durch den Ersatz des sonst bei Lithierungen üblichen Lösungsmittelgemisches Hexan / TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)^[47] durch Diethylether erleichtert.



Schema 4: Darstellung von Bis[5,5'-bis(trimethylstannyl)-2-thienyl]methan (**5c**)

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **5c** tritt ein Signal bei -27.9 ppm auf. Im ^1H -NMR-Spektrum werden bei $\delta = 0.30$ das Singulett der Trimethylstannyl-Protonen, bei $\delta = 4.38$ das Singulett der Methylen-Brücken-Protonen sowie bei $\delta = 6.96$ und 6.99 jeweils ein Dublett der Thiophen-Protonen gefunden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält bei -3.1 ppm ein Signal für die Methylgruppen am Zinn-Atom, ein Signal bei 32.7 ppm für das Brücken-Kohlenstoffatom und vier Signale bei 122.4 , 125.3 , 125.9 , und 137.5 ppm für die Thiophen-Kohlenstoffatome.

Das EI-Massenspektrum von **5c** zeigt den Molekülionenpeak als massenhöchsten Peak bei $m/z = 506$ mit einer Intensität von 21% und das Fragmentation $[\mathbf{5c}-\text{CH}_3]^+$ bei $m/z = 491$ als Basispeak. Die Zuordnung wird durch die korrekten Isotopenverteilungen sowie durch ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum bestätigt.

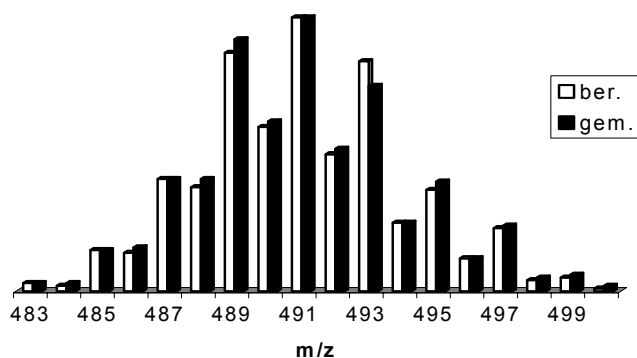
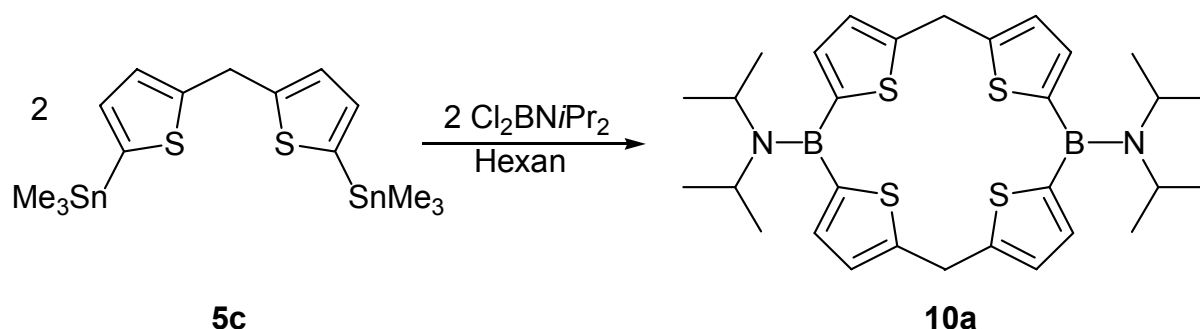


Abb. 2: Isotopenmuster des Basispeaks von **5c**

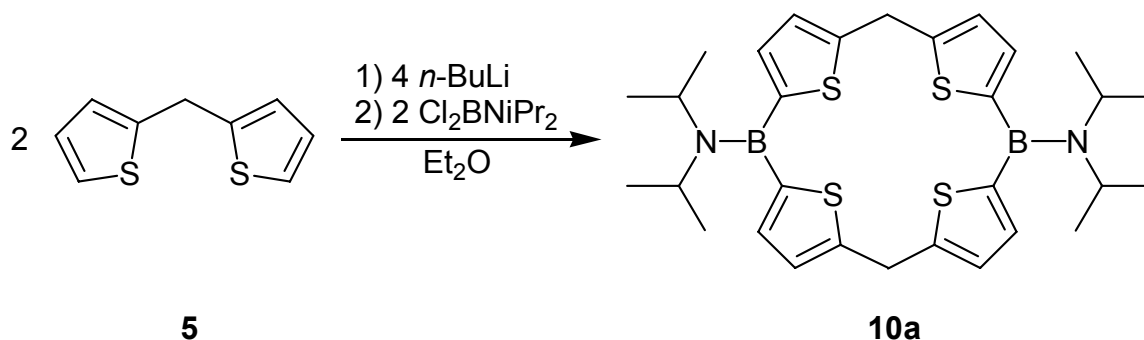
Die Umsetzung von **5c** mit Diisopropylaminodichlorboran ergibt in Hexan 5,15-Bis(diisopropylamino)-5,15-dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen **10a**. Es muß darauf geachtet werden, daß die Reaktionstemperatur nicht über 30°C steigt, da sonst intermolekulare Methylierungsreaktionen an **5c** und dem Borreagenz durch **5c**

als Nebenreaktionen stattfinden.^[48] **10a** wird als gelber Feststoff in 26% Ausbeute erhalten.



Schema 5: Zinn-Bor-Austausch zur Darstellung von **10a**

Der Syntheseweg über einen Zinn-Bor-Austausch ist der übliche Weg zur Knüpfung einer Bor-Kohlenstoffbindung. Aufgrund der Toxizität und Cancerogenität der Zinnalkyl-Verbindungen sowie der relativ schlechten Ausbeuten der oben beschriebenen Reaktion wird versucht **10a** auf direktem Weg durch Umsetzung von Bis(5,5'-dilithio-2-thienyl)methan in Diethylether mit Diisopropylaminodichlorboran **10a** zu synthetisieren. Die Umsetzung führt in 67% Ausbeute zu 5,15-Bis(diisopropylamino)-5,15-dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (**10a**) als gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff.



Schema 6: [2+2]-Zyklisierung zu **10a**

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei $\delta = 35.3$. Dies liegt im literaturbekannten Bereich von Aminodithienylboranen ($\delta \approx 34$)^[49] und des Tetraboratetrathiaporphyrinogens **P** (42 ppm)^[35]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **10a** zeigt ein Dublett bei $\delta = 1.52$ und ein Septett bei $\delta = 4.37$ für die Isopropylamino-Gruppen, bei $\delta = 3.73$ wird ein breites Signal für die Methylen-Brücken-Protonen detektiert sowie bei $\delta = 6.80$ ein Multipllett für die Thiophen-Protonen.

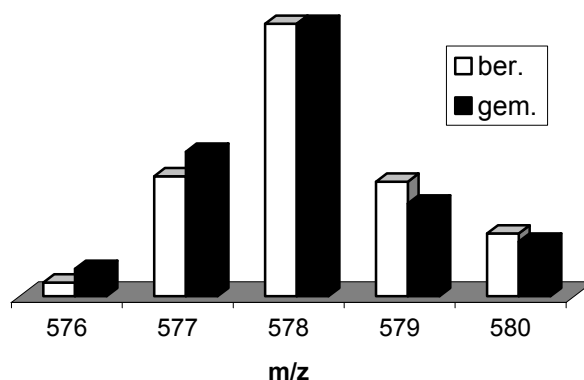
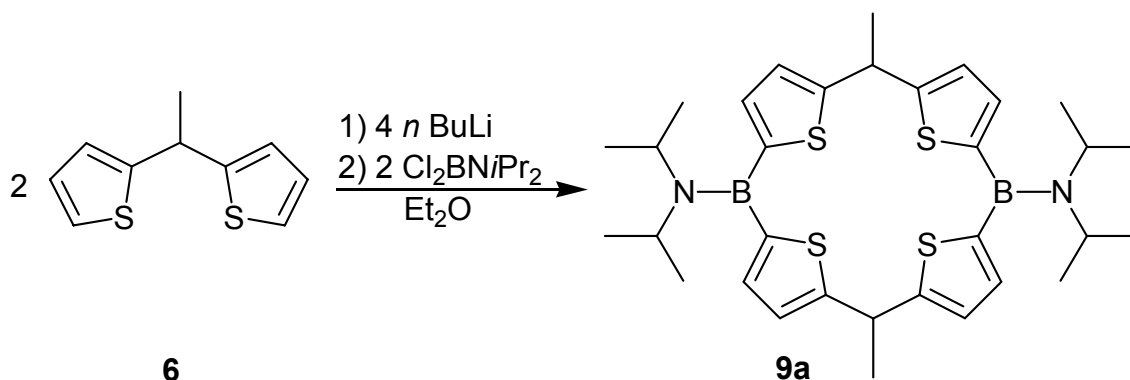


Abb. 3: Isotopenverteilung des Molekülionenpeaks von **10a**

Der Molekülionenpeak wird im EI-Massenspektrum bei $m/z = 578$ in sehr geringer Intensität (2%) beobachtet, das Fragmentation nach Abspaltung einer Diisopropylaminoboryl-Gruppe erscheint mit 43% Intensität bei $m/z = 467$. Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenverteilungen bestätigt die Bildung von **10a**.

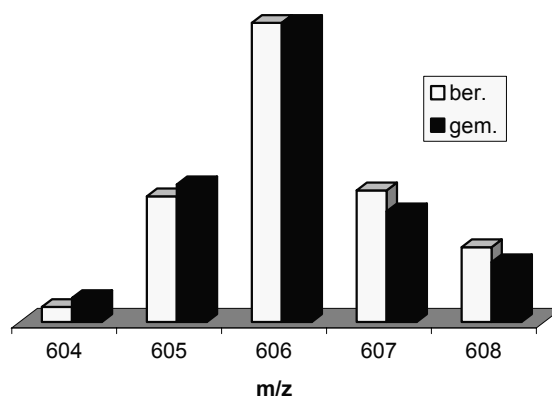
Analog zu **10a** wird auch das Methyl-Derivat 5,15-Bis(diisopropylamino)-5,15-dibora-10,20-dimethyl-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (**9a**) durch eine [2+2]-Zyklisierungsreaktion aus 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) und Diisopropylaminodichlorboran in Diethylether erhalten.



Schema 7: [2+2]-Zyklisierung zu **9a**

9a entsteht als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in einer Ausbeute von 95%. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint ein breites Signal bei 35.0 ppm. Das Protonen-Resonanz-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = 1.20$ und ein Septett bei $\delta = 4.03$ für die NiPr_2 -Protonen sowie ein Dublett bei 1.71 ppm und ein Quartett bei 4.57 ppm für die CHCH_3 -Brücken-Protonen. Die Thiophen-Protonen erscheinen jeweils als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz bei $\delta = 6.76$ und

6.84. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Isopropylaminogruppe bei $\delta = 25.3$ und 37.1 , die der Brückenkohlenstoffatome bei $\delta = 14.5$ und 50.3 sowie die Signale der Thiophen-Kohlenstoffatome bei 125.0 , 134.0 , 154.8 ppm. Das borgebundene Kohlenstoffatom wird als breites Signal bei 143 ppm detektiert.



Eine makrozyklische Konjugation kann sich in **9a** und **10a** aufgrund der gesättigten Brückenpositionen nicht über den Makrozyklus ausbilden. Die erhaltenen NMR-Daten legen den Schluß nahe, daß keine elektronische Wechselwirkung über zwei durch die Borylgruppe verbrückten Thiopheneinheiten stattfindet. Dies verwundert nicht, da die leeren p_z -Orbitale der Boratome durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome abgesättigt werden.

Massenspektrometrisch wird **9a** mit allen gängigen Ionisierungsmethoden untersucht. Mit der schonenden FAB-Ionisierungsmethode erhält man den Molekülionenpeak ($m/z = 606$) mit einer Intensität von 90%. Ein Peak bei $m/z = 591$ (43% Intensität) wird dem Fragmentation $[\mathbf{9a}-\text{CH}_3]^+$ zugeordnet und ein Peak bei $m/z = 506$ dem Fragmentation $[\mathbf{9a}-\text{NiPr}_2]^+$ (49% Intensität). Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenmuster zeigt die korrekte Isotopenverteilung. Die Bildung von **9a** wird durch ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum bestätigt.

3.1.1.2 Kristallstrukturanalyse von **9a** und Diskussion

Von **9a** werden aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -5°C Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

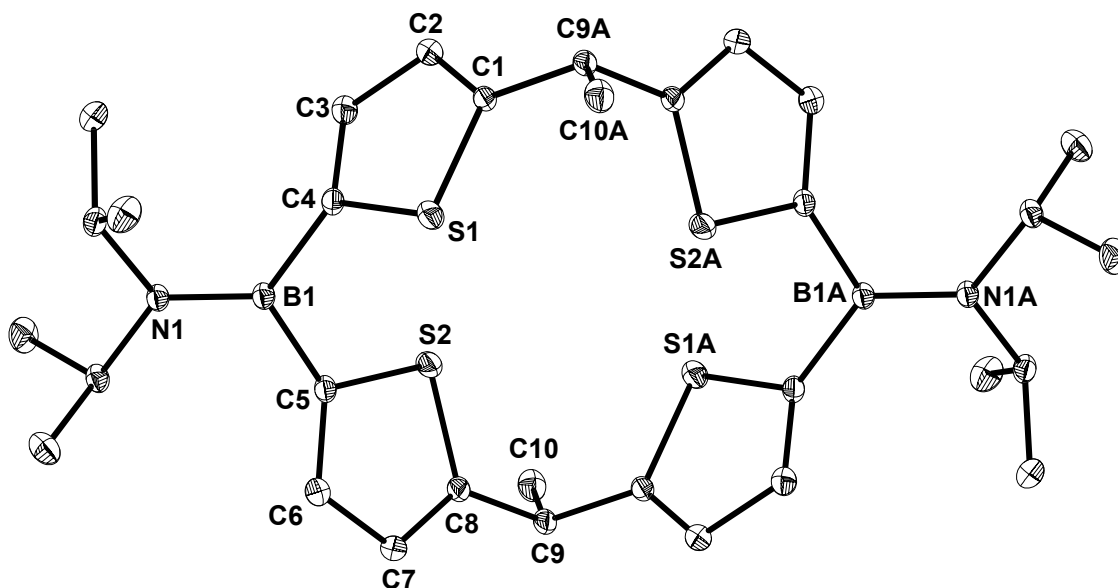


Abb. 4: Molekülstruktur von **9a** im Kristall (Ansicht auf den Makrozyklus)

Das Molekül **9a** besitzt im Kristall als einziges Symmetrieelement ein Inversionszentrum. In der Elementarzelle befindet sich ein CH_2Cl_2 -Molekül, das jedoch keine Wechselwirkung mit dem Porphyrinogen eingeht. Die Bor- und Stickstoffatome sind jeweils planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt 360° . Der Makrozyklus zeigt wie die bereits bekannten silazyklischen und carbozyklischen Tetrathiaporphyrinogene eine 1,3-*anti*-Anordnung der Thiopheneinheiten.^[29, 24, 50] Dies steht im Gegensatz zu den Tetraboratetrathiaporphyrinogenen, die eine 1,2-*anti*-Anordnung der Thiophenringe aufweisen.^[35, 36, 37]

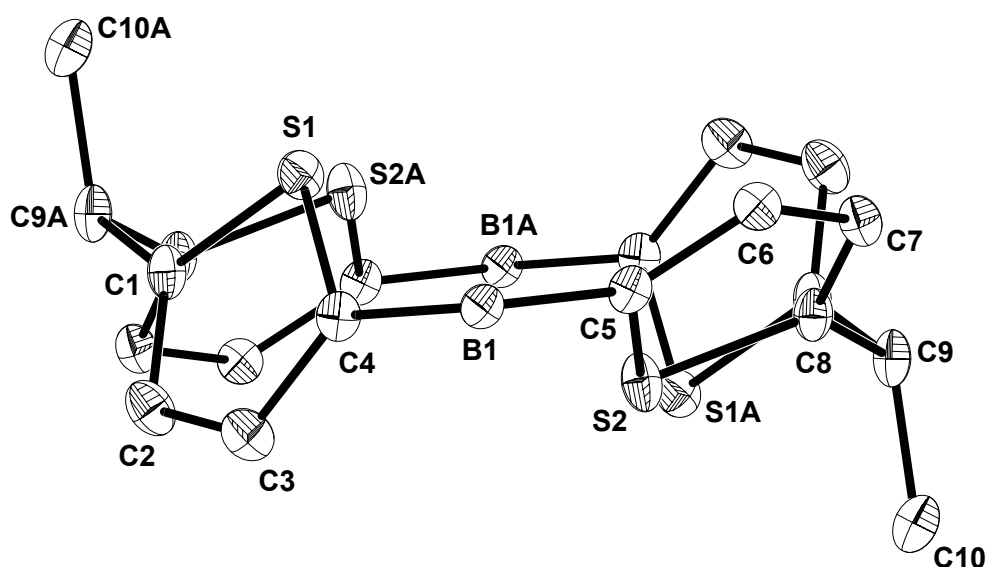


Abb. 5: Ansicht entlang des B-B-Vektors von **9a**. Aus Gründen der Übersicht werden die NiPr_2 -Gruppen an den Boratomen nicht gezeigt.

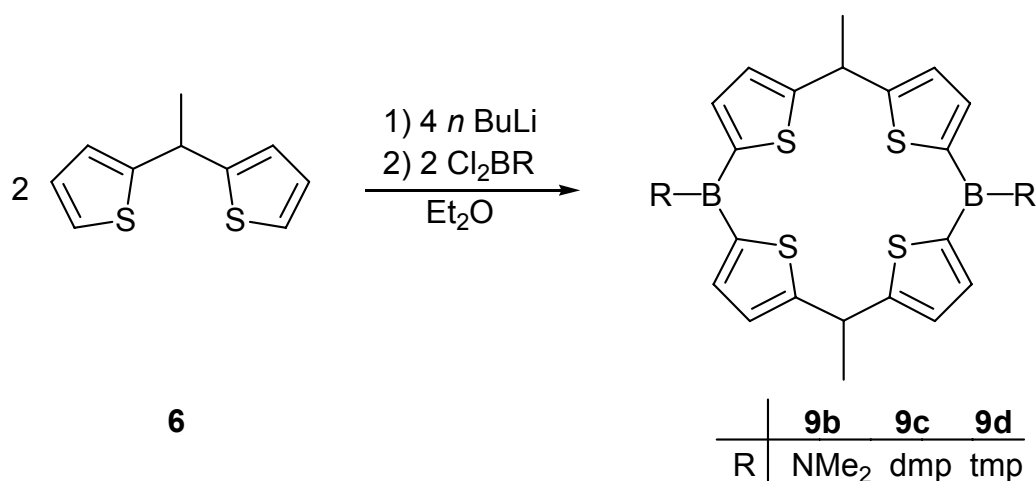
Die Thiopheneinheiten sind mit je 48.5° und 74.6° aus der Ebene durch die beiden Boratome und die Kohlenstoffatome C9 und C9A herausgedreht. Dies liegt im Bereich der von **P** erhaltenen Daten. Hier sind die Thiopheneinheiten je 44° und 67° aus der Ebene durch die vier Boratome herausgedreht.^[35] In den Thiopheneinheiten ist die C1–C2-Bindung um 0.7 \AA kürzer als die C2–C3-Bindung. Makrozyklen mit delokalisierten π -Systemen zeigen ein umgekehrtes Verhältnis der Bindungslängen.^[35, 24] Dies steht im Einklang zu den durch NMR-Spektroskopie erhaltenen Daten, daß keine elektronische Wechselwirkung zwischen den Thiopheneinheiten über das Boratom stattfindet. Der Abstand zwischen den gegenüberliegenden Schwefelatomen ist mit 5.64 (S1–S1A) bzw. $4.63 \text{ \AA (S2–S2A)}$ wesentlich größer als der Abstand der benachbarten Schwefelatome (ca. 3.6 \AA). Mit 1.57 bzw. 1.58 \AA liegt der B–C-Abstand im erwarteten Bereich einer B–C-Einfachbindung ($1.56 - 1.60 \text{ \AA}$).^[51] Die Donoreigenschaften des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Diisopropylaminosubstituenten werden im B–N-Abstand deutlich sichtbar, der mit 1.40 \AA zwischen einer Einfach- und Doppelbindung im charakteristischen Bereich von Donor / Akzeptor-Bindungen liegt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9a**

Bindung	Abstand [\AA]	Winkel	[$^\circ$]
B1 – N1	1.400(17)	N1 – B1 – C4	124.64(12)
B1 – C5	1.574(2)	B1 – C4 – S1	119.58(10)
B1 – C4	1.585(2)	B1 – C5 – S1	118.15(10)
S1 – C1	1.721(15)	N1 – B1 – C5	122.19(12)
S1 – C4	1.727(14)	C4 – B1 – C5	113.15(11)
C1 – C2	1.357(2)	C8 – C9 – C1A	109.93 (11)
C2 – C3	1.427(2)	S1 – C1 – C2	109.87(11)
C3 – C4	1.375(2)	C1 – C2 – C3	113.32(14)
S1 \cdots S2	3.64	C2 – C3 – C4	114.15(14)
S1 \cdots S1A	5.64	S1 – C4 – C3	108.45(11)
S1 \cdots S2A	3.66		
S2 \cdots S2A	4.63		

3.1.1.3 Darstellung der 10,20-Dimethyl-5,15-bis(organylamino)-Derivate **9b** (NMe₂), **9c** (dmp) und **9d** (tmp)

Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Tetraboraporphyrinogenen, sind lediglich Diisopropylamino-^[35] und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-Substituenten^[37] am Boratom bekannt. Um Diboraporphyrinogene mit einem anderen als den bisher bekannten Borylsubstituenten darzustellen, wird 1,1'-Bis(5,5'-dilithio-2-thienyl)ethan aus 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) und *n*Butyllithium dargestellt und *in situ* mit den Dichlorboranen Dimethylaminodichlorboran, 2,6-Dimethylpiperidyl-dichlorboran bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorboran umgesetzt, was zu den Produkten **9b**, **9c** und **9d** führt.



Schema 8: Synthese der Diboraporphyrinogenderivate **9b**, **9c** und **9d**

Verbindung **9b** entsteht in 46% Ausbeute als weißer Feststoff. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 1.70 und ein Quartett bei 4.59 ppm für die CHCH₃-Protonen, ein Singulett bei 4.59 ppm für die Dimethylamino-Protonen sowie ein Multiplett bei 6.81 ppm für die Thiophen-Protonen. Im ¹¹B-NMR-Spektrum erscheint ein breites Signal bei 30 ppm. Dies stimmt gut mit dem literaturbekannten Wert von Bis(dimethylamino)dithienylboran (34 ppm) überein.^[52] Das ¹³C-NMR-Spektrum unterscheidet sich kaum von dem der Verbindung **9a**. Die Kohlenstoffatome der CHCH₃-Brücke treten bei $\delta = 24.8$ und 36.5 auf, die Methylgruppen des Aminosubstituenten bei $\delta = 41.0$ und die Thiophen-Kohlenstoffatome bei 123.8, 126.7 und 131.5 ppm. Als breites, wenig intensives Signal erscheint das CB-Kohlenstoffatom bei 153.9 ppm.

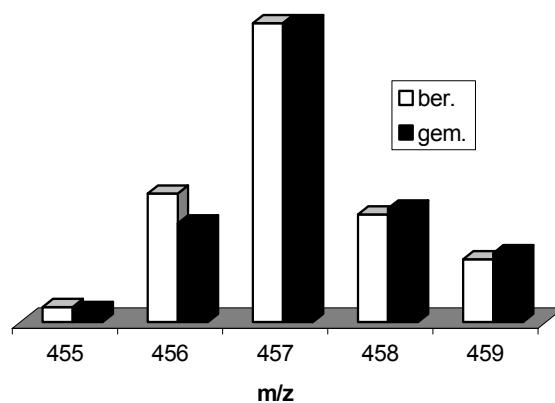


Abb. 6 : Isotopenmusterverteilung von **9b**

Im EI-Massenspektrum wird kein Molekülionenpeak für **9b** beobachtet, da Moleküle mit NMe₂-Substituenten im Massenspektrometer sehr leicht Methylgruppen verlieren.^[53] Bei m/z = 457 ist ein Signal des Fragmentions [9b-CH₃]⁺ mit einer Intensität von 5% zu erkennen.

Im Vergleich zu **9a** hat **9b** einen wesentlich kleineren und somit weniger raumerfüllenden Substituenten am Boratom. Dies sollte bei späteren Ligandenaustauschreaktionen von Vorteil sein. Das Boratom ist weiterhin durch das freie Elektronenpaar des Aminosubstituenten elektronisch abgesättigt, wodurch eine makrozyklische Konjugation blockiert wird.

Die Einführung noch größerer Substituenten als die Diisopropylaminogruppe am Boratom gelingt durch Darstellung von **9c** (dmp) und **9d** (tmp) in 60% bzw. 51% Ausbeute als gelbe Feststoffe. Ihre Synthese erfolgt analog zu **9a**.

Die Raumerfüllung der Tetramethylpiperidin-Gruppe (tmp) entspricht der zweier *tert*-Butylgruppen. Es kann davon ausgegangen werden, daß in den Molekülen **9c** und **9d** die Boratome sowohl elektronisch durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome abgesättigt als auch sterisch durch die große Raumerfüllung ihrer Substituenten geschützt sind.

Die spektroskopischen Daten (¹H- und ¹³C-NMR-Werte) unterscheiden sich bei **9c** und **9d** kaum voneinander und werden in der folgenden Tabelle gegenübergestellt. Beide Verbindungen zeigen im ¹¹B-NMR-Spektrum jeweils ein breites Signal bei δ = 42 (**9c**) bzw. 43 (**9d**).

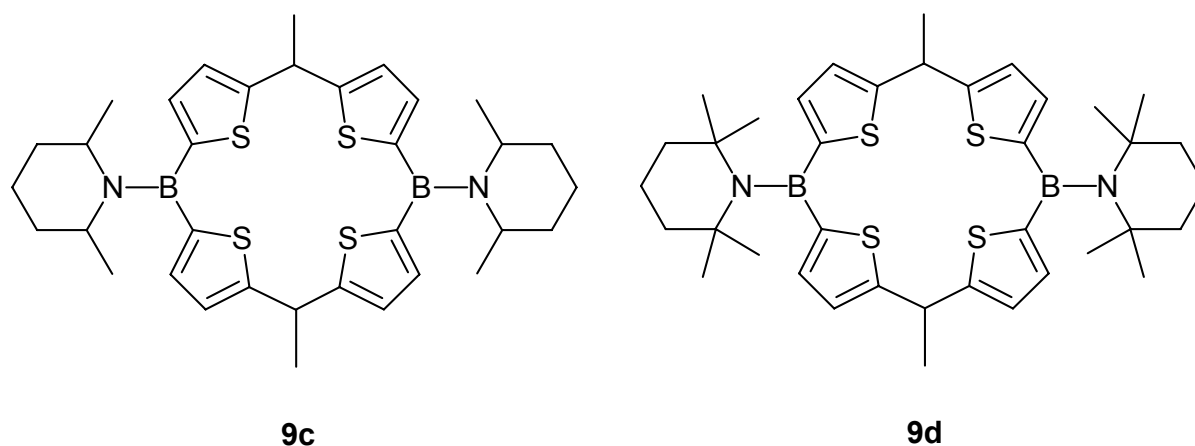


Abb. 7: 5,15-Diboratetrathiaporphyrinogenderivate **9c** (dmp) und **9d** (tmp)

Tabelle 3: NMR-Daten [ppm] von **9c** und **9d** in $CDCl_3$

9c	1H -NMR	^{13}C -NMR	9d	1H -NMR	^{13}C -NMR
$CHCH_3$	1.62 (m)	14.1	$C(CH_3)_2$	1.30 (s)	26.5
$CHCH_3$ dmp	1.62 (m)	23.1, 24.3	$C(CH_3)_2$	-	36.5
CH_2	1.86 (m)	28.5, 31.6, 34.1	$CHCH_3$	1.77 (d)	14.0
$CHCH_3$	4.47 (q)	52.6	CH_2	1.70 (m)	31.3, 33.1, 36.5
$CHCH_3$ dmp	4.35 (q)	48.0, 49.9	$CHCH_3$	4.63 (q)	56.7
CH	7.00 (m)	124.4, 130.3	CH	6.86 (s)	123.6, 128.8
CB	-	142.2 (br)	CB	-	153.1

Das EI-Massenspektrum zeigt für **9c** den Molekülionenpeak mit einer Intensität von 10% bei $m/z = 630$. Durch Dimethylpiperidyl-Abspaltung wird das Fragmentation bei $m/z = 518$ mit der Intensität 21% erhalten. Als Basispeak tritt 5-(2,6-Dimethylpiperidyl)boryl-di(2-thienyl)-ethan bei $m/z = 316$ auf. Ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum bestätigt die Zuordnung.

Das CI-Massenspektrum von **9d** zeigt den massenhöchsten Peak bei $m/z = 743$ mit einer Intensität von 10%. Es handelt sich um eine Anlagerung des Trägergases Isobutan an das Molekülion. Bei $m/z = 678$ erscheint $[9d+H]^+$ mit einer Intensität von 15%. Des weiteren wird das Fragmention $[9d-CH_3]^+$ bei $m/z = 672$ mit einer Intensität von 13% beobachtet. Bestätigt werden die Zuordnungen durch die Isotopenverteilungen sowie ein in Hochauflösung gemessenes FAB-Spektrum.

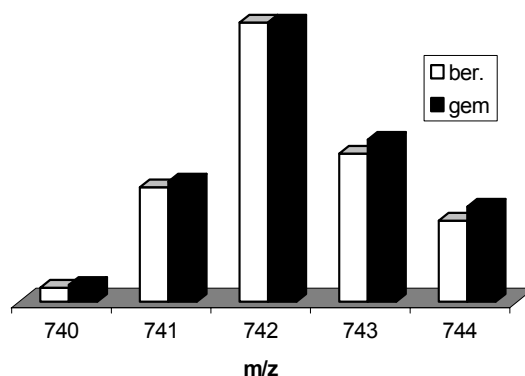


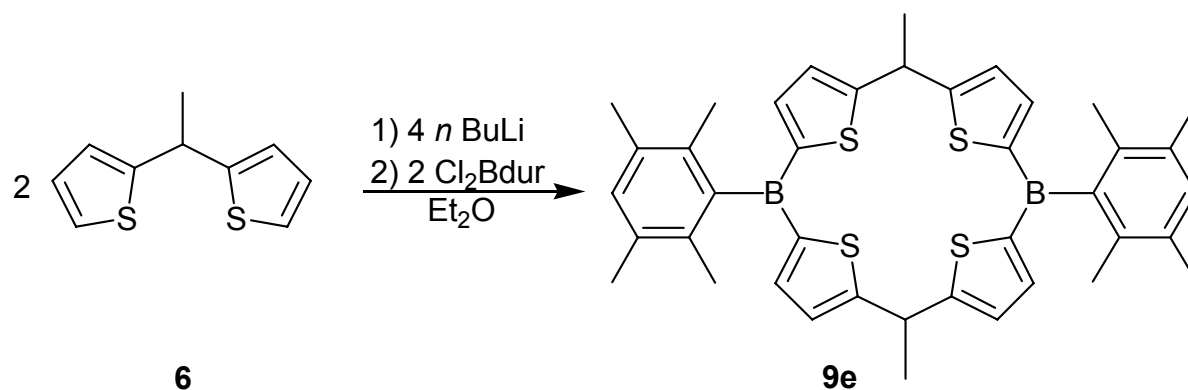
Abb. 8: Isotopenverteilung des Molekülionenpeaks von $[9d+C_4H_8]^+$

Die Synthese von **9c** und **9d** zeigt, daß Diboraporphyrinogene mit räumlich sehr anspruchsvollen Gruppen am Boratom darstellbar sind. Diese sollen einen Angriff von kleinen, reaktiven Molekülen bei Umsetzungen verhindern.

3.1.1.4 Aufbau der 5,15-Dibora-5,15-bis(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogene **9e** und **10e**

In der Literatur sind derzeit nur Boraporphyrinogene mit Aminsubstituenten am Boratom bekannt, in denen das elektronenarme Boratom durch das freie Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms elektronisch abgesättigt ist. Deutlich wird dies in den B–N-Bindungsabständen von etwa 1.40 Å, die im charakteristischen Bereich für eine σ -Bindung mit zusätzlicher Donor-Akzeptor-Wechselwirkung liegen. Um eine makrozyklische Konjugation in einem Boraporphyrinogen zu erhalten, ist es notwendig das Boratom elektronisch nicht abzusättigen. Günstig sind hier sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten, die das Boratom zwar räumlich abschirmen und vor einem nukleophilen Angriff schützen, ihm aber keine freien Elektronenpaare zur elektronischen Absättigung zur Verfügung stellen.

Zum Erfolg führt die Umsetzung von 1,1-Bis(5,5'-dilithio-di-2-thienyl)ethan (**6a**) mit 2,3,5,6-Tetramethylphenyldichlorboran (Duryldichlorboran).



Schema 9: [2+2]-Zyklisierung zu **9e**

Die Reaktionsführung ist hierbei etwas abgewandelt von den bisher beschriebenen Darstellungsmethoden der Diboraporphyrinogene **9a**, **9b**, **9c**, **9d** und **10a**. Innerhalb von drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur hat sich die vorher orangerote Lösung von 1,1-Bis(5,5'-dilithio-2-thienyl)ethan über grün und blau nach gelb verfärbt. Die Aufarbeitung der blauen Lösung ergibt Duryl-bis-[5-bis(1,1'-bis{di-2-thienyl}ethan)]-boran (**11**), das einen unvollständigen Reaktionsumsatz bei der Lithiierung anzeigt. Das Produkt der grünen Lösung kann nicht abgefangen werden.

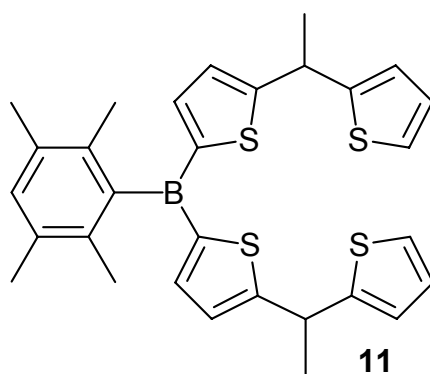


Abb. 9: Zwischenstufe der [2+2]-Zyklisierung zu **9e**, erhalten durch Aufarbeitung der blauen Reaktionslösung

9e wird bei der Umsetzung in 44% Ausbeute als hellgelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen bei 1.79 ppm das Dublett und bei 4.68 ppm das Quartett für die CHCH₃-Gruppe, bei δ = 1.95 und 2.19 die Singulets für die Methylgruppen der Durylsubstituenten, bei δ = 6.95 ppm ein Multiplett für die Thiophen-Protonen sowie bei 7.57 ppm ein

Singulett für die Duryl-Protonen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **9e** zeigt für die Methyl-Kohlenstoffatome der Durylsubstituenten zwei Signale bei $\delta = 19.8$ und 20.1 , die CHCH_3 -Gruppe erscheint bei $\delta = 24.3$ bzw. 37.2 . Im aromatischen Bereich des Spektrums treten die Thiophen-Kohlenstoffatome Signale bei 124.2 und 127.0 ppm auf sowie die Duryl-Kohlenstoffatom-Signale bei 131.2 , 133.0 , 134.0 und 134.5 ppm. Bei $\delta = 142.6$ erscheint das *p*-Kohlenstoffatom der Durylgruppe und bei $\delta = 163$ das CB-Kohlenstoffatom der Thiophenringe als breites Signal.

Schwierigkeiten treten bei der Charakterisierung von **9e** durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie auf. Bei Messungen mit Standard-Parametersätzen (NS = 512; TD = 16 k; SW = 200 ppm) wird kein Signal detektiert. Erst nach Änderung der Parametersätze auf NS = 1024, TD = 8 k und SW = 1000 ppm kann ein breites Signal bei $\delta = 70$ beobachtet werden. Dabei wurden die Anzahl der Messpunkte pro Messdurchgang auf die Hälfte verringert (hieraus resultiert eine schlechtere Auflösung, die jedoch durch die doppelte Scanzahl wieder ausgeglichen wird) und das Messfenster verfünffacht. Somit können Signale, die sonst aufgrund ihrer Breite nicht sichtbar sind, detektiert werden.^[54]

Bei Messungen mit den geänderten Parametern werden außer dem bereits erwähnten Signal bei $\delta = 70$ noch drei sehr breite Signale bei $\delta = 85$, 0 , -120 beobachtet. Da sie sowohl in einem nur mit CDCl_3 gefüllten als auch im leeren NMR-Röhrchen auftreten, werden sie dem Borsilikat im Glas des NMR-Röhrchens zugeordnet.

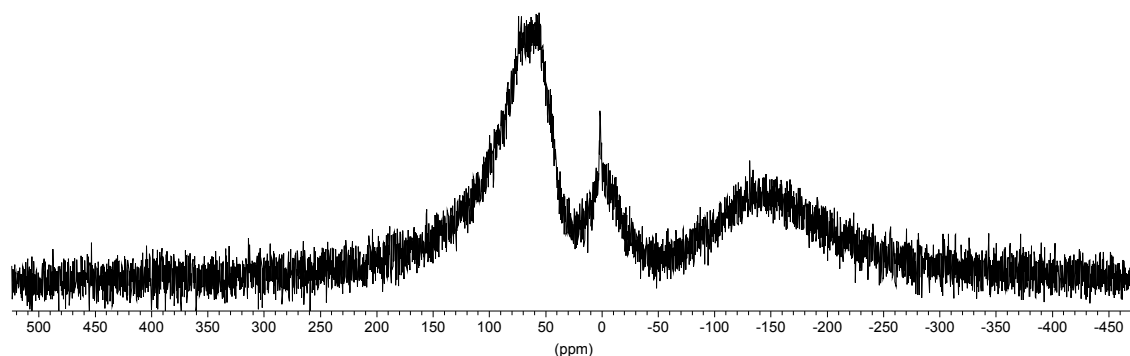


Abb. 10: ^{11}B -NMR-Spektrum von **9e** in d_8 -THF (Messung mit geänderten Parametern)

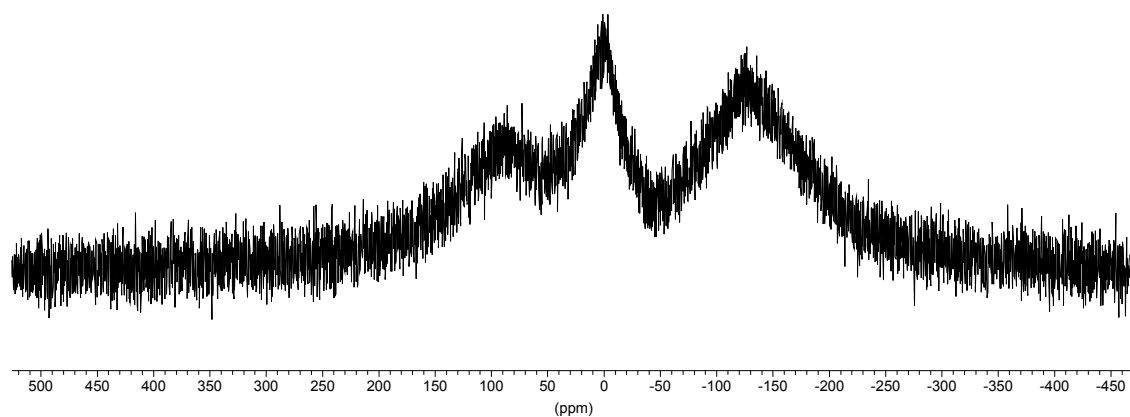
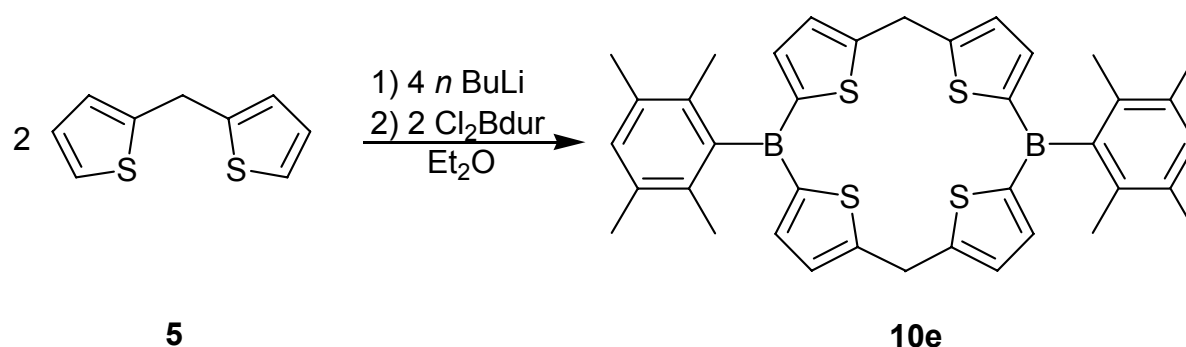


Abb. 11: ^{11}B -NMR-Spektrum des Borsilikats eines leeren NMR-Röhrchens (Messung mit geänderten Parametern)

Das FAB-Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions $[\mathbf{9e}]^+$ bei $m/z = 672$, überlagert vom $[\mathbf{9e}+\text{H}]^+$ -Peak bei $m/z = 673$ mit einer Intensität von 5%. Des weiteren tritt das Fragmentation $[\mathbf{9e-dur}]^+$ bei $m/z = 540$ mit 6% Intensität auf. Die Zuordnung wird sowohl durch einen Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenmuster als auch durch ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum bestätigt.

Auf analoge Weise wird durch Umsetzung von Di-2-thienyl-methan (**5**) mit *n*Butyllithium und Duryldichlorboran das 5,15-Dibora-5,15-bis(duryl)-21,22,23,24-tetra-thiaporphyrinogen **10e** in 39% Ausbeute als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten.



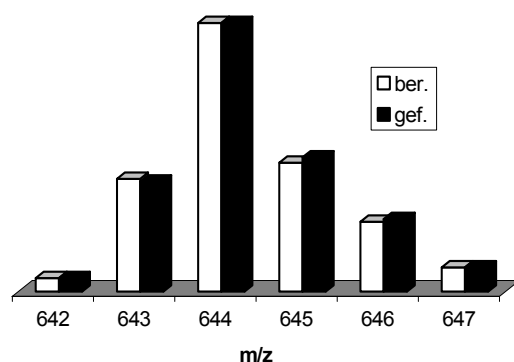
Schema 10: [2+2]-Zyklisierung zu **10e**

Bei **10e** erscheinen die Protonen der Methylgruppen des Durylrestes im ^1H -NMR-Spektrum als ein Singulett bei 2.14 ppm. Die weiteren ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt, die den von **11e** erhaltenen Daten sehr ähnlich sind.

Tabelle 4: NMR-Daten [ppm] von **10e** in THF bzw. CD₂Cl₂

10e	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
CH ₃ _{dur}	2.14 (s)	19.2
CH ₂	4.34 (s)	30.3
CH	6.82 (d, ³ J(HH) = 4 Hz) 6.85 (d, ³ J(HH) = 4 Hz)	125.5, 125.9, 127.2
C _{dur}	-	130.5, 133.5, 140.7
CB	-	160.7

Im EI-Massenspektrum von **10e** wird als massenhöchster Peak bei $m/z = 644$ das Signal des Molekülions mit einer Intensität von 10% beobachtet. Die Zuordnung gelingt durch einen Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenverteilungen sowie durch ein in Hochofauflösung gemessenes Spektrum.

**Abb. 12:** Isotopenmuster des Molekülionenpeaks von **10e**

3.1.2 Reaktivität von Diboratetrathiaporphyrinogenen

3.1.2.1 Versuche zur Deprotonierung von **9a** und **9e**

Die bisher beschriebenen Diboraporphyrinogene besitzen zwei Methylenbrücken, die eine makrozyklische Konjugation von π -Elektronen blockieren, jedoch gleichzeitig die Möglichkeit bieten, nach zweifacher Deprotonierung ein Metallion in die Mitte des Makrozyklus zu komplexieren. Hierzu wird **9a** mit verschiedenen Basen umgesetzt,

wobei jeweils ein Proton in der Brückenposition 10 und 20 des Makrozyklus entfernt werden soll. Es ist davon auszugehen, daß das gebildete sehr reaktive Dianion nur schwer isoliert werden kann. Um das Entstehen des Dianions nachzuweisen, wird die Reaktionslösung nach Zugabe der Base *in situ* mit Methyljodid bzw. Trimethylsilylchlorid versetzt.

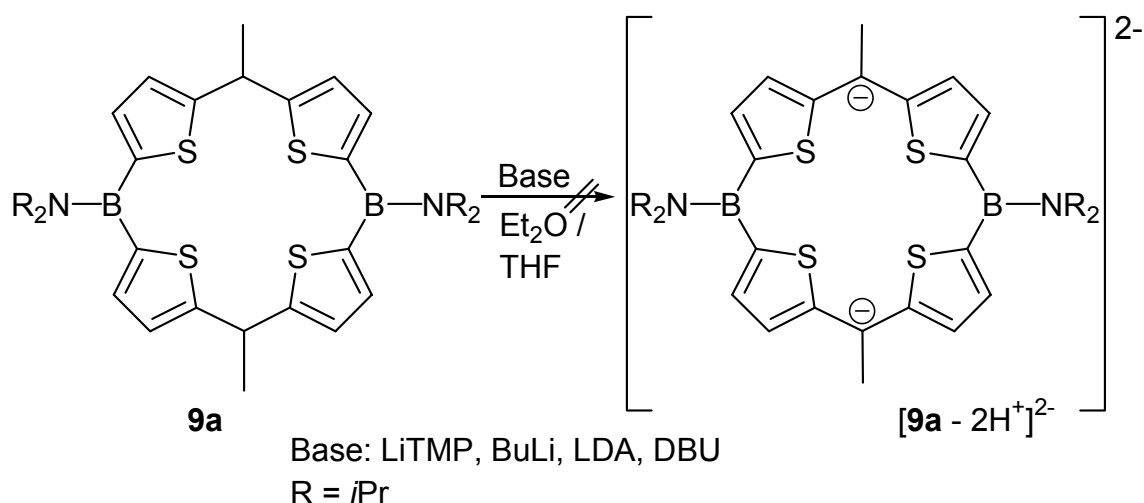


Abb. 13: Versuche zur Deprotonierung in 10, 20-Position von **9a**

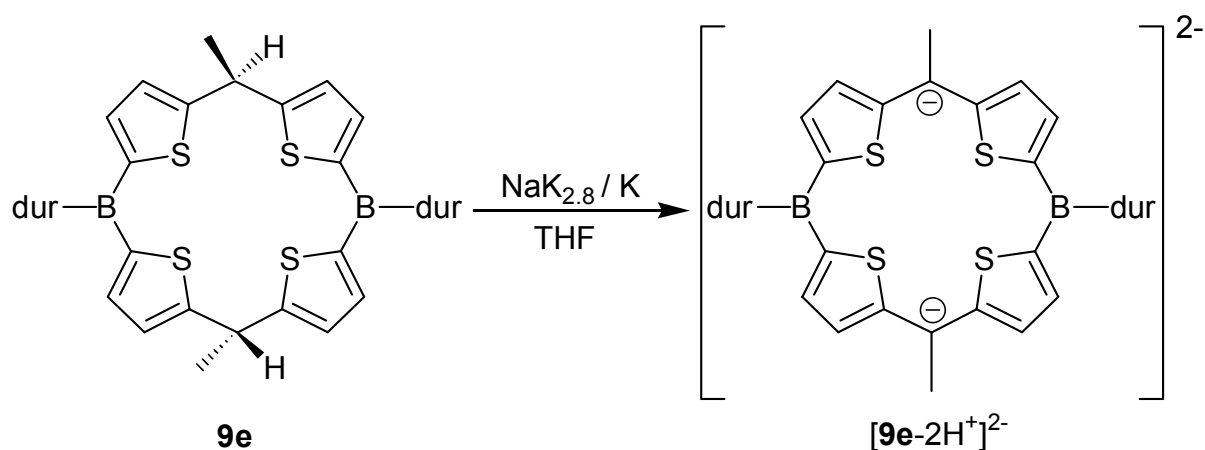
Die Umsetzungen erfolgen in Diethylether bzw. THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur. **9a** wird in dem entsprechenden Lösungsmittel mit jeweils zwei Äquivalenten der Basen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, *n*-Butyllithium, Lithiumdiethylamid sowie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en umgesetzt, wobei keine Farbänderung eintritt. Nach 30 bis 60 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionstemperatur abgesenkt und Methyljodid zugetropft. Nach dem Erwärmen läßt man weitere ein bis zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß das methylierte Produkt **12** bei keiner der beschriebenen Umsetzungen entstanden ist. Im ¹H-NMR-Spektrum sind weiterhin ein Dublett und ein Quartett der CHCH₃-Gruppe mit einer Kopplungskonstante von ³J(HH) = 7 Hz zu erkennen und nicht wie erwartet ein Singulett der Methylgruppen in **12**. Das Edukt wird quantitativ zurückgewonnen.

Bei einer weiteren Umsetzung wird **9a** mit *t*-BuLi und Trimethylchlorsilan in Pentan versetzt. Auch hier führt die Reaktion nicht zum gewünschten Erfolg. Statt der erwarteten zwei Singulets der unterschiedlichen Methylgruppen [C{Si(CH₃)₃}CH₃] im ¹H-NMR-Spektrum ist weiterhin ein Dublett und ein Quartett für die CHCH₃-Gruppe

zu erkennen. Das Scheitern der bisher beschriebenen Versuche legt den Schluß nahe, daß sich **9a** durch die eingesetzten Basen unter den gewählten Bedingungen nicht an der Methylenbrücke deprotonieren läßt. Überprüft wird dies in einem NMR-Experiment, bei dem **9a** mit LDA in d_8 -THF bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Wiederum wird keine Reaktion zwischen den eingesetzten Komponenten beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit zur Deprotonierung bietet eine Umsetzung mit Alkali-metallen oder Legierungen. Hierzu wird **9a** mit einem Überschuß an Natrium-Kalium-Legierung bei Raumtemperatur in THF versetzt und einen Tag gerührt. Die vorher gelbe Lösung färbt sich bei der Umsetzung violett. Beim Aufarbeiten der Reaktionslösung verschwindet die entstandene violette Farbe und man erhält einen braunen schmierigen Feststoff. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann kein Signal mehr detektiert werden, eine Zersetzung von **9a** ist wahrscheinlich.

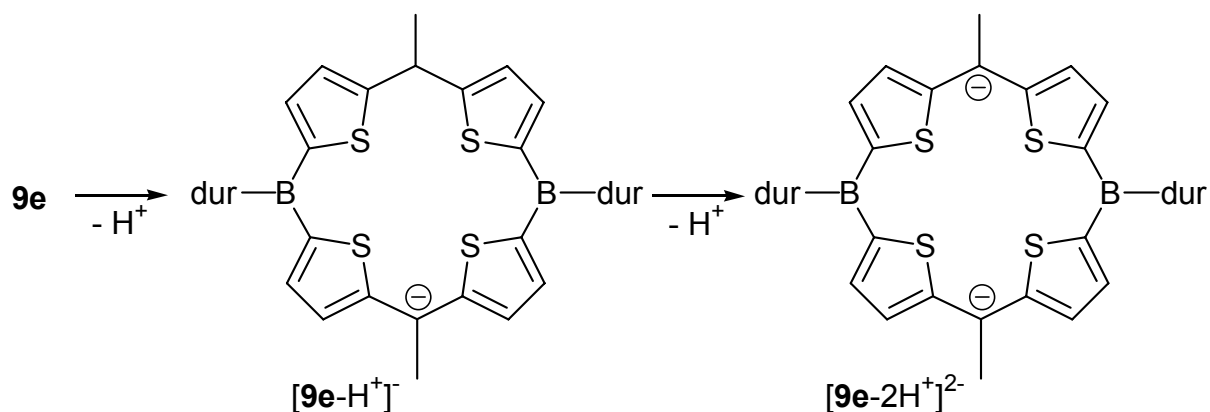
Da eine Suspension von Natrium-Kalium-Legierung in THF keine farbige Lösung ergibt, kann die Entstehung der violetten Farbe zwei Ursachen haben. Möglich ist ein Elektronenübergang vom unedlen Kalium in leere Orbitale des Makrozyklus unter Ausbildung eines Radikals oder eine Wasserstoffabspaltung.



Schema 11: Darstellung des Dianions $[\mathbf{9e}-2\text{H}^+]^{2-}$

Die Umsetzung wird mit **9e** und Natrium-Kalium-Legierung wiederholt. Erneut wird das Auftreten einer violetten Farbe beobachtet, die beim Abtrennen der überschüssigen Legierung verschwindet. Um die Aufarbeitung zu erleichtern, wird die

Umsetzung mit elementarem Kalium in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei wird beobachtet, daß sich die gelbe Farbe der Lösung von **9e** in THF erst blau und dann violett verfärbt. Im Vergleich zu der Umsetzung mit Legierung verläuft die Reaktion mit Kalium wesentlich langsamer. Erst nach vier Tagen Rühren bei Raumtemperatur kann das Entstehen der violetten Farbe beobachtet werden. Beim Entfernen des überschüssigen Kaliums wird auch hier eine Entfärbung beobachtet, und man erhält einen braunen, schmierigen Rückstand.



Schema 12: Deprotonierung von **9e**

Die Entfärbung der violetten Farbe bei der Aufarbeitung legt den Schluß nahe, daß das violette Produkt sehr empfindlich ist und sich sehr leicht zersetzt. Deshalb wird der Versuch in einem NMR-Röhrchen in deuteriertem THF wiederholt. Nach einem Tag wird eine Blaufärbung der vorher gelben Lösung und nach zwei weiteren Tagen eine Violettärbung beobachtet.

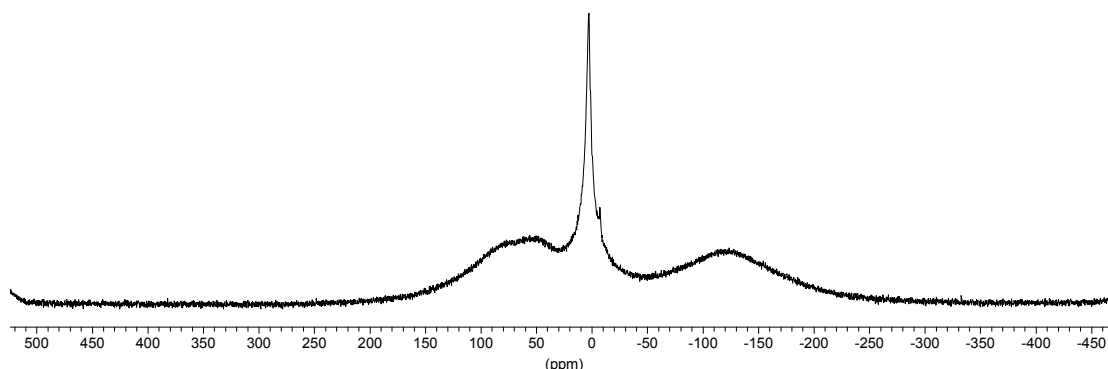


Abb. 14: ^{11}B -NMR-Spektrum der blauen Lösung von $[\mathbf{9e-H}^+]^-$ in $d_8\text{-THF}$

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist bei der blauen Lösung ein Signal mit einer Hochfeldverschiebung um 76 ppm bei $\delta = 6$ zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt

die Integration der Signale der beiden CHCH_3 -Gruppen bei $\delta = 4.57$ und 1.71 nur noch ein Intensitätsverhältnis von 1:6. Weiterhin wird ein Multiplett der Thiophen-Protonen bei $\delta = 6.80$ (8 H) und ein Singulett für die Duryl-Protonen bei $\delta = 7.13$ (2 H) beobachtet. Die Duryl-Methyl-Protonen erscheinen nun als ein Signal bei $\delta = 2.14$ (24 H). Somit kann die blaue Lösung dem Monoanion $[\mathbf{9e-H}^+]^-$ zugeordnet werden.

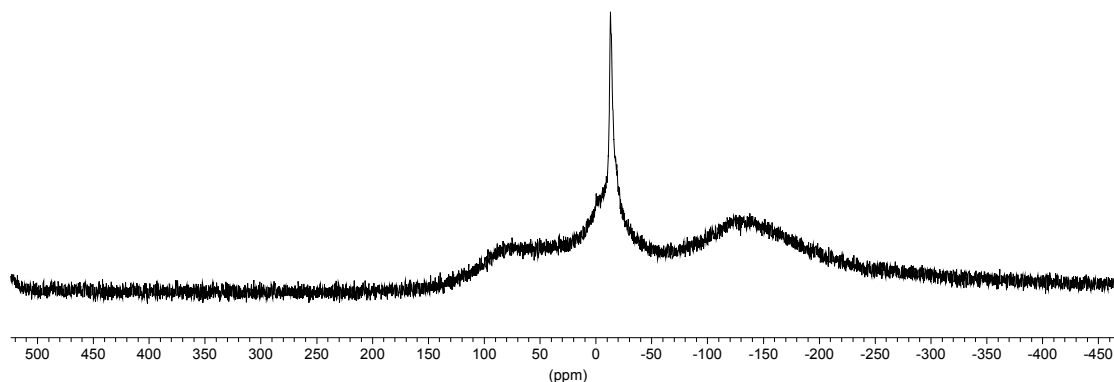
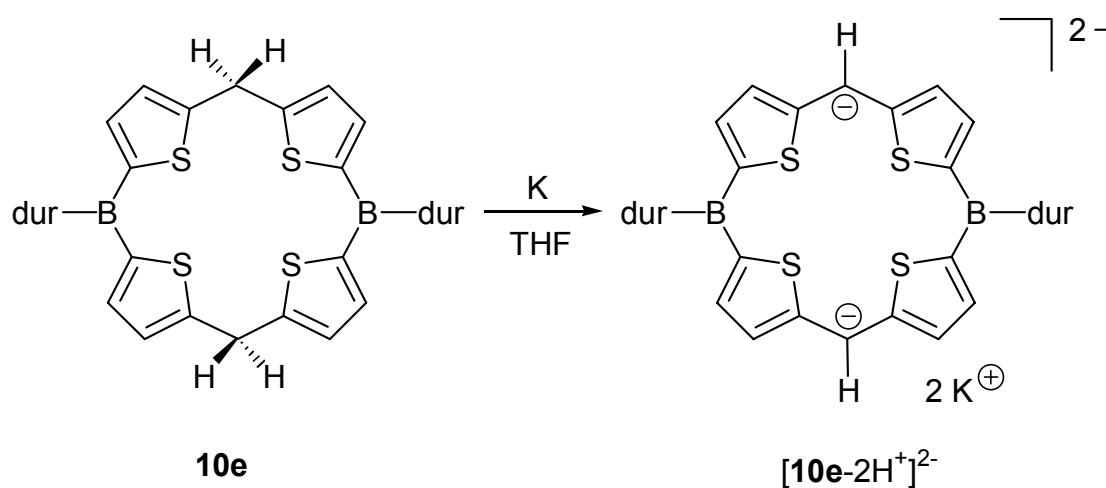


Abb. 15: ^{11}B -NMR-Spektrum der violetten Lösung von $[\mathbf{9e-2H}^+]^{2-}$ in d_8 -THF

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der violetten Lösung zeigt ein Signal bei -13 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett mit der Intensität von sechs Protonen bei 1.69 ppm, ein weiteres Singulett mit der Intensität von 24 Protonen bei 2.07 ppm, ein Multiplett von acht Protonen bei 6.63 ppm und ein Singulett für die zwei aromatischen Duryl-Protonen bei $\delta = 6.75$. Das Signal für die CHCH_3 -Protonen ist vollständig verschwunden. Die fehlenden Signale der CHCH_3 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum und die Hochfeldverschiebung der Signale sowohl im ^{11}B -NMR- (Hochfeldshift: 83 ppm) als auch im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Bildung des Dianions $[\mathbf{9e-2H}^+]^{2-}$ an.



Schema 13: Darstellung des Dianions $[\mathbf{10e-2H}^+]^{2-}$

Ebenso kann die Deprotonierung mit Kalium in THF bei **10e** gezeigt werden. Wiederum wird das Entstehen erst einer blauen und dann einer violetten Lösung nach einem Tag beobachtet. Die erhaltenen NMR-Daten der Umsetzung von **10e** mit Kalium in d_8 -THF sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Es wird eine Hochfeldverschiebung der Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum um 82 ppm beobachtet, wohingegen im ^1H -NMR-Spektrum kein charakteristischer Shift beobachtet werden kann.

Tabelle 5: NMR-Daten [ppm] der Umsetzung von **10e** mit Kalium in d_8 -THF

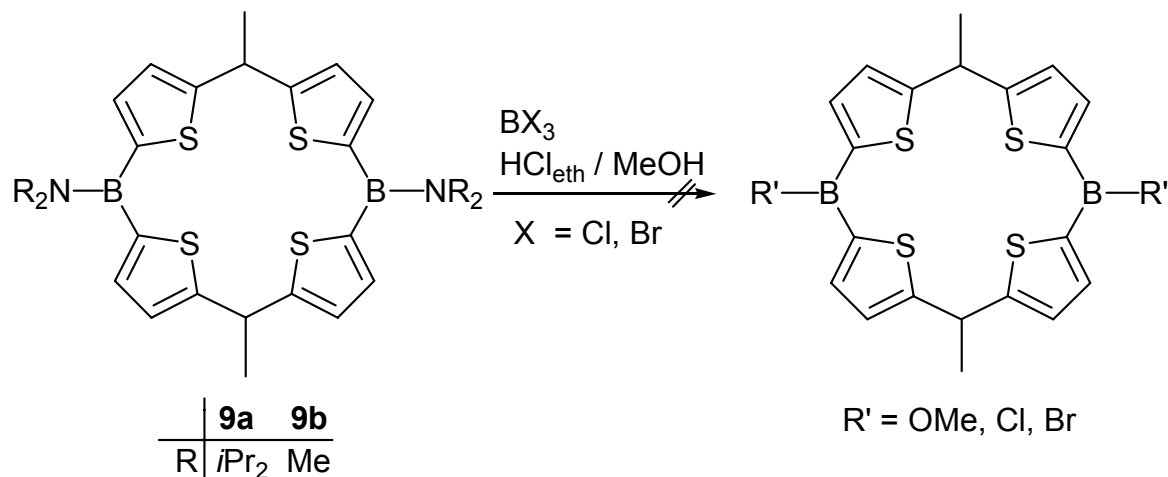
<i>Protonen</i>	<i>gelbe Lsg. (10e)</i>	<i>blaue Lsg. [10e-H⁺]⁻</i>	<i>violette Lsg. [10e-2H⁺]²⁻</i>
CH _{3dur}	2.14 (s, 24 H)	2.14 (s, 24 H)	2.13 (s, 24 H)
CH ₂	4.34 (s, 4 H)	4.35 (s, 3 H)	4.33 (s, 2 H)
CH _{2thio}	6.82 (d, 4 H)	6.82 (d, 4 H)	6.82 (d, 4 H)
	6.88 (d, 4 H)	6.85 (d, 4 H)	6.85 (d, 4 H)
CH _{dur}	7.18 (s, 1 H)	7.18 (s, 1 H)	7.18 (s, 1 H)
	7.19 (s, 1 H)	7.19 (s, 1 H)	7.20 (s, 1 H)
^{11}B	65	-3	-17

3.1.2.2 Austauschversuche der borständigen Aminosubstituenten von **9a**

Ein möglicher Zugang zu neuen, nicht donorsubstituierten Diboraporphyrinogenen bietet ein Ligandenaustausch am Boratom. Um neben **9e** und **10e** weitere Alkylderivate von **9a** zu erhalten, wird **9a** mit Trialkylaluminiumverbindungen versetzt. Hierbei werden die gewünschten Produkte nicht gebildet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten bei der Umsetzung mit AlMe_3 Signale für Tris[1,1'-bis(2-thienyl)ethyl]boran bei $\delta = 46$, für Bis[1,1'-bis(2-thienyl)ethyl]-methylboran bei $\delta = 71$ und für Trimethylboran bei $\delta = 87$ auf. Offenbar wird mit dem relativ kleinen und sehr reaktiven AlMe_3 sowohl die B-C- als auch die B-N-Bindung angegriffen und der Makrozyklus zerstört. Mit dem räumlich anspruchsvolleren und weniger reaktiven Triethylaluminium findet keine Reaktion statt, man erhält nach der Aufarbeitung **9a** zurück.

Literaturbekannt sind Austauschreaktionen von Aminoborsubstituenten gegen eine Methoxygruppe bei der Diboran(4)-Synthese.^[55] Um die Abspaltung der Aminogruppe

zu erleichtern und Rückreaktionen zu vermeiden, wird bei diesen Umsetzungen mit etherischer HCl als Hilfssäure gearbeitet. Im ersten Schritt der Reaktion soll das Chlorderivat von **9a** bzw. **9b** gebildet werden, danach sollte die Bildung des Methoxyderivats durch die Umsetzung mit Methanol erfolgen.



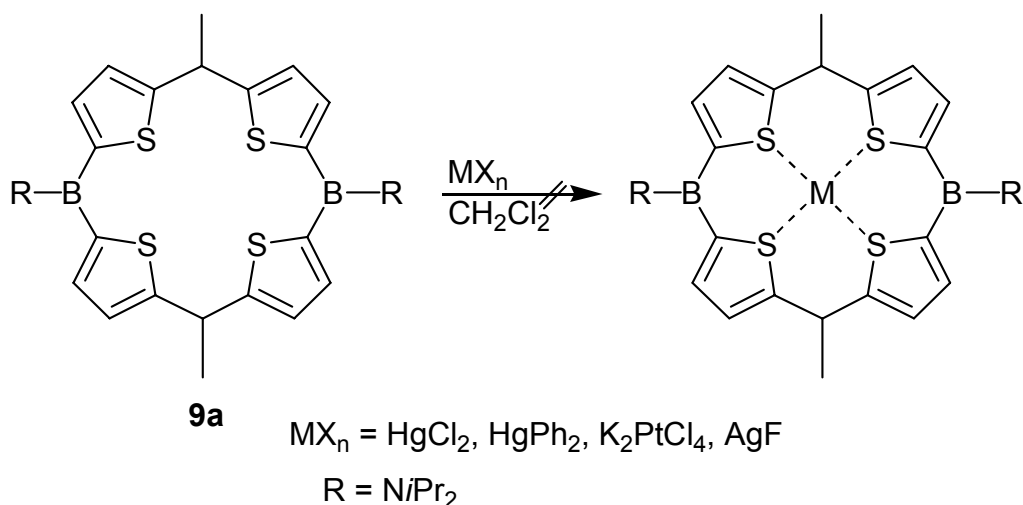
Schema 14: Versuche zum Austausch der Aminoborylsubstituenten an **9a** und **9b**

Die durchgeführten Reaktionen liefern keine Hinweise auf die Entstehung des erwarteten Produkts. Nach der Aufarbeitung tritt im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal für [1,1'-Bis(2-thienyl)ethyl]-di(methoxy)-boran bei $\delta = 23$ auf. Des weiteren wird ein beiger Feststoff bei der Aufarbeitung aus der Reaktionslösung abgetrennt, bei dem es sich um Diisopropylamoniumsalz handelt. Dies signalisiert einen Angriff der Hilfssäure auf die B–N- und die B–C-Bindung und somit eine Ringspaltung von **9a**. Eine weitere Möglichkeit, die Aminosubstituenten an **9a** auszutauschen, sollte die Umsetzung mit den starken Lewisäuren BX₃ (X = Cl, Br) bieten. Jedoch wird auch hier kein Hinweis auf die Bildung der gewünschten Produkte erhalten. Nach der Aufarbeitung kann Diisopropylamoniumsalz als beiger Feststoff isoliert werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein Signal bei 18 ppm detektiert, das auf eine Zersetzung von **9a** schließen lässt.

3.1.2.3 Umsetzungen mit Metallverbindungen

Obwohl in der Literatur bisher keine Thiophen-S→Metall-Komplexe bekannt sind, werden Versuche unternommen, ein Metallion im Zentrum des Makrozyklus **9a** zu komplexieren. Hierbei werden thiophile Metalle verwendet, die von ihrer Größe und

ihrer bevorzugten Koordinationsphäre zur Geometrie des Diboraporphyrinogens passen sollten.

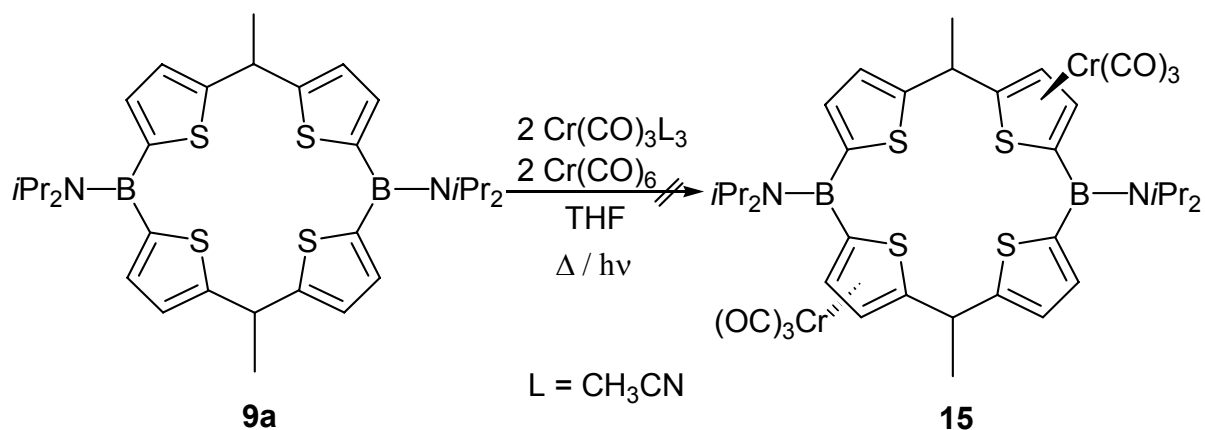


Schema 15: Versuche zur Komplexierung von Metallionen in **9a**

Während bei der Umsetzung von **9a** mit HgCl_2 bzw. K_2PtCl_4 keine Reaktion beobachtet wird, tritt im Fall von AgF eine Ringspaltung ein. Vermutlich wird eine B–C-Bindungsspaltung durch einen nucleophilen Angriff des kleinen und harten Fluorid-Ions auf das Boratom erreicht. Die Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ führt zur Zersetzung des Makrozyklus. Ein definiertes Produkt kann nicht isoliert werden.

R. J. Angelici^[56] und J. Faderl^[36] beschreiben Thiophen-Metallcarbonylkomplexe, bei denen das Metall am π -System des Thiophenrings koordiniert ist. In diesen η^5 -Komplexen tritt ein charakteristischer Hochfeldshift der Signale der Thiophenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum (1.9 ppm) sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Resonanzen der Thiophenkohlenstoffatome (40 ppm) auf. Des Weiteren wird im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal der CO-Kohlenstoffatome bei ca. 230 ppm beobachtet. Im IR-Spektrum erscheinen Banden im Carbonylbereich zwischen 1800 und 2000 cm^{-1} .

Das von J. Faderl synthetisierte Chromderivat von **P** wird durch Umsetzung des Tetraboraporphyrinogens **P** mit Chromtriscarbonyl-trisacetonitril gebildet.^[36] Es zeigt keinen Shift der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, im IR-Spektrum werden Carbonylbanden bei 1863, 1886 und 1952 cm^{-1} beobachtet. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum von dieser Verbindung ist nicht bekannt. Analog zu der von J. Faderl beschriebenen Reaktionsführung wird **9a** mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ in THF umgesetzt.



Schema 16: Umsetzung von **9a** mit Chromverbindungen

15 wird nicht isoliert. Statt dessen wird **9a** quantitativ zurückerhalten. R. J. Angelici^[56] *et al.* beschreiben die Bildung von Thiophen- η^5 -chromtriscarbonyl-Komplexen durch Umsetzung von Thiophen mit Chromhexacarbonyl in der Siedehitze. Analog dazu wird **9a** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF umgesetzt. Auch hier kann keine Reaktion beobachtet werden. Im IR-Spektrum erscheint nur eine Bande bei 1985 Wellenzahlen [$\text{Cr}(\text{CO})_6$]. Nach der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie wird $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zurückgewonnen, der Makrozyklus verbleibt auf der Säule. Auch eine Umsetzung von **9a** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe führt nicht zu **15**.

Um zu überprüfen, ob die Borylgruppen aufgrund ihrer relativ großen Raumerfüllung die Umsetzung zu **15** verhindern, werden 1,1-Bis(2-thienyl)ethan **6** und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ analog zu **9a** in THF 24 Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Auch hier wird der η^5 -Chromkomplex von **6** nicht gebildet. Nach der Aufarbeitung erhält man ein gelbes Öl, das massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch als 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) charakterisiert wird.

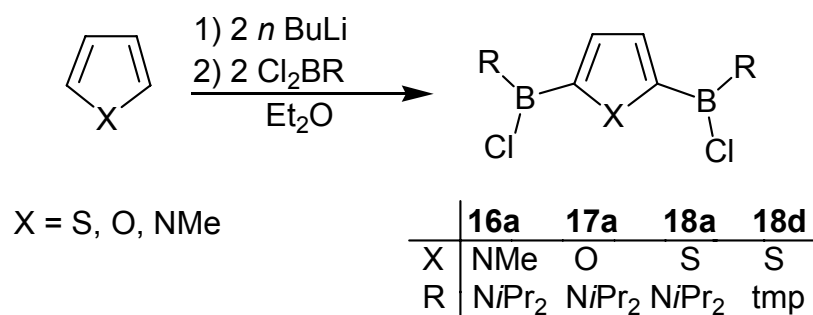
3.1.3 [3+1]-Zyklisierung zu 5,10-Diboraporphyrinogenen

Die [3+1]-Zyklisierung wird in der Porphyrinsynthese verwendet, um monofunktionalisierte Porphyrine herzustellen.^[57, 58] Formal leitet sich von ihr auch die Syntheseroute zur Darstellung von Sapphyrinen ab. Hier wird von Tripyrinen ausgegangen, die schrittweise mit zwei Monopyrroleinheiten zu dem Sapphyrin reagieren.^[43] Eine [3+1]-Zyklisierung zur Darstellung von Diboraporphyrinogenen ist bisher nicht bekannt.

3.1.3.1 Darstellung von 2,5-Bis(chlor-diisopropylaminoboryl)-N-methylpyrrol (**16a**) sowie der analogen Furan- (**17a**) und Thiophen-Derivate (**18a**, **18d**)

Wichtige Vorarbeiten zur Darstellung der 2,5-diborylierten Heterozyklen lieferte J. Faderl.^[36, 59] Er synthetisierte 2,5-diborylierte N-Methylpyrrol-, Thiophen- und Furan-derivate als Bausteine zur Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen. Erweitert wurde die Liste der bekannten 2,5-diborylierten Heterozyklen durch T. Köhler.^[37]

Sie beschreiben die Darstellung der 2,5-dilithiierten Heterozyklen im Lösungsmittelgemisch Hexan / TMEDA durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß. Die von ihnen synthetisierten 2,5-diborylierten Heterozyklen werden in 30–80% Ausbeute erhalten.



Schema 17: Darstellung der 2,5-diborylierten Heterozyklen **16a**, **17a**, **18a** und **18d**

Da die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Dilithierung von Di-2-thienylalkanen hervorragend in Diethylether als Lösungsmittel stattfinden, wird auch bei der Darstellung der 2,5-diborylierten Heterozyklen **16a**, **17a**, **18a** und **18d** auf das in der Literatur beschriebene Lösungsmittelgemisch Hexan / TMEDA verzichtet und die Umsetzung in Diethylether durchgeführt. **16a**, **17a**, **18a** und **18d** werden in guten

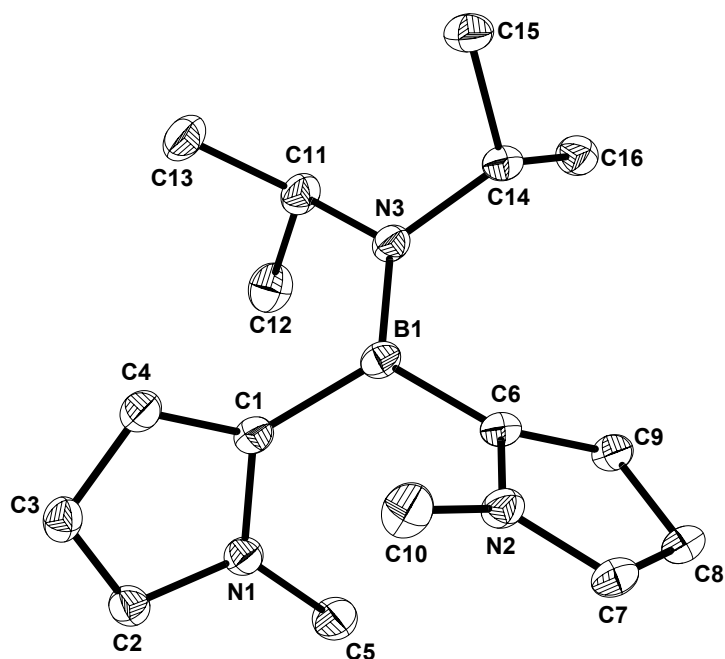


Abb. 16: Molekülstruktur von **19** im Kristall

Ausbeuten hergestellt und charakterisiert. Als Nebenprodukt wird bei der Synthese von **16a** das von Faderl^[36] bereits beschriebene Diisopropyl-aminodi(N-methyl-2-pyrrolyl)boran (**19**) in kristalliner Form erhalten.

3.1.3.2 Kristallstrukturanalyse von **18a**

Geeignete Einkristalle werden aus einer gesättigten Pentanlösung bei 3°C in Form von braunen Nadeln erhalten.

18a besitzt im Kristall kein Symmetrieelement. Beide Boratome zeigen eine planare Koordination, die Winkelsumme beträgt 360°. Im Vergleich mit bekannten 2,5-Bis(boryl)thiophenen liegt die B–Cl-Bindung mit 1.814 Å im erwarteten Bereich.^[36, 37] Mit 1.386 Å ist die B–N-Bindung in **18a** etwas kürzer als bei anderen 2,5-Bis(boryl)thiophenen und 2,5-Bis(boryl)pyrrolen^[36]. Die Thiophen-Einheit ist planar und die Bindungslängen bzw. –winkel des 2,5-diborylierten Thiophens **18a** liegen mit 1.373 und 1.408 Å bzw. 114.2 und 94.3° im Bereich vom unsubstituierten Thiophen.^[60, 61, 46] Mit 1.56 Å entspricht der B–C-Bindungsabstand dem einer B–C-Einfachbindung.^[51] In Tabelle 6 sind die wichtigsten Bindungslängen und –winkel zusammengefaßt.

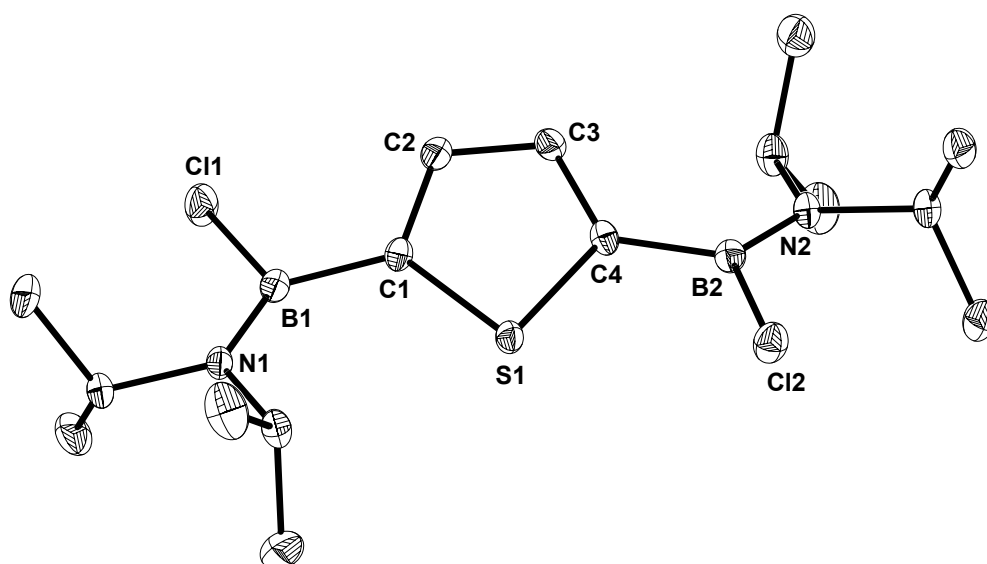


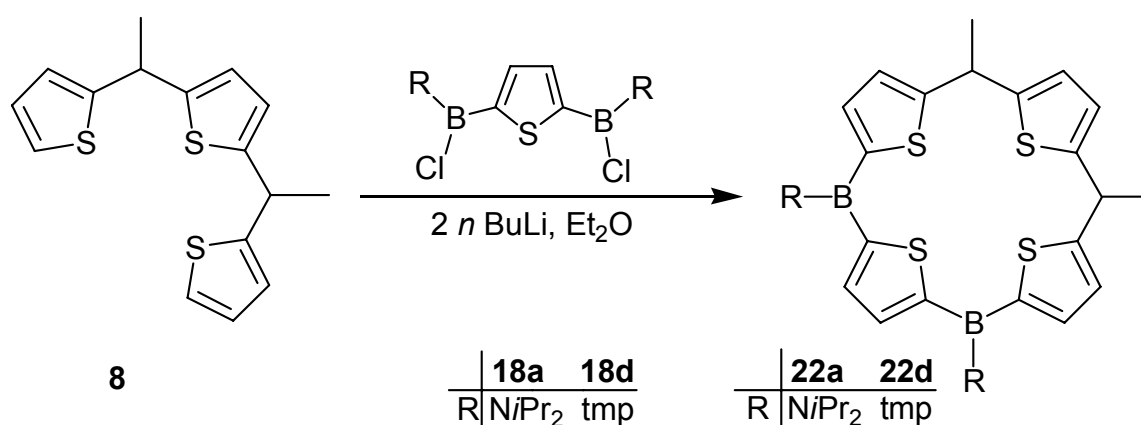
Abb. 17: Molekülstruktur von **18a** im Kristall

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18a**

Bindung	Abstand [Å]	Winkel	[°]
B1 – C1	1.568	N1 – B1 – C1	129.05 (14)
B1 – N1	1.386	N1 – B1 – Cl1	119.79 (12)
B1 – Cl1	1.814	Cl1 – B1 – C1	111.15 (11)
B2 – C4	1.566	N2 – B2 – C4	124.66 (14)
C1 – C2	1.373	N2 – B2 – Cl2	121.16 (12)
C2 – C3	1.408	Cl2 – B2 – C4	114.15 (11)
C3 – C4	1.371	C1 – C2 – C3	114.22 (14)
S1 – C1	1.727	C2 – C3 – C4	114.24 (14)
S1 – C4	1.730	C1 – S – C4	94.31 (7)

3.1.3.3 Synthese der 5,10-Diboraporphyrinogene **20a - 22a** und **22d**

Bei der Darstellung von 5,10-Diboraporphyrinogenen wird in einem ersten Reaktionsschritt 2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (**8**) zweifach mit *n*-Butyllithium in Diethylether lithiiert und anschließend *in situ* mit dem entsprechenden 2,5-di-borylierten Heterozyklus zum gewünschten 5,10-Diboraporphyrinogen umgesetzt.

**Schema 18:** [3+1]-Zyklisierung zu 5,10-Dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogenen

Setzt man **8** mit *n*Butyllithium und 2,5-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)thiophen in Diethylether um, so wird 5,10-Dibora-5,10-bis(diisopropylamino)-21,22,23,24-

tetrathiaporphyrinogen (**22a**) als gelber Feststoff in 61% Ausbeute erhalten. Die Lithiierung von **8** verläuft analog zur Lithiierung von **5** und **6** bei Raumtemperatur in Diethylether. Das dilithiierte Produkt wird aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht isoliert, sondern sofort weiter umgesetzt.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt für **22a** ein breites Signal bei 36 ppm auf. Die Isopropylaminprotonen werden im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett bei $\delta = 1.26$, sowie als Septett bei $\delta = 4.09$ beobachtet. Bei $\delta = 1.70$ und 4.53 erscheint ein Dublett bzw. ein Quartett für die CHCH_3 -Brückenprotonen und im aromatischen Bereich des Spektrums wird ein Multiplett für sechs Thiophen-Protonen bei $\delta = 6.77$ und ein Multiplett für zwei Thiophen-Protonen bei $\delta = 7.08$ beobachtet.

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak als massenhöchster Peak bei $m/z = 606$ und einer Intensität von 15% detektiert. Als Fragmentationen können bei $m/z = 591$ und 10% Intensität $[\mathbf{22a}-\text{CH}_3]^+$ sowie bei $m/z = 507$ und 20% Intensität $[\mathbf{22a}-\text{NiPr}_2]^+$ beobachtet werden. Die Zuordnung wird aufgrund der Isotopenverteilung bestätigt. Ein Problem stellt die Reinigung von **22a** dar. Wie 5,15-Dibora-tetrathiaporphyrinogene lässt sich **22a** nicht durch Säulenchromatographie oder Sublimation reinigen, somit bleiben nur Waschen und Umkristallisieren, wodurch sich nicht alle Verunreinigungen abtrennen lassen.

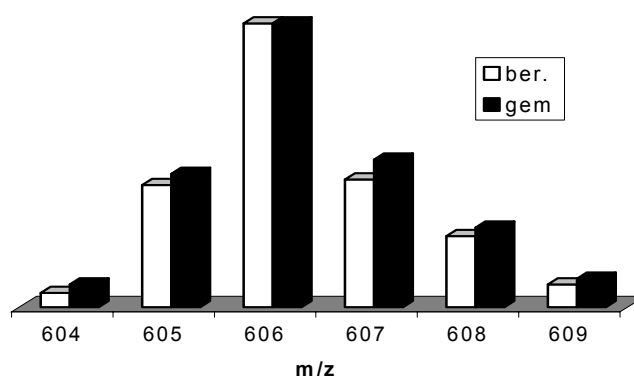


Abb. 18: Isotopenverteilung des Molekülionenpeaks von **22a**

Analog zu **22a** wird 5,10-Dibora-5,10-bis(tetramethylpiperidyl)-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (**22d**) aus **8**, *n*Butyllithium und 2,5-Bis(chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidylboryl)thiophen (**18d**) synthetisiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **22d** wird bei 40 ppm ein breites Signal beobachtet. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ähneln sehr den von **22a** erhaltenen Werten, sie sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Das FAB-

Massenspektrum von **22d** zeigt bei $m/z = 684$ als massenhöchsten Peak $[\mathbf{22d-H}_2]^+$ mit einer Intensität von 20%.

Tabelle 7: NMR-Daten [ppm] von **22d** in CDCl_3

22d	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	1.29 (s)	14.4
$\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1.62 (d)	14.4
$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	-	30.0
CH_2	1.82 (m)	32.2; 36.6
$\underline{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3$	4.54 (q)	46.6
CH_{thio}	6,67; 6.95, 7.22 (m)	122.9; 123.8; 126.7
CB	-	148.4

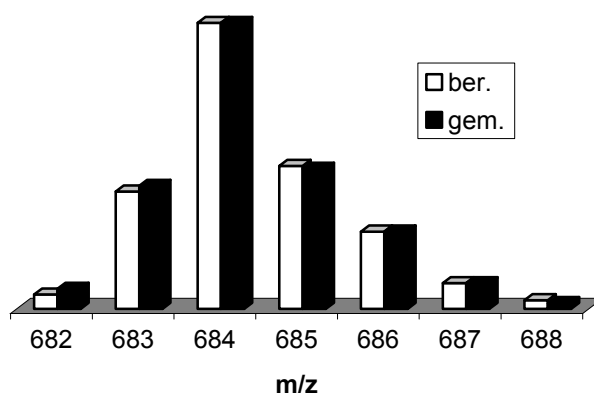
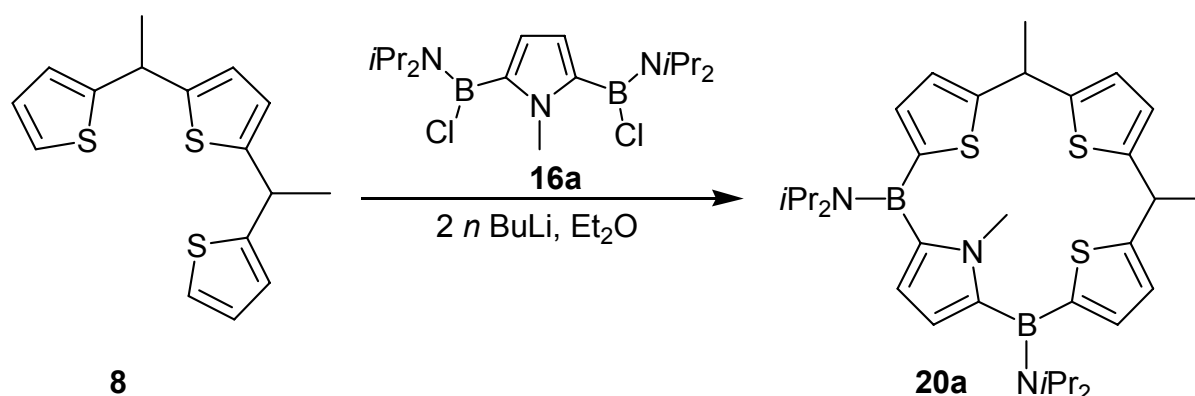


Abb. 19: Isotopenmuster von $[\mathbf{22d-H}_2]^+$

Durch die [3+1]-Zyklisierung erhält man auch die Möglichkeit „gemischte“ Diboraporphyrinogene zu synthetisieren, d.h. daß der porphyrinoide Makrozyklus nicht nur aus einem der Heterozyklen Furan, Thiophen oder Pyrrol besteht, sondern mindestens zwei verschiedene enthält. Setzt man statt 2,5-diboryliertes Thiophen ein 2,5-diboryliertes Furan- oder N-Methylpyrrol-Derivat ein, so erhält man Diboraporphyrinogene mit verschiedenen Heterozyklen. Diese bieten die Möglichkeit, die schlechten Ligandeneigenschaften des Thiophen-Schwefelatoms durch bessere Ligandeneigenschaften des Pyrrolrings zu ersetzen. In der Literatur^[62] wird die Entfernungen der Methylschutzgruppe von N-Methylpyrrol durch Dialkylamine

beschrieben. Nach der Entschützung des Pyrrols ist es sterisch weniger anspruchsvoll und hat bessere Ligandeneigenschaften als Thiophen und Furan.



Schema 19: Zyklisierung zum 5,10-Dibora-21-N-methyl-22,23,24-trithiaporphyrinogen (**20a**)

Zur Darstellung von 5,10-Dibora-5,10-bis(diisopropylamino)-21,22,23-trithia-24-N-methyl-porphyrinogen (**20a**) wird **8** mit *n*-Butyllithium und 2,5-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)-N-methyl-pyrrol (**16a**) umgesetzt. Die Reaktion führt in 47% Ausbeute zu **20a** als gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **20a** tritt ein breites Signal bei $\delta = 44$ auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die CHCH_3 -Brückenprotonen ein Dublett und Quartett bei $\delta = 1.35$ bzw. 4.54 mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz. Für die Protonen der Isopropylgruppe erscheint ein Dublett ($\delta = 1.73$) und ein Septett ($\delta = 3.75$) mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(\text{HH}) = 5$ Hz. Bei $\delta = 3.27$ kann das Singulett der N-CH_3 -Gruppe sowie bei $\delta = 6.21$, 6.67 und 6.97 jeweils ein Multiplet für die Thiophen-Protonen beobachtet werden.

Das Cl -Massenspektrum von **20a** zeigt bei $m/z = 661$ als massenhöchsten Peak $[\mathbf{20a} + \text{H} + \text{C}_4\text{H}_8]^+$ mit einer Intensität von 20%. Hier handelt es sich um eine Anlagerung des Trägergases Isobutan an das protonierte Molekülion $[\mathbf{20a} + \text{H}]^+$. Als weitere Fragmentationen werden bei $m/z = 604$ $[\mathbf{20a} + \text{H}]$ mit 45% Intensität, bei $m/z = 581$ das Ion $[\mathbf{20a} + \text{H} - \text{CH}_3]^+$ mit 8% Intensität und bei $m/z = 524$ das Fragmention $[\mathbf{20a} + \text{H} - \text{N-Methylpyrrol}]^+$ detektiert. Die Zuordnung wird durch die Isotopenverteilung bestätigt.

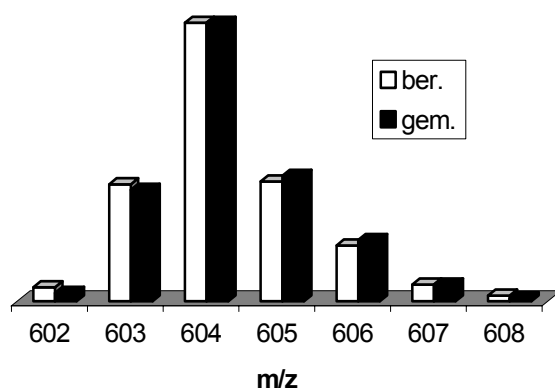
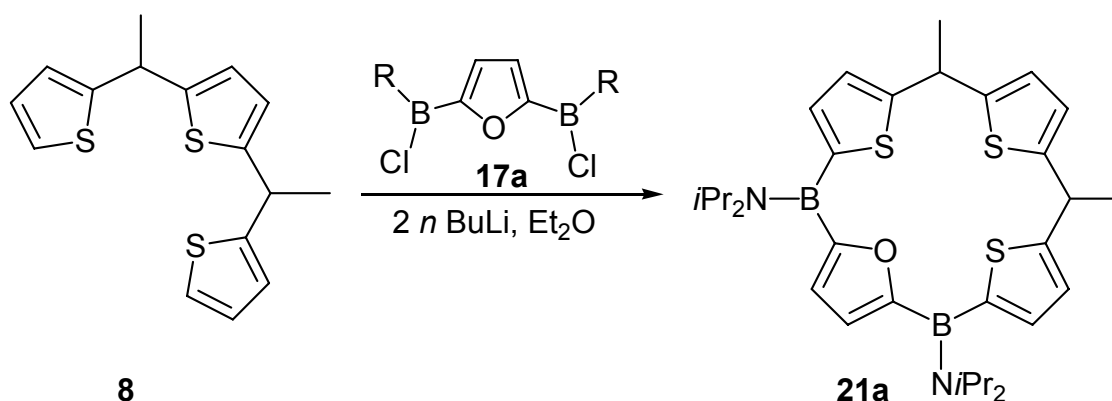


Abb. 20: Isotopenmuster von $[20a+H]^+$

Um die Reihe der 5,10-Diboraporphyrinogene zu vervollständigen, wird als weiteres Derivat 5,10-Dibora-5,10-bis(diisopropylamino)-21,22,23-trithia-24-oxaporphyrinogen (**21a**) als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 40% Ausbeute synthetisiert.



Schema 20: Zyklisierung zu **21a**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **21a** unterscheiden sich kaum von **20a** und **22a** und sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **21a** wird ein breites Signal der Boratome bei 39 ppm beobachtet.

Tabelle 8: NMR-Daten [ppm] von **21a** in CDCl_3

21a	^1H -NMR	^{13}C -NMR
$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	1.27 [d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.0$ Hz]	23.6; 24.2
$\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1.49 [d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0$ Hz]	14.4
$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	4.01 [s, $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.0$ Hz]	36.5
$\underline{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3$	4.56 [q, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0$ Hz]	47.0
CH_{thio}	6,68; 6.90, 7.19 (m)	123.3; 123.8; 123.9; 124.3; 125.4
CB	-	150 (br)

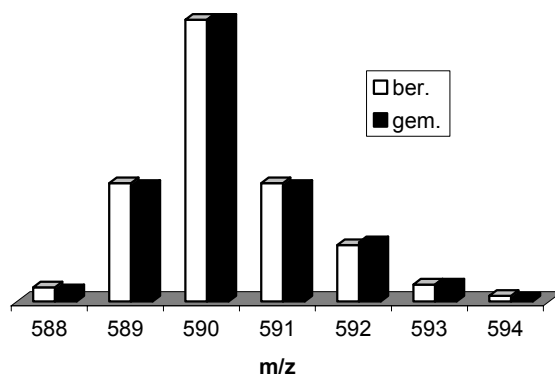


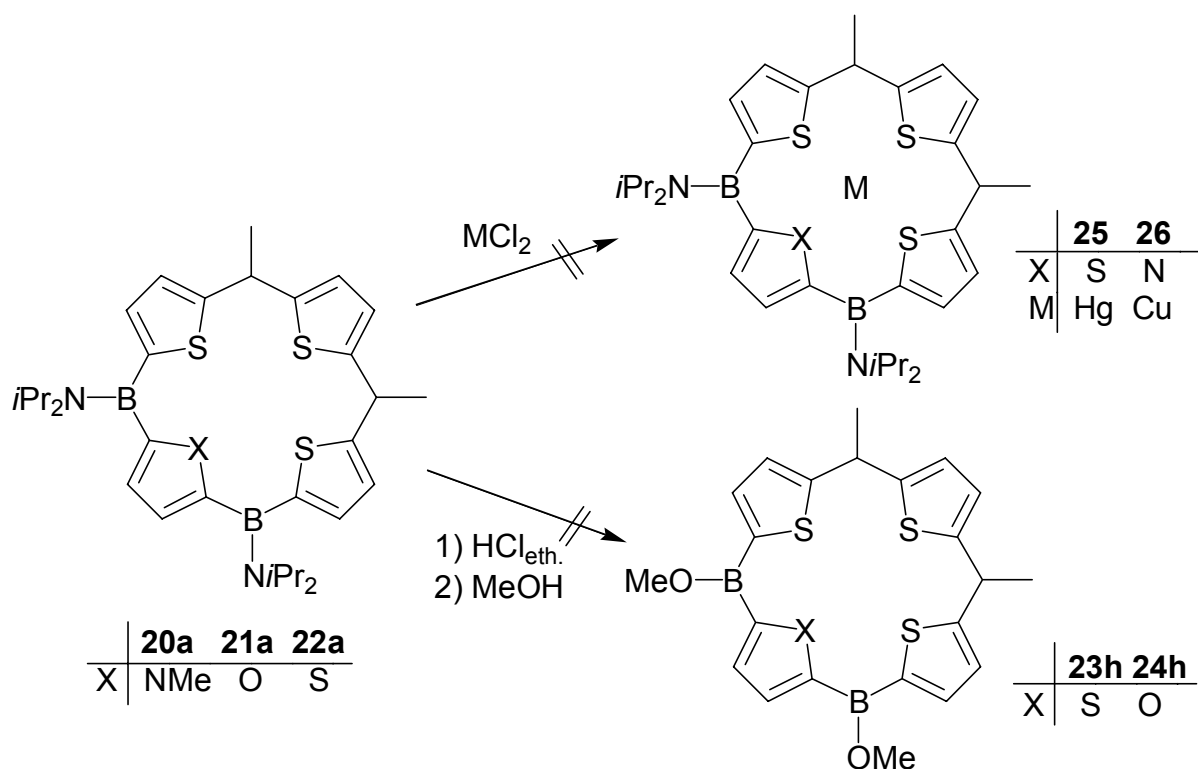
Abb. 21: Isotopenmuster des Molekülionenpeaks von **21a**

Das EI-Massenspektrum zeigt das Signal des Molekülions als massenhöchsten Peak bei $m/z = 590$ mit einer Intensität von 5%. Als Fragmentation kann bei $m/z = 490$ [**21a**– NiPr_2] $^+$ mit 12% Intensität beobachtet werden. Bestätigt wird die Zuordnung durch einen Vergleich der berechneten mit der gemessenen Isotopenverteilung.

3.1.3.4 Reaktivität der 5,10-Diboraporphyrinogene

Die Reaktivität der 5,10-Diboraporphyrinogene unterscheidet sich nicht von der der 5,15-Diboratetrathiaporphyrinogene. Versuche zum Austausch der Aminosubstituenten am Boratom durch Umsetzung mit etherischer HCl und MeOH unter Bildung von **23h** und **24h** scheitern ebenso wie Versuche zur Komplexierung eines Metallions in das Zentrum des porphyrinoiden Makrozyklus (**25** und **26**). Das Scheitern der Umsetzungen mit Metallionen wird auf die schlechte Donoreigenschaft des Thiophen-Schwefelatoms zurückgeführt werden. Wie schon in Kapitel 3.1.2.3 erwähnt, sind in der Literatur keine über das Thiophen-Schwefelatom gebundene Metallkomplexe bekannt. Da die Donoreigenschaften des Furan-Sauerstoffatoms schlechter sind als die des Thiophen-Schwefelatoms, wird auf Umsetzungen von **21a** mit Metallsalzen zur Bildung von Komplexen des Metallatoms mit dem Thiophen-Schwefelatom bzw. mit dem Furan-Sauerstoffatom verzichtet.

D. K. Lavalley^[62, 65] *et al.* beschreiben die Abspaltung der Methylschutzgruppe von Methylporphyrinen mit Kupfer(II)salzen in Acetonitril. Setzt man **20a** auf dem von ihm beschriebenen Weg mit CuCl_2 in Acetonitril um, so kann jedoch keine Reaktion zu **26** beobachtet werden.



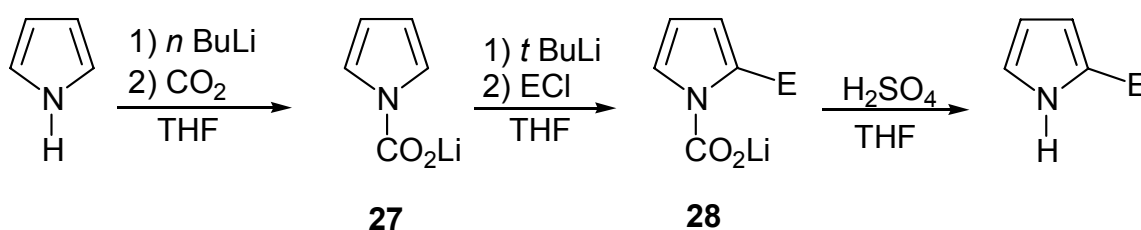
Schema 21: Umsetzungen der 5,10-Diboraporphyrinogene **20a**, **21a**, **22a**

3.2 Kohlendioxid als Schutzgruppe zur Darstellung von 5,10,15,20-Tetrabora-21,22,23,24-tetraazaporphyrinogenen

Da Pyrrol im Gegensatz zu Thiophen und Furan ein acides Proton besitzt, muß bei der Darstellung von Boraporphyrinogenen wegen des Lithierungsschritts mit *n*-Butyllithium mit einer Schutzgruppe am Amin gearbeitet werden. Literaturbekannt sind hier vor allem Methyl-, Benzyl-, Trityl- und BOC-Gruppen, die Vor- und Nachteile bieten. Die Methyl-Gruppe ist zwar sterisch klein genug, um die Bildung des Makrozyklus nicht zu verhindern, läßt sich aber nur schwer wieder entfernen.^[62] Die Benzylgruppe wird zwar relativ leicht durch katalytische Hydrierung^[63], mit TiCl_3 ^[64], CuBr , oder Cobalt(II)salzen wieder abspalten, ist jedoch sterisch so anspruchsvoll, daß keine Zyklisierung zum Makrozyklus stattfindet.^[65, 37] Gleiches gilt für die in der organischen Synthese am meisten verwendete Schutzgruppe für primäre und sekundäre Amine, die BOC-Gruppe (BOC = *tert*-Butoxycarbonyl).^[66, 67] Die Tritylgruppe^[68] (Trityl = Triphenylmethyl) erweist sich aufgrund ihrer großen Raumerfüllung ebenfalls als ungeeignet.^[69] Des weiteren werden die Reaktionsbedingungen für die

Abspaltung der Schutzgruppe Schwierigkeiten bereiten, da bei den Reagenzien Na, MeOH und fl. NH₃ ein Angriff am Boratom zu erwarten ist.^[70]

A. R. Katritzky^[71] beschreibt 1988 erstmals die Verwendung einer CO₂-Schutzgruppe für Pyrrol und Indol. Im ersten Reaktionsschritt wird N-Lithio-pyrrol durch Umsetzung von Pyrrol mit *n*-Butyllithium dargestellt. Anschließend insertiert das nun eingeleitete CO₂-Gas in die Stickstoff-Lithium-Bindung und bildet Lithium-pyrrolcarbammat (**27**). In einem weiteren Reaktionsschritt kann nun die α -Position des Pyrrolringes mit *t*-Butyllithium zuerst lithiiert und anschließend mit einem Elektrophil zum gewünschten Produkt (**28**) umgesetzt werden. Abspalten lässt sich die von Katritzky beschriebene Carbamat-Schutzgruppe durch saure Hydrolyse mit Schwefelsäure bei 0°C.



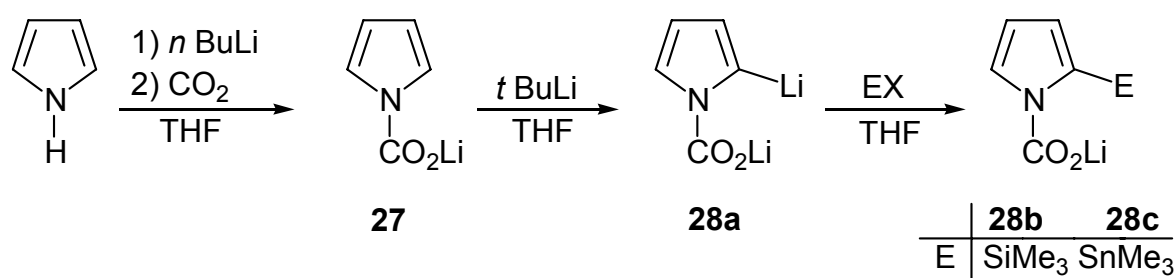
Schema 22: Katritzky-Route zur Darstellung 2-substituierter Pyrrol-derivate

3.2.1 N-Kohlendioxid-geschützte Pyrrole

3.2.1.1 Tetrel-substituierte CO₂-geschützte Pyrrole

Zur Darstellung von α -Trimethylsilyl- und α -Trimethylstannyl-(N-lithiumcarboxylat)-pyrrol (**28b**, **28c**) wird analog zu den von A. R. Katritzky^[71] beschriebenen Reaktionen zur Darstellung von 2(N-Phenylcarbamoyl)pyrrol vorgegangen. Pyrrol wird in THF bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium zu N-Lithio-pyrrol umgesetzt. In diese Lösung wird CO₂-Gas eingeleitet, wobei ein weißer Niederschlag (**27**) ausfällt. **27** ist sehr reaktiv und wie bei Katritzky beschrieben nur einige Minuten stabil. Im Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum tritt ein Peak bei $m/z = 110$ mit einer Intensität von 100% auf, der dem Molekülionenpeak [**27**]⁻ zugeordnet wird. Als weiteres Ion wird bei $m/z = 66$ mit einer Intensität von 58% das Fragmentation [**27**-CO₂]⁻ beobachtet.^[72] Aufgrund der hohen Reaktivität wurde **27** nicht weiter spektroskopisch charakterisiert und bei den folgenden Umsetzungen *in situ* eingesetzt.

27 wird erneut in THF gelöst und bei -78°C mit *t*-Butyllithium versetzt. Nach einstündigem Rühren wird als Elektrophil Trimethylsilylchlorid bzw. Trimethylstannylbromid zugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und der Reinigung der verbliebenen Rückstände werden **28b** und **28c** in 70% bzw. 38% Ausbeute als beige Feststoffe erhalten.



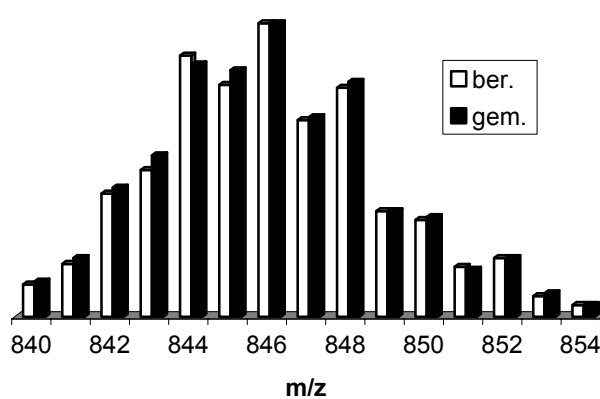
Schema 23: Darstellung von **28b** und **28c**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **28b** erscheint das Singulett der Trimethylsilyl-Protonen bei 0.2 ppm. Als weitere Signale werden bei $\delta = 6.04$ und 6.39 jeweils ein Multipllett für zwei Pyrrol-Protonen und bei $\delta = 7.24$ ein Dublett eines weiteren Pyrrol-Protons beobachtet. Bei $\delta = 1.75$ und 3.57 werden Multipletts höherer Ordnung (je 8 H) von zwei THF Molekülen beobachtet, die am Lithiumion koordiniert sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen für die Trimethylsilyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 1.1$, die der Pyrrol-Kohlenstoffatome bei $\delta = 110.2, 122.6, 125.2, 134.2$ und bei $\delta = 161.4$ wird das Kohlenstoffatom der CO_2 -Gruppe detektiert. Des weiteren können die C-Atome der THF-Moleküle bei 28.6 und 68.3 ppm beobachtet werden. Das Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak $[\mathbf{28b}]^-$ bei $m/z = 210$ als Basispeak. Bei $m/z = 138$ und einer Intensität von 18% wird das Fragmentation $[\mathbf{28b}-\text{CO}_2]^-$ als einziges Fragmentation beobachtet. Da die Auflösung der gemessenen Spektren zu gering ist, kann kein Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Isotopenmuster durchgeführt werden.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **28c** ähneln sehr den von **28b** erhaltenen Spektren und sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -66.4 ppm detektiert.

Tabelle 9: NMR-Daten [ppm] von **28c** in CD₃CN

28c	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
Sn(CH ₃) ₃	0.12 [² J(H, ¹¹⁷ Sn) = 24.1 Hz; ² J(H, ¹¹⁹ Sn) = 28.1 Hz]	7.6 [¹ J(C, ¹¹⁷ Sn) = 186.8 Hz ¹ J(C, ¹¹⁹ Sn) = 195.4 Hz]
CH	6.15 (m), 6.22 (m), 7.57 (m)	111.3, 121.1, 124.7, 133.9
THF	1.80 (sept), 3.67 (sept)	25.1, 68.2
CO ₂		157.9

**Abb. 22:** Isotopenmuster von [(**28c**)₂*4THF–H₂]

Das FAB⁺-Massenspektrum zeigt **28c** als Dimer [(**28c**)₂*4THF–H₂] mit vier koordinierten Molekülen THF bei m/z = 846 und einer Intensität von 20%. Dieses Phänomen der Dimerbildung ist bei FAB-Spektren bekannt und kann des öfteren beobachtet werden.^[73] Um die Bildung von **28c** nachzuweisen und um zu beweisen, daß die Dimerbildung im FAB-MS-Gerät stattfindet und nicht im Reaktionskolben, wird ein ESI⁻-Massenspektrum in THF aufgenommen. Als Molekülpeak wird bei m/z = 274 [**28c**–Li]⁻ mit einer Intensität von 80% bei einer 'Tube Lense' Spannung von –55 V detektiert. Bei m/z = 230 erscheint das Fragmention [**28c**–Li–CO₂]⁻ mit einer Intensität von 100%. Die Zuordnung der Signale wird durch die Isotopenverteilung bestätigt.

Deutlich erkennbar ist, daß alle ESI-Spektren sowohl den Molekülionenpeak als auch das Fragmention nach Abspaltung der CO₂-Schutzgruppe als einzige Signale zeigen. Das ist bemerkenswert, da in ESI-MS-Spektren normalerweise keine Fragmentierung sondern nur eine Anlagerung von Protonen oder Metallionen beobachtet wird. Je nach Größe der 'Tube-Lense'-Spannung ist bei den erhaltenen Spektren das

Verhältnis der beobachteten Signale unterschiedlich. Auf die Abhängigkeit der Signalhöhe von der 'Tube-Lense'-Spannung wird in Kapitel 3.2.2 näher eingegangen.

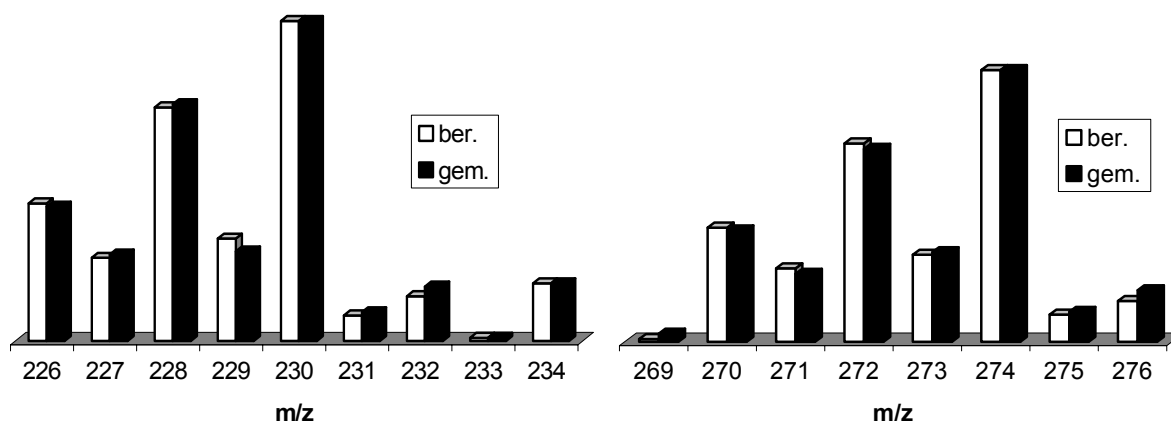
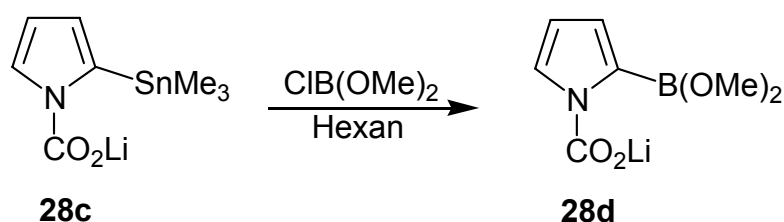


Abb. 23: Isotopenmuster von $[28c-Li]^-$ und $[28c-CO_2-Li]^-$

3.2.1.2 α -Borylsubstituiertes, geschütztes Pyrrol (**28d**)

Die Isolierung der neuen Verbindungen **28b** und **28c** beweist, daß die von Katritzky^[71] *et al.* beschriebene Methode zur Darstellung CO₂-geschützter Pyrrolverbindungen auch auf Ausgangssubstanzen zur Synthese von Tetraboraporphyrinogenen angewandt werden kann. Aus **28c** entsteht durch einen Zinn-Bor-Austausch das CO₂-geschützte borylierte Pyrrolderivat **28d**.



Schema 24: Zinn-Bor-Austausch zur Synthese von **28d**

Durch die Synthese von **28d** mittels Zinn-Bor-Austausch wurden anfängliche Bedenken bei der Einführung von Kohlenstoffdioxid als Schutzgruppe und dem gleichzeitigen Arbeiten mit elektrophilen Borverbindungen ausgeräumt. Die Borverbindung reagiert selektiv an der stannylierten 2-Position des Pyrrolrings und nicht mit der Carboxylgruppe in 1-Position.

Die Zinn-Bor-Austauschreaktion findet in Hexan durch mehrtägiges Rühren der Reaktionspartner bei Raumtemperatur statt. Nach dem Aufarbeiten wird **28d** als

farbloser Feststoff in 68% Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird ein Singulett für die Methoxyprotonen bei 3.14 ppm beobachtet. Die Pyrrol-Protonen treten als Dublett von Dublett [$^3J(\text{HH}) = 2.8 \text{ Hz}$; $^4J(\text{HH}) = 0.9 \text{ Hz}$] bei $\delta = 5.76$ (**A**), bzw. als Triplet mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(\text{HH}) = 2.8 \text{ Hz}$ bei $\delta = 6.12$ (**B**), und als weiteres Dublett von Dublett [$^3J(\text{HH}) = 2.8 \text{ Hz}$; $^4J(\text{HH}) = 0.9 \text{ Hz}$] bei $\delta = 6.93$ (**C**) auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Methoxy-

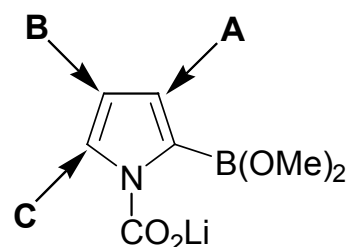
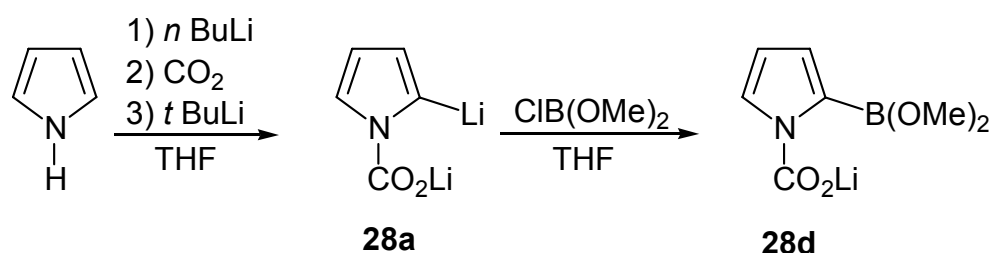


Abb. 24: Pyrrolprotonen

Kohlenstoffatome bei 51.3 ppm und die Pyrrol-Kohlenstoffatome bei 106.4, 118.1, 123.3 sowie 125.7 ppm. Das Kohlenstoffatom der CO_2 -Gruppe wird bei 152.8 ppm detektiert. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum tritt ein Signal bei $\delta = 2.1$ auf. Die Hochfeldverschiebung im Vergleich zu dem erwarteten Wert von ca. 25 ppm läßt auf eine Quarternisierung des Boratoms durch Wechselwirkung mit der Carboxyl-Schutzgruppe oder eine Adduktbildung mit einem Molekül THF schließen.^[49]



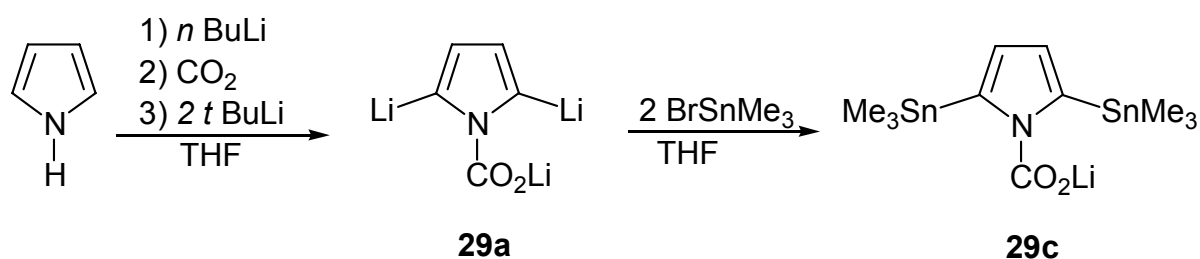
Schema 25: Direkte Synthese von **28d**

Da keine Reaktion zwischen dem elektrophilen Boratom und der Schutzgruppe eintritt, wird versucht **28d** direkt aus **28a** herzustellen. **28d** entsteht als farbloser Feststoff aus **28a** in 82%iger Ausbeute.

3.2.1.3 Synthese und Eigenschaften von 2,5-Bis(trimethylstannyl)-N-(lithiumcarboxylat)pyrrol (**29c**)

A. R. Katritzky^[71] beschreibt die Verwendung der Schutzgruppe nur zur Darstellung von monosubstituierten Pyrrolmolekülen. Zur Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen ist es jedoch erforderlich, Pyrrol zweifach in 2- und 5-Position zu lithieren. Hierzu wird N-Lithiumcarboxylat-pyrrol mit der doppelten Menge an *t*Butyl-

lithium und Me_3SnBr unter gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **28c** umgesetzt. Da nach der Aufarbeitung nur **28c** entsteht, hat nur die Monolithierung von **27** stattgefunden. Daher werden die Reaktionsbedingungen zur Dilithierung im Vergleich zur Monolithierung dahingehend verändert, daß nach der Zugabe von *t*Butyllithium eine Stunde bei tiefen Temperaturen gerührt und anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht wird. Dann erfolgt die Zugabe von Me_3SnBr und **29c** fällt als roter Feststoff in 76% Ausbeute an.



Schema 26: Darstellung von 2,5-Bis(trimethylstannyl)-N-lithiumcarboxylat-pyrrol

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29c** erscheinen die Signale der Trimethylstannylprotonen bei 0.20 ppm als Singulett, des weiteren wird ein Dublett für die Pyrrolprotonen bei $\delta = 5.96$ und ein Dublett bei $\delta = 6.02$ beobachtet. Wie bei **28c** wird auch hier die Anlagerung von zwei THF Molekülen an **29c** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 1.73$ und 3.57 beobachtet. Das $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Signal bei -66.5 ppm.

Im ESI-Negativ-Ionen-Massenspektrum wird bei $m/z = 436$ und bei einer 'Tube-Lense'-Spannung von -56 V der Molekülionenpeak $[\text{29c-Li}]^-$ mit einer Intensität von 45% detektiert. Des weiteren wird bei $m/z = 392$ das Fragmentation $[\text{29c-CO}_2\text{-Li}]^-$ mit einer Intensität von 50% gefunden.

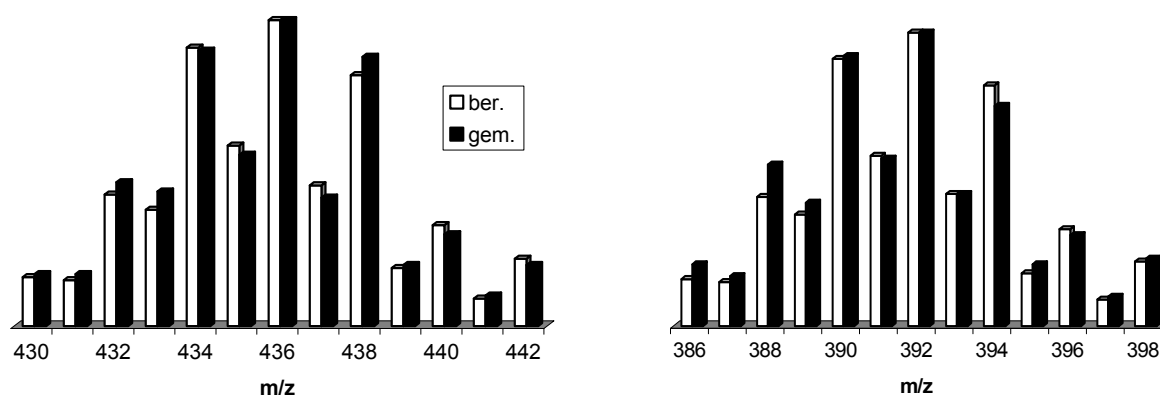
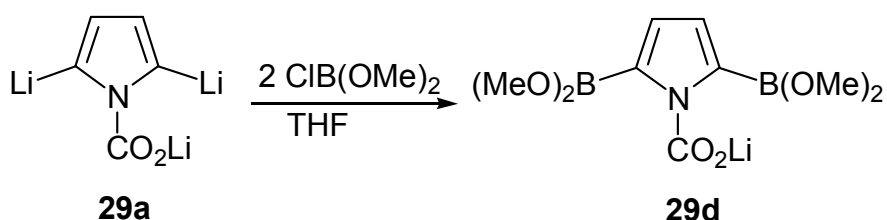


Abb. 25: Isotopenmuster von $[\text{29c-Li}]^-$ und $[\text{29c-CO}_2\text{-Li}]^-$

Durch die Darstellung von **29c** wurde gezeigt, daß die Vorschrift^[71] zur Darstellung Carboxylat-geschützter Pyrrole auch auf 2,5-disubstituierte, CO₂-geschützte Pyrrole erweitert werden kann. Ausgehend von diesen CO₂-geschützten Pyrrolen soll damit die Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen untersucht werden. Die Synthese ist auf zwei Wegen möglich, durch einen Bor-Zinn-Austausch und durch die direkte Umsetzung von **29a** mit einem Äquivalent Dichlorboran.

Da in der Literatur bisher keine 2,5-Diboryl-N-(lithiumcarboxylat)pyrrole bekannt sind und gezeigt werden soll, daß auch eine 2,5-Diborylierung an Lithiumcarboxylatgeschützten Pyrrolen stattfinden kann, wird **29a** mit zwei Äquivalenten ClB(OMe)₂ zu **29d** umgesetzt.



Schema 27: Synthese von 29d

29d entsteht als roter Feststoff in 82% Ausbeute, der im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei 7.6 ppm zeigt. Auch hier erfolgt, wie bereits bei **28d** erwähnt, eine Quarternisierung der Boratome durch die Carboxylatgruppe. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt drei Signale, ein Singulett für die Methoxyprotonen bei $\delta = 3.49$ sowie zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(\text{HH}) = 2.8$ Hz für die Pyrrolprotonen bei $\delta = 6.22$ und 6.79 . Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der Methoxy-Kohlenstoffatome bei 45.9 und 47.1 ppm, die Pyrrol-Kohlenstoffatome bei 109.2 und 113.4 ppm sowie das Signal für das Carboxylat-Kohlenstoffatom bei $\delta = 159.4$. Bei einer 'Tube-Lense'-Spannung von -56 V wird im ESI⁻-Massenspektrum bei $m/z = 254$ und einer Intensität von 44% der Molekülionenpeak **[29d–Li]⁻** detektiert. Als weiteres Signal erscheint bei $m/z = 210$ und einer Intensität von 48% das Fragmention **[29d–CO₂–Li]⁻**. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen kann aufgrund der schlechten Auflösung des Massenspektrums nicht durchgeführt werden.

Mit der Synthese von **29d** steht jetzt eine wichtige Vorstufe zur Darstellung von Tetraboraporphyrinogenen zur Verfügung.

3.2.2 Massenspektrometrische Untersuchungen an 2- und 2,5-funktionalisierten geschützten Pyrrolen^[72]

3.2.2.1 Einführung in die ESI-Massenspektrometrie

Elektrospray Ionisation (ESI) wurde in den 70er Jahren von M. Dole^[74] *et al.* entwickelt und seit 1984 im Bereich der massenspektrometrischen Analytik eingesetzt.^[75] Bei der Elektrospray-Ionisation werden Lösungen mit sehr geringer Konzentration der zu analysierenden Substanz durch eine Kapillare in ein stark elektrostatisches Feld versprüht. Zwischen der Öffnung der Kapillare, aus der die Lösung austritt, und der Gegenelektrode sind wenige Millimeter, auf denen der Sprühnebel beschleunigt wird. Durch eine Öffnung in der Gegenelektrode gelangen die Ionen in den Analysatorteil des Massenspektrometers. Als 'Tube-Lense'-Spannung wird die zwischen Kapillare und Gegenelektrode angelegte Spannung bezeichnet. Die Vorteile der ESI-Massenspektrometrie liegen in der schonenden Ionisierung der zu analysierenden Substanzen und die für die Charakterisierung notwendigen geringen Analytmengen. Die Methode eignet sich besonders zur Charakterisierung von Molekülen mit Molar Massen größer 1000.

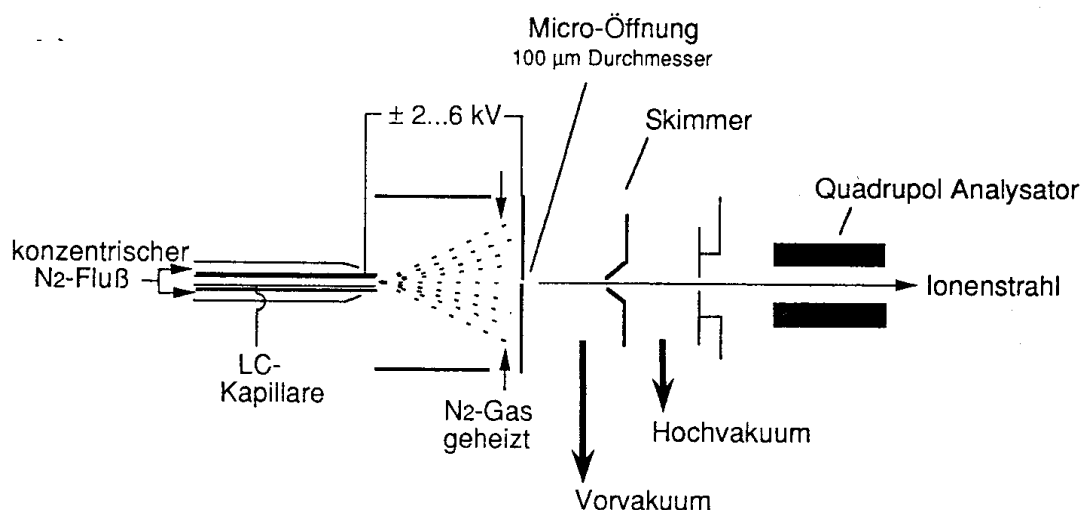


Abb. 26: Schematische Darstellung eines Elektrospray-Massenspektrometers

3.2.2.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

An den von A. R. Katritzky^[71] vorgestellten Pyrrolcarbamaten wurden bis jetzt keine massenspektrometrischen Untersuchungen durchgeführt.

Die in Kapitel 3.2.1. beschriebenen 2- und 2,5-funktionalisierten Pyrrolcarbamate lassen sich sehr gut durch ESI-Massenspektrometrie charakterisieren.^[72] Hierbei fällt auf, daß das Verhältnis der gefundenen Peaks im Massenspektrum sehr stark von der gewählten 'Tube-Lense'-Spannung des TSQ700 Finnigan Massenspektrometers abhängt. Je höher die gewählte 'Tube-Lense'-Spannung ist, um so kleiner ist das Verhältnis der erhaltenen Peaks $[A-CO_2]^-$ zu $[A]^-$.

Sehr deutlich ist dies bei 2,5-Bis(trimethylstannyl)-N-lithiumcarboxylatpyrrol (**29c**) zu erkennen. Bei einer 'Tube-Lense'-Spannung von -116 V ist der Molekülionenpeak bei $m/z = 436$ mit einer Intensität von 8% zu beobachten. Das Fragmentation nach Abspaltung der CO_2 -Schutzgruppe wird dagegen bei $m/z = 392$ mit einer Intensität von 100% detektiert. Wird die 'Tube-Lense'-Spannung auf -86 V erhöht, so ändert sich das Verhältnis der Intensitäten auf 30% $[29c]^-$ zu 100% $[29c-CO_2]^-$, durch eine weitere Spannungserhöhung auf -55 V wird ein Verhältnis der Intensitäten der detektierten Ionen von 83% $[29c]^-$ zu 100% $[29c-CO_2]^-$ erhalten.

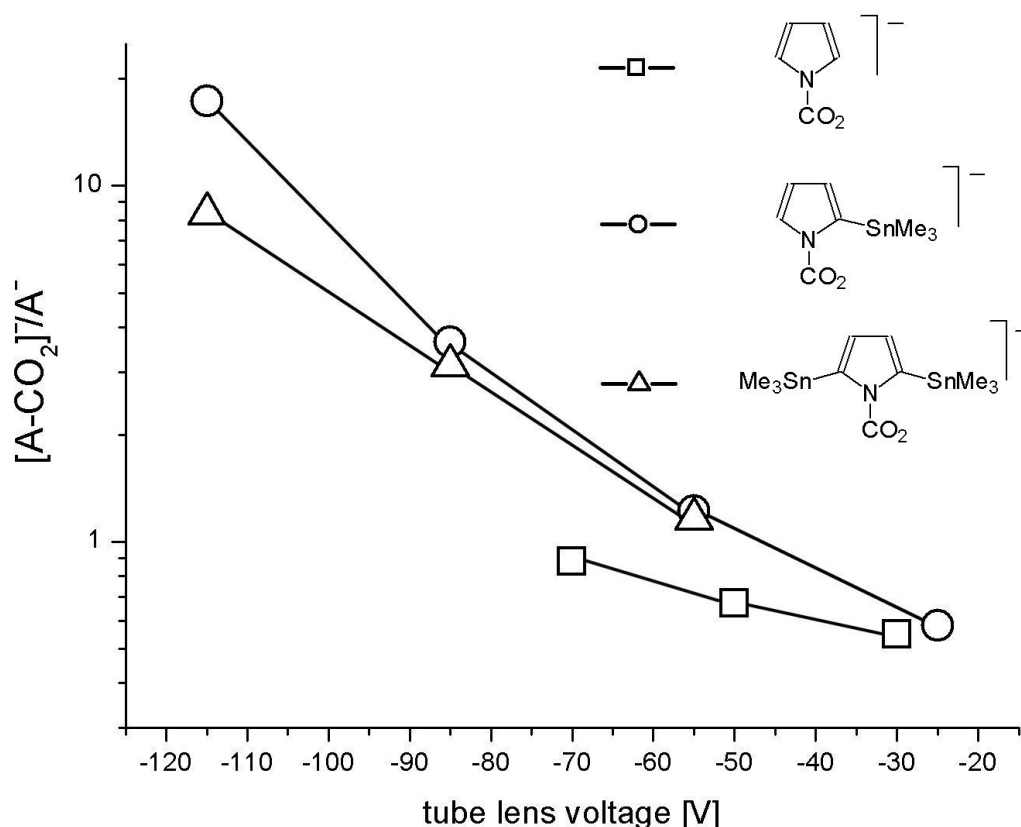


Abb. 27: Verhältnis von $[A-CO_2]^- / [A]^-$ bei versch. 'Tube-Lense'-Spannungen (A = Anion)

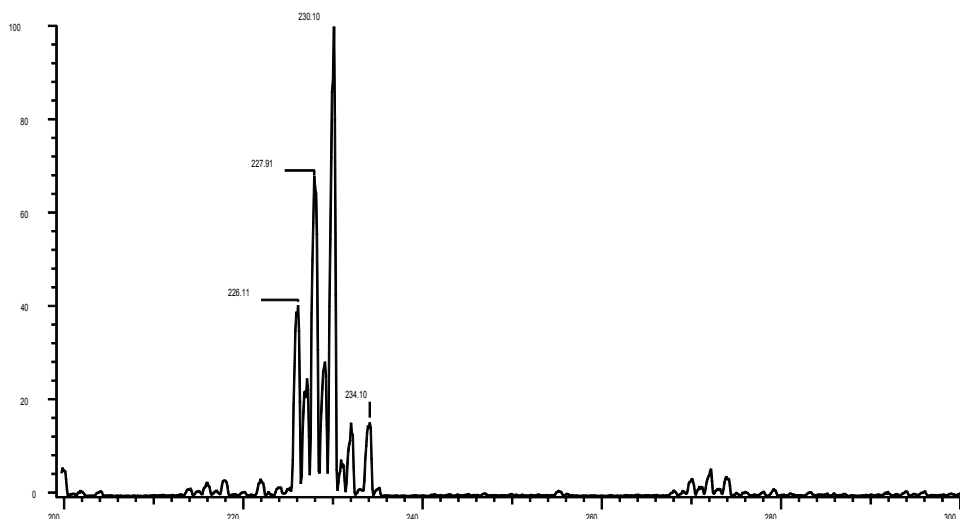


Abb. 28: ESI-Massenspektrum von **29c** bei $TLS = -115 V$

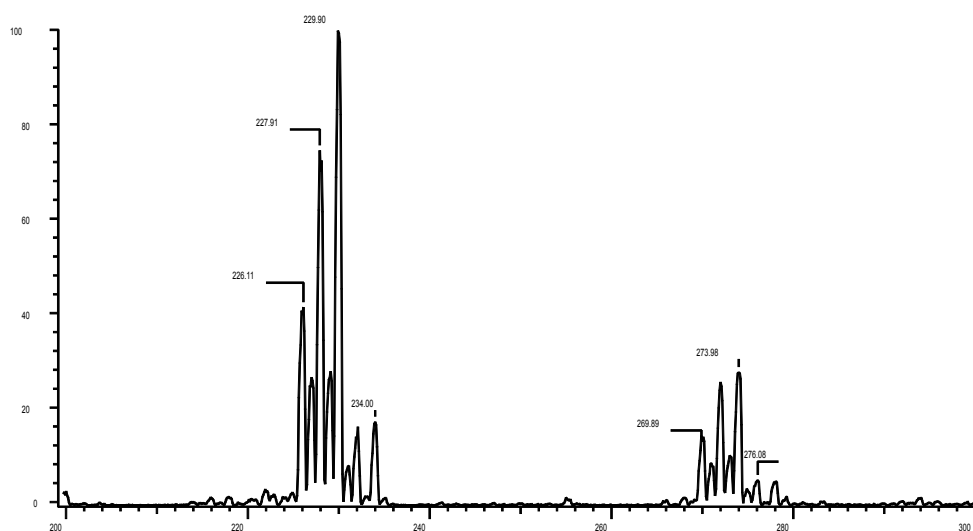


Abb. 29: ESI-Massenspektrum von **29c** bei $TLS = -85 V$

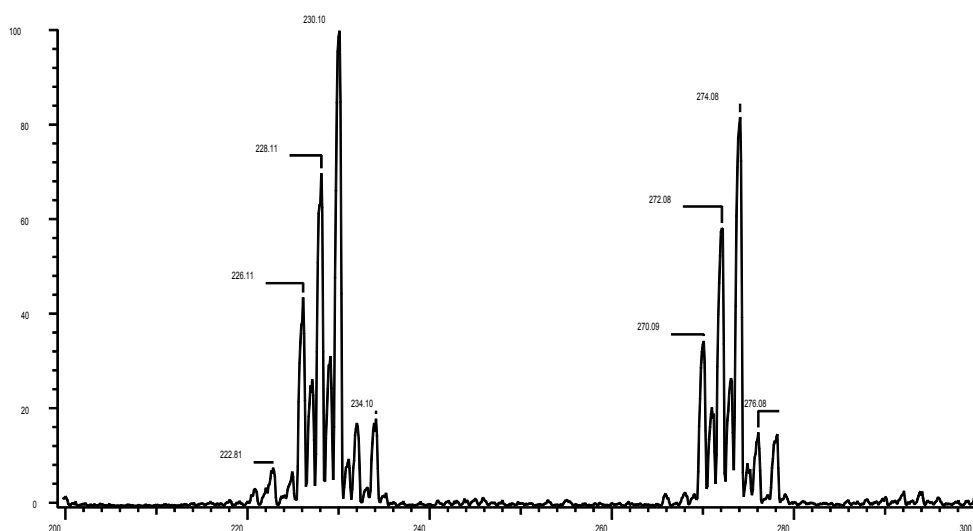


Abb. 30: ESI-Massenspektrum von **29c** bei $TLS = -55 V$

Analoge Ergebnisse liefert die Charakterisierung von 2-Trimethylstannyl-N-lithiumcarboxylat **28c** durch Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrometrie. Auch hier wird eine Abhängigkeit der Verhältnisse von $[\mathbf{28c}]^-$ zu $[\mathbf{28c-CO}_2]^-$ von der angelegten 'Tube-Lense'-Spannung beobachtet. Das Verhältnis der detektierten Peaks ändert sich von 10% $[\mathbf{28c}]^-$ zu 100% $[\mathbf{28c-CO}_2]^-$ bei einer Spannung von -116 V über 85% $[\mathbf{28c}]^-$ zu 100% $[\mathbf{28c-CO}_2]^-$ bei -86 V, zu 100% $[\mathbf{28c}]^-$ zu 85% $[\mathbf{28c-CO}_2]^-$ bei -56 V. Bei einer weiteren Erhöhung der 'Tube-Lense'-Spannung wird der Molekülionenpeak noch intensiver und der Fragmentierungspeak beginnt an Intensität zu verlieren: $[\mathbf{28c}]^- / [\mathbf{28c-CO}_2]^- = 100 / 60$.

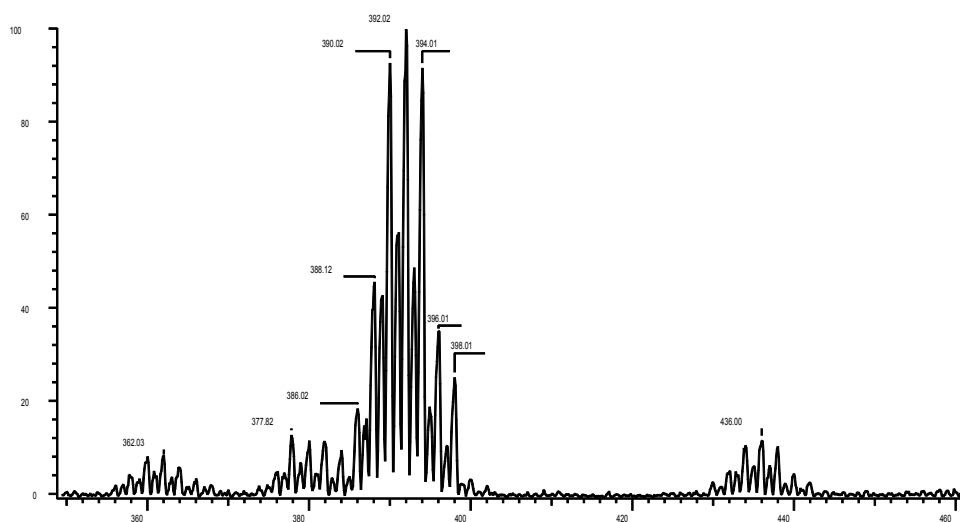


Abb. 31: ESI-Massenspektrum von **28c** bei TLS = -116 V

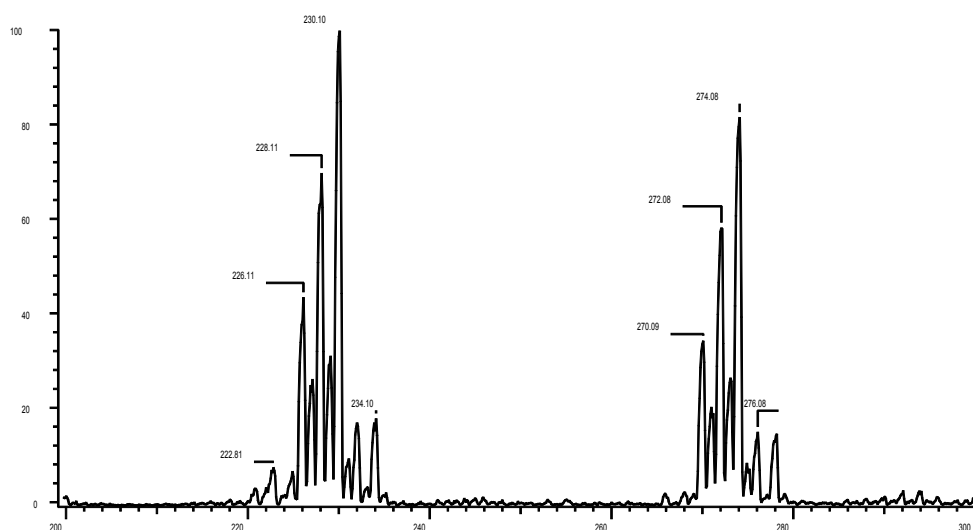


Abb. 32: ESI-Massenspektrum von **28c** bei TLS = -86 V

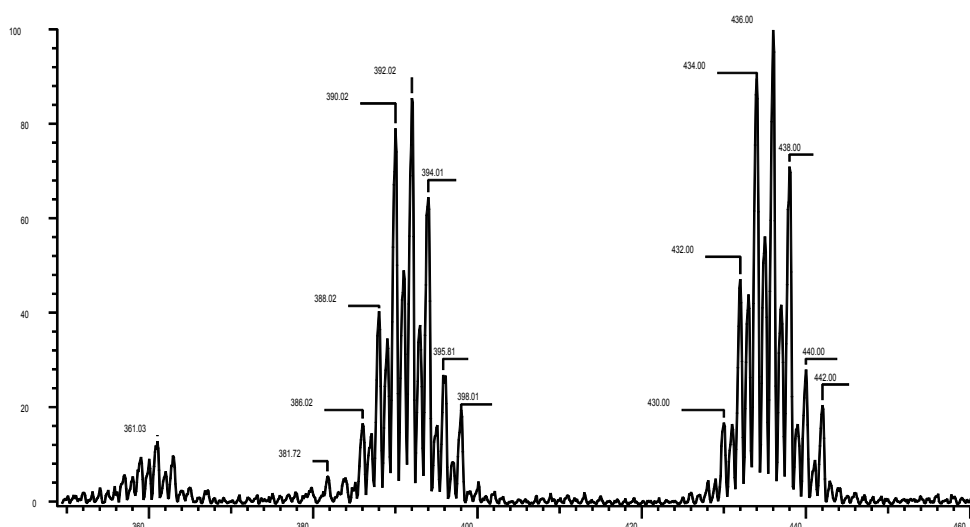


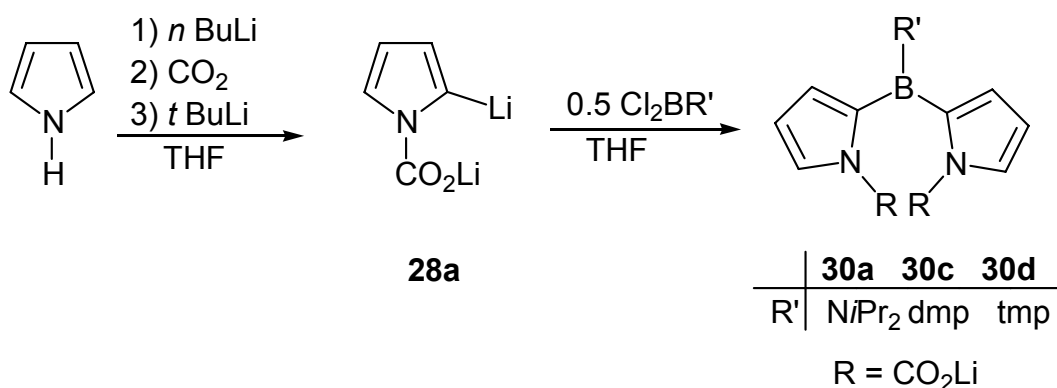
Abb. 33: ESI-Massenspektrum von **28c** bei $TLS = -56 V$

Diese Untersuchungen zeigen, wie schwach die Schutzgruppe an dem Pyrrol-Heterozyklus gebunden ist. Die beschriebenen 2- und 2,5-funktionalisierten Pyrrol-carbamate sollten sich daher relativ leicht zu einem ungeschützten 2- und 2,5-funktionalisierten Pyrrol umsetzen lassen.

3.2.3 N,N'-geschützte Di(2-pyrrolyl)aminoborane (**30**)

3.2.3.1 Darstellung des Diisopropylamino- (**30a**), des Dimethylpiperidino- (**30c**) und des Tetramethylpiperidino-Derivats (**30d**)

Analog zu den in der Literatur bekannten Methyl- und Benzylgeschützten Dipyrrolylboranen^[36, 59] können die CO₂-geschützten Dipyrrolylborane **30a**, **30d** und **30c** in THF aus **28a** durch Umsetzung mit einem halben Äquivalent des entsprechenden Aminodichlorborans dargestellt werden. Nach Umkristallisieren werden **30a**, **30c** und **30d** als orange bzw. gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten.



Schema 28: Darstellung von N,N'-geschützten Di(2-pyrrolyl)aminoboranen

Bei **30c** liegt eine Wechselwirkung zwischen einem Sauerstoffatom der CO₂-Schutzgruppe und dem elektrophilen Boratom vor. Das quarternisierte Boratom ergibt ein scharfes Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 4.1 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum von **30c** erscheint bei $\delta = 0.93$ ein Dublett für die CH₃CH-Gruppe. Zwischen 1.03 und 1.42 ppm ist ein großes Multiplett für die CH₃CH- und CH₂-Protonen des 2,6-Dimethylpiperidin-Substituenten am Boratom zu beobachten. Im aromatischen Bereich ist ein Triplet von zwei Pyrrol-Protonen bei 6.25 ppm zu erkennen, das mit jeweils einem Dublett von Dublett der beiden weiteren Pyrrol-Protonen bei $\delta = 5.86$ und 7.04 [³J(HH) = 2.8 Hz, ⁴J(HH) = 0.9 Hz] koppelt. Im ¹³C-NMR-Spektrum können die Signale des Substituenten am Boratom in den erwarteten Bereichen beobachtet werden, die Pyrrol-Kohlenstoffatome treten bei $\delta = 109.2$, 113.2 und 115.7 auf. Das CB-Kohlenstoffatom wird nicht beobachtet, das Kohlenstoffatom der CO₂-Schutzgruppe erscheint bei 160.5 ppm.

Die ¹¹B-NMR-Werte der Verbindungen **30a** (28.0 ppm) und **30d** (29.3 ppm) liegen in dem für N,N-geschützte Dipyrrolylborane charakteristischen Bereich von etwa 30 ppm.^[49] Die ¹H- und ¹³C-NMR-Werte sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: NMR-Daten [ppm] von **30a** und **30d** in d₈-THF

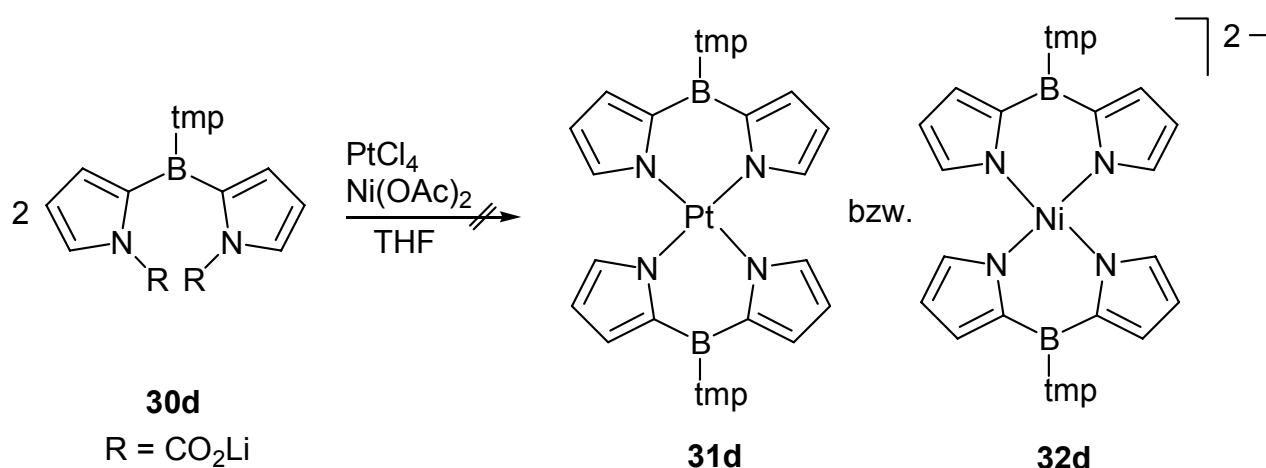
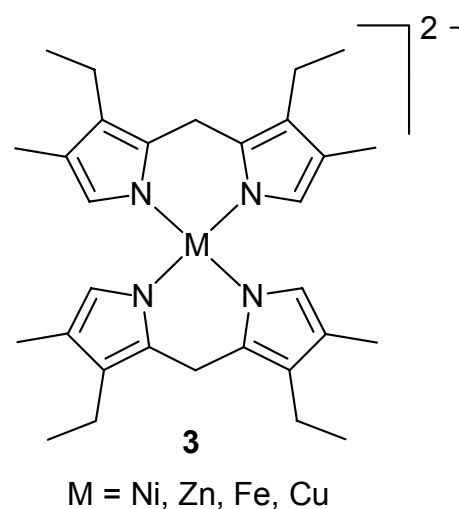
30a	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	30d	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
CH(CH ₃) ₂	1.13 (d, 12H)	19.3	C(CH ₃) ₂	1.06 (s, 12H)	31.2
CH(CH ₃) ₂	3.95 (sept., 2H)	46.3	CH ₂	1.27 (m, 6H)	14.5, 32.0
			C(CH ₃) ₂	-	39.0
CH _{py}	6.23 (m, 4H) 7.25 (m, 2H)	113.8, 118.2, 121.2	CH _{py}	5.95 (m, 2H), 6.21 (m, 2H), 7.28 (m, 2H)	109.3, 120.7
CB	-	n.b.	CB	-	n.b.
CO ₂	-	149.4	CO ₂	-	152.6

Eine Charakterisierung mittels Massenspektrometrie ist bei den beschriebenen N,N'-CO₂-geschützten Di-(2-pyrrolyl)aminoboranen nur im Fall von **30d** möglich. Im ESI-Massenspektrum wird bei m/z = 281 mit einer Intensität von 18% der Peak des Fragmentions [**30d**-2 CO₂]²⁻ detektiert. Ein Vergleich der gemessenen und be-

rechneten Isotopenmuster ist jedoch aufgrund der schlechten Auflösung des gemessenen Spektrums nicht möglich.

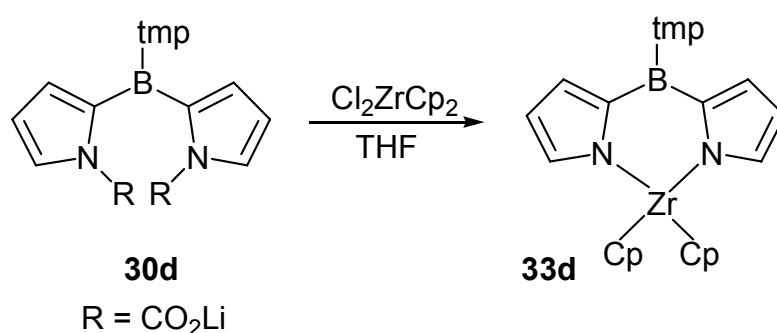
3.2.3.2 Umsetzung von **30a** und **30d** mit Metallsalzen

Nach Abspaltung der CO₂-Schutzgruppe der N,N'-geschützten Di(2-pyrrolyl)aminoborane **30a** und **30d** sollte eine Komplexierung von Metallatomen am Stickstoffatom des Pyrrolsystems möglich sein. Durch Umsetzung von **30d** mit Metallhalogeniden sollten sich analog zu den Bis-(dipyrrolyl-methenato)metallkomplexen **3**^[76] diborylierte Verbindungen **31** und **32** darstellen lassen. Besitzen solche Dipyrrolylboran-Metallkomplexe eine planare Anordnung, so bieten sie gute Voraussetzungen für eine Ringschlußreaktion zu Tetraboraporphyrinogenen. Zur Darstellung der Bis-(dipyrrolyl)boryl-Metallkomplexe **31d** und **32d** wird das N,N'-geschützte Di(2-pyrrolyl)aminoboran **30d** mit PtCl₄ bzw. Ni(OAc)₂ umgesetzt. Die Bildung der Komplexe **31d** und **32d** wird jedoch nicht beobachtet.

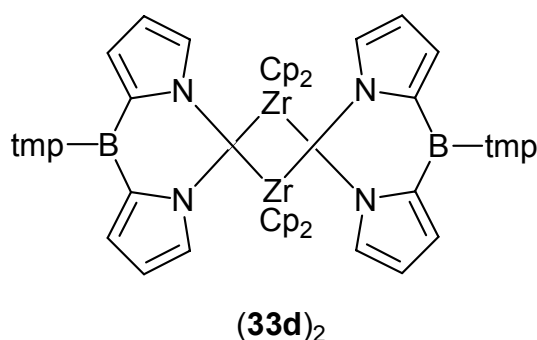


Schema 29: Versuche zur Darstellung von Bis(dipyrrolyl)boryl-Metallkomplexen

Als weiteres wird versucht N,N'-[Di(2-pyrrolyl)-aminoboryl]dicyclopentadienyl-Metall-Komplexe zu synthetisieren. Hierzu wird **30d** in THF mit Cl_2ZrCp_2 umgesetzt, wobei der erwartete Komplex **33d** entsteht. Im FAB-Massenspektrum wird als massenhöchstes Signal bei $m/z = 859$ und einer Intensität von 25% das Molekölion $[(\mathbf{33d})_2 - \text{CH}_3]^+$ als Dimer von **33d** nach Abspaltung einer Methylgruppe beobachtet. Der ^{11}B -NMR-Wert von $(\mathbf{33d})_2$ liegt als breites Signal bei 33 ppm im üblichen Bereich von Dipyrrolylaminoboranen.^[52] Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal der Carboxylat-Schutzgruppe verschwunden, das Signal der Cyclopentadienyl-Liganden am Zirkoniumatom tritt bei 112.1 ppm auf.



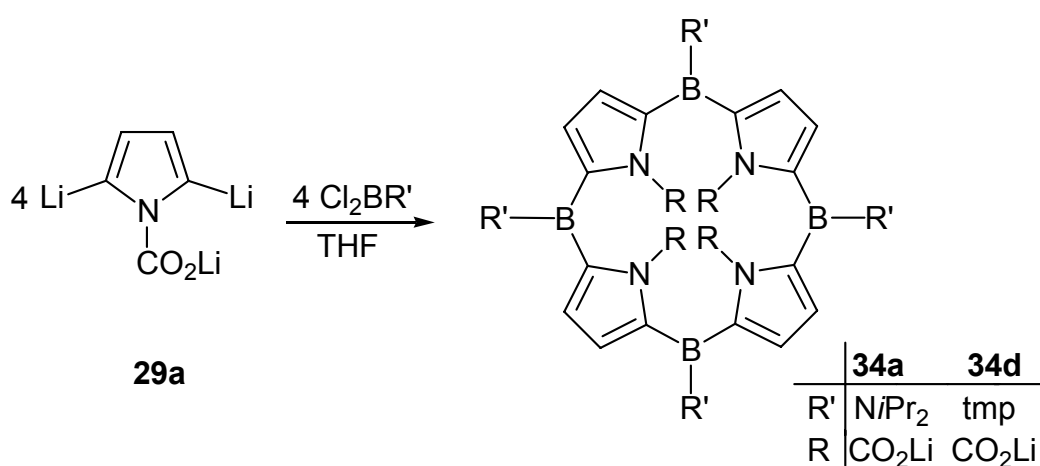
Schema 30: Umsetzung von **30d** mit Cl_2ZrCp_2



Wird die Umsetzung von **30d** mit Cl_2TiCp_2 statt Cl_2ZrCp_2 durchgeführt, so kann der entsprechende Titan-Komplex nicht isoliert werden. Statt einer Abspaltung der CO_2 -Schutzgruppe findet eine Reaktion zwischen dem oxophilen Titanatom und dem negativ geladenen Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe statt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird weiterhin das Kohlenstoffatom der Schutzgruppe bei 152 ppm beobachtet. Es entsteht unter LiCl -Abspaltung ein Dicyclopentadienyltitan-Komplex der eingesetzten Dipyrrolylboran-Verbindung.

3.2.4 5,10,15,20-Tetraboraporphyrinogene

Die erfolgreiche Dilithiierung der Pyrrolcarbamate in 2,5-Position legt den Grundstein zur Synthese von Tetraboraporphyrinogenen aus vier Pyrrol-Heterozyklen. Sie sind interessante Zielmoleküle, da bei ihnen eine kürzere Bindungslänge zwischen den Bor- und den Pyrrol- α -Atomen als bei den von J. L. Sessler^[77] und C. Floriani^[78] bekannten Porphyrinogenen mit gesättigten Kohlenstoffatomen in der Brückenposition erwartet wird. Durch diese Verkürzung wird die Größe des Ringzentrums zwischen den vier Pyrrol-Stickstoffatomen verkleinert und es werden veränderte Komplexierungseigenschaften des Makrozyklus erwartet.



Schema 31: Darstellung von CO₂-geschützten Tetraboratetrathiaporphyrinogenen

Die Umsetzung erfolgt in THF analog zur Synthese der 2,5-funktionalisierten Pyrrolcarbamate. **34d** wird nach Umkristallisieren aus Dichlormethan in 45% Ausbeute als beiger Feststoff erhalten. Im ¹¹B-NMR-Spektrum tritt ein Signal im charakteristischen Bereich der Dipyrrolylaminoborane bei $\delta = 23$ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei 1.48 ppm ein Singulett für die tmp-Methylgruppen und bei 1.53 ppm ein Multiplett für die Methylenprotonen der tmp-Substituenten. Im aromatischen Bereich erscheinen bei $\delta = 6.49$ und 6.56 jeweils ein Dublett für die Pyrrol-Protonen mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz. Sie liegt 2.5 Hz über dem in der Literatur angegebenen Wert für Pyrrol^[79] von 3.5 Hz, jedoch im Bereich der Tetraarylporphyrine (5.5 Hz).^[80] Die Kohlenstoffatome der Methylengruppen des tmp-Substituenten absorbieren im ¹³C-NMR-Spektrum bei 16.4 und

19.2 ppm, die Methyl-Kohlenstoffatome bei 31.5 und 32.5 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome des tmp-Substituenten werden bei 49.9 und 53.5 ppm detektiert. Bei 116.7 ppm erscheinen die borgebundenen Kohlenstoffatome und bei 144.7 ppm die CH-Kohlenstoffatome des Pyrrolrings. Das Kohlenstoffatom der Carboxyl-Schutzgruppe wird bei 147.7 ppm beobachtet. Die Zuordnung der Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum wird durch ein ^1H , ^{13}C -COSY-NMR-Spektrum bestätigt.

34a wird in 67% Ausbeute als roter Feststoff durch Umkristallisieren des Reaktionsrückstandes aus Toluol erhalten. Die rote Farbe zeigt, daß trotz Umkristallisieren noch kein reines Produkt vorliegt. Es wird erwartet, daß **34a** wie **34d** beige ist. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 3.8 ppm auf. Die Quarternisierung des Boratoms wird auf eine Koordination eines THF Moleküls an das Boratom zurückgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **34a** und **34d** unterscheiden sich kaum, sie sind in Tabelle 11 gegenübergestellt.

Tabelle 11: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **34a** in d_6 -DMSO und **34d** in d_8 -THF

34a	^1H -NMR	^{13}C -NMR	34d	^1H -NMR	^{13}C -NMR
$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	0.93 (d, 48 H)	23.2	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	1.48 (s, 48 H)	31.5
			$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$		49.9
$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	2.80 (sept., 8 H)	44.5	CH_2	1.53 (m, 24 H)	16.4; 19.2, 32.5
CH	6.00 (d, 4 H)	106.9	CH	6.49 (d, 4 H)	144.7
	6.72 (d, 4 H)	117.2		6.56 (d, 4 H)	
CB	--	n.b.	CB	--	116.7
CO_2	--	160.0	CO_2	--	147.7

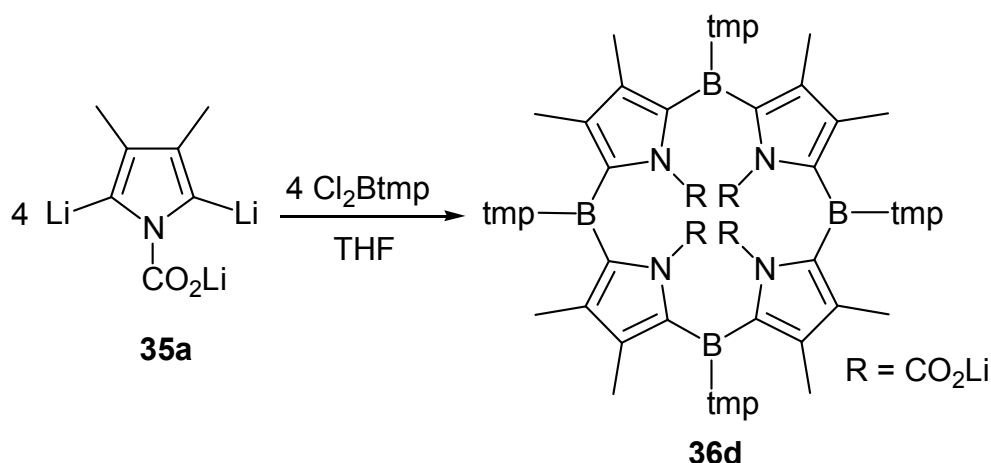
Die Charakterisierung von **34a** und **34d** mittels Massenspektrometrie erweist sich als sehr schwierig. Durch die relativ hohe Ladungsdichte auf ein für ESI-Messungen relativ kleines Molekül stößt man hier auf die Grenzen dieser Technik. Andeutungsweise erscheint im Untergrund des gemessenen Spektrums bei $m/z = 992$ ein Signal, das dem Tetraanion **34d**⁴⁻ zugeordnet werden kann. Die Intensität des Signals konnte trotz großer Bemühungen des Messteams (Erhöhung bzw. Erniedrigung der 'Tube-Lense'-Spannung, Verwendung einer Nano-ESI-Quelle, Verwendung einer dickeren Probe, Zusatz von DMSO zur Probenlösung) nicht erhöht

werden. Einzelmassenaufösungen sind bei solch großen Massen und hoher Ladungsdichte im Molekül mit einem Quadrupol-Massenspektrometer nicht mehr zu erhalten.^[81] Ebenso scheiterten alle anderen Methoden der Massenspektrometrie.

Die aus der NMR-Spektroskopie erhaltenen Informationen und die relativ einfachen Spektren lassen jedoch auf das Vorliegen des Makrozyklus **34d** als symmetrisches Molekül mit 2,5-Substitution am Pyrrol-Heterozyklus schließen. Aufgrund der relativ großen CO₂-Schutzgruppe ist zu erwarten, daß **34d** nicht planar vorliegt. Die Pyrrolringe können abwechselnd nach oben und unten aus der Molekülebene gedreht sein, oder entsprechend dem Diboratetraphiaporphyrinogen **9a** so vorliegen, daß zwei benachbarte Pyrrolringe nach oben und die anderen beiden nach unten gedreht sind.

Leider scheiterte eine kristallographische Untersuchung an der Konsistenz der aus einer gesättigten THF Lösung erhaltenen Kristalle. Aufgrund der Wasserstoffatome in 3- und 4-Position der Pyrrolringe ist die Löslichkeit von **34a** und **34d** in Lösungsmitteln außer THF und Acetonitril schlecht.

Um ein Porphyrinogen mit besserer Löslichkeit zu erhalten, wird das in 3,4-Position der Pyrrolringe methylierte 5,10,15,20-Tetraboraporphyrinogen **36d** aus 2,5-Dilithio-N-lithiumcarboxylat-3,4-dimethylpyrrol **35a** und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyldichlorboran analog zu **34a** und **34d** synthetisiert.



Schema 32: Synthese von 36d

36d entsteht als schwach gelber Feststoff in 52% Ausbeute. Die Reinigung erfolgt durch eine kurze Flashsäulenchromatographie mit inversem Silicagel und Dichlormethan als Laufmittel. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein breites Signal für die Methylgruppen der tmp-Substituenten bei 1.21 ppm und ein Multiplett für die CH₂-

Protonen bei 1.38 ppm. Die Methylgruppen der Pyrrolringe absorbieren bei 1.91 ppm als Singulett. Im aromatischen Bereich des Spektrum sind wie erwartet keine Signale zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale der Kohlenstoffatome der tmp-Methylgruppen bei 29.8 ppm, der CH_2 -Kohlenstoffatome bei $\delta = 16.6$ und 36.6 und das quartäre Kohlenstoffatom bei $\delta = 47.5$. Die Methylgruppen des Pyrrolrings werden bei 23.8 ppm beobachtet und die Kohlenstoffatome in 3- und 4-Position bei $\delta = 130.0$. Das borgebundene Kohlenstoffatom kann nicht detektiert werden. Die Zuordnung wird durch ein DEPT135-Spektrum bestätigt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint das Boratom von **36d** bei der Messung mit Standard-Parametern als breites Signal und bei Messung mit geänderten Parametern als scharfes Signal bei 24.8 ppm.

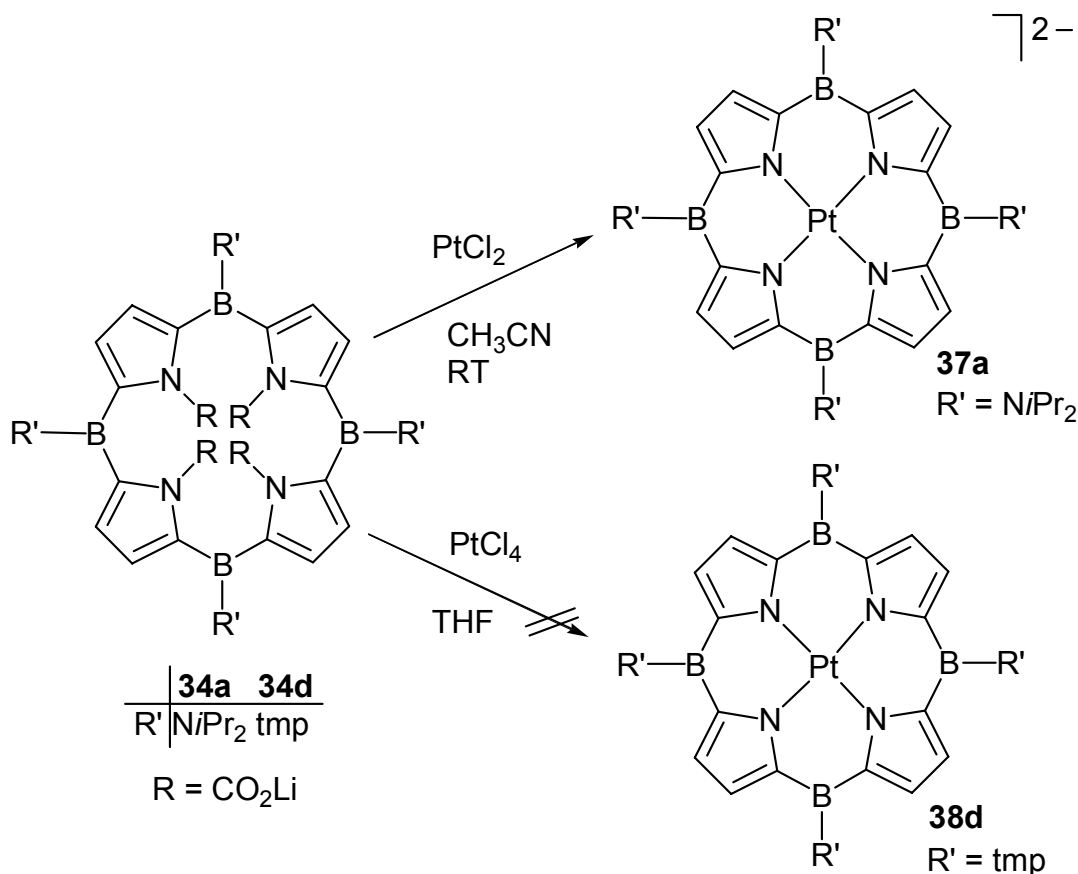
Durch die Einführung einer Alkylgruppe in 3,4-Position des Pyrrolrings ist **36d** sehr gut in Dichlormethan löslich. Ebenso wie bei **34a** und **34d** wird bei **36d** keine Löslichkeit in Hexan und Pentan beobachtet. Um die Löslichkeit in unpolaren Medien zu erhöhen, müssen die eingeführten Gruppen an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 der Pyrrolringe noch größer sein.

3.2.5 Entschützungs- und Komplexierungsversuche an CO_2 -geschützten Tetraboraporphyrinogenen

Durch den Einbau des Boratoms in das Gerüst des Porphyrinmoleküls ist eine Abspaltung der Carboxylat-Schutzgruppe auf dem von Katritzky beschriebenen Weg durch Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure ohne Spaltung der B–C-Bindungen nicht mehr möglich.

D. K. Lavalle^[62, 65] berichtet über die Abspaltung der Methyl-Schutzgruppe in Methylporphyrinogenen durch Kupfersalze, wobei das Metallion gleichzeitig in das Zentrum des Makrozyklus koordiniert wird. Analog wäre bei **34a** und **34d** eine Komplexierung von Platin nach Umsetzung mit Platin(II)- und Platin(IV)-chloriden möglich. Die Reaktionen werden in THF und Acetonitril bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Nach der Aufarbeitung der Umsetzungen werden sowohl der abfiltrierte Niederschlag als auch die Rückstände nach dem Entfernen des Lösungsmittels charakterisiert. Alle in THF durchgeführten Reaktionen geben keine Hinweise auf die Entstehung der gewünschten Produkte. Im Niederschlag können LiCl und Pt(0) nachgewiesen werden.

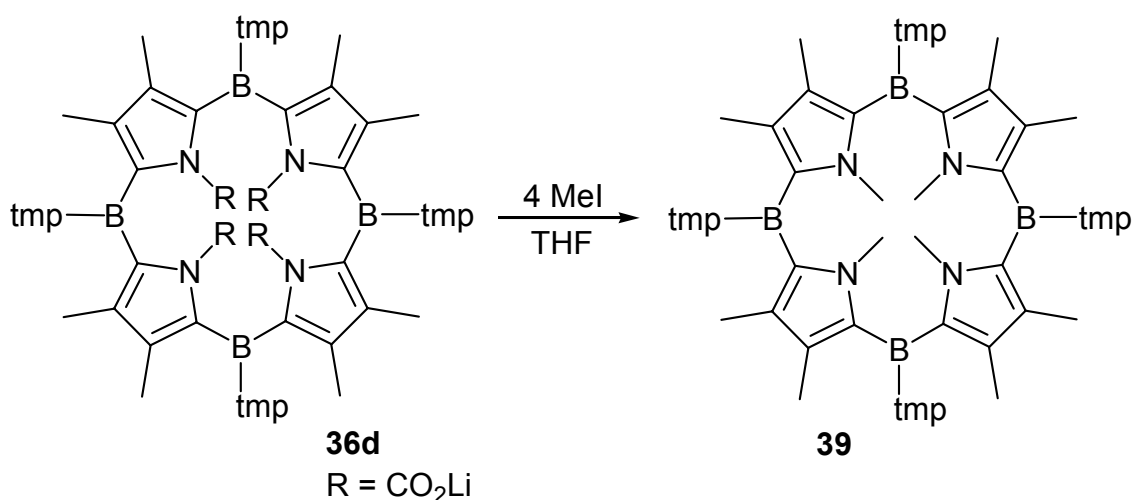


Schema 33: Umsetzung von **34a** bzw. **34d** mit Pt-Salzen zur Decarboxylierung

Führt man die Umsetzung von **34a** mit $PtCl_2$ in Acetonitril durch, so werden Hinweise auf das Entstehen von **37a** als brauner, schmieriger Feststoff erhalten. Der abgetrennte Niederschlag wird qualitativ als LiCl charakterisiert. Im FAB-Massenspektrum wird bei $m/z = 898$ mit einer Intensität von 2% das Ion $[37a+2H]^+$ detektiert. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt keine Veränderung gegenüber **34a**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **37a** wird kein Signal einer Carboxylatgruppe mehr beobachtet. Dies bestätigt die Vermutung, daß die Carboxylat-Schutzgruppe von **34a** durch Umsetzung mit $PtCl_2$ abgespalten wurde und statt dessen das Metall nach LiCl-Abspaltung und Freisetzung von CO_2 im Ring komplexiert ist.

Problematisch ist jedoch wiederum die Reinigung des entstandenen Produkts. Eine Reinigung durch Säulenchromatographie kann nicht durchgeführt werden, da der Makrozyklus mit diversen Säulenmaterialien reagiert und nicht mehr isoliert werden kann. Die enthaltenen Verunreinigungen im Reaktionsgemisch konnten durch Waschen des braunen Rückstandes nicht entfernt werden.

Ein zu den von T. Köhler^[37] synthetisierten Tetraboraporphyrinogenen analoges Derivat **39** kann durch die Umsetzung von **36d** mit vier Äquivalenten Methyljodid erhalten werden.



Schema 34: Darstellung von Tetrabora-21,22,23,24-N-methylporphyrinogen **39**

39 tritt im ¹¹B-NMR-Spektrum als breites Signal bei 34 ppm auf. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Protonen der tmp-Methylgruppen bei 1.30 ppm als Singulett, bei 1.57 ppm tritt ein Multipllett von 24 Methylenprotonen auf und die 24 Protonen der Methylgruppen in 3- und 4-Position der Pyrrolringe ergeben ein Singulett bei 1.71 ppm. Die Methylprotonen der N-Methylgruppe erscheinen als zwei getrennte Singuletts mit einer Intensität von jeweils 6 Protonen bei 2.65 und 2.68 ppm. Dies bestätigt die Vermutung, daß der Makrozyklus nicht planar, sondern abgewinkelt vorliegt. Zwei N-Methylgruppen stehen oberhalb und zwei unterhalb einer imaginären Ebene durch die vier Boratome.

Als weiteres wird die Entschützung durch Chlorborane untersucht, um analoge von A. Weiss^[34] synthetisierte Borporphyrinogene zu erhalten.

Hierzu wird 2,5-Dilithio-N-lithiumcarboxylat-pyrrol (**29a**) in THF mit drei Äquivalenten Bis(diisopropylamino)chlorboran versetzt.

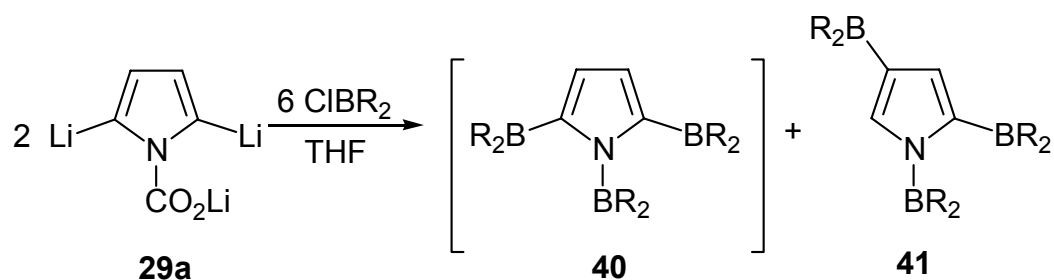
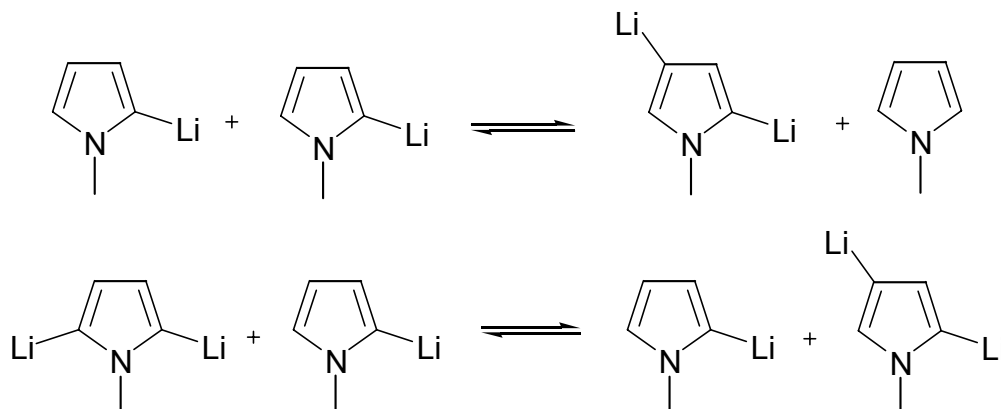


Abb. 34: Versuche zur Abspaltung der Schutzgruppe mit Borverbindungen

Es entstand nicht das erwartete Produkt **40**, sondern **41** als roter Feststoff in 65% Ausbeute. Im ¹¹B-NMR-Spektrum sind die zwei Signale der unterschiedlich gebundenen Diisopropylaminoborsubstituenten bei $\delta = 26.4$ [NBR₂] und 30.1 [CBR₂] zu erkennen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der Isopropylaminprotonen zwei Dubletts im aromatischen Bereich bei $\delta = 6.03$ und 6.65 [⁴J(HH) = 1.7 Hz].

Die Bildung von **41** lässt sich wie folgt erklären. D. J. Chadwick^[47] *et al.* beschreiben Gleichgewichte bei lithiierten Pyrrolen, die durch die Reaktionsbedingungen und die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden.



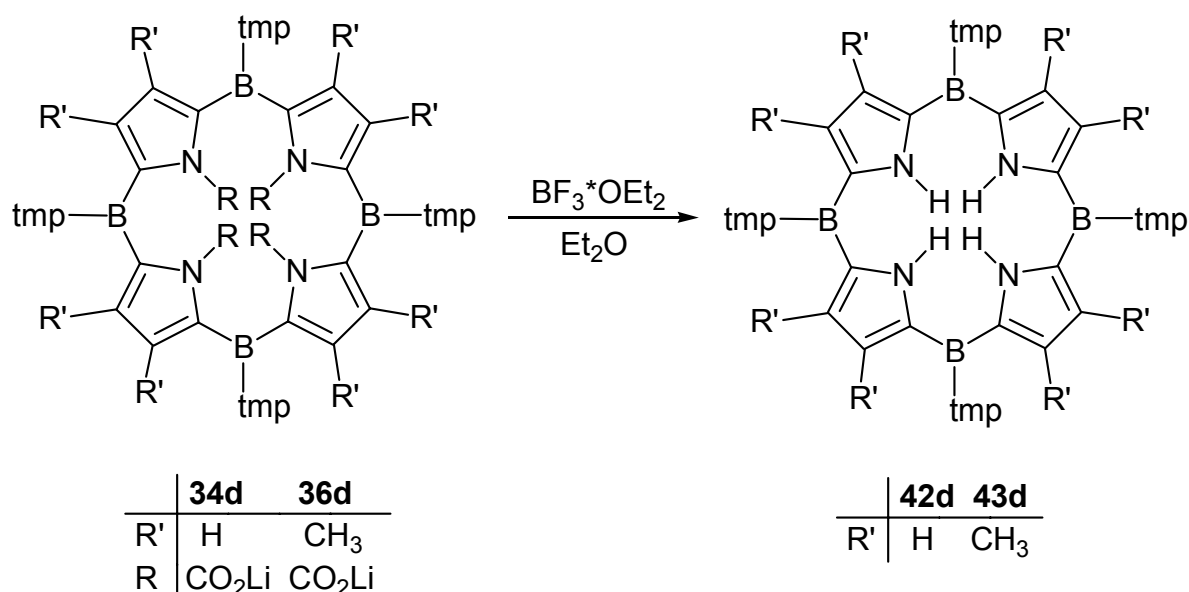
Schema 35: Gleichgewichte bei Dilithierungen von Pyrrolen nach Chadwick^[47]

Auch die Größe der Bis(diisopropylamino)boryl-Substituenten darf nicht außer Acht gelassen werden. So ist nach einer Substitution in 1- und 2-Position des Pyrrolrings eine weitere in 4-Position wesentlich günstiger als in 5-Position. Hier können sich die

Isopropylaminogruppen ideal ausrichten, während in 5-Stellung Störungen mit der Bis(diisopropylamino)borylgruppe am Stickstoffatom zu erwarten sind.

Die Umsetzung zu **41** beweist, daß die CO₂-Schutzgruppe durch Chlorborane abgespalten bzw. ersetzt werden kann. Aufgrund dieser Erkenntnis werden die CO₂-geschützten Tetraboraporphyrinogene **34d** und **36d** mit den Borverbindungen BBr₃, BCl₃·CH₃CN und BF₃·OEt₂ umgesetzt.

Bei der Reaktion zwischen **34d** und BBr₃ wird das Porphyrinogen zersetzt. In den NMR-Spektren des Rückstandes nach Aufarbeitung der Umsetzung können weder Signale des Edukts noch Signale des erwarteten Produkts gefunden werden. Zwischen **34d** und BCl₃·CH₃CN findet keine Umsetzung statt. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt weiterhin ein Signal des Kohlenstoffatoms der CO₂-Schutzgruppe. Bei der Umsetzung von **34d** mit BF₃·OEt₂ bildet sich überraschenderweise das decarboxylierte Produkt **42d**.



Schema 36: Abspaltung der CO₂-Schutzgruppe von **34d** und **36d**

42d zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett der tmp-Methylprotonen bei 1.55 ppm und ein breites Signal der tmp-Methylenprotonen bei 1.71 ppm. Das Signal für die Protonen der tmp-Methylgruppen überlagert mit dem THF-Signal des Lösungsmittels. Nach Integration der beiden THF-Lösungsmittelsignale kann jedoch gezeigt werden,

daß das Signal bei 1.71 ppm 24 Protonen mehr aufweist als das THF-Signal bei 3.57 ppm. Diese 24 Protonen werden den tmp-Methylenprotonen zugeordnet. Des weiteren wird bei $\delta = 5.86$ ein Singulett von acht Pyrrol-Protonen und bei $\delta = 8.44$ ein breites Signal von vier NH-Protonen detektiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signal der tmp-Kohlenstoffatome bei $\delta = 15.7$, 35.7 (CH_2), $\delta = 27.5$ [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 57.6 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$] und 132.6. Die CB-Kohlenstoffatome werden nicht detektiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei 19.5 ppm (Btmp) und ein schlankes Signal bei -2.0 ppm detektiert, das dem als Nebenprodukt entstandenen LiBF_4 zugeordnet wird. Die sehr einfache Struktur der NMR-Spektren läßt auf die Bildung eines symmetrischen Produkts schließen. Im FAB-Negativ-Massenspektrum tritt bei $m/z = 934$ das Molekülion als Diethylether-Addukt [$42\text{d}^{4-} + \text{Et}_2\text{O}$] $^{4-}$ auf. Die analoge Umsetzung wurde mit **36d** und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ durchgeführt, wodurch **43d** entstand. Die NMR-Daten von **43d** sind in Tabelle 12 aufgeführt.

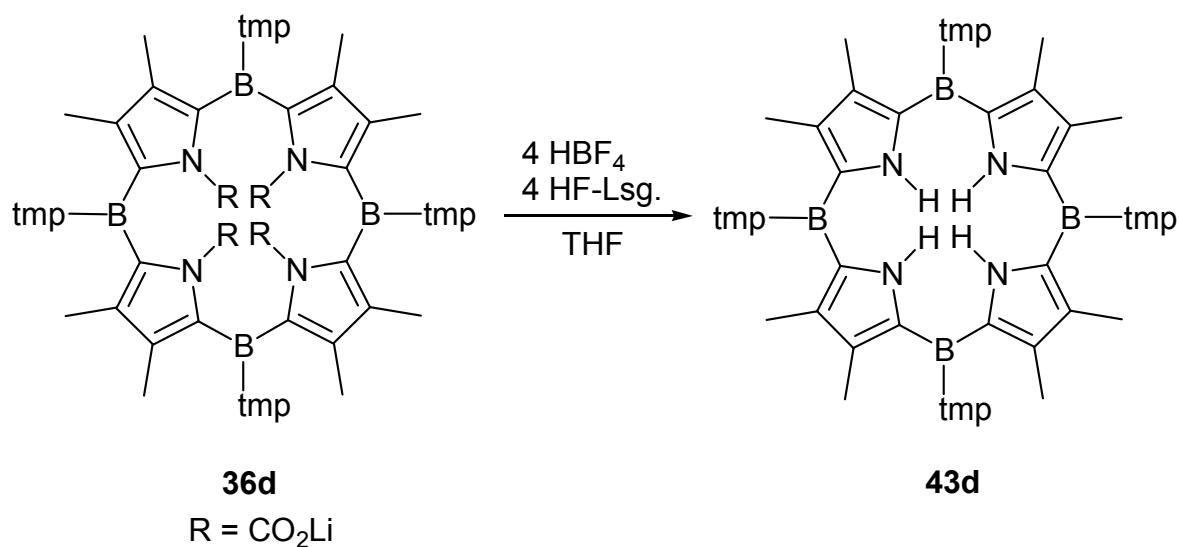
Tabelle 12: NMR-Daten [ppm] von **43d**

43d	^1H -NMR	^{13}C -NMR
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	1.52 (s, 48 H)	35.6
CH_2	1.70 (bs)	13.3, 25.1
$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	–	57.2
$\text{C}_{\text{pyr}}\text{CH}_3$	1.91 (s, 24 H)	66.3
CB	–	132.5 (br)
NH	7.11	–

Die Bildung der Produkte **42d** und **43d** ist verwunderlich, da keine Protonenspender an der Umsetzung beteiligt sind. Die Vermutung über die Herkunft der Protonen aus Spuren von Wasser im Lösungsmittel lag nahe. Um dies zu belegen, wurden gezielte Hydrolyseversuche in frisch getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Hierzu werden **34d** bzw. **36d** mit zwei Äquivalenten $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bzw. in einem weiteren Versuch mit vier Äquivalenten Wasser versetzt. Bei diesen Umsetzungen konnten die Verbindungen **42d** und **43d** nicht erhalten werden. Es findet keine Umsetzung von **34d** bzw. **36d** mit Wasser statt.

Da nach den gezielten Hydrolyseversuchen feuchte Lösungsmittel als Protonenspender ausgeschlossen werden können, wird eine Verunreinigung im $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als

Protonenquelle vermutet. Hierzu wird **36d** mit vier Äquivalenten einer HBF_4 -Lösung versetzt. Diese Umsetzung führt in 67% Ausbeute zu **43d**. HBF_4 dient als HF- und somit gleichzeitig als Protonenüberträger. Dies wird in einem weiteren Versuch bei der Umsetzung von **36d** mit HF-Lösung mit der Bildung von **43d** bestätigt.



Schema 37: HF als Protonenquelle bei der Decarboxylierung von **36d**

Diese Versuche sowie ^{19}F -NMR- und ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, daß die schwache Säure HF als Verunreinigung in $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ vorliegt und **42d** sowie **43d** durch diese Verunreinigungen bei der Umsetzung von **34d** bzw. **36d** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ gebildet werden. In weiteren Versuchen wird eine gezielte Protonierung mit NH_4Cl als HCl-Überträger untersucht. Diese Umsetzungen scheitern. Es erfolgt ein nukleophiler Angriff, der im Vergleich zu HF stärkeren Säure HCl am Boratom, der zur einer Ringspaltung führt.

Nach der erfolgreichen Darstellung der ungeschützten Tetraboraporphyrinogene **42d** und **43d** werden deren Komplexierungseigenschaften durch Umsetzungen mit Metallkationen untersucht. Diese Untersuchungen zeigen, daß Metallhalogenide wie PtCl_4 , PtCl_2 und NiCl_2 nicht zur Bildung von Metallkomplexen von **42d** bzw. **43d** neigen. Hier findet wahrscheinlich eine Umsetzung unter HCl-Abspaltung und anschließender Ringspaltung statt. Die gewünschten Produkte können nicht isoliert werden. Dies führt zum Schluß, daß eine Metallierung im Ringzentrum nur erfolgen kann, wenn zuvor am Pyrrol-N-Atom deprotoniert wurde. Floriani^[82] *et al.* berichten

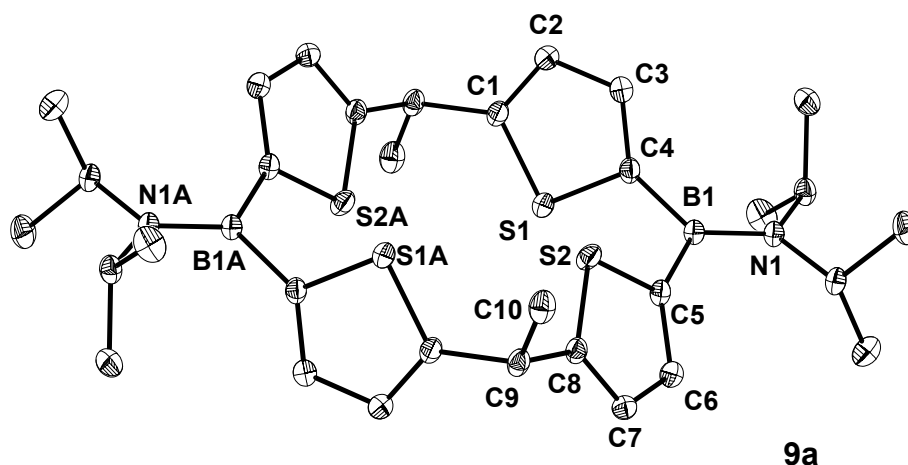
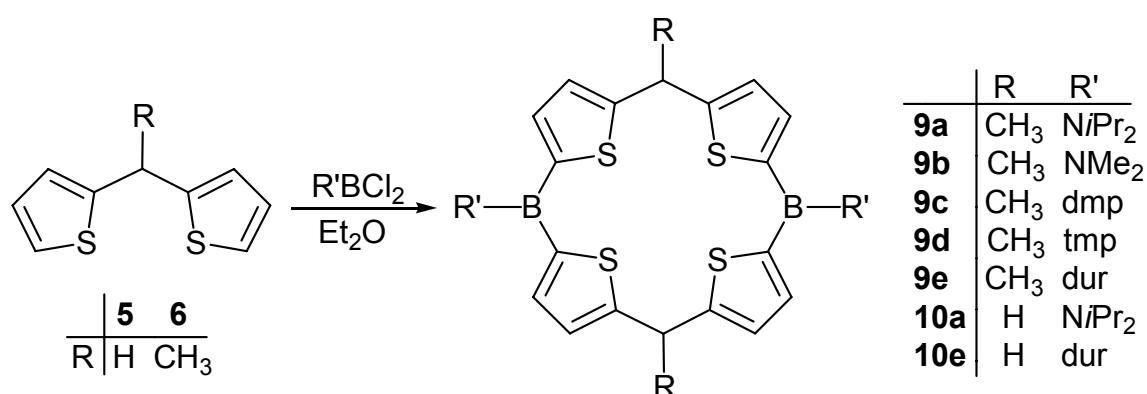
über die Bildung von Zirkon-Porphyrinogen-Komplexen nach Umsetzung des Porphyrinogens mit *n*Buthyllithium und Zirkonchlorid. Analoge Reaktionsbedingungen führen bei der Umsetzung von **43d** mit BuLi und PtCl₄ jedoch nicht zum erwarteten Platin-Tetrabora-porphyrinkomplex. Ebenso gelingt die Umsetzung von **43d** mit NiOAc₂ und NiBr₂ analog zur Synthese von Nickelcyclophanen von M. V. Baker^[83] *et al.* nicht. Der Makrozyklus wird hier beim Erhitzen mit NaOAc₂ zersetzt.

Diese Versuche zeigen, daß für eine erfolgreiche Synthese von Metall-Tetraboraporphyrinogenen die Wahl der Base entscheidend ist. *n*Buthyllithium ist zu klein und führt nach einem Angriff am Boratom zur Zersetzung des Makrozyklus. Gleiches gilt für das Acetation.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit untersucht die Synthese und Reaktivität von Dibora- und Tetraboraporphyrinogenen mit Donor- und Arylsubstituenten an den Boratomen.

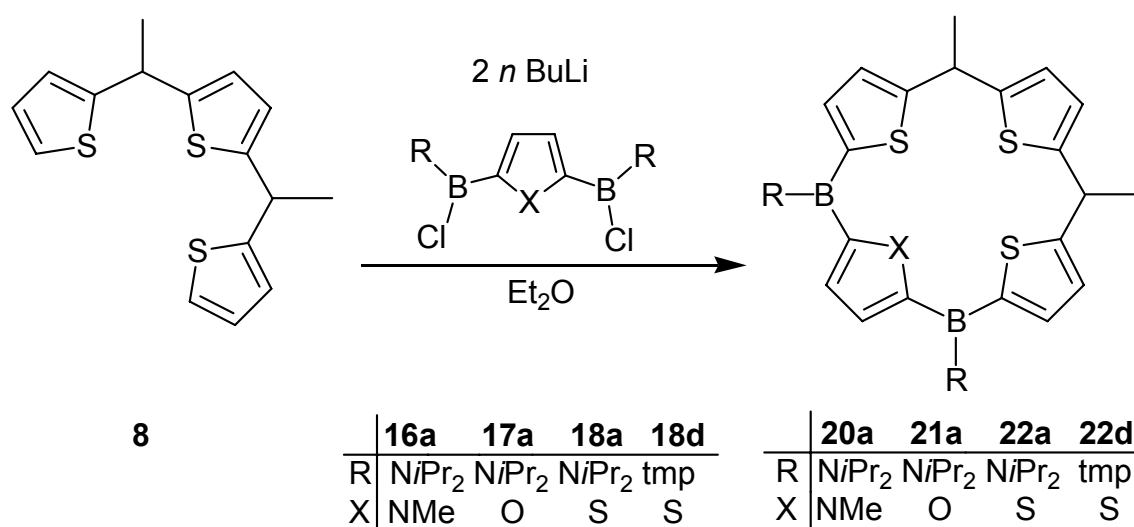
Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Darstellung von 5,15-Diboratetrathiaporphyrinogenen durch [2+2]-Zyklisierung ausgehend von Di-2-thienylmethan (**5**) bzw. 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) und den entsprechenden Dichorboranen.



Der Makrozyklus **9** kann mit fünf verschiedenen Substituenten am Boratom hergestellt und **9a** strukturell charakterisiert werden. Zwei weitere Derivate werden von **10** synthetisiert. In den Makrozyklen wird das Boratom unterschiedlich abgeschirmt. Aminosubstituenten sättigen das elektrophile Boratom durch die Ausbildung einer partiellen Doppelbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms elektronisch ab. Bei den ersten 5,15-Diduryl-5,15-diboraporphyrinogenen **9e** und **10e** werden die Boratome nicht elektronisch abgesättigt,

sondern durch die raumerfüllenden Tetramethylphenyl-Substituenten (Duryl) sterisch vor einem Angriff geschützt. Bei den 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-Substituenten am Boratom spielen beide Effekte eine Rolle.

Neben der [2+2]-Zyklisierung zu 5,15-Diboraporphyrinogenen gelingt die [3+1]-Zyklisierung zur Darstellung der 5,10-Diboraporphyrinogenen **20a–22a** und **22d**. Hierzu wird 2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (**8**) mit *n*-Butyllithium und einem Äquivalent eines diborylierten Heterozyklus Thiophen (**18a**, **18d**), Furan (**17a**) oder N-Methylpyrrol (**16a**) versetzt.

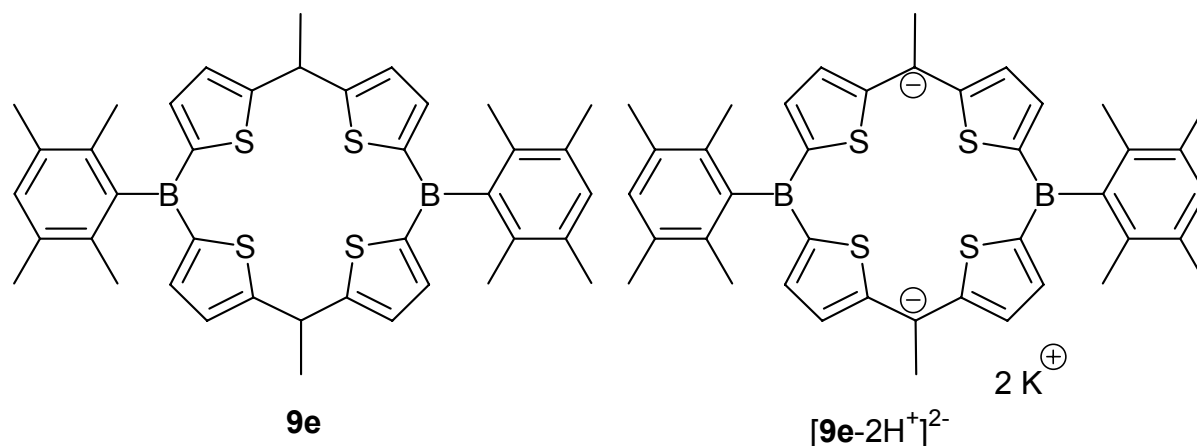


Da bei 5,15-Diboratetrathiaporphyrinogenen aufgrund der schlechten Donoreigenschaften des Thiophen-Schwefelatoms keine Komplexierung von Metallionen im Ringzentrum gelang, wurden die „gemischten“ 5,10-Diboraporphyrinogene **20a** und **21a** mit den Heteroatomen Sauerstoff und Stickstoff im Hinblick auf eine Komplexierung untersucht.

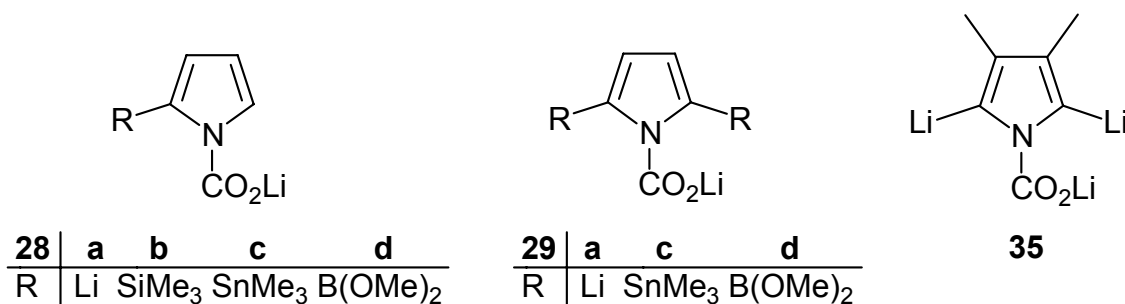
5,10- und 5-15-Diboratetrathiaporphyrinogene unterscheiden sich nicht in ihrer Reaktivität. Die Komplexierung eines Metallions im Ringzentrum scheiterte ebenso wie der Versuch die Aminosubstituenten der Boratome durch andere Gruppen zu ersetzen.

Die Umsetzung von **9e** bzw. **10e** mit Kalium in THF liefert die sehr empfindlichen und nur durch NMR-Experimente nachweisbaren Monoanionen [**9e**-H⁺]⁻ bzw. [**10e**-H⁺]⁻ und Dianionen [**9e**-2H⁺]²⁻ bzw. [**10e**-2H⁺]²⁻. Als Folge einer Delokalisierung der π -Elektronen zeigt [**9e**-2H⁺]²⁻ im ¹¹B-NMR-Spektrum im Vergleich zu **9e** einen Hoch-

feldshift von ca. 80 ppm. Ein Abfangen der Anionen durch Bildung von Metallkomplexen gelang nicht.



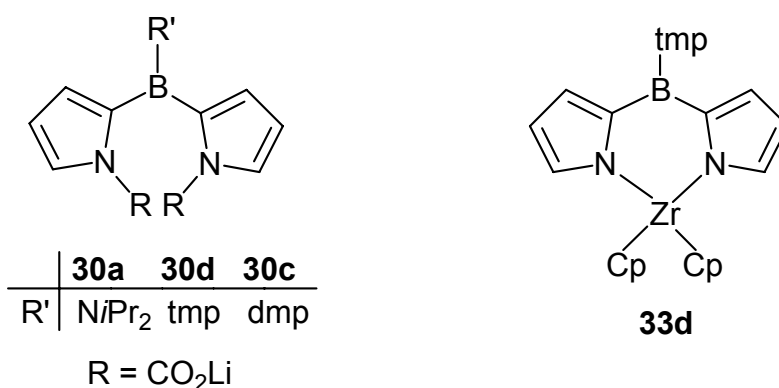
Der zweite Teil dieser Arbeit ist der Darstellung von Tetraazatetraboraporphyrinogenen gewidmet. Um die Lithierungsreaktionen von N-Lithiumcarboxylatpyrrol zu überprüfen und eine Wechselwirkung zwischen der nukleophilen Schutzgruppe und dem elektrophilen Boratom auszuschließen, wurde eine Reihe von 2- und 2,5-funktionalisierten N-Lithiumcarboxylatpyrrolen (**28**, **29** und **35**) hergestellt.



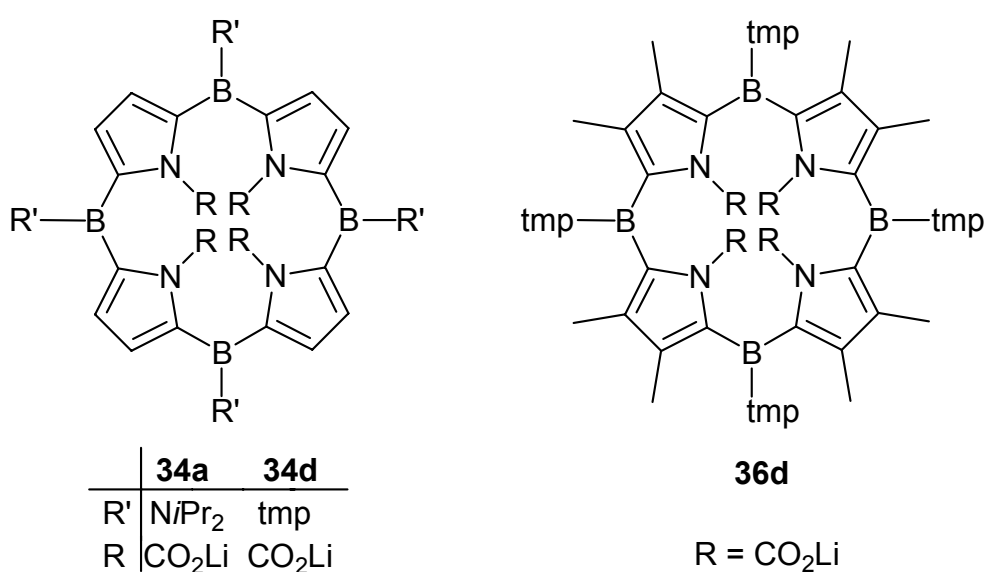
Mit einem ESI-Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführte Untersuchungen an **28c** und **29c** beweisen die labile Bindung zwischen dem Pyrrol-Stickstoffatom und der Carboxylat-Schutzgruppe. Sie zeigen bei unterschiedlichen 'Tube-Lense'-Spannungen ein unterschiedliches Verhältnis des Molekülanions **[A]⁻** zum decarboxylierten Anion **[A-CO₂]⁻**. Je höher die angelegte 'Tube-Lense'-Spannung, desto geringer ist das Verhältnis **[A-CO₂]⁻** zu **[A]⁻**.

Aus **28a** und Dichlorboran entstehen die N,N'-geschützten Di-(2-pyrrolyl)amino-borane **30a**, **30c** und **30d**. Durch Umsetzung von **30d** mit Cl₂ZrCp₂ wird ein Produkt

erhalten, dessen Massenspektren, ^{11}B -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren Hinweise auf die Bildung des Metallkomplexes **33d** geben.



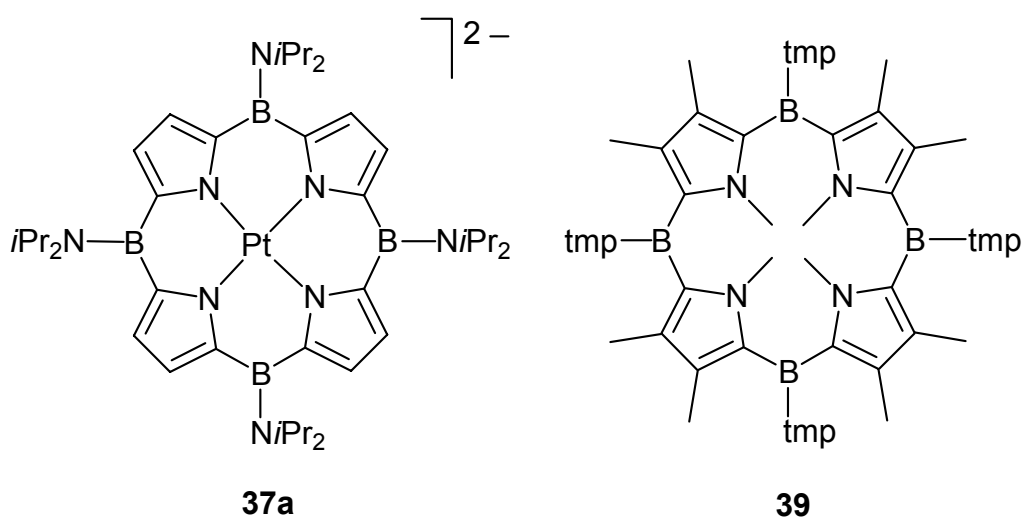
Aus **29a** bzw. **35** und den entsprechenden Dichlorboranen können die Tetrabora-tetraazaporphyrinogene **34a**, **34d** und **36d** in guter Ausbeute synthetisiert werden. In früheren Arbeiten scheiterte die Darstellung dieser Moleküle an der Wahl der Schutzgruppe für das Pyrrol-Stickstoffatom^[36, 37].



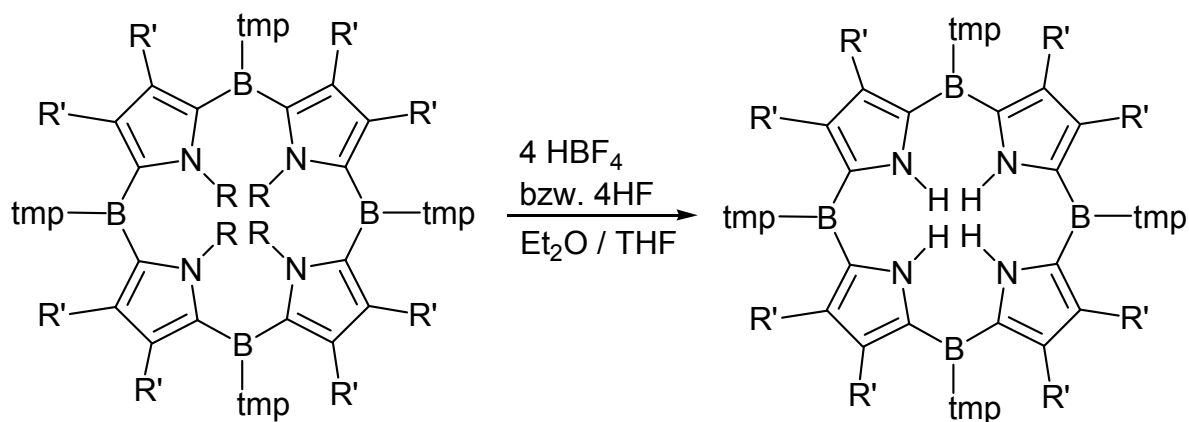
Die Lithiumcarboxylat-Schutzgruppe lässt sich durch Umsetzung mit Metallsalzen und Chorboranen entfernen. Bei der Umsetzung von **34a** mit PtCl_2 in Acetonitril entsteht **37a**. Hierbei handelt es sich um den ersten Metallaporphyrinogenkomplex mit vier Boratomen in den Brückenpositionen des Makrozyklus.

Durch Umsetzung von **36d** mit vier Äquivalenten Methyljodid wird das durch eine Methylgruppe geschütztes neues Derivat der Tetraboraporphyrinogene, das 5,10,15,20-Tetrabora-5,10,15,20-teramethylpiperidyl-21,22,23,24-(N-methyl-3,4-di-

methylpyrrol)porphyrinogen (**39**) erhalten. Somit wird gezeigt, daß sich die Syntheseroute über eine Carboxylat-Schutzgruppe auch zur Darstellung der bereits von T. Köhler synthetisierten Tetraboraporphyrinogenen eignet. Diese Synthese bietet dabei Vorteile durch höhere Ausbeuten und weniger Reaktionsschritte im Vergleich zum bereits bekannten Syntheseweg.



Durch Umsetzung von **34d** und **36d** mit einem HF-Überträger werden die NH-Derivate **42d** und **43d** gebildet. Die beiden Feststoffe wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen. Es handelt sich hierbei um die erstmalige Synthese von Tetraboraporphyrinogenen mit vier reaktiven NH-Gruppen im Ringzentrum, die mit geeigneten Basen deprotonierbar und komplexierbar sein sollten.



	34d	36d
R'	H	CH ₃
R	CO ₂ Li	CO ₂ Li

	42d	43d
R'	H	CH ₃

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Allgemeines

Alle Versuche wurden unter trockenem, nachgereinigtem Argon in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt und im Bedarfsfall abgeschmolzen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden getrocknet und inertgasgesättigt eingesetzt. Als interner Standard dienten für die ^{13}C -NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale, in den ^1H -NMR-Spektren die Restsignale nicht deuterierten Lösungsmittels, deren chemische Verschiebung (jeweils in ppm) auf Tetramethylsilan (TMS) umgerechnet wurde: CDCl_3 (^1H : 7.24, ^{13}C : 77.0); CD_2Cl_2 (^1H : 5.31, ^{13}C : 53.5); d^8 -THF (^1H : 1.73, ^{13}C : 25.5), CD_3CN (^1H : 1.93, ^{13}C : 1.3); d^6 -DMSO (^1H : 2.49, ^{13}C : 39.7). Für die ^{11}B -NMR-Spektren wurde $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, für die ^{119}Sn -NMR-Spektren $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ und für die ^{19}F -NMR-Spektren CFCl_3 als externer Standard verwendet. Folgende NMR-Geräte wurden genutzt:

NMR-Gerät	Kern	Frequenz	Operatoren
Bruker DRX 200	^1H	200.13 MHz	Frau B. Termin
	^{13}C	50.32 MHz	Frau D. Gutruf
	^{11}B	64.21 MHz	Frau U. Kohl
	^{119}Sn	74.60 MHz	Frau A. Eckert
Bruker DRX 500	^1H	500.13 MHz	Herr D Hasselhof
	^{13}C	125.76 MHz	
Bruker DRX 200	^{19}F	188.34 MHz	Herr S. Sandhöfner

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden in abgeschmolzenen, schutzgasgespülten Kapillaren in einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur der Firma Büchi bestimmt.

Die FT-IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 28 aufgenommen.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der MS-Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts von Frau A. Seith, Herrn Dr. J. Groß und Herrn N. Nieth an den Geräten Jeol JMS-700, VG ZAB-2F durchgeführt. Die ESI-Spektren wurden von Herrn Dr. J. Groß und Frau A. Seith an einem Finnigan TSQ700 Triplequadrupol-Massenspektrometer mit Finnigan ESI-Quelle im Negativ-Ionen Modus aufgenommen. Die Analyte (0.01–0.001 mg/ml) wurden in trockenem THF bei 6 $\mu\text{l}/\text{min}$ mittels Spritzenpumpe zugeführt. Hierbei wurde bei einer Sprayspannung von 6.0 kV der Spray mit 280 kPa (40psi) Stickstoff unterstützt. Die Desolvatationskapillare war auf 160°C beheizt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow an einem Bruker AXS CCD Flächenzähler (Mo- K_{α} Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop).^[84]

5.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt und teilweise von Mitarbeitern freundlicherweise zur Verfügung gestellt^(*):



5.3 Beschreibung der Versuche

Versuch 1^[45]: Darstellung von 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) und 2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (**8**)

Ansatz:	101 g	1.2 mol	Thiophen
	52.8 g	0.4 mol	Paraldehyd
	50 g		HF (40%)

In einem 1l- Plastikbehälter werden Thiophen und Paraldehyd vorgelegt und mittels einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Bei kräftigem Rühren werden 50 g 40%ige Flußsäure zugetropft: 5 g zu Beginn, 10 g nach 90 Minuten und der Rest nach drei Stunden. Nach weiteren vier Stunden Rühren bei 0°C rührt die Lösung drei Tage bei Raumtemperatur. Anschließend werden 300 ml destilliertes Wasser und 200 ml Diethylether zur Reaktionslösung zugegeben. Die organische Phase wird drei Mal mit 0.1 N NaOH extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Destillation erhält man 1,1-Bis(2-thienyl)ethan (**6**) als farblose Flüssigkeit und 2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (**8**) als braunen, sehr viskosen Destillationssumpf. Der Gesamtumsatz an Thiophen beträgt 28%, davon sind 42% **6** und 58% **8**.

Ausbeute: 10.3 g (55 mmol, 42 %) **6**
23.5 g (77 mmol, 58 %) **8**

Eigenschaften: **6:** farblose Flüssigkeit, Sdp.: 90°C / 1.0 mbar
8: braune, sehr viskose Flüssigkeit

6:

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz): δ = 1.87 (d, ³J(HH) = 7 Hz, 3 H, CHCH₃); 4.47 (q, ³J(HH) = 7 Hz, 1 H, CHCH₃); 7.02 (m, 4 H, CH), 7.24 (d, 2 H, CH)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz): δ = 24.9 (CHCH₃); 36.6 (CHCH₃); 124.1, 127.0, 150.6 (CH)

EI-MS: m/z (%) = 194 (80) [**6**]⁺; 179 (100) [**6** - CH₃]⁺

8:

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz): δ = 1.75 (d, ³J(HH) = 7 Hz, 6 H, CHCH₃); 4.60 (q, ³J(HH) = 7 Hz, 2 H, CHCH₃); 6.80 (m, 3 H, CH); 6.90 (m, 3 H, CH); 7.15 (d, 2 H, CH)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz): δ = 24.4 (CHCH₃); 36.7 (CHCH₃); 124.0, 124.9, 126.4, 148.5, 150.4 (CH)

EI-MS: m/z (%) = 304 (70) [8]⁺, 289 (100) [8-CH₃]⁺

Ergebnis: Im Gegensatz zu Cairns *et al.*^[45] entstanden bei der Reaktion nur die Produkte **6** und **8** und keine höhergliedrigen Ketten.

Versuch 2: Darstellung von 1,1-Di(5,5'-diiodo-2-thienyl)ethan (**6b**)

Ansatz:	0.67 g	3.5 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	3.00 ml	7.6 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	1.80 g	7.0 mmol	Iod
	40 ml		Diethylether

In einem 100 ml Stickstoffkolben wird **6** in Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt und langsam mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur hat sich die anfangs farblose und nach BuLi-Zugabe gelbe Lösung orange verfärbt. Über einen Tropftrichter wird eine braune Lösung von Iod in Diethylether so langsam zugetropft, daß man die Entfärbung in der Reaktionslösung beobachten kann. Es wird so lange Iod zugetropft, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Um von LiI zu trennen, wird das Reaktionsgemisch in Hexan aufgenommen. Durch eine G4-Umkehrfritte wird alles Unlösliche abgetrennt. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird **6b** als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.45 g (3.3 mmol, 93%)

Eigenschaften: brauner, luftstabiler, schmieriger Feststoff

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz): δ = 1.58 [d, ³J(HH) = 7 Hz, 3 H, CHCH₃]; 4.51 [q, ³J(HH) = 7 Hz, 1 H, CHCH₃]; 6.50 [d, ³J(HH) = 3 Hz, 2 H, CH]; 7.04 [d, ³J(HH) = 3 Hz, 2 H, CH]

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 50.3 MHz): δ = 23.9 [$\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$]; 36.9 [$\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$]; 71.5 [Cl]; 125.9, 136.9, 155.7 [CH]

CI-MS: m/z (%): 446 (100) [$\mathbf{6b}$] $^+$; 431 (40) [$\mathbf{6b}-\text{CH}_3$] $^+$, 320 (40) [$\mathbf{6b}-\text{I}+\text{H}$] $^+$

Ergebnis: **6b** kann in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Aus einer gesättigten Lösung aus Hexan werden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Versuch 3: Versuch zur Darstellung von 5,15-Diiodo-5,15-dibora-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (9f)

Ansatz:	0.27 g	0.61 mmol	1,1-Bis(5,5'-diiodo-2-thienyl)ethan (6b)
	0.24 g	0.61 mmol	BI_3
	20 ml		Toluol

In einem 50 ml Stickstoffkolben wird **6b** in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Lösung von BI_3 in Toluol versetzt. Es wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung violett. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und entstandenes Iod absublimiert. Der Rückstand wird mehrere Male mit Hexan gewaschen und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht.

Ergebnis: Die NMR- und Massenspektren zeigen keinen Hinweis auf das erwartete Produkt **9f**.

Versuch 4: Darstellung von Di[5,5'-bis(trimethylstannyl)-2-thienyl]methan (5c)

Ansatz:	0.20 g	1.1 mmol	Di-2-thienylmethan (5)
	1.0 ml	2.5 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	0.56 g	2.3 mmol	$\text{BrSn}(\text{CH}_3)_3$
	30 ml		Diethylether

Di-2-thienylmethan (**5**) wird in Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt und vorsichtig mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur ist die Lösung rotbraun. Bei Raumtemperatur wird Trimethylstannylbromid zugetropft und 24 Stunden gerührt, anschließend wird mittels einer G4-Umkehrfritte der

entstandene weiße Niederschlag (LiBr) von den löslichen Bestandteilen getrennt und zwei Mal mit Diethylether gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein hellbraunes Öl.

Ausbeute:	0.51 g (1.0 mmol, 91%)
Eigenschaften:	hellbraunes, luftstabilisiertes Öl, Zers. beim Erhitzen
^1H NMR (CD_2Cl_2, 200.1 MHz):	$\delta = 0.30$ [s, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 27.7$ Hz, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 29.0$ Hz, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$]; 4.38 (s, 2 H, CH_2); 6.96 (d, $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 2 H, CH); 6.99 (d, $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 2 H, CH)
^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 50.3 MHz):	$\delta = -3.1$ [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$]; 32.7 (CH_2); 122.4, 125.3, 125.9, 137.5 (C_{ar})
^{119}Sn NMR (CD_2Cl_2, 74.6 MHz):	$\delta = -27.9$
EI-MS:	m/z (%): 506 (21) [$\mathbf{5c}$] $^+$; 491 (100) [$\mathbf{5c}-\text{CH}_3$] $^+$
HR-EI-MS:	m/z (%): $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{Sn}_2$ [$\mathbf{5c}$] $^+$ ber.: 505.9363; gef.: 505.9328; $\Delta = 3.5$ mmu

Ergebnis: Die Synthese von **5c** gelingt in guter Ausbeute.

Versuch 5: Sn-Bor Austausch zu 10a

Ansatz:	0.30 g	0.59 mmol	5c
	0.05 g	0.30 mmol	$\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$
	20 ml		Hexan

In einem 50 ml Stickstoffkolben wird **5c** in Hexan bei -30°C vorgelegt und mit $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ versetzt. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird der entstandene weiße Niederschlag (ClSnMe_3) mit einer Umkehrfritte (G4) abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Nach Waschen mit Pentan erhält man einen hellgelben Feststoff.

Ausbeute:	0.05 g (0.1 mmol, 26 %)
Eigenschaften:	hellgelber Feststoff, Smp. 184°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich

^1H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.52 [d, $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂]; 3.73 (br, 4 H, CH₂); 4.45 (sept., $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂]; 6.80 (m, 8 H, CH)

^{11}B NMR (CDCl₃, 64.1 MHz): δ = 35.3

Ergebnis: Das gewünschte Produkt **10a** wird in mäßigen Ausbeuten isoliert.

Versuche 6: [2+2] Zyklisierungen zur direkten Synthese der Makrozyklen

a) Darstellung von 10a

Ansatz:	0.56 g	3.10 mmol	Di-2-thienylmethan (5)
	2.84 ml	6.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	0.60 g	3.3 mmol	Cl ₂ BN(<i>i</i> Pr) ₂
	30 ml		Diethylether

Zu einer Lösung von Di(2-thienyl)methan (**5**) in Diethylether wird bei Raumtemperatur langsam *n*-BuLi zugetropft. Nach ca. 30 Minuten hat sich die zu Beginn gelbe Reaktionslösung orangerot verfärbt und wird auf -30°C abgekühlt. Nun wird tropfenweise mit Diisopropylaminodichoroboran versetzt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur auftauen und rührt zehn Stunden. Der entstandene Niederschlag wird mittels einer G4-Umkehrfritte abfiltriert, zwei Mal mit Diethylether gewaschen und das erhaltene gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Zurück bleibt ein hellgelber Feststoff, der nochmals mit Pentan gewaschen wird.

Ausbeute: 0.60 g (1.0 mmol, 67%)

Eigenschaften: hellgelber Feststoff, Smp. 184°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich

^1H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.52 (d, $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 24 H, CHCH₃); 3.73 (bs, 4 H, CH₂); 4.37 (sept., $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂]; 6.81 (m, 8H, CH)

^{11}B NMR (CDCl₃, 64.1 MHz): δ = 35.3 (Messung mit geänderten Parametern)

^{13}C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 24.7 (CHCH₃); 32.1 (CH₂); 41.1 (CHCH₃); 123.2, 124.7, 125.0 (CH), 139.3 (CB, br)

EI-MS: *m/z* (%): 578 (2) [**10a**]⁺; 468 (43) [**10a**-BN(*i*Pr)₂]⁺; 368 (4) [**10a**-BN(*i*Pr)₂-N(*i*Pr)₂]⁺

Ergebnis: **10a** wird durch eine direkte Synthese aus Di-2-thienylmethan (**5**) in wesentlich besserer Ausbeute synthetisiert als durch Zinn-Bor-Austausch.

b) Synthese von **9a**

Ansatz:	1.0 g	5.15 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	4.2 ml	10.7 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	1.0 g	5.52 mmol	Cl ₂ BN <i>i</i> Pr ₂
	20 ml		Diethylether

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Waschen mit Diethylether und Pentan wird ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.50 g (2.5 mmol, 95%)
Eigenschaften:	hellgelber Feststoff, Smp. 175°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 1.20 [d, ³ J(HH) = 7 Hz, 24 H, CH(CH ₃) ₂]; 1.71 (d, ³ J(HH) = 7 Hz, 3 H, CHCH ₃); 4.03 [s, ³ J(HH) = 7 Hz, 4 H, CH(CH ₃) ₂]; 4.57 (q, ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CHCH ₃); 6.76 (d, ³ J(HH) = 4.0 Hz, 4 H, H _{ar}); 6.84 (d, ³ J(HH) = 4.0 Hz, 4 H, H _{ar})
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.1 MHz):	δ = 35.0
¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz):	δ = 14.5 (CHCH ₃); 25.3 [CH(CH ₃) ₂]; 37.1 [CH(CH ₃) ₂]; 50.3 (CHCH ₃); 125.0, 134.0, 154.8 (C _{ar}); 143 (br, CB)
FAB-MS:	<i>m/z</i> (%): 606 (90) [9a] ⁺ ; 591 (43) [9a -CH ₃] ⁺ ; 507 (49) [9a -N(<i>i</i> Pr) ₂] ⁺
HR-FAB-MS:	<i>m/z</i> (%): C ₃₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ ¹¹ B ₂ [9a] ⁺ ber.: 606.2575; gef.: 606.2615; Δ <i>m</i> = 4.0 mmu

Ergebnis: **9a** wird in sehr guter Ausbeute isoliert. Aus einer gesättigten Dichlormethanolösung werden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

c) **10,20-Dimethyl-5,15-dibora-5,15-bis(dimethylamino)-21,22,23,24-tetramethylporphyrinogen (9b)**

Ansatz:	0.27 g	1.4 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	1.1 ml	2.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	0.17 g	1.4 mmol	Cl ₂ BNMe ₂
	30 ml		Diethylether

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Waschen mit Diethylether und Pentan wird ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute:	0.16 g (0.3 mmol, 46%)
Eigenschaften:	beiger Feststoff, Smp. 165°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz):	δ = 1.70 (d, ³ J(HH) = 6.6 Hz, 6 H, CHCH ₃); 2.61 (s, 24 H, N(CH ₃) ₂); 4.59 (q, ³ J(HH) = 6.6 Hz, 2 H, CHCH ₃); 6.81 (m, 8 H, H _{ar})
¹¹B NMR (CD₂Cl₂, 64.2 MHz):	δ = 30.0
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz):	δ = 24.8 (CHCH ₃); 36.5 (CHCH ₃); 41.0 [N(CH ₃) ₂]; 123.8, 126.7, 131.5 (CH); 153.9 (CB)
EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 457 (5) [9b -CH ₃] ⁺

Ergebnis: **9b** wird in guter Ausbeute dargestellt.

d) **10,20-Dimethyl-5,15-dibora-5,15-bis(2,2',6,6'-tetramethylpiperidyl)-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (9d)**

Ansatz:	0.95 g	4.90 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	4.2 ml	10.7 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	1.10 g	4.98 mmol	tmpBCl ₂
	30 ml		Diethylether

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Waschen mit Diethylether und Pentan erhält man einen gelben Feststoff.

Ausbeute:	0.86 g (1.3 mmol, 51%)
------------------	------------------------

Eigenschaften:	gelber Feststoff, Smp. 185°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz):	δ = 1.30 [s, 48 H, C(CH ₃) ₂]; 1.70 (m, 24 H, CH ₂); 1.77 (d, ³ J(HH) = 7 Hz, 6 H, CHCH ₃); 4.63 (q, ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CHCH ₃); 6.74 (s, 8 H, H _{ar})
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 43 (br)
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz):	δ = 14.0 (CHCH ₃), 14.4 (CH ₂); 32.1 [C(CH ₃) ₂]; 28.4 (CH ₂); 35.6 (CHCH ₃); 55.4 [C(CH ₃) ₂]; 123.6; 126.5 (CH); 150.0 (CB)
CI-MS:	<i>m/z</i> (%): 743 (10) [9d+C ₄ H ₈ gas], 687 (15) [9d+H] ⁺ , 672 (13) [9d-CH ₃] ⁺
HR-FAB-MS:	C ₃₈ H ₅₂ N ₂ S ₄ ¹¹ B ₂ [9d] ⁺ ber.: 686,3200; gef.: 686,3220; Δ <i>m</i> = 2.0 mmu

Ergebnis: Das gewünschte Produkt (**9d**) wird in guten Ausbeuten isoliert.

e) **10,20-Dimethyl-5,15-dibora-5,15-bis(2,6-dimethylpiperidyl)-21,22,-23,24-tetra-thiaporphyrinogen (9c)**

Ansatz:	1.82 g	9.38 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	8.3 ml	20.7 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	1.83 g	9.48 mmol	dmpBCl ₂
	30 ml		Diethylether

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Waschen mit Diethylether und Pentan wird ein gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute:	1.78 g (2.8 mmol, 60%)
Eigenschaften:	gelber Feststoff, Smp. 185 °C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 1.62 (m, 28 H, H _{dmp} und CHCH ₃); 1.86 (m, CH ₂); 4.35 (q, ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CH ₃ HC _{dmp}); 4.47 (q, ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CH ₃ HC _{dmp}); 4.67 (q, ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CHCH ₃); 7.00 (m, H _{ar})
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 42 (br)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 14.1$ ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 23.1, 24.3 ($\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{HC}_{\text{dmp}}$), 28.5, 31.6, 34.1 (CH_2); 52.6 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$); 48.0, 49.9 ($\text{CH}_3\underline{\text{H}}\text{C}_{\text{dmp}}$); 124.4, 130.3 (C_{ar}), 142 (br, CB)

EI-MS: m/z (%): 630 (15) [**9c**] $^+$; 615 (7) [**9c**- CH_3] $^+$

HR-EI-MS: $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_4$ $^{11}\text{B}_2$ [**9c**] $^+$ ber.: 630.2574; gef.: 630.2609;
 $\Delta m = 3.5$ mmu

Ergebnis: **9c** wird in guten Ausbeuten dargestellt und isoliert.

f) **5,15-Dibora-5,15-bis(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-21,22,-23,24-tetrathiaporphyrinogen (10e)**

Ansatz:	0.69 g	3.83 mmol	Di-2-thienylmethan (5)
	2.90 ml	7.30 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	0.82 g	3.83 mmol	$\text{Cl}_2\text{B}_{\text{dur}}$
	30 ml		Diethylether

Durchführung analog zu Versuch a). Wichtig ist hier, nach der Zugabe des Duryldichlorborans drei Tage bei Raumtemperatur zu rühren. Hierbei verfärbt sich die Lösung über grün und blau nach gelb.

Ausbeute: 0.48 g (0.8 mmol, 39%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, Smp. 169°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): $\delta = 2.14$ (s, 24 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 4.34 (s, 4 H, CH_2); 6.82 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 6.85 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 7.17, 7.20 (s, 2 H, HC_{dur})

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): $\delta = 65$ (br), (spezielle Parameter: SW = 1000 ppm, TD = 8k, NS = 1k)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 50.3 MHz): $\delta = 19.2$ ($\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 30.9 (CH_2); 125.5, 125.9, 127.2 (C_{ar}); 130.5, 133.2, 140.7 (C_{dur}); 160.7 (BC_{ar})

EI-MS: m/z (%): 644 (10) [**10e**] $^+$

HR-EI-MS: $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{S}_4$ [**10e**] $^+$ ber.: 644.2042; gef.: 672.2038;
 $\Delta m = 0.6$ mmu

Ergebnis: **10e** wird nur in mäßiger Ausbeute isoliert.

g) **10,20-Dimethyl-5,15-dibora-5,15-bis(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (9e)**

Ansatz:	1.18 g	6.10 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	5.40 ml	13.4 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	1.33 g	6.20 mmol	Cl ₂ Bdur
	30 ml		Diethylether

Durchführung analog zu Versuch f). Nach Waschen mit Pentan erhält man einen hellgelben Feststoff.

9e:

Ausbeute: 0.92 g (1.4 mmol, 44%)

Eigenschaften: hellgelber Feststoff, Smp. 180°C (Zersetzung), luft- und feuchtigkeitsempfindlich

¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.79 (d, ³J(HH) = 7 Hz, 6 H, CHCH₃); 1.95 (s, 9 H, H₃C_{dur}); 2.19 (s, 15 H, H₃C_{dur}); 4.68 (q, ³J(HH) = 7 Hz, 2 H, CHCH₃); 6.95 (m, 8 H, H_{ar}); 7.57 (s, 2 H, HC_{dur})

¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz): δ = 70 (br), (spezielle Parameter: SW = 1000 ppm, TD = 8k, NS = 1k)

¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 19.8, 20.1 (H₃C_{dur}); 24.3 (CHCH₃); 37.2 (CHCH₃); 124.2, 127.0 (C_{ar}); 131.2, 133.0, 134.0, 134.5 (C_{dur}); 142.6 (C_{dur}); 163 (br, BC_{ar})

FAB-MS: *m/z* (%): 673 (5) [9e+H]⁺; 540 (6) [9e-dur]⁺

HR-FAB-MS: C₄₀H₄₂B₂S₄ [9e]⁺ ber.: 672.2355; gef.: 672.2377; Δ*m* = 2.2 mmu

11: (s. Versuch 6f):

Ausbeute: 0.99 g (62%)

¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.77 (d, ³J(HH) = 7 Hz, 6 H, CHCH₃); 1.90 (s, 6 H, H₃C_{dur}); 2.24 (s, 6 H, H₃C_{dur}); 4.68 (q, ³J(HH) = 7 Hz, 2 H, CHCH₃); 6.95 (m, 8 H, H_{ar}); 7.19 (d, 2H, H_{ar}); 7.50 (s, 1 H, CH_{dur});

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64.2 MHz): δ = 70 (br) (geänderte Parameter)

EI-MS: *m/z* (%) = 530 (90) [11]⁺, 515 (57) [11 - CH₃]⁺

Ergebnis: Das Produkt **9e** wird in mittelmäßiger Ausbeute isoliert. Als Zwischenprodukt entsteht **11** (isoliert aus der blauen Reaktionslösung).

Versuch 7: Umsetzung von **9a** mit Basen

Tabelle 13: Liste der Ansätze zu Versuch 7

	9a [g]	LM	Base	Reagens	Bedingungen
<i>a</i>	0.65	Et ₂ O	LiTMP	CH ₃ I	1h –78°C, CH ₃ I, 1h RT
<i>b</i>	0.98	Et ₂ O	<i>n</i> -BuLi	CH ₃ I	1h –78°C, 1h RT, CH ₃ I, 2h RT
<i>c</i>	0.46	THF	LDA	CH ₃ I	30 min 0°C, 1h RT, CH ₃ I, 1h RT
<i>d</i>	0.94	THF	DBU	CH ₃ I	1h RT, CH ₃ I, 1h RT
<i>e</i>	0.10	Pentan	<i>t</i> -BuLi	ClSi(CH ₃) ₃	1h RT, ClSi(CH ₃) ₃ , 2h RT
<i>f</i>	0.06	d ₈ -THF	LDA	--	1h RT
<i>g</i>	0.06	THF	LiTMP	FeCl ₂	1h RF, FeCl ₂ , 1h RF, 10h RT
<i>h</i>	0.15	THF	NaK _{2.8} (ex)	--	1d, RT

9a wird in den in Tabelle 13 beschriebenen Lösungsmitteln mit zwei Äquivalenten Base und anschließend mit zwei Äquivalenten Reagenz unter den angegebenen Bedingungen versetzt. Anschließend werden die flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Die verbleibenden Rückstände werden NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: **9a** lässt sich mit keiner der angegebenen Basen deprotonieren. Im ¹H-NMR-Spektrum wird weiterhin ein Dublett und ein Quartett als Signale für die CHCH₃ Brücke zwischen den Thiophen-Einheiten beobachtet. Bei *Ansatz h* wird während des Versuchs eine violette Farbe beobachtet, die beim Aufarbeiten verschwindet. Man erhält einen braunen schmierigen Feststoff, bei dem es sich um ein Zersetzungsprodukt handelt, das nicht weiter charakterisiert werden kann.

Versuche 8: Deprotonierungsreaktionen von **9e**

a) Umsetzung mit NaK_{2.8}

Ansatz: 0.18 g 0.27 mmol **9e**
 ca. 0.5 g NaK_{2.8}
 20 ml THF

9e wird in einem 50 ml Stickstoffkolben bei Raumtemperatur in THF vorgelegt und mit NaK_{2,8}-Legierung versetzt. Nach vier Tagen Rühren bei Raumtemperatur hat sich die vorher gelbe Lösung violett verfärbt. Die überschüssige Legierung wird mittels einer G4-Umkehrfritte von der Lösung entfernt. Hierbei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es verbleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der NMR- und massenspektroskopisch untersucht wird.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt entsteht, es kann jedoch aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit nicht isoliert werden.

b) Deprotonierung mit Kalium

Ansatz:	0.09 g	0.13 mmol	9e
	Stück		Kalium
	40 ml		THF

In einem 100 ml Stickstoffkolben wird **9e** in THF bei Raumtemperatur vorgelegt. Zu dieser gelben Lösung wird ein Stückchen gereinigtes und mit Hexan gewaschenes Kalium hinzugegeben. Man lässt vier Tage bei Raumtemperatur rühren. Hierbei verfärbt sich die Lösung von gelb, über grün und blau nach violett. Zum Aufarbeiten wird das überschüssige Kalium mittels einer Pinzette (bei einem anderen Versuch mittels einer G4-Umkehrfritte) von der Reaktionslösung entfernt. Hierbei verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt entsteht, es kann jedoch nicht isoliert werden.

c) Deprotonierung von **9e** und **10e** mit Kalium im NMR-Röhrchen

Ansatz:		9e, 10e
	Stück	Kalium
	2 ml	d ⁸ -THF

In einem NMR-Röhrchen wird gereinigtes und mit Hexan gewaschenes Kalium mit einer gelben Lösung von **9e**, bzw. **10e** in THF versetzt. Man lässt die Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen und nimmt bei jedem Farbwechsel (gelb → blau →

violett) ein ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum auf. Die ^{11}B -NMR-Spektren werden mit einer Breitbandspule und speziellen Parametern aufgenommen: SW = 1000 ppm, TD = 8k, NS = 1k.

Daten zur Umsetzung von 10e mit Kalium:

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): gelbe Lsg. $\delta = 65$ (br)

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): blaue Lsg. $\delta = -3$

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): violette Lsg. $\delta = -17$

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): gelbe Lsg. $\delta = 2.14$ (s, 24 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 4.34 (s, 4 H, CH_2); 6.82 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 6.88 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 7.18, 7.19 (s, 2H, HC_{dur})

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): blaue Lsg. $\delta = 2.14$ (s, 24 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 4.35 (s, 3 H, CH_2); 6.82 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 6.85 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 7.18, 7.19 (s, 2 H, HC_{dur})

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): violette Lsg. $\delta = 2.13$ (s, 24 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 4.33 (s, 2 H, CH_2); 6.82 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 6.85 (d, $^3J(\text{HH}) = 4$ Hz, 4 H, H_{ar}); 7.17, 7.20 (s, 2 H, HC_{dur})

Daten zur Umsetzung von 9e mit Kalium:

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): gelbe Lsg. $\delta = 70$ (br)

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): blaue Lsg. $\delta = 6$

^{11}B NMR (d^8 -THF, 64.2 MHz): violette Lsg. $\delta = -13$

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): gelbe Lsg. $\delta = 1.79$ (d, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 6 H, CHCH_3); 1.95 (s, 9 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 2.19 (s, 15 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 4.68 (q, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 2 H, CHCH_3); 6.95 (m, 8 H, H_{ar}); 7.57 (s, 2 H, HC_{dur})

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): blaue Lsg. $\delta = 1.71$ (br, 6 H, CHCH_3); 2.14 (s, 24 H, CH_3_{dur}); 4.57 (q, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 1 H, CHCH_3); 6.80 (m, 8 H, H_{ar}); 7.13 (s, 2 H, HC_{dur})

^1H NMR (d^8 -THF, 200.1 MHz): violette Lsg. $\delta = 1.69$ (s, 6 H, CCH_3); 2.07 (s, 24 H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{dur}}$); 6.63 (m, 8 H, H_{ar}); 6.75 (s, 2 H, HC_{dur})

Ergebnis: Sowohl **9e** als auch **10e** lassen sich mit Kalium deprotonieren, jedoch sind die gebildeten Dianionen so instabil und empfindlich, daß sie sich bei jeglicher Aufarbeitung oder weiteren Umsetzung zersetzen.

Versuch 9: Umsetzung von 9a und 9b mit HCl_{eth.}^[55]**Tabelle 14:** Liste der Ansätze zu Versuch 9

	9a / 9b	LM	eq 5N HCl _{eth.}	eq CH ₃ OH
<i>a</i>	2.35 g, 3.9 mmol 9a	30 ml Et ₂ O	2	2
<i>b</i>	2.4 g, 4.0 mmol 9a	30 ml Et ₂ O	4	2
<i>c</i>	0.06 g, 0.1 mmol 9b	30 ml Toluol	4	2
<i>d</i>	0.07 g, 0.2 mmol 9b	30 ml Et ₂ O	2	2

In einem 50 ml Stickstoffkolben wird **9a / 9b** bei -78°C in Diethylether bzw. Toluol gelöst vorgelegt und langsam mit absolutem Methanol versetzt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur eine 5N Lösung von Salzsäure in Diethylether langsam zugetropft. Hierbei verfärbt sich die Lösung von gelb zu dunkelbraun. Nach drei Stunden Rühren bei tiefen Temperaturen läßt man innerhalb von zwölf Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Der entstandene weiße Niederschlag wird mittels einer G4-Umkehrfritte vom Löslichen abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der gelben Lösung erhält man ein gelbes Öl, das massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt entsteht nicht. Der abfiltrierte Niederschlag wird als Ammoniumsalz charakterisiert, des weiteren führt die Reaktion zur Ringspaltung. Das ¹¹B-NMR Spektrum zeigt ein Signal bei 23 ppm [B(C₁₀H₁₀S₂)(OCH₃)₂].

Versuch 10: Umsetzung von 9a mit den Lewis-Säuren BCl₃ und BBr₃**Tabelle 15:** Liste der Ansätze zu Versuch 10

	9a	X	LM	BX ₃ [mg]
<i>a</i>	0.10 g, 0.17 mmol	Cl	20 ml Toluol	ex
<i>b</i>	0.10 g, 0.17 mmol	Br	20 ml Hexan	0.09

9a wird bei -78°C in Hexan oder Toluol vorgelegt und langsam mit dem entsprechenden Halogenboran versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ein lila

Niederschlag ausfällt. Dieser wird mittels einer Umkehrfritte (G4) von der farblosen Flüssigkeit abgetrennt. Das Lösungsmittel der farblosen Lösung wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende abfiltrierte Feststoff sowie der Rückstand werden NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt ist nicht entstanden. Es findet eine Zersetzung von **9a** durch die Lewis-Säuren BBr_3 und BCl_3 statt.

Versuche 11: Umsetzung von **9a** mit Alkylaluminium-Verbindungen

a) Umsetzung mit AlMe_3

Ansatz:	0.37 g	0.60 mmol	9a
	0.12 ml	1.20 mmol	AlMe_3
	20 ml		Pentan

9a wird in einem 50 ml Stickstoffkolben in Pentan bei -78°C vorgelegt und langsam mit Trimethylaluminium versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Hierbei verfärbt sich die Lösung über grün nach gelb. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt wird nicht gebildet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen Signale bei 46 ppm [$\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2)_3$], 71 ppm [$\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2)_2(\text{CH}_3)$] und 87 ppm [$\text{B}(\text{CH}_3)_3$], die auf eine Ringspaltung schließen lassen.

b) Umsetzung mit AlEt_3

Ansatz:	0.56 g	0.92 mmol	9a
	0.22 g	1.85 mmol	AlEt_3
	20 ml		Pentan

Reaktionsführung analog zu Versuch a). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen hellgelben Feststoff, der Massen-spektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Ergebnis: Es findet keine Reaktion zu dem gewünschten Produkt statt. Man erhält **9a** wieder zurück.

Versuche 12: Reaktionen von **9a** mit Chromverbindungen

a) Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$

Ansatz:	0.11 g	0.17 mmol	9a
	0.09 g	0.35 mmol	$\text{Cr}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})$
	30 ml		THF

In einem 50 ml Stickstoffkolben werden die Komponenten in THF vorgelegt und drei Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand zwei Mal mit Hexan gewaschen und säulenchromatographisch an Florisil mit CH_2Cl_2 / Hexan (1:7) gereinigt.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt ist nicht entstanden.

b) Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in der Siedehitze

Ansatz:	0.12 g	0.19 mmol	9a
	0.18 g	0.80 mmol	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
	20 ml		Et_2O
	5 ml		THF

Bei Raumtemperatur werden die Edukte in einem 50 ml Stickstoffkolben in Diethylether und THF vorgelegt und anschließend vier Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält einen hellgelben Feststoff, der in Hexan / CH_2Cl_2 (10:1) aufgenommen wird und säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (neutral) gereinigt wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein beiger Feststoff, der IR- und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Ergebnis: Es fand keine Reaktion zwischen den beiden Komponenten statt, das gewünschte Produkt entstand nicht. Im IR Spektrum ist nur eine Absorptionsbande von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei 2000 cm^{-1} zu sehen.

c) Bestrahlung mit Cr(CO)₆

Ansatz:	0.52 g	0.86 mmol	9a
	0.44 g	2.00 mmol	Cr(CO) ₆
	8 ml		THF
	4 ml		Hexan

In einem Schlenkrohr wird **9a** in THF und Hexan vorgelegt und mit Cr(CO)₆ versetzt. Nun wird 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung mittels einer 150 W Hg-Hochdruck-Lampe bestrahlt. Überschüssiges Cr(CO)₆ wird mit einer Umkehrfritte (G4) abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel mit THF gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen hellorangenen Feststoff, der IR- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht wird.

Ergebnis: Das gewünschte Produkt entsteht nicht da keine Reaktion zwischen den eingesetzten Edukten stattfindet.

d) Umsetzung von 6a mit Cr(CO)₆

Ansatz:	0.50 g	2.60 mmol	1,1-Bis(2-thienyl)ethan (6)
	1.14 g	5.20 mmol	Cr(CO) ₆
	10 ml		Hexan
	5 ml		THF

Reaktionsführung analog zu Versuch c). Nach dem Aufarbeiten verbleibt ein gelbes Öl, das massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Ergebnis: Es findet keine Reaktion statt, die eingesetzten Edukte können zurückgewonnen werden.

Versuch 13: Versuche zur Komplexierung von Metallkomplexfragmenten im Ringzentrum von **9a**

Tabelle 16: Liste der Ansätze zu Versuch 13

	9a	LM	ML _n	Bedingungen
<i>a</i>	0.10 g, 0.2 mmol	20 ml CH ₂ Cl ₂	1 eq K ₂ PtCl ₄	72 h RT, 3 h RF
<i>b</i>	0.08 g, 0.1 mmol	20 ml CH ₂ Cl ₂	1 eq HgCl ₂	24 h RT, 3 d RF
<i>c</i>	0.31 g, 0.5 mmol	THF / CH ₂ Cl ₂	2 eq AgF	12 h RT, LM-Wechsel, 1 d RT
<i>d</i>	0.16 g, 0.3 mmol	20 ml THF	1 eq Hg(C ₆ H ₅) ₂	5 h RF

Die Edukte werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und unter den in Tabelle 16 angegebenen Bedingungen miteinander umgesetzt. Entstandene Niederschläge werden mittels einer G4-Umkehrfritte abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Die verbleibenden Rückstände werden massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Bei den *Ansatz a* und *b* finden keine Umsetzungen statt. Die eingesetzten Edukte können zurückgewonnen werden. Bei *Ansatz c* kann eine Zersetzung durch Ringspaltung von **9d** beobachtet werden. *Umsetzung d* zeigt eine C–C-Ringspaltung, es wird ein gelber öliger Rückstand isoliert.

¹¹B NMR (CD₂Cl₂, 64.2 MHz): δ = 42 (br)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz): δ = 14.2 (CH₂CH₃); 24.4 [CH(CH₃)₂]; 36.9 (CHCH₃), 49.4 [CH(CH₃)₂]; 123.2 (CH_{thio}); 129.0 (CH); 130.2 (CH_{thio}); 137.8 (CH); 156.3 (CB); 170.8 (CH_{ipso})

FAB-MS: *m/z* (%): 530.2 (17) [M]⁺; 503.2 (7) [M–CCH₃]⁺

Versuch 14: Darstellung von 2,5-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)thiophen (**18a**)

Ansatz: 1.0 g 12 mmol Thiophen
10.9 ml 27.2 mmol *n*-BuLi, 2.5 M in Hexan

4.65 g	26 mmol	Cl ₂ BNiPr ₂
30 ml		Diethylether

Thiophen wird in einem 50 ml Stickstoffkolben in Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur vorsichtig mit *n*-Butyllithium versetzt. Diese Lösung wird vier Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird auf –30°C abgekühlt und mit Cl₂BNiPr₂ versetzt. Nach zwölf Stunden hat sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und der entstandene Niederschlag (LiCl) wird mittels einer G4-Umkehrfritte vom Löslichen entfernt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit Pentan erhält man orange Kristalle.

Ausbeute:	3.05 g (8.2 mmol, 68%)
Eigenschaften:	orange Kristalle, Smp.: 123°C, luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 1.13 [d, ³ J(HH) = 7 Hz, 12 H, CH(CH ₃) ₂]; 1.40 [d, ³ J(HH) = 7 Hz, 12 H, CH(CH ₃) ₂]; 3.50 [sept., ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CH(CH ₃) ₂]; 4.29 [sept., ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CH(CH ₃) ₂]; 7.30 (s, 2 H, CH)
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 38.0
¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz):	δ = 21.5, 24.0 [CH(CH ₃) ₂]; 47.0, 52.5 [CH(CH ₃) ₂], 132.7 (CH); 146 (bs, CB)
EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 374 (10) [18a] ⁺ , 359 (49) [18a–CH ₃] ⁺
Ergebnis:	18a kann auch auf anderem als dem literaturbekannten Weg ^[37] in guten Ausbeuten erhalten werden. Durch Umkristallisieren aus Pentan werden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Versuch 15: Darstellung von 2,5-Bis-(dichlortetramethylpiperidylboryl)thiophen (18d)

Ansatz:	0.5 g	5.9 mmol	Thiophen
	5.3 ml	13.2 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	2.6 g	11.8 mmol	Cl ₂ Btmp
	30 ml		Diethylether

Reaktionsführung analog zu Versuch 14.

Ausbeute:	2.33 g (5.1 mmol, 87%)
Eigenschaften:	farbloser schmieriger Feststoff, luft- und feuchtigkeitsempfindlich
^1H NMR (C_6D_6, 200.1 MHz):	$\delta = 1.40$ [s, 24 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; 1.44 (m, 12 H, CH_2); 7.37 (s, 2 H, CH)
^{11}B NMR (C_6D_6, 64.2 MHz):	$\delta = 38.4$
^{13}C NMR (C_6D_6, 50.3 MHz):	$\delta = 14.7$ [CH_2]; 32.8 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 35.8 (CH_2); 56.5 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$]; 134.3 (CH), 162.7 (CB)
EI-MS:	m/z (%): 439 (89) [18d - CH_3] $^+$
HR-EI-MS:	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{S}^{11}\text{B}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ [18d - CH_3] $^+$ ber.: 444.2133; gef.: 443.2062; $\Delta m = 0.7$ mmu

Ergebnis: Die Ausbeute von **18d** kann durch Variation des Lösungsmittels etwas gegenüber der literaturbekannten Ausbeute^[37] erhöht werden.

Versuch 16: Darstellung von 2,5-Bis-(dichlordiisopropylaminoboryl)furan (17a)

Ansatz:	0.5 g	7.3 mmol	Furan
	7.0 ml	17.0 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	2.65 g	14.6 mmol	$\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$
	30 ml		Diethylether

Reaktionsführung analog zu Versuch 14.

Ausbeute:	0.71 g (2.0 mmol, 27%)
Eigenschaften:	farbloses Öl, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, Sdp.: 131°C / $2.0 \cdot 10^{-2}$ mbar
^1H NMR (CDCl_3, 200.1 MHz):	$\delta = 0.95$ [d, $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 1.35 [d, $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 3.31 [sept., $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 4.68 [sept., $^3J(\text{HH}) = 6$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 7.00 (s, 2 H, CH)
^{11}B NMR (CDCl_3, 64.2 MHz):	$\delta = 30$
^{13}C NMR (CDCl_3, 50.3 MHz):	$\delta = 21.9$, 23.5 [$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 46.8, 50.3 [$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 124.9 (CH), 157.9 (br, CB)

EI-MS: m/z (%): 343 (98) [**17a**-CH₃]⁺

Ergebnis: **17a** wird durch Variation des Lösungsmittels in besseren als den literaturbekanntem^[37] Ausbeuten (16%) erhalten.

Versuch 17: Darstellung von 2,5-Bis-(dichlordiisopropylaminoboryl)-N-methylpyrrol (**16a**)

Ansatz:	2.0 g	25 mmol	N-Methylpyrrol
	10.5 ml	55 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	8.3 g	50 mmol	Cl ₂ BN <i>i</i> Pr ₂
	50 ml		Diethylether

Reaktionsführung analog zu Versuch 14, jedoch wird neun statt vier Stunden unter Rückfluß gerührt.

Ausbeute: 5.30 g (14.3 mmol, 57%)

Eigenschaften: farbloses Öl, luft- und feuchtigkeitsempfindlich

¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 0.83 [br, 24 H, CH(CH₃)₂]; 3.36, 4.08 [br, 4 H, CH(CH₃)₂]; 3.78 (s, 3 H, NCH₃); 6.52 (s, 2 H, CH)

¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz): δ = 33.4

¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 22.0, 22.9 [CH(CH₃)₂]; 37.9 (NCH₃); 48.0, 51.3 [CH(CH₃)₂]; 116.3 (CH); 142.6 (br, CB)

EI-MS: m/z (%): 372 (16) [**16a**]⁺; 328 (15) [**16a**-*i*Pr]⁺

Ergebnis: **16a** wird auch auf anderem als dem literaturbekanntem Weg^[36] in guten Ausbeuten erhalten. Als weiteres Produkt wird das bekannte Disopropylaminodi(N-methyl-2-pyrrolyl)boran^[36] (**19**) [δ (¹¹B) = 35.5; m/z = 271] isoliert, von dem aus einer Lösung aus Pentan Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden.

Versuche 18: [3+1]-Zyklisierungen zu 5,10-Diboraporphyrinogenen

a) Darstellung von 5,10-Dibora-5,10-bis(diisopropylamino)-21,22,23,24-tetra-thiaporphyrinogen (**22a**)

Ansatz:	1.0 g	3.0 mmol	2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (8)
	3.0 ml	6.4 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan

1.23 g	3.3 mmol	2,5-Bis(chloridiisopropylaminoboryl)- thiophen (18a)
30 ml		Diethylether

In einem 50 ml Stickstoffkolben wird **8** in 30 ml Diethylether bei Raumtemperatur vorsichtig mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach 30 Minuten Rühren hat sich die zu Beginn farblose Lösung rot verfärbt. Sie wird auf -30°C abgekühlt und langsam mit **18a** versetzt. Nach 14 Stunden hat die Lösung Raumtemperatur erreicht und der entstandene weiße Niederschlag (LiCl) wird mittels einer G4-Umkehrfritte vom Löslichen abgetrennt und zweimal mit Diethylether nachgewaschen. Von der Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Waschen des Rückstands mit Pentan und Hexan erhält man **22a** als gelben Feststoff.

Ausbeute:	1.22 g (2.0 mmol, 61%)
Eigenschaften:	gelber Feststoff, Smp.: 178°C (Zers.), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3, 200.1 MHz):	$\delta = 1.26$ [d, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.70 (d, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 6 H, CHCH_3); 4.09 [sep, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 4.53 (q, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 2 H, CHCH_3); 6.77 (m, 6 H, H_{ar}); 7.08 (m, 2 H, H_{ar})
$^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3, 64.2 MHz):	$\delta = 39$ (br)
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3, 50.3 MHz):	$\delta = 14.3$ (CHCH_3); 23.3 , 23.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 36.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 47.2 (CHCH_3); 123.2 , 124.0 , 124.3 , 124.5 , 129.1 , 131.2 (C_{ar}), 149 (br, CB)
EI-MS:	m/z (%): 606 (15) [22a] $^+$; 591 (10) [22a - CH_3] $^+$; 507 (20) [22a - NiPr_2] $^+$

Ergebnis: **22a** wird in relativ guten Ausbeuten erhalten. Die Reinigung der gemischten Porphyrinogene gestaltet sich problematisch.

b) Darstellung von 5,10-Dibora-5,10-bis(diisopropylamino)-21,22,23-trithia-24-oxa-porphyrinogen (**21a**)

Ansatz:	0.30 g	0.1 mmol	2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (8)
	0.9 ml	mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan

0.33 g	0.1 mmol	2,5-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)- furan (17a)
30 ml		Diethylether

Versuchsdurchführung analog zu Versuch a).

Ausbeute:	0.24 g (0.4 mmol, 40%)
Eigenschaften:	gelber Feststoff, Smp.: 187°C (Zers.), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 1.27 [d, 24 H, ³ J(HH) = 5.0 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 1.49 [d, 6 H, ³ J(HH) = 4.8 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 4.01 [sep, 4 H, ³ J(HH) = 5.0 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 4.56 [q, 2 H, ³ J(HH) = 4.8 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 6.68 (m, 2 H, H _{ar}); 6.90 (m, 3 H, H _{ar}); 7.19 (m, 3 H, H _{ar})
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 39 (br)
¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz):	δ = 14.4 (CHCH ₃); 23.6, 24.2 [CH(CH ₃) ₂]; 36.5 [CH(CH ₃) ₂]; 47.0 (CHCH ₃); 123.3; 123.8; 123.9; 124.3; 125.4(C _{ar}); 150 (br, CB)
EI-MS:	<i>m/z</i> (%): 590 (5) [21a] ⁺ ; 524 (65) [21a -C ₄ H ₄ O] ⁺ , 490 (12) [21a -NiPr ₂] ⁺

Ergebnis: In mäßigen Ausbeuten läßt sich **21a** darstellen. Auch hier gestaltet sich die Reinigung problematisch.

c) Darstellung von 5,10-Dibora-5,10-bis(diisopropylamino)-21,22,23-trithia-24-aza-methyl-porphyrinogen (**20a**)

Ansatz:	0.55 g	1.8 mmol	2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (8)
	1.6 ml	mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	0.67 g	1.8 mmol	2,5-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)- N-methyl-pyrrol (16a)
	30 ml		Diethylether

Versuchsdurchführung analog zu Versuch a).

Ausbeute:	0.51 g (0.9 mmol, 47%)
------------------	------------------------

Eigenschaften:	gelber Feststoff, Smp.: 190°C (Zers.), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 1.35 [d, 24 H, ³ J(HH) = 5.0 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 1.73 [d, 6 H, ³ J(HH) = 4.8 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 3.27 (s, 3 H, N-CH ₃); 3.75 [sep, 4 H, ³ J(HH) = 5.0 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 4.54 [q, 2 H, ³ J(HH) = 4.8 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 6.21 (m, 2 H, H _{py}); 6.67 (m, 3 H, H _{thio}); 6.97 (m, 3 H, H _{thio})
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 44 (br)
¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz):	δ = 14.1 (CHCH ₃); 23.0; 25.3 [CH(CH ₃) ₂]; 36.2 [CH(CH ₃) ₂]; 47.2 (CHCH ₃); 50.7 (NCH ₃); 107.1; 114.1 (C _{ar, py}); 122.9; 124.1; 124.8 (C _{ar, thio}); 148 (br, CB)
CI-MS:	<i>m/z</i> (%): 661 (20) [20a+H+C ₄ H ₈] ⁺ ; 604 (45) [20a+H] ⁺ ; 581 (8) [20a+H-Me] ⁺ ; 524 (15) [20a+H-N-Methylpyrrol] ⁺

Ergebnis: In mittleren Ausbeuten läßt sich das gemischte Porphyrinogen **20a** darstellen, dessen Reinigung Probleme bereitet.

d) **Darstellung von 5,10-Dibora-5,10-bis(2,2',6,6'-tetramethyl-piperidyl)-21,22,23,24-tetrathiaporphyrinogen (22d)**

Ansatz:	0.17 g	0.40 mmol	2,5-Bis[1-(2-thienyl)ethyl]thiophen (8)
	0.4 ml	0.82 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	0.19 g	0.42 mmol	2,5-Bis(chlortetramethylpiperidylboryl)-thiophen (18d)
	30 ml		Diethylether

Versuchsdurchführung analog zu Versuch a).

Ausbeute:	0.19 g (0.3 mmol, 62%)
Eigenschaften:	gelber Feststoff, Smp.: 185°C (Zers.), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 1.29 [s, 24 H, C(CH ₃) ₂]; 1.62 (d, 6 H, CHCH ₃); 1.82 (m, 12 H, CH ₂); 4.54 (q, 2 H, CHCH ₃); 6.67 (s,

	2 H, CH _{thio}); 6.95 (m, 4 H, CH _{thio}), 7.22 (m, 2 H, CH _{thio})
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 40 (br)
¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz):	δ = 14.4 [CH(<u>C</u> H ₃) und C(<u>C</u> H ₃) ₂]; 30.0 [<u>C</u> (CH ₃) ₂]; 32.2, 36.6 (CH ₂); 46.6 [<u>C</u> H(CH ₃)]; 122.9; 123.8; 126.7 (C _{ar}); 148.4 (br, CB)
FAB-MS:	<i>m/z</i> (%): 684 (20) [22d -H ₂] ⁺ ; 604 (10) [22d -Thiophen] ⁺

Ergebnis: **22d** wird in guten Ausbeuten dargestellt.

Versuch 19: Umsetzung von **22a** mit Quecksilberdichlorid

Ansatz:	0.05 g	0.08 mmol	22a
	0.02 g	0.08 mmol	HgCl ₂
	30 ml		THF

In einem 50 ml Stickstoffkolben wird **22a** in THF bei Raumtemperatur vorgelegt, mit HgCl₂ versetzt und drei Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält einen gelben, schmierenderen Feststoff, der NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht wird.

Ergebnis: Die Reaktion führt nicht zum gewünschten Produkt **25**.

Versuch 20: Umsetzung von **20a** mit CuCl₂

Ansatz:	0.12 g	0.2 mmol	20a
	0.03 g	0.2 mmol	CuCl ₂
	0.02 g	0.2 mmol	HNEt ₂
	30 ml		CH ₃ CN

20a wird in einem 50 ml Stickstoffkolben in 30 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit CuCl₂ umgesetzt. Diese Lösung wird auf 65°C erhitzt und mit Diethylamin versetzt. Nach drei Stunden Rühren bei 65°C wird die Lösung langsam

auf Raumtemperatur abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelber, schmierender Feststoff, der NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht wird.

Ergebnis: Die Dealkylierung von **20a** zu **26** gelingt nicht. **20a** kann durch Waschen des Reaktionsgemisches mit Diethylether wieder zurückgewonnen werden.

Versuch 21: Umsetzung von **21a** und **22a** mit HCl_{eth.} und MeOH

Tabelle 17: Liste der Ansätze zu Versuch 21

	21a / 22a [g]	LM	1M HCl _{eth.} [ml]	MeOH [ml]
<i>a</i>	0.24 g, 0.4 mmol 21a	40 ml Et ₂ O	1.8	0.04
<i>b</i>	0.18 g, 0.3 mmol 22a	40 ml Et ₂ O	1.2	0.02

Versuchsdurchführung analog zu Versuch 9.

Ergebnis: Die gewünschten Produkte **23i** und **24i** können nicht isoliert werden. (siehe Versuch 9). Im ¹¹B-NMR-Spektrum ist jeweils ein Signal bei 24 ppm zu erkennen, das auf [B(C₁₆H₁₅S₃)(OCH₃)₂] schließen läßt.

Versuche 22: Darstellung α -substituierter N-(Lithiumcarboxylat)pyrrole 28

a) Darstellung von 2-Trimethylsilyl-N-(lithiumcarboxylat)pyrrol (**28b**)

Ansatz:	1 ml	14.4 mmol	Pyrrol
	5.8 ml	14.6 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO ₂ -Gas
	40 ml		THF
	10 ml	17 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	1.56 g	14.4 mmol	ClSi(CH ₃) ₃

In einem 250 ml Dreihalskolben wird Pyrrol in THF vorgelegt und auf –78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird *n*-Butyllithium zugetropft, und man läßt die Lösung anschließend innerhalb von zehn Minuten auf Raumtemperatur kommen. Über einen Zeitraum von drei Minuten wird nun CO₂-Gas in die Lösung eingeleitet, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Man läßt die Suspension zehn Minuten bei

Raumtemperatur rühren und entfernt das mit CO₂ angereicherte Lösungsmittel im Vakuum. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der wieder in THF aufgenommen wird. Die Lösung wird erneut auf -78°C abgekühlt und vorsichtig mit *t*-BuLi versetzt, wobei sich eine gelbe Lösung bildet. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -78°C gerührt und anschließend ClSiMe₃ langsam zugetropft. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei -78°C läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Beim Auftauen verfärbt sich die Lösung von gelb über orange nach rot. Als Rückstand verbleibt ein beiger Feststoff.

Ausbeute: 1.90 g (10.1 mmol, 70%)

Eigenschaften: beiger Feststoff, Smp.: 78°C, luft- und feuchtigkeitsempfindlich

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz): δ = 0.2 [s, 9 H, Si(CH₃)₃]; 1.75 (m, 8 H, THF); 3.65 (m, 8 H, THF); 6.04 (m, 1 H, CH); 6.39 (m, 1 H, CH); 7.24 (d, 1 H, CH)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz): δ = 1.1 [Si(CH₃)₃]; 28.6, 68.3 (THF); 110.2, 122.6, 125.2, 134.2 (CH), 161.4 (CO₂)

ESI⁻-MS (0.01mg/ml, THF): m = 182 [**28b**]⁻, 138 [(**28b**CO₂)⁻]

Ergebnis: **28b** wird in guter Ausbeute als beiger Feststoff isoliert.

b) Synthese von 2-Trimethylstannyl-N-(lithiumcarboxylat)pyrrol (**28c**)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO ₂ Gas
	40 ml		THF
	5 ml	8.5 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	1.75g	7.2 mmol	BrSn(CH ₃) ₃

Durchführung analog zu Versuch a). Durch Umkristallisieren aus Toluol wird ein beiger Feststoff isoliert.

Ausbeute: 0.77g (2.8 mmol, 38%)

- Eigenschaften:** beiger Feststoff, Smp. 54°C, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stark hygroskopisch
- ¹H NMR (CD₃CN, 200.1 MHz):** $\delta = 0.12$ [s, $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 24.1$ Hz, $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 28.1$ Hz, 9 H, Sn(CH₃)₃]; 1.80 (m, 8 H, THF); 3.67 (m, 8 H, THF); 6.15 (m, 1 H, CH); 6.22 (m, 1 H, CH); 7.57 (d, 1 H, CH)
- ¹³C NMR (CD₃CN, 50.3 MHz):** $\delta = -7.6$ [$^1J(\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 186.8$ Hz, $^1J(\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 195.4$ Hz, Sn(CH₃)₃]; 25.1, 68.2 (THF); 111.3, 121.1, 124.7, 133.9 (CH); 157.9 (CO₂)
- ¹¹⁹Sn NMR (CD₃CN, 74.6 MHz):** $\delta = -66.4$
- FAB⁺-MS:** m/z (%) = 846 (20), [(**28c**)₂+4THF-H₂] [C₃₂H₅₆N₂O₈Sn₂Li₂]
- ESI⁻-MS (0.01mg/ml, THF):** m = 274 [**28c**]⁻; 230 [(**28c**-CO₂)⁻]

Tabelle 18: Intensitäten von [**28c**]⁻ und [**28c**-CO₂]⁻ bei verschiedenen TLS

Tube-Lense-Spannung [V]	[28c] ⁻ (%)	[28c -CO ₂] ⁻ (%)
-114.9	5	100
-85	25	100
-55	80	100
-24.8	100	65

Ergebnis: **28c** wird in mäßiger Ausbeute als beiger, stark hygroskopischer Feststoff isoliert.

c) Darstellung von 2-(Dimethoxy)boryl-N-(lithiumcarboxylat)pyrrol (**28d**) durch Zinn-Bor-Austausch

Ansatz:	0.34 g	0.8 mmol	28c
	0.13 g	1.2 mmol	CIB(OMe) ₂
	20 ml		Hexan

Bei -30°C wird **28c** in Hexan in einem 50 ml Stickstoffkolben vorgelegt und langsam mit Dimethoxychlorboran versetzt. Innerhalb von zwölf Stunden läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt drei Tage. Der entstandene rosafarbene

Niederschlag wird mittels einer G4-Umkehrfritte vom Löslichen getrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	0.10 g (0.5 mmol, 68%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Smp.: 94°C, luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (DMSO, 200.1 MHz):	δ = 1.75 (m, 8 H, THF); 3.14 (s, 3 H, OCH ₃); 3.17 (s, 3 H, OCH ₃); 3.59 (m, 8 H, THF); 5.76 (dd, ³ J(HH) = 2.9 Hz, ⁴ J(HH) = 0.8 Hz, 1 H, CH); 6.12 (t, ³ J(HH) = 2.8 Hz, 1 H, CH); 6.93 (dd, ³ J(HH) = 2.8 Hz, ⁴ J(HH) = 0.9 Hz, 1 H, CH)
¹¹B NMR (DMSO, 64.2 MHz):	δ = 2.1 (THF-Addukt)
¹³C NMR (THF, 50.3 MHz):	δ = 51.3 [O(CH ₃) ₂]; 106.4, 118.1, 123.2, 125.7 (CH); 152.8 (CO ₂)

Ergebnis: 28c wird durch einen Zinn-Bor-Austausch in guter Ausbeute synthetisiert.

d) Direkte Darstellung von 28d

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO ₂ -Gas
	40 ml		THF
	5 ml	8.5 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	1.1 g	10.7 mmol	CIB(OMe) ₂

Durchführung analog zu Versuch a). Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man einen farblosen Feststoff.

Ausbeute:	1.12 g (5.9 mmol, 82%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Smp.: 94°C, luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (DMSO, 200.1 MHz):	δ = 1.75 (m, 8 H, THF); 3.14 (s, 3 H, OCH ₃); 3.17 (s, 3 H, OCH ₃); 3.59 (m, 8 H, THF); 5.86 (dd,

$^3J(\text{HH}) = 2.9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HH}) = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H, CH); 6.12 (t, $^3J(\text{HH}) = 2.8 \text{ Hz}$, 1 H, CH); 6.93 (dd, $^3J(\text{HH}) = 2.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HH}) = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H, CH)

^{11}B NMR (THF, 64.2 MHz): $\delta = 26.6$; 1.3 (THF-Addukt)

^{13}C NMR (THF, 50.3 MHz): $\delta = 51.3$ [$\text{O}(\text{CH}_3)_2$]; 106.4, 118.1, 123.2, 125.7 (CH); 152.8 (CO_2)

ESI⁻-MS (THF, 0.01 mg/ml): m/z (%) = 189 (100) [**28d**]⁻; 145 (72) [**28d**- CO_2]⁻

Ergebnis: **28d** wird in guter Ausbeute dargestellt.

Versuche 23: Darstellung von 2,5-substituierten N-(lithiumcarboxylat)pyrrolen

a) 2,5-Bis(trimethylstannyl)-N-(lithiumcarboxylat)pyrrol (**29c**)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO_2 Gas
	40 ml		THF
	10 ml	17.0 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Hexan
	3.5 g	14.5 mmol	$\text{BrSn}(\text{CH}_3)_3$

In einem 250 ml Dreihalskolben wird Pyrrol in THF vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird *n*-BuLi zugetropft und man lässt die Lösung anschließend innerhalb von zehn Minuten auf Raumtemperatur erwärmen. Über einen Zeitraum von drei Minuten wird nun CO_2 -Gas in die Lösung eingeleitet, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Man lässt die Suspension zehn Minuten bei Raumtemperatur rühren und entfernt das mit CO_2 angereicherte Lösungsmittel im Vakuum. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der wieder in THF aufgenommen wird. Die Lösung wird erneut auf -78°C abgekühlt und vorsichtig mit *t*-BuLi versetzt, wobei sich eine gelbe Lösung bildet. Die Reaktionsmischung wird für eine Stunde bei -78°C gerührt und anschließend innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird langsam $\text{BrSn}(\text{CH}_3)_3$ zugetropft, wobei sich die gelbe Lösung rot färbt. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Waschen mit THF wird das Produkt als roten Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.39 g (5.5 mmol, 76%)

Eigenschaften: roter Feststoff, Smp. 127°C, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stark hygroskopisch

¹H NMR (DMSO, 200.1 MHz): δ = 0.20 [s, 18 H, Sn(CH₃)₃]; 1.73 (m, 8 H, THF); 3.57 (m, 8 H, THF); 5.96 (d, 1 H, CH); 6.02 (d, 1 H, CH)

¹¹⁹Sn NMR (DMSO, 74.6 MHz): δ = -48.5

¹¹⁹Sn NMR (CD₃CN, 74.6 MHz): δ = -66.5

¹³C NMR (DMSO, 50.3 MHz): δ = 2.8 [Sn(CH₃)₃]; 107.5 (CH), 119.2 (CSn), 163.2 (CO₂)

ESI⁻-MS (THF, 0.01 mg/ml): m = 436 [29c]⁻; 392 [(29c-CO₂)⁻]

Tabelle 19: Intensitäten von [29c]⁻ und [29c-CO₂]⁻ bei verschiedenen TLS

Tube-Lense-Spannung [V]	[29c] ⁻ (%)	[29c-CO ₂] ⁻ (%)
-116	10	85
-86	25	80
-56	50	45

Ergebnis: 29c entsteht in guter Ausbeute.

b) 2,5-Bis(dimethoxyboryl)-N-(lithiumcarboxylat)pyrrol (29d)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO ₂ -Gas
	40 ml		THF
	10 ml	17 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.7 M in Pentan
	1.48 g	14.4 mmol	ClB(OCH ₃) ₂

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man einen roten Feststoff.

Ausbeute:	1.56 g (5.9 mmol, 82%)
Eigenschaften:	roter Feststoff, Smp.: 145°C (Zers.), luft- und feuchtigkeitsempfindlich
¹H NMR (CDCl₃, 200.1 MHz):	δ = 3.49 (s, 12 H, OCH ₃); 6.22 (d, ³ J(HH) = 2.8 Hz, 1 H, CH); 6.79 (d, ³ J(HH) = 2.8 Hz, 1 H, CH)
¹¹B NMR (CDCl₃, 64.2 MHz):	δ = 7.6 (THF-Addukt)
¹³C NMR (THF, 50.3 MHz):	δ = 45.9, 47.1 (OCH ₃); 109.2, 113.4 (CH), 159.4 (CO ₂); CB n.b.
ESI⁻-MS (THF, 0.01 mg/ml):	m/z (%) = 254 (44) [29d] ⁻ , 210 (48) [29d -CO ₂] ⁻

Ergebnis: **29d** wird in guter Ausbeute synthetisieren.

Versuche 24: Darstellung von N,N'-Bis(lithiumcarboxylat)-2,2'-dipyrro-bis-(amino)-boranen (30)

a) N,N'-Bis(lithiumcarboxylat)-2,2'-dipyrro-bis(diisopropylamino)-boran (30a)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.6 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	30 ml		THF
			CO ₂ Gas
	30 ml		THF
	5 ml	8.5 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	0.66 g	3.6 mmol	Cl ₂ BNiPr ₂

Durchführung analog zu Versuch 22a. Nach Umkristallisieren aus Toluol wird ein orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute:	0.72 g (2.1 mmol, 58 %)
Eigenschaften:	orangefarbener Feststoff, Smp. 105°C
¹H NMR (THF, 200.1 MHz):	δ = 1.13 [d, ³ J(HH) = 7 Hz, 12 H, CH(CH ₃) ₂]; 3.95 [sept., ³ J(HH) = 7 Hz, 2 H, CH(CH ₃) ₂]; 6.23 (m, 4 H, CH), 7.25 (m, 2H CH)
¹¹B NMR (THF, 64.2 MHz):	δ = 28.1

^{13}C NMR (THF, 50.3 MHz): $\delta = 19.3$ ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 46.3 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$); 113.8, 118.2, 121.2 (CH), 149.4 (CO_2); CB n.b.

Ergebnis: **30a** kann zwar isoliert werden, die Reinigung stellt jedoch ein Problem dar. Es gelang nicht, ein sauberes ^1H -NMR-Spektrum von **30a** zu erhalten.

b) N,N'-Bis(lithiumcarboxylat)-2,2'-dipyrro-tetramethylpiperidino-boran (30d)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.6 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.5 M in Hexan
	30 ml		THF
			CO_2 Gas
	30 ml		THF
	5 ml	8.5 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	0.80 g	3.6 mmol	Cl_2Btmp

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man einen beigen Feststoff.

Ausbeute: 0.72 g (1.9 mmol, 52 %)

Eigenschaften: beiger Feststoff, Smp. 93°C

^1H NMR (THF, 200.1 MHz): $\delta = 1.06$ (s, 12 H, CH_3); 1.27 (m, 6 H, CH_2), 5.95 (m, 2 H, CH), 6.21 (m, 4 H, CH); 7.28 (m, 2 H, CH)

^{11}B NMR (THF, 64.2 MHz): $\delta = 29.5$

^{13}C NMR (THF, 50.3 MHz): $\delta = 14.5$ (CH_3); 31.2, 32.0 (CH_2); 39.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; 109.3, 120.7 (CH); 152.6 (CO_2)

ESI⁻-MS (THF, 0.01 mg/ml): $m = 281$ [$(\mathbf{30d}-2\text{CO}_2)^{2-}$]

Ergebnis: Im Gegensatz zu **30a** lässt sich **30d** rein darstellen.

c) N,N'-Bis(lithiumcarboxylat)-2,2'-dipyrro-dimethylpiperidylboran (30c)

Ansatz:	1 ml	14.4 mmol	Pyrrol
	5.8 ml	14.6 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.6 M in Hexan

20 ml		THF
		CO ₂ -Gas
40 ml		THF
5 ml	8.5 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
1.38 g	7.2 mmol	Cl ₂ Bdmp

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Umkristallisieren aus Toluol fällt ein orangefarbener Feststoff an.

Ausbeute: 0.76 g (2.2 mmol, 31%)

Eigenschaften: orangefarbener Feststoff, Smp. >260°C, ab 185°C Zers.

¹H NMR (DMSO, 200.1 MHz): δ = 0.93 (d, ³J(HH) = 7 Hz, CHCH₃); 1.22 (m, 8 H, CHCH₃ und CH₂); 5.86 (dd, ³J(HH) = 2.8 Hz, ⁴J(HH) = 0.9 Hz, 1 H, CH); 6.25 (t, ³J(HH) = 2.8 Hz, 1 H, CH); 7.04 (dd, ³J(HH) = 2.7 Hz, ⁴J(HH) = 0.9 Hz, 1 H, CH)

¹¹B NMR (DMSO, 64.2 MHz): δ = 4.1 (THF-Addukt)

¹³C NMR (DMSO, 50.3 MHz): δ = 22.7 (CHCH₃); 24.6, 25.0 (CH₂); 33.7 (CHCH₃); 109.2, 113.2, 115.7 (CH); 160.5 (CO₂), CB n.b.

Ergebnis: **30c** wird in moderater Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zu **30a** und **30d** liegt laut ¹¹B-NMR-Spektrum ein THF-Addukt vor.

Versuche 25: Umsetzung von **30a** und **30d** mit Metallverbindungen

a) Umsetzung mit MCl₄ und ML₂

Tabelle 20: Liste der Ansätze zu Versuch 25a

	30a, 30d	MCl ₄ / ML ₂	LM
<i>a</i>	0.12 g, 0.35 mmol 30a	30 mg, 0.16 mmol TiCl ₄	20 ml THF
<i>b</i>	0.05 g, 0.13 mmol 30d	20 mg, 0.11 mmol TiCl ₄	20 ml THF
<i>c</i>	0.07 g, 0.18 mmol 30d	24 mg, 0.09 mmol PtCl ₄	20 ml THF
<i>d</i>	0.10 g, 0.27 mmol 30d	26 mg, 0.14 mmol Ni(OAc) ₂	20 ml THF

30a bzw. **30d** werden in einem 50 ml Stickstoffkolben bei -78°C in THF vorgelegt und langsam mit TiCl_4 versetzt. Hierbei verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach vier Stunden Rühren bei -78°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene braune Rückstand mit Hexan gewaschen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Die gewünschten Produkte **31a**, **31d** und **32d** können nicht isoliert werden. Vermutlich ist TiCl_4 eine zu starke Lewisäure und bewirkt eine Zersetzung von **30a** und **30d**. Bei *Ansatz c* wird keine Reaktion beobachtet.

b) Umsetzung von **30a** und **30d** mit Metallocendichloriden

Tabelle 21: Liste der Ansätze zu Versuch 25b

	30a, 30d	Cp_2MCl_2	LM
<i>a</i>	0.12 g, 0.35 mmol 30a	0.09 g, 0.35 mmol Cp_2TiCl_2	20 ml THF
<i>b</i>	0.06 g, 0.16 mmol 30d	0.04 g, 0.16 mmol Cp_2TiCl_2	20 ml THF
<i>c</i>	0.08g, 0.21 mmol 30d	0.06 g, 0.21 mmol Cp_2ZrCl_2	30 ml THF

Durchführung analog zu Versuch a).

Ansatz a und b: Nach der Zugabe einer Lösung von Cp_2TiCl_2 in THF verfärbt sich die Lösung kirschrot. Die Lösung wird vier Stunden bei -78°C gerührt und anschließend innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Ansatz c: Die Reaktionslösung wird nach Zugabe einer Lösung von Cp_2ZrCl_2 in THF ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fällt ein weißer Niederschlag aus, der NMR-spektroskopisch und Massen-spektrometrisch untersucht wird.

33d:

Ausbeute: 0.09 g (0.2 mmol, 81%)

Eigenschaften: weißer, schmierender Feststoff

^{11}B NMR (THF, 64.2 MHz): $\delta = 33$ (br)

^{13}C NMR (THF, 50.3 MHz): δ = 20.8 (CH₂); 24.0 (CH₃), 33.3 (CH₂); 54.5 (CCH₃); 106.5, 110.4; 118.1 (CH_{py}); 112.1 (Cp); CB n.b.

FAB-MS: m/z (%): 859 (23) [2 **33d**-CH₃]

Ergebnis: Aus *Ansatz a* und *b* können die gewünschten Produkte nicht isoliert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen weiterhin Signale der Lithium-Carboxylat-Gruppe, die auf keine Umsetzung oder eine Umsetzung zu einem Carboxylataddukt schließen lassen. Bei *Ansatz c* wird die Bildung des gewünschten Produkts **33d** durch ein FAB-Massenspektrum bestätigt. Die ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten lassen ebenfalls auf die Bildung von **33d** schließen.

Versuch 26: N-Bis(diisopropyl)amino-boryl-2,4-bis[bis(diisopropylamino)boryl]-pyrrol (**38**)

Ansatz:	0.25 g	3.6 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	3.9 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.6 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO ₂ -Gas
	40 ml		THF
	5 ml	7.2 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	2.7 g	10.8 mmol	CIB(NiPr ₂) ₂

Durchführung analog zu Versuch 23. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril wird ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.63 g (2.3 mmol, 64%)

Eigenschaften: orangefarbener Feststoff, Smp. > 260°C (ab 140°C Zers.)

^1H NMR (THF, 200.1 MHz): δ = 0.94 [d, $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz, 12 H, CH(CCH₃)₂]; 1.04 [d, $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 18 H, CH(CCH₃)₂]; 1.12 [d, $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 18 H, CH(CCH₃)₂]; 1.20 [d, $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 24 H, CH(CCH₃)₂]; 2.83 [sept., $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 2 H, CCH(CH₃)₂]; 3.38 [sept., $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz, 8 H, CCH(CH₃)₂]; 6.03 (d, $^3J(\text{HH})$ = 2 Hz, 1 H, CH); 6.65 (d, $^3J(\text{HH})$ = 2 Hz, 1 H, CH)

^{11}B NMR (THF, 64.2 MHz): $\delta = 26.4; 30.1$

^{13}C NMR (THF, 50.3 MHz): $\delta = 23.5, 23.7, 23.9, 24.8$ [$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 45.9, 46.6, 47.9 [$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 108.8 (CB), 125.3 (CH)

Ergebnis: **38** lässt sich in guter Ausbeute darstellen und mit Acetonitril reinigen. Massenspektrometrisch ließ sich **38** mit den MS-Methoden FAB, EI, CI, FD nicht untersuchen, es verblieb ein brauner Rückstand im Tiegel.

Versuch 27: Darstellung von CO_2 -geschützten 5,10,15,20-Tetraamino-5,10,15,20-tetraborapor-pyrrinogenen

a) 5,10,15,20-Tetra[bis(diisopropylamino)]-5,10,15,20-tetraboraporpyrrinogen (34a)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.6 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO_2 -Gas
	40 ml		THF
	10 ml	17.0 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	1.27 g	7.2 mmol	$\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$

Durchführung analog zu Versuch 23. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man einen roten Feststoff.

Ausbeute: 1.10 g (1.2 mmol, 67%)

Eigenschaften: roter Feststoff, Smp. > 220°C (ab 120°C Zers.)

^1H NMR (DMSO, 200.1 MHz): $\delta = 0.93$ [d, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 48 H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 2.80 [sept., $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 8 H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 6.00 (d, 4 H, CH); 6.72 (d, 4 H, CH)

^{11}B NMR (DMSO, 64.2 MHz): $\delta = 3.8$ (THF-Addukt)

^{13}C NMR (DMSO, 50.3 MHz): $\delta = 23.2$ [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 44.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 106.9, 117.2 (CH); 160.0 (CO_2); CB n.b.

Ergebnis: Die Darstellung von **34a** gelingt in guter Ausbeute. Der massenspektrometrische Nachweis durch ESI-Spektrometrie ist aufgrund der vierfach

negativen Ladung von **34a** sehr schwer und nicht eindeutig. Ein Vergleich der Isotopenmuster ist aufgrund der schlechten Auflösung und aufgrund der geringen Intensität des Signals nicht möglich.

b) 5,10,15,20-Tetra[tetramethylpiperidyl]-5,10,15,20-tetraboraporphyrinogen (34d)

Ansatz:	0.5 ml	7.2 mmol	Pyrrol
	2.9 ml	7.8 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.6 M in Hexan
	20 ml		THF
			CO ₂ -Gas
	40 ml		THF
	10 ml	17.0 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	1.60 g	7.2 mmol	Cl ₂ Btmp

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Waschen mit Dichlormethan wird ein beiger Feststoff isoliert.

Ausbeute: 0.86 g (0.8 mmol, 45%)

Eigenschaften: beiger Feststoff, Smp. >205°C, Zers.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz): δ = 1.27 [s, 48 H, C(CH₃)₂]; 1.53 (m, 24 H, CH₂); 6.49 (d, ³J(HH) = 6 Hz, 4 H, CH); 6.56 (d, ³J(HH) = 6 Hz, 4 H, CH)

¹³C NMR (THF, 125.3 MHz): δ = 16.4, 19.1 (CH₂); 31.5, 32.5 [C(CH₃)₂]; 39.5 (CH₂); 49.9, 53.4 [C(CH₃)₂], 116.7 (CB), 144.7 (CH), 147.7 (CO₂)

¹H, ¹³C-COSY (THF, 500.1 MHz): Die Zuordnung der Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum wird durch das ¹H, ¹³C-COSY-Spektrums bestätigt.

¹¹B NMR (DMSO, 64.2 MHz): δ = 23

Ergebnis: Die Darstellung von **34d** gelingt in guter Ausbeute. Eine Charakterisierung durch eine massenspektrometrische Methode (EI, CI, FAB, FD, ESI) gelingt aufgrund der vierfach negativen Ladung von **34d** nicht. Aus THF erhaltene Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet.

c) Darstellung von 5,10,15,20-Tetra[tetramethylpiperidyl]-5,10,15,20-tetrabora-3,4-dimethylporphyrinogen (36d)

Ansatz:	0.9 ml	9.5 mmol	3,4-Dimethylpyrrol
	3.9 ml	9.7 mmol	<i>n</i> -BuLi, 2.6 M in Hexan
	10 ml		THF
			CO ₂ -Gas
	17 ml		THF
	12.5 ml	20.0 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.6 M in Pentan
	2.10 g	9.5 mmol	Cl ₂ Btmp

Durchführung analog zu Versuch a). Nach Waschen mit Dichlormethan und einer Flashsäulenchromatographie an Kieselgel (3 cm, 3 cm, CH₂Cl₂, reversed phase) wird ein schwach gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.44 g (1.3 mmol, 52%)

Eigenschaften: schwach gelber Feststoff

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz): δ = 1.21 [br, 48 H, C(CH₃)₂]; 1.38 (m, 24 H, CH₂); 1.91 (s, 24 H, CH₃)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125.3 MHz): δ = 16.8 (CH₂); 29.7 [C(CH₃)₂]; 36.6 (CH₂); 47.5 [C(CH₃)₂], 130.0 (CH), 147.7 (CO₂), CB n.b.

¹¹B NMR (CD₂Cl₂, 64.2 MHz): δ = 24.8

Ergebnis: Die Darstellung von **36d** gelingt in guter Ausbeute.

Versuch 28: Umsetzung von 36d mit Mel

Ansatz:	0.10 g	0.09 mmol	36d
	0.05 g	0.34 mmol	Mel
	25 ml		THF

Die Komponenten werden in einem 50 ml Stickstoffkolben bei Raumtemperatur in THF vereinigt und drei Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand NMR-spektroskopisch und

massenspektrometrisch untersucht. Eine Reinigung durch Säulenchromatographie gelingt nicht, sie führt zur Zersetzung des Produkts.

Ausbeute:	32 mg (0.03 mmol, 34%)
Eigenschaften:	hellgelber Rückstand
¹H NMR (CD₂Cl₂, 200.1 MHz):	δ = 1.30 [s, 48 H, C(CH ₃) ₂]; 1.57 (m, 24 H, CH ₂); 1.71 (s, 24 H, CH ₃); 2.65 (s, 6 H, NCH ₃); 2.68 (s, 6 H, NCH ₃)
¹¹B NMR (CD₂Cl₂, 64.2 MHz):	δ = 34 (br)
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50,3 MHz):	δ = 16.2 (CH ₂); 21.8 (CH _{3pyr}); 27.4, 28.5 (CH ₂); 35.7, 37.2 [C(CH ₃) ₂]; 53.4 [C(CH ₃) ₂]; 58.9, 65.4 (NCH ₃); 114.3 (CH); CB (n.b.)

Versuch 29: Umsetzung von 34a und 34d mit Platinchloriden

Tabelle 22: Liste der Ansätze zu Versuch 29

	34a / 34d [mg]	Pt-Salz	eq Pt-Salz	LM	Bedingungen
a	0.05 g, 0.06 mmol 34a	PtCl ₂	1	THF	3 d, RT
b	0.04 g, 0.04 mmol 34a	PtCl ₄	1	THF	2 d, RT
c	0.05 g, 0.06 mmol 34a	PtCl ₂	1	THF	12 h, RT; 2 h, RF
d	0.05 g, 0.05 mmol 34d	PtCl ₂	1	CH ₃ CN	2 d, RT

34a bzw. **34d** werden bei Raumtemperatur in einem 50 ml Stickstoffkolben in THF bzw. Acetonitril gelöst und mit dem entsprechenden Pt-Salz versetzt. Man rührt unter den in Tabelle 22 angegebenen Bedingungen. Entstandene Niederschläge werden mittels einer G4-Umkehrfritte vom Löslichen getrennt und auf Lithium-Salz und eventuell entstandenes Pt(0) untersucht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene braune Rückstand NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht.

Ergebnis: Hinweise auf die Entstehung des gewünschten Pt-Komplexes von **34a** können aus *Ansatz d* gewonnen werden. Im FAB-Massenspektrum erhält man einen Peak bei $m/z = 898 [M+H_2]^+$ von sehr geringer Intensität (2%). Der Niederschlag wird quantitativ als LiCl charakterisiert, es entstand kein Pt(0). Bei den *Ansätzen a bis c* kann im abgetrennten Niederschlag sowohl LiCl als auch Pt(0) nachgewiesen werden, aus Massenspektren konnte kein Hinweis auf das gewünschte Produkt erhalten werden.

Versuch 30: Umsetzung von **34d** und **36d** mit Borhalogeniden

Tabelle 23: Liste der Ansätze zu Versuch 30

	34d / 34d	Reagens / LM	Bedingungen
<i>a</i>	0.10 g, 0.94 mmol 34d	2 eq BBr ₃ 30 ml Hexan	-78°C langsam auf RT
<i>b</i>	0.19 g, 0.18 mmol 34d	2 eq BCl ₃ *CH ₃ CN 30 ml CHCN ₃	24 h, RT
<i>c</i>	0.06 g, 0.06 mmol 34d	4 eq BF ₃ *OEt ₂ 30 ml Et ₂ O	3 d, RT
<i>d</i>	0.14 g, 0.12 mmol 36d	4 eq BF ₃ *OEt ₂ 30 ml Et ₂ O	24 h, RT

In einem 100 ml Stickstoffkolben werden **34d** in den in Tabelle 23 angegebenen Lösungsmitteln mit den entsprechenden Borverbindungen versetzt. Nach der Aufarbeitung werden die erhaltenen Rückstände NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

Ergebnis:

Ansatz a: Die Zersetzung des eingesetzten Edukts **34d** wird beobachtet, BBr₃ ist eine zu starke Lewisäure.

Ansatz b: Es wird keine Umsetzung beobachtet.

Ansatz c: Es wird die Bildung von **41d** beobachtet:

42d:

Ausbeute: 0.04 g (0.1 mmol, 79%)

Eigenschaften: beiger Feststoff

¹H NMR (THF, 200.1 MHz): δ = 1.50 [s, 48 H, C(CH₃)₂]; 1.71 (bs, 67 H, CH₂, fällt mit THF-Signal zusammen); 3.57 (bs, 43 H, THF); 5.86 (s, 8 H, CH), 8.44 (br, 4 H, NH)

¹¹B NMR (THF, 64.2 MHz): δ = 19.2 (br, B-tmp), -2.0

¹³C NMR (THF, 50,3 MHz): δ = 15.7 (CH₂); 17.1, 27.4 [C(CH₃)₃]; 35.7 (CH₂); 57.6 [C(CH₃)₃]; 132.6 (CH), CB n.b.

FAB-MS: m/z (%): 934 (1.3) [42d-4H+Et₂O]; 713 (2) [42d-Btmp]

Ansatz d: Analog zur Ansatz c wird die Bildung von **43d** beobachtet:

43d:

Ausbeute: 0.08 g (0.1 mmol, 65%)

Eigenschaften: beiger Feststoff

¹H NMR (THF, 200.1 MHz): δ = 1.52 [s, 48 H, C(CH₃)₂]; 1.71 (bs, CH₂, fällt mit THF-Signal zusammen); 1.91 (s, 24 H); 3.57 (br, THF); 7.11 (br, 4 H, NH)

¹¹B NMR (THF, 64.2 MHz): δ = 20.0 (br, B-tmp); -1.24

¹³C NMR (THF, 50,3 MHz): δ = 15.6 (CH₂); 21.5 (CH_{3pyr}); 27.5 (CH₂); 35.7 [C(CH₃)₃]; 57.2 [C(CH₃)₂]; 132.5 (CB, br); 132.6 (CH)

Versuch 31: Gezielte Hydrolysereaktionen an 34d und 36d

Tabelle 24: Liste der Ansätze zu Versuch 31

	34d / 36d	Reagenz	LM	Bedingungen
a	0.12 g, 0.10 mmol, 34d	2eq Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	20 ml THF	1 h, 35°C
b	0.06 g, 0.05 mmol 36d	2eq Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	20 ml THF	1 h, 35°C
c	0.13 g, 0.12 mmol 34d	4 eq H ₂ O	30 ml THF	1 d, RT

In einem 50 ml Stickstoffkolben werden **34d** bzw. **36d** in THF unter den in Tabelle 24 beschriebenen Bedingungen und Reagenzien umgesetzt. Die erhaltenen Rück-

stände nach der Aufarbeitung der Umsetzungen werden NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Bei allen durchgeführten Umsetzungen wird keine Umsetzung zwischen den eingesetzten Substanzen beobachtet.

Versuch 32: Gezielte Protonierung von **36d**

Tabelle 25: Liste der Ansätze zu Versuch 32

	36d	Reagenz	LM	Bedingungen
<i>a</i>	0.06 g, 0.05 mmol	4 eq HBF ₄ (40% in H ₂ O)	30 ml THF	1 d RT
<i>b</i>	0.08 g, 0.07 mmol	4 eq HF (48% in H ₂ O)	30 ml THF	5 h RT
<i>c</i>	0.07 g, 0.06 mmol	4 eq NH ₄ Cl	25 ml THF	1 h RF
<i>d</i>	0.12 g, 0.12 mmol	4 eq NH ₄ Cl	30 ml THF	1 d RT

In einem 100 ml Stickstoffkolben wird **36d** in THF gelöst und bei Raumtemperatur und den in Tabelle 25 angegebenen Bedingungen mit den Reagenzien versetzt. Bei *Ansatz a* und *b* verfärbt sich die zu Beginn orange Lösung violett. Das Lösungsmittel wird nach erfolgter Reaktion im Vakuum entfernt es verbleibt ein beiger Feststoff. Bei *Ansatz c* und *d* fällt ein beiger Niederschlag aus, der mittels einer G4-Umkehrfritte vom Löslichen abgetrennt und charakterisiert wird. Das Lösungsmittel der Lösung wird im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: *Ansatz a* und *b* führen zur Decarboxylierung von **36d**, es entsteht **42d**. (Charakterisierung s.o.) Die Ausbeuten betragen bei *Ansatz a* 67% (0.03 g, 0.03 mmol) und bei *Ansatz b* 72% (0.04 g, 0.04 mmol). Bei *Ansatz c* und *d* wird eine Zersetzung des Makrozyklus **36d** beobachtet. Der Niederschlag wird als tmp-Ammoniumsalz charakterisiert.

Versuch 33: Umsetzung von 36d mit Metallsalzen**Tabelle 26:** *Liste der Ansätze zu Versuch 33*

	36d	Reagenz	LM	Bedingungen
<i>a</i>	0.072 g, 0.06 mmol	1 eq Ni(OAc) ₂	25 ml THF	3 d RT
<i>b</i> ^[94]	0.025 g, 0.03 mmol	2 eq Na(OAc) ₂ , 1 eq NiCl ₂	30 ml THF	1 h RT, 3 d RF
<i>c</i> ^[95]	0.057 g, 0.05 mmol	4 eq <i>n</i> BuLi 1 eq NiCl ₂	20 ml THF 25 ml Hexan	1 h 50°C, 1 d RT
<i>d</i>	0.092 g, 0.1 mmol	1 eq PtCl ₄	30 ml THF	3 d RT

In einem 50 ml Stickstoffkolben wird 36d in THF vorgelegt und mit den verschiedenen Reagenzien unter den in Tabelle 26 angegebenen Bedingungen umgesetzt.

Ergebnis: Keine der durchgeführten Umsetzungen führt zu den gewünschten Metallkomplexen von **36d**.

6 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

δ	chemische Verschiebung
br	breit
Bu	Butyl
Cl	chemische Ionisierung
d	Tag(e)
DDQ	2,3-Dichlor-5,5-dicyano-1,4-benzochinon
dmp	2,6-Dimethylpiperidid
dur	Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
EI	Electron Impact
Et	Ethyl
ex	excess, Überschuß
h	Stunde
HR-MS	hochaufgelöstes Massenspektrum
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Isopropyl
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
M	molar
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
mmol	Millimol
mmu	10 ⁻³ molekulare Masseneinheiten
MS	Massenspektrum
n. b.	nicht beobachtet
N	normal
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz

s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, t = Triplett, q = Quartett, sept.
= Septett

NS	Number of scans (Anzahl der Meßdurchgänge im NMR-Gerät)
ppm	parts per million, millionster Teil
RF	unter Rückfluß
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SF	Schliff fett
SW	Sweep (Fensterbreite im NMR-Gerät)
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
TD	Time Domain (Anzahl der Meßpunkte bei NMR-Aufnahme pro Meßdurchgang)
THF	Tetrahydrofuran
TLS	Tube Lense Spannung
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidid
W	Watt
Z	Anzahl der Moleküle pro Zelle
Zers.	Zersetzung

7 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Rothmund, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625.
- 2 Rothmund, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2912.
- 3 Sakata, Y.; Hirano, Y.; Tatemitsu, H.; Misuri, S.; Ochiai, H.; Shibata, H.;
Tetrahedron **1989**, *45*, 4717.
- 4 Monti, D.; Tagliatesta, P.; Mancini, G.; Boschi, T.; *Angew. Chem.* **1998**, *110*,
1154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1131.
- 5 Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.
- 6 Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1373.
- 7 Barth, R. F.; Soloway, A. H.; Fairchild, R. G., *Scientific American* **1990**, *68*.
- 8 Barth, R. F.; Soloway, Brugger, R. M., *Cancer Investigation* **1996**, *14*, 534.
- 9 Soloway, A. H.; Tjarks, W.; Barnum, B.; Rong, F.-G.; Barth, R. F.; Codogni, I.
M.; Wilson, J. G., *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1515.
- 10 Brown, S. B.; Truscott, T. G.; *Chem. Ber.* **1993**, *29*, 355.
- 11 Van den Bergh, H.; *Chem. Ber.* **1986**, *22*, 430.
- 12 Bonnett, R.; *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19.
- 13 a) Ahmed, M.; Meth-Cohn, O.; *Tetrahedron Lett.* **1969**, *19*, 1493,
b) Ahmed, M.; Meth-Cohn, O.; *Chem. Com.* **1968**, 82.
- 14 Voet, D.; Voet, J. G., *Biochemie*, Wiley VCH Weinheim London, **1992**.
- 15 Deisenhofer, J.; Michel, H.; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 189; *Angew. Chem. Int.*
Ed. Engl. **1989**, *28*, 829.
- 16 Huber, R.; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**,
28, 848.
- 17 Adler, A. D.; *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- 18 Lindsey, J. S.; Schreimann, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A.
M.; *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- 19 Der N-Metall-Abstand in der Ringebeine beträgt 2 Å. Es können jedoch auch
größere Metallionen komplexiert werden, indem das koordinierende Atom
außerhalb der Ringebeine sitzt.
- 20 Woodward, R. B.; *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 651.
- 21 Ahmed, M.; Meth-Cohn, O.; *J. Chem. Soc (C)* **1971**, 2104.
- 22 Ravikanth, M.; Agarwal, N.; Kumaresan, D.; *Chemistry Letters* **2000**, 836.

- 23 Franck, B.; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 343.
- 24 a) Vogel, E.; Röhrig, P.; Sicken, M.; Knipp, B.; Herrmann, A.; Pohl, M.; Schmickler, H.; Lex, J., *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651,
b) Vogel, E., *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557.
- 25 Vogel, E.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1994**, *95-96*, 509.
- 26 Broadhurst, M. J.; Grigg, R.; Johnson, A. W.; *J. Chem. Soc.* **1971**, *C*, 3681.
- 27 Lisowski, J.; Latos-Grazynski, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428.
- 28 Lisowski, J.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L.; Latos-Grazynski, L.; *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1183.
- 29 a) König, B.; Rödel, M.; Bubenitschek, P.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7406;
b) König, B.; Rödel, M.; Bubenitschek, P.; Jones, P. G.; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 661.
- 30 Koordinationseigenschaften von Heteroelementen in Makrozyklen: Zinn: Blanda, M. T.; Horner, J. H.; Newcomb, M.; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4626; Silicium: Jung, M. E.; Xia, H.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 297.
- 31 Carrano, C. J.; Tsutsui, M.; *J. Coord. Chem.* **1977**, *7*, 125.
- 32 Belcher, W. J.; Boyd, P. D. W.; Brothers, P. J.; Liddell, M. J.; Rickard, C. E. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8416.
- 33 Belcher, W. J.; Breede, M.; Brothers, M. J.; Rickard, C. E. F.; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 8.
- 34 Weiss, A.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Brothers, J. P., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4182.
- 35 Carré, F. H.; Corriu, J.-P.; Deforth, T.; Douglas, W. E.; Siebert, W.; Weinmann, W.; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 654; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 652.
- 36 Faderl, J., Dissertation, Universität Heidelberg **1999**.
- 37 Köhler, T., Dissertation, Universität Heidelberg **2002**.
- 38 a) Fischer, H.; Klarer.; *J. Ann. Chem.* **1926**, *448*, 178;
b) Fischer, H.; Friedrich H.; Lamatsch W.; Morgenroth K. *Ann. Chem.* **1928**, *466*, Referenz 7, Seite 169
- 39 Arsenault, G. P.; Bullock, E.; MacDonald, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *50*, 2652

- 40 Lin, Y.; Lash, T. D.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 52, 9441.
- 41 Lee, C.-H., Li, F.; Iwamoto, K.; Dadok, J.; Bothner-By, A. A.; Lindsey, J. S.,
Tetrahedron **1995**, 43, 11645.
- 42 Osgerby, J. M.; Pluscec, J.; Kim, Y. C.; Boyer, F.; Stojanac, N.; Mah, H. D.;
MacDonald, S. F.; *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2652.
- 43 Bauer, V. J.; Clive, D. L. J.; Dolphin, D.; Paine III., J. B.; Harris, F. L.; King, M.
M.; Loder, J.; Wang, S.-W. C.; Woodward, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105,
6429.
- 44 Eckert, A. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1999**.
- 45 Cairns, T. L.; McKusick, B. C.; Weinmayr, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73,
1270.
- 46 Bindungslängen und -winkel von Thiophen: S–C1: 1.71 Å; C1–C2: 1.37 Å;
C2–C3: 1.42 Å; C4–S–C1: 92.1°; S–C1–C2: 111.3°; C1–C2–C3: 112.3°.
- 47 Chadwick, D. J.; Willbe, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1977**, 8, 887.
- 48 Ziegler, A.; pers. Mitteilung, **1999**.
- 49 Nöth, H.; Wrackmeyer, B.; *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer
Verlag **1978**, 165.
- 50 Vogel, E.; *Pure Appl. Chem* **1990**, 62, 557.
- 51 *International Tables for X-Ray-Crystallographie*, Vol. III, Kynoch Press,
Birmingham, **1968**, 275.
- 52 Wrackmeyer, B.; Nöth, H.; *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1075.
- 53 Nieth, N., pers. Mitteilung, Februar **2002**.
- 54 Wrackmeyer, B.; pers. Mitteilung, Borchemikertagung, **2001**.
- 55 Nöth, H.; Meister, W.; *Chem. Ber.* **1961**, 94, 509.
- 56 Sanger, M. J.; Angelici, R. J.; *Organometallics* **1994**, 13, 1821.
- 57 Lin, Y.; Lash, T. D.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9441.
- 58 Genge, J. W.; Urbach, A.; Sanson, P.; Sessler, J. L.; *Synlett* **1996**, 187.
- 59 Faderl, J.; Deobald, B.; Guillard, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; *Eur. J. Inorg.
Chem.* **1999**, 399.
- 60 Rudolf, W.-D.; Houben Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Stuttgart,
New York, Thieme, 4. Auflage, **1994**, 186.
- 61 Jones, R. A.; *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* Vol. 48, J. Wiley &
Sons, New York **1990**, 22.
- 62 a) Lavalley, D. K.; *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 691.

- b) Lavalley, D. K.; *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 955.
- c) Lavalley, D. K.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1095.
- d) Lavalley, D. K. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3987.
- 63 ElAmin, B.; Anantharamaiah, G. M.; Royer, G. P.; Means, G. E.; *J. Org. Chem.* **1972**, *44*, 3442.
- 64 Bull, S. D.; Davies, S. G.; Fenton, G.; Mulvaney, A. W.; Prasad, R., S.; Smith, A. D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3765.
- 65 a) Lavalley, D. K.; White, A.; Diaz, A.; Battioni, J.-P.; Mansuy, D.; *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 30, 3521.
- b) D`Silva, C.; Walzer, D. A.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6715.
- 66 a) Wünsch, E.; *Methoden der Organischen Chemie*, **1975**, Bd. 15, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart.
- b) Hasan, I.; Marinelli, E. R.; Lin, L.-C- C.; Fowler, F. W.; Levy, A. B.; *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 157.
- 67 Martina, S.; Enkelmann, V.; Wegner, G.; Schlüter, A. D.; *Synthesis* **1991**, 613.
- 68 Chadwick, D. J.; Hodgson, S. T.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **1983**, 93.
- 69 Barba, V.; pers. Mitteilung, **2001**.
- 70 Carey, F. A.; Sunberg, R. J.; *Organische Chemie*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, **1995**.
- 71 Katritzky, A. R.; Akutagawa, K.; *Org. Prep. Proc. Int.* **1988**, *20* (6), 585.
- 72 Gross, J. H.; Eckert, A.; Siebert, W.; *J. Mass. Spectrom.* **2002**, *37*, 541.
- 73 Lehmann, W. D.; *Massenspektrometrie in der Biochemie*; Heidelberg, Berlin, Oxford, Spektrum, Akad. Verl., **1996**, 59.
- 74 Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240.
- 75 a) Yamashita, M.; Fenn, J. B.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451.
- b) Yamashita, M.; Fenn, J. B.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4671.
- 76 Faderl, J.; Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1996**.
- 77 Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Kral, V.; *Chem. Commun.* **1998**, 1.
- 78 Floriani, C.; *Chem. Commun.* **1996**, 1257.
- 79 Hesse, M.; Meier, H.; Zeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, New York, 5. überarb. Aufl.; Thieme, **1995**.
- 80 M. J. Crossley, University Sydney, pers. Mitteilung, Mai **2002**.

- 81 Lehmann, W. D.; *Massenspektrometrie in der Biochemie*; Heidelberg, Berlin, Oxford, Spektrum, Akad. Verl., **1996**, 121.
- 82 Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3595.
- 83 Baker, M. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C.; *Organometallics* **2002**, *21*, 2674.
- 84 Sheldrick, G. M.; SHELXTL, V5.10 NT, Universität Göttingen, **1998**
- 85 a) Niedenzu, K.; Beyer, H.; Jenne, H.; *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2649,
b) Nöth, H.; Vahrenkamp, H.; *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049.
- 86 Gerrard, W.; Hudson, H. R.; Mooney, E. F.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168.
- 87 Weinschenck, T.; Zulassungsarbeit, Universität Heidelberg, **2000**.
- 88 a) Aubrey, D. W.; Lappert, M. F.; Majumdar, M. K.; *J. Chem. Soc.* **1962**, 4088.
b) Aubrey, D. W.; Gerrard, W.; Mooney, E. F.; *J. Chem. Soc.* **1962**, 1786.
- 89 Maringgele, W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.; Meller, A.; *Main Group Metall Chem.* **1999**, *22*, 715.
- 90 Wiberg, E.; Smedsrud, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *225*, 204.
- 91 Carsten Präsang, Universität Marburg, pers. Mitteilung, Borchemikertagung **2000**.
- 92 Clark, H. C.; Willis, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1888.
- 93 a) Baldwin, J. E.; Bottaro, J. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 624;
b) Perkin, W. H.; Plant, S. G. P.; *J. Chem. Soc.* **1924**, 1503;
c) Schofield, K.; *Hetero-Aromatic Compounds*, Butterworths, London, **1967**, 52 und 54.
- 94 Analoges Vorgehen zu: Baker, M. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C., *Organometallics* **2002**, *21*, 2674.
- 95 Analoges Vorgehen zu: Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3595.

8 ANHANG

8.1 Röntgenstrukturdaten

Identification code	9	11a
Empirical formula	C ₁₀ H ₈ I ₂ S ₂	C ₃₄ H ₄₈ B ₂ N ₂ S ₄ Cl ₄
Formula weight	446.08	776.40
Temperature	103(2) K	
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P - 1	P - 1
Unit cell dimensions	a = 6.08(2)Å, α = 89.378 (6)° b = 9.75(3)Å, β = 84.183 (7)° c = 11.11(4)Å, γ = 72.61 (6)°	a = 10.43(2)Å, α = 72.91 (3)° b = 10.86(2)Å, β = 65.32 (2)° c = 10.99(2)Å, γ = 64.73 (2)°
Volume	625.5 (4) Å ³	1014.8 (2) Å ³
Z	2	1
Density (calculated)	2.37 g/cm ³	1.27 g/cm ³
Absorption coefficient	5.322 mm ⁻¹	0.524 mm ⁻¹
F (000)	412	408
Crystal size	0.23 x 0.18 x 0.05 mm ³	0.54 x .28 x 0.17 mm ³
Θ _{max}	32°	30°
Index ranges	-8/+9, -14/+14, 0/+16	-13/+15, -15/+15, 0/+16
Reflections collected	10469	6767
Observed reflections	4204	5628
Final R indices		
[I > 2σ(I)]	0.0218	0.0361
wR2	0.0535	0.1025
max diff. peak/hole	1.260 / - 0.619 e. Å ⁻³	0.755 / -0.573 e. Å ⁻³

Identification code	29a	30a
Empirical formula	$C_{16}H_{30}B_2N_2Cl_2S$	$C_{16}H_{26}BN_3$
Formula weight	375.00	271.21
Temperature	17382)K	190(2)K
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	P2(1)/c	P - 1
Unit cell dimensions	$a = 12.48 (14)\text{\AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 12.23 (13)\text{\AA}, \beta = 112.28(2)^\circ$ $c = 14.71(2)\text{\AA}, \gamma = 90^\circ$	$a = 7.650(5)\text{\AA}, \alpha = 72.74(10)^\circ$ $b = 9.648(7)\text{\AA}, \beta = 74.48(10)^\circ$ $c = 12.268(9)\text{\AA}, \gamma = 81.94(10)^\circ$
Volume	2078.7\AA^3	831.4\AA^3
Z	4	2
Density (calculated)	1.198 g/cm^3	1.1083 mg/m^3
Absorption coefficient	0.412 mm^{-1}	0.064 mm^{-1}
F (000)	800	296
Crystal size	$0.60 \times 0.24 \times 0.16 \text{ mm}^3$	$0.31 \times 0.28 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Θ_{\max}	28.35°	28.29°
Index ranges	-16/+15, 0/+16, 0/+19	-9/10, -11/12, 0/16
Reflections collected	13957	7649
Observed reflections	5007	3784
Final R indices		
$[I > 2\sigma(I)]$	0.0349	0.0413
wR2	0.0945	0.1150
max diff. peak/hole	$0.465 / -0.303 \text{ e. \AA}^{-3}$	$0.234 / -0.141 \text{ e. \AA}^{-3}$

8.2 Spektrenanhang

	<u>Seite:</u>
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{6}$ in CD_2Cl_2	133
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{8}$ in CD_2Cl_2	134
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{11a}$ in CDCl_3	135
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{18d}$ in C_6D_6	136
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-}/^{119}\text{-Sn-Spektrum von } \mathbf{28c}$ in CD_3CN	137
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{30c}$ in dmsO	138
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{34d}$ in $\text{d}_8\text{-THF}$	139
$^1\text{H-NMR-}/^{13}\text{C-NMR-Spektrum von } \mathbf{42d}$ in $\text{d}_8\text{-THF}$	140
$^{19}\text{F-}/^{11}\text{B-NMR-Spektrum von } \mathbf{42d}$ in $\text{d}_8\text{-THF}$	141
$^{19}\text{F-}/^{11}\text{B-NMR-Spektrum von HF und HBF}_4$	142

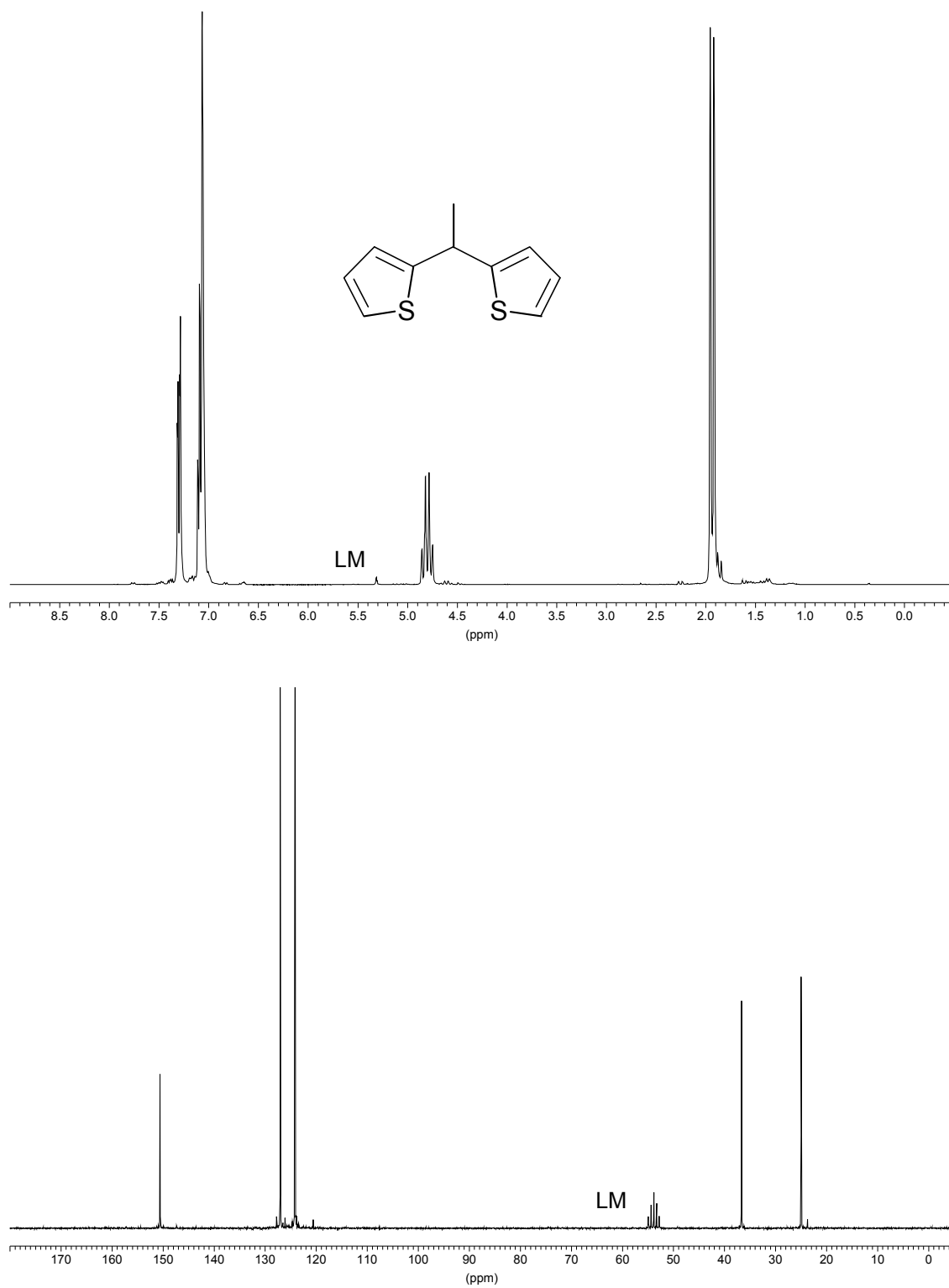


Abbildung.1: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6** in CD_2Cl_2

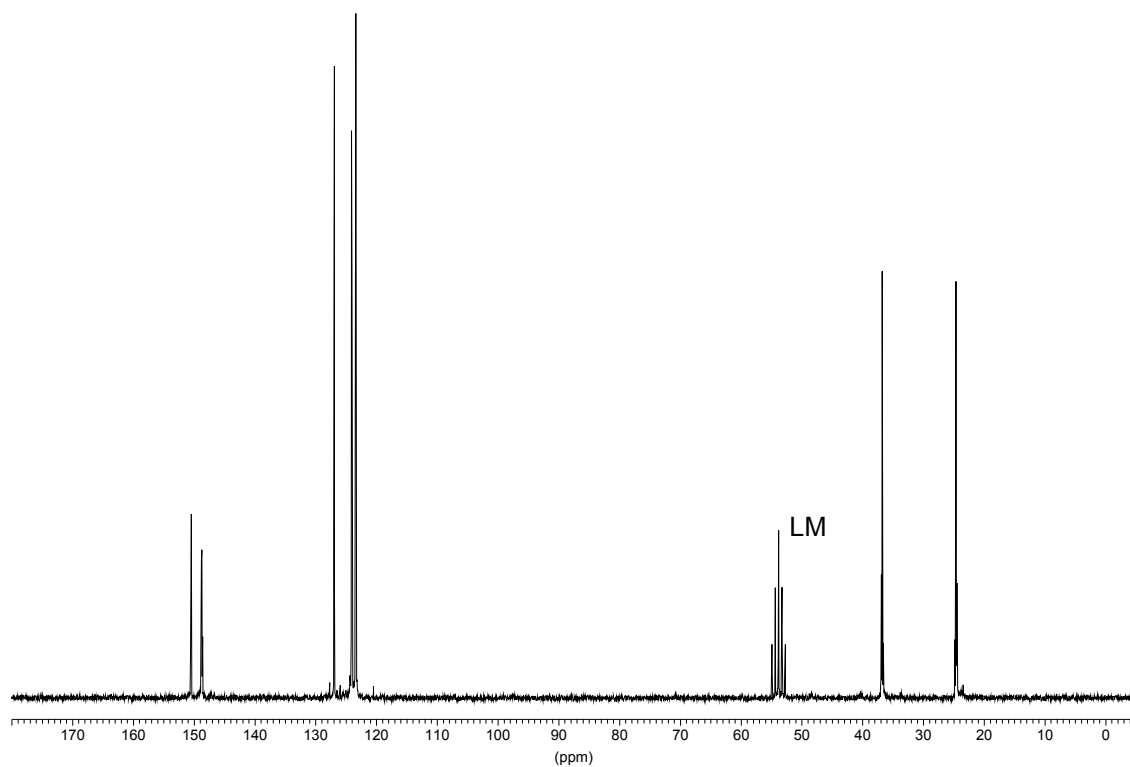
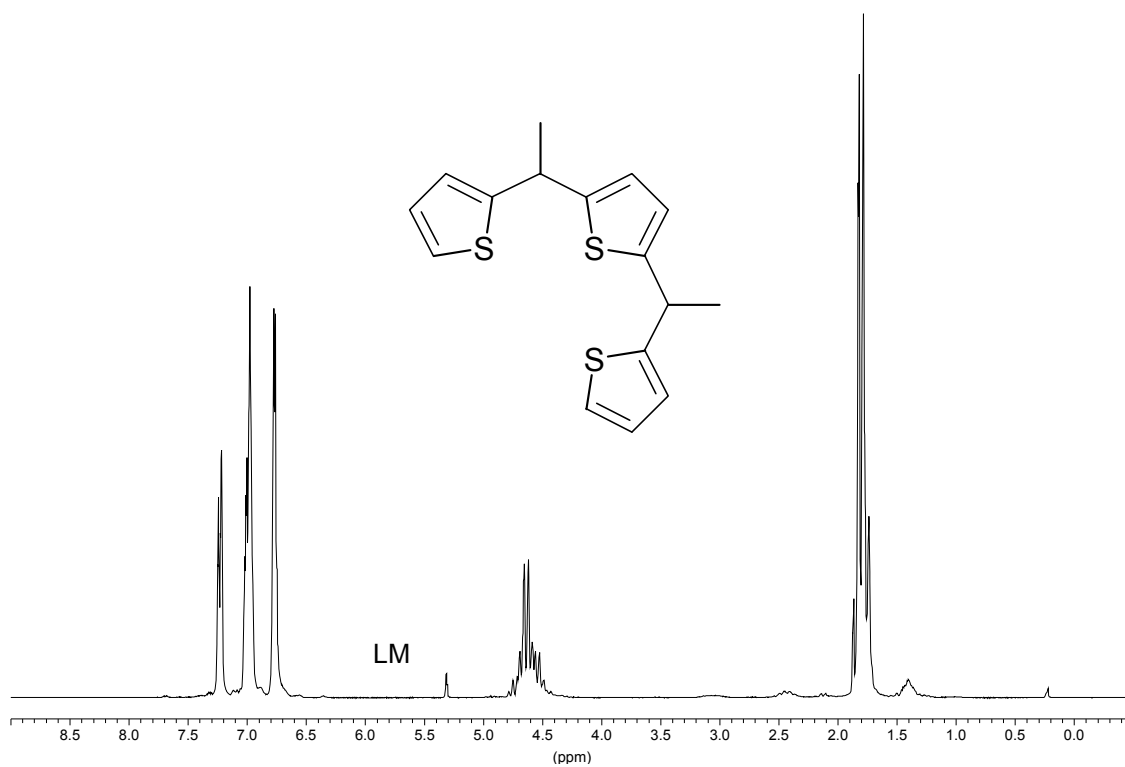


Abbildung 2: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** in CD_2Cl_2

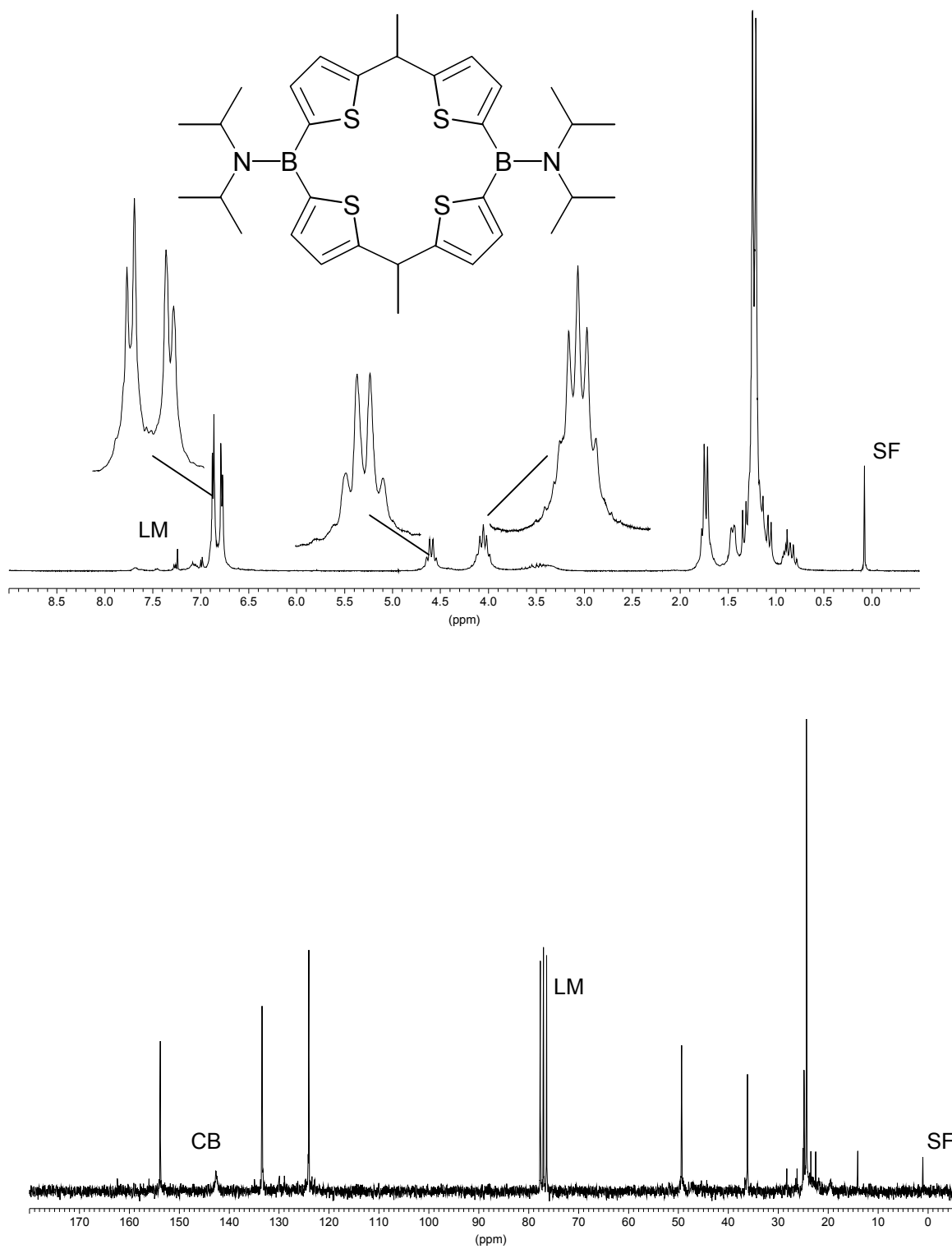


Abbildung 3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **11a** in CDCl_3

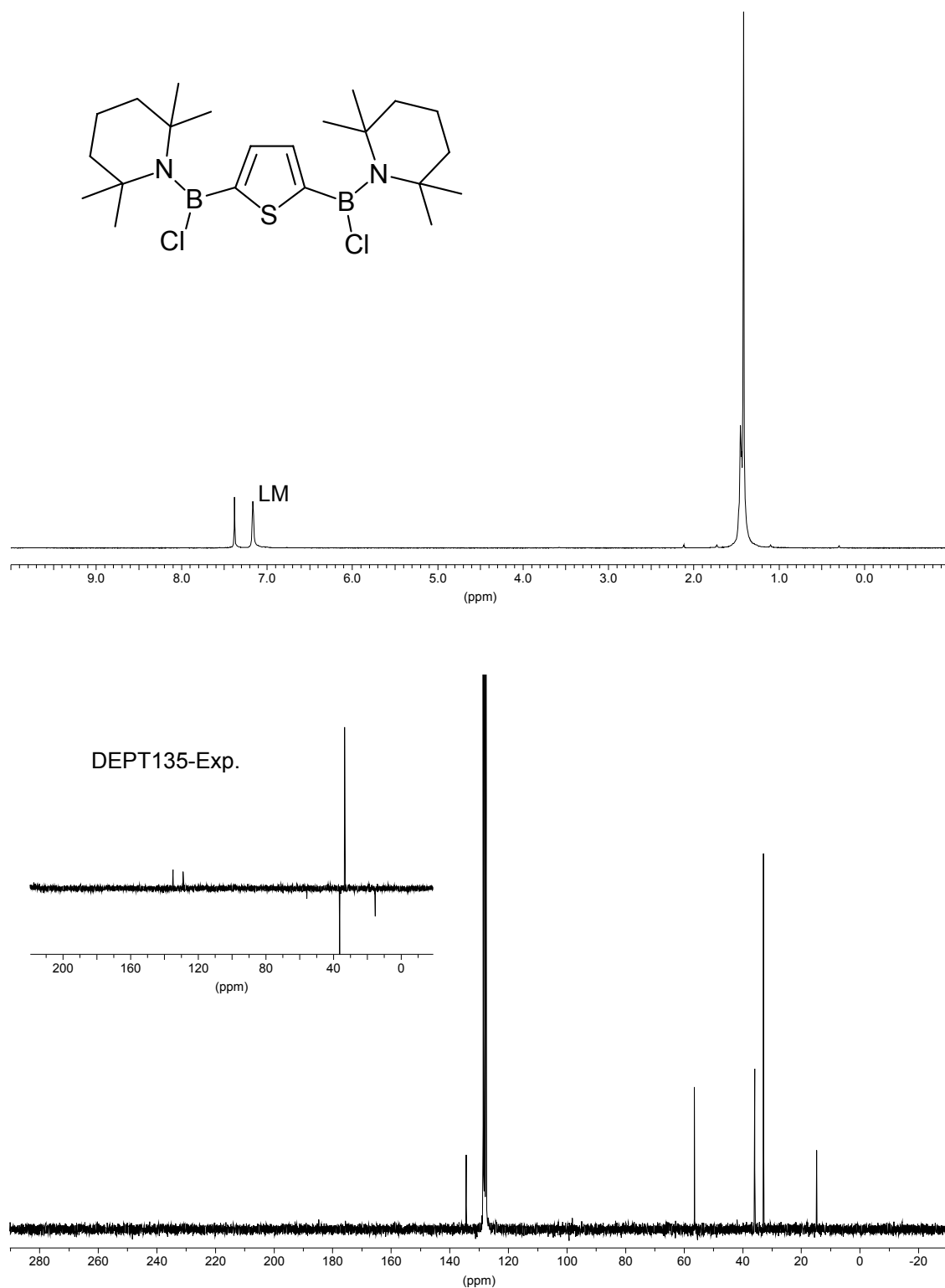


Abbildung 5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **18d** in C_6D_6

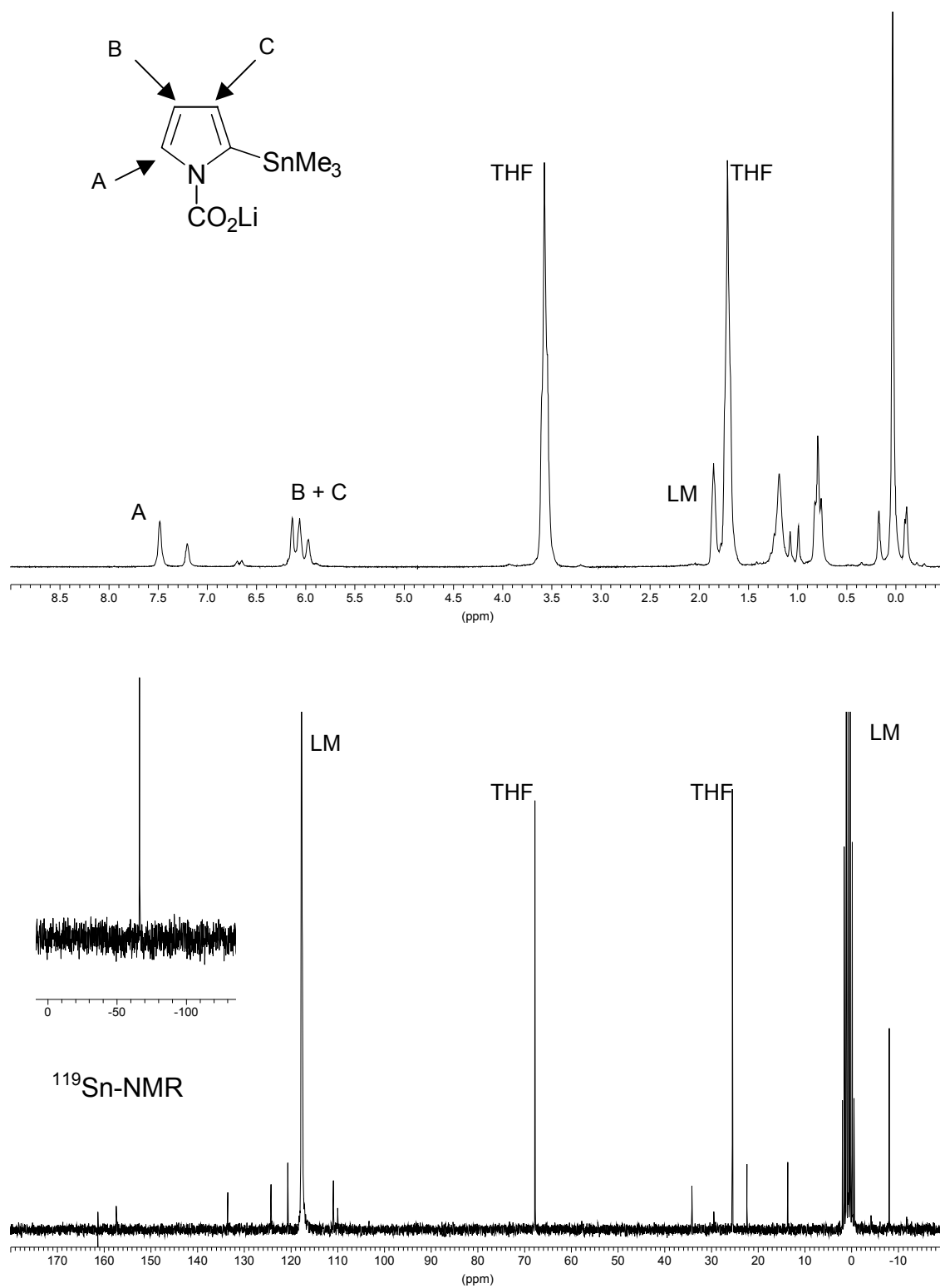


Abbildung 6: ¹H-, ¹¹⁹Sn- und ¹³C-NMR-Spektren von **28c** in CD₃CN

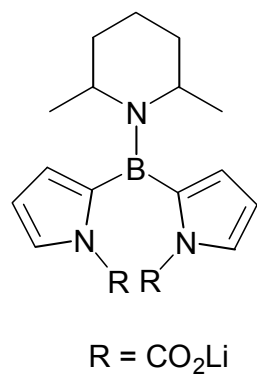
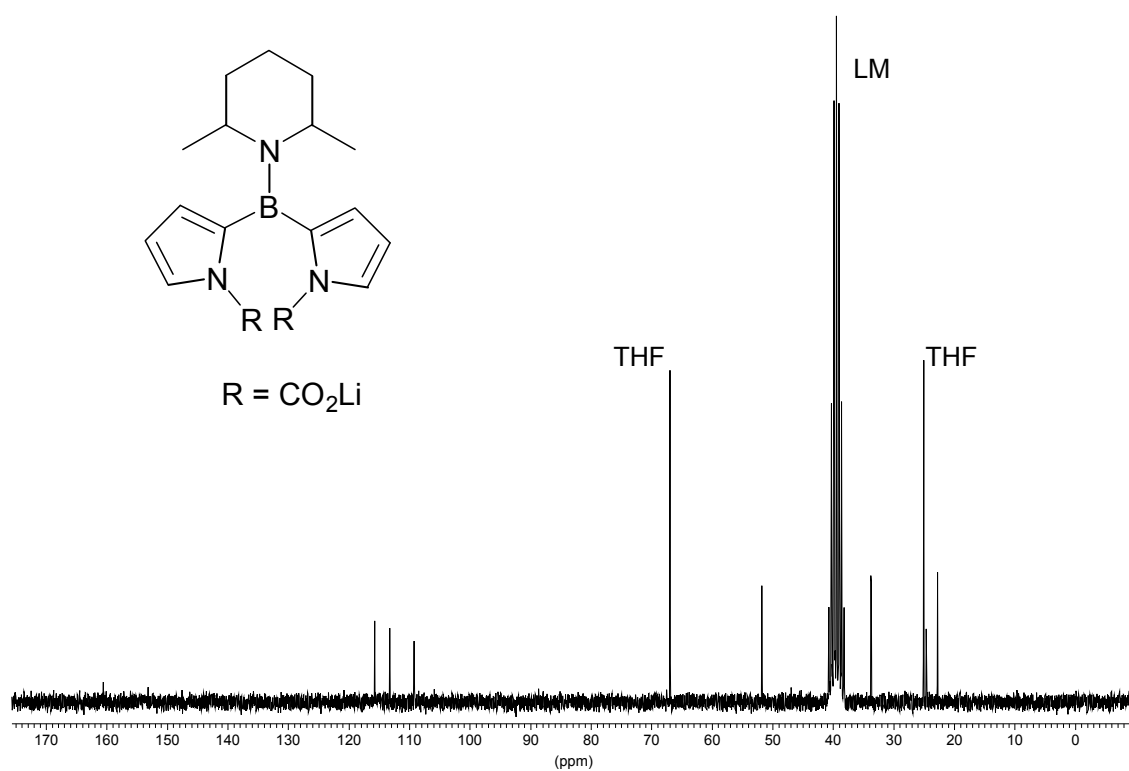
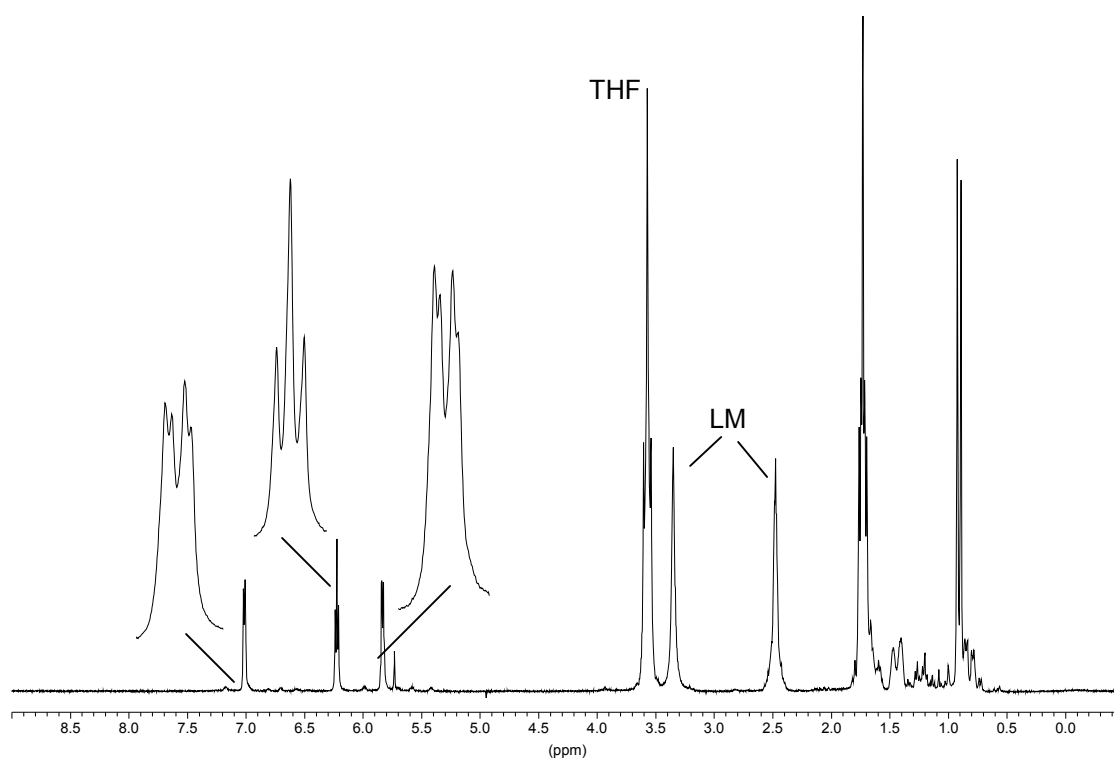


Abbildung 7: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **30d** in dmsd

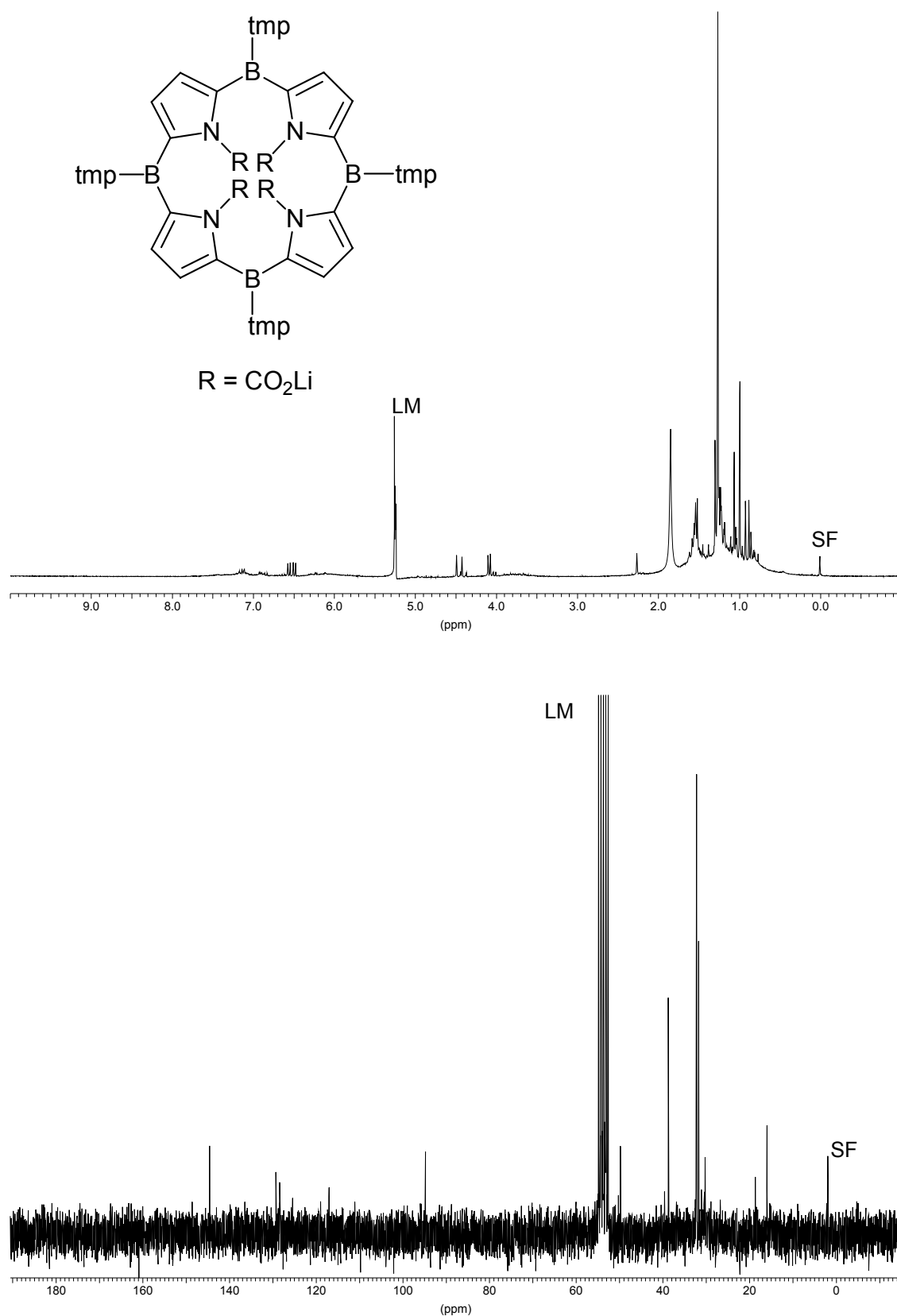


Abbildung 8: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **34d** in CD_2Cl_2

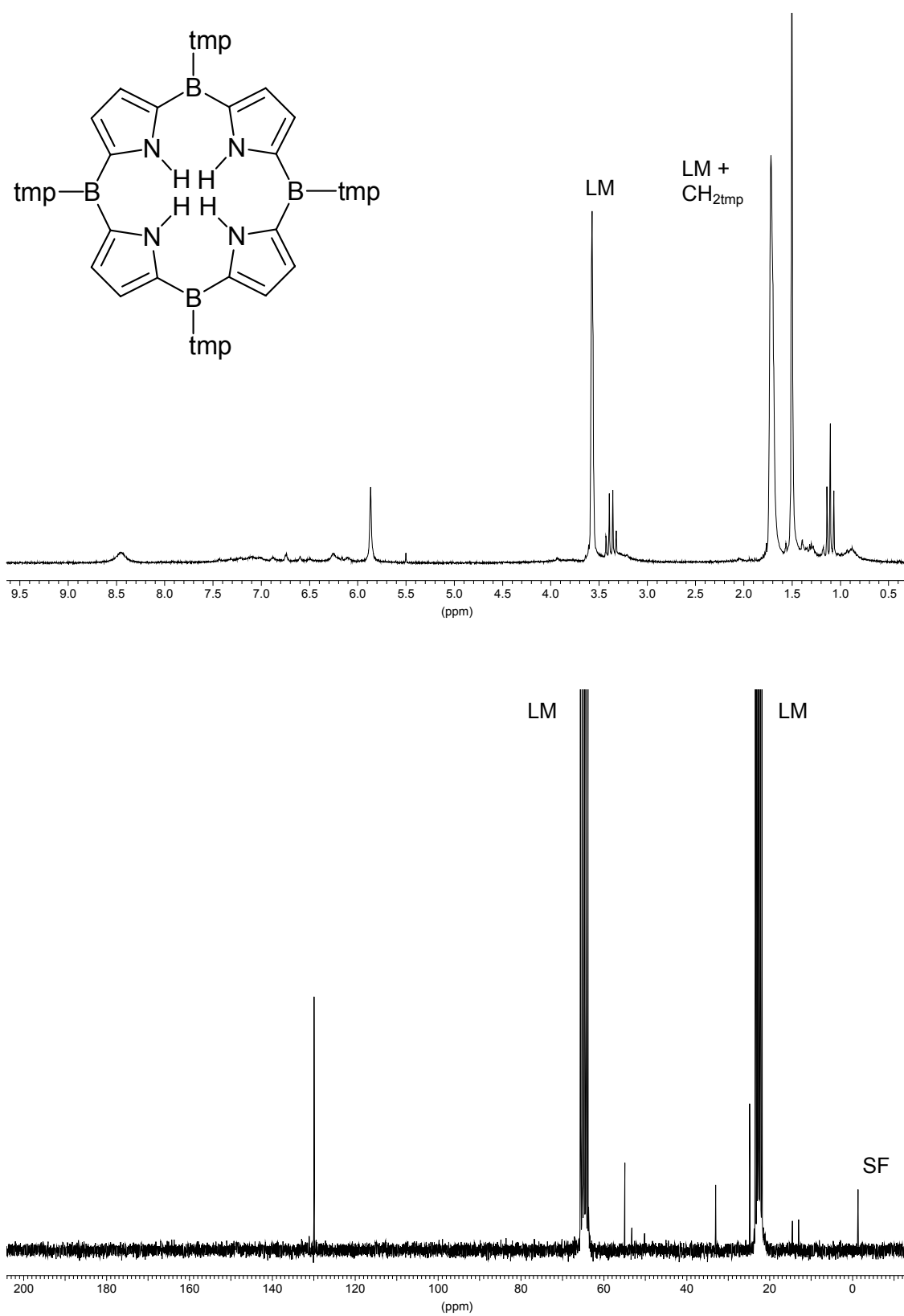


Abbildung 9: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **42d** in d_8 -THF

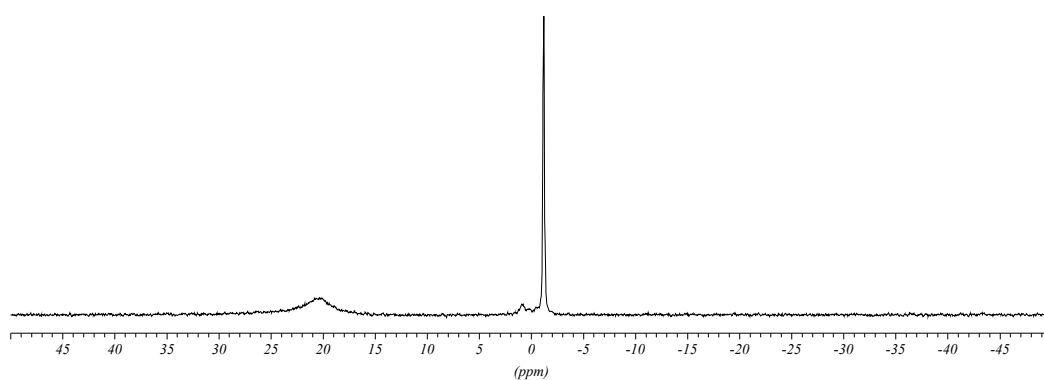
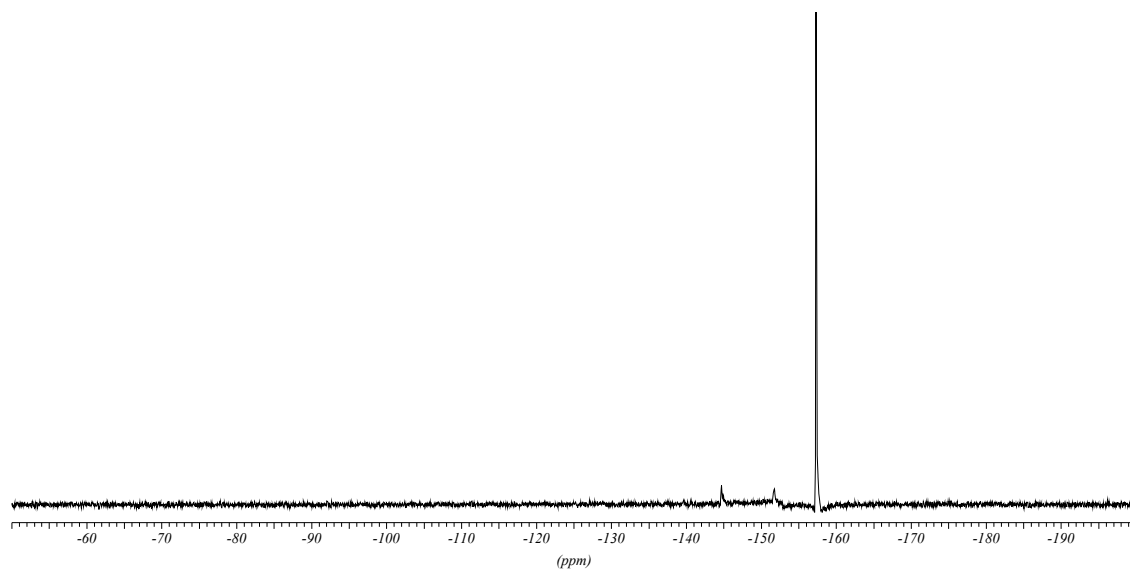


Abbildung 10: ^{19}F - NMR- bzw. ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung von **42d**

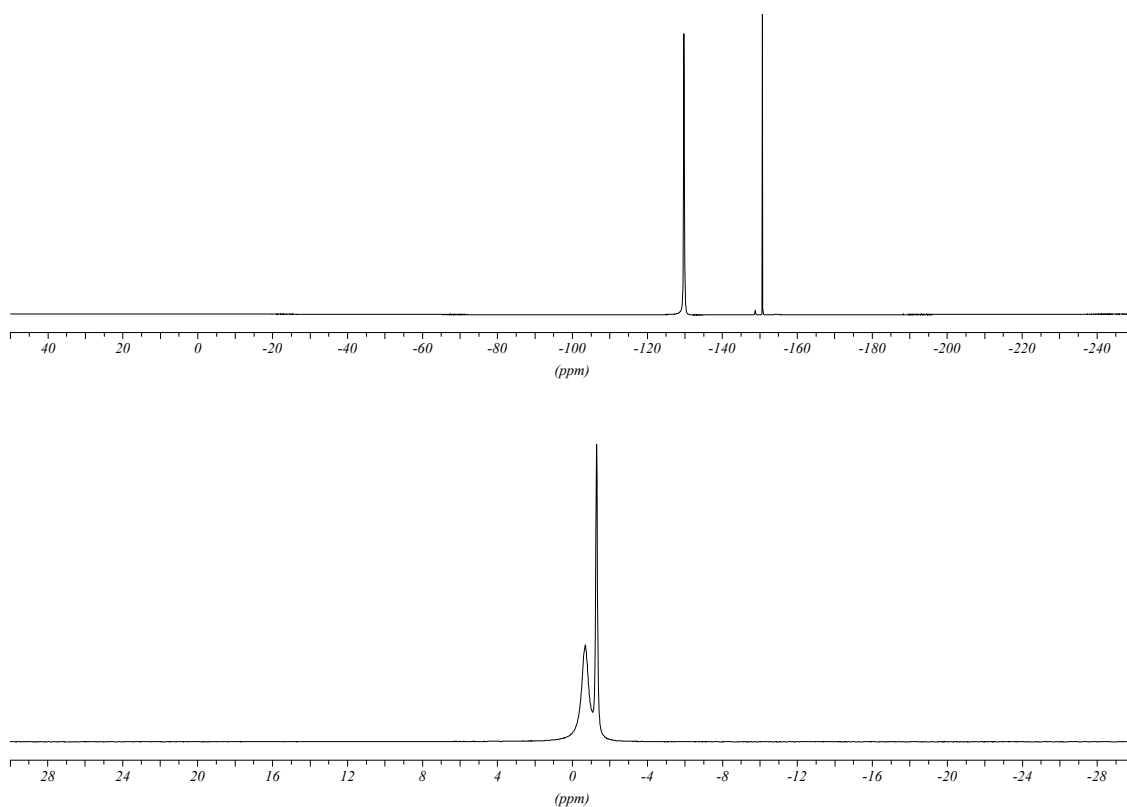


Abbildung 11: ^{19}F -NMR- bzw. ^{11}B -NMR-Spektren der verwendeten HF-Lsg.

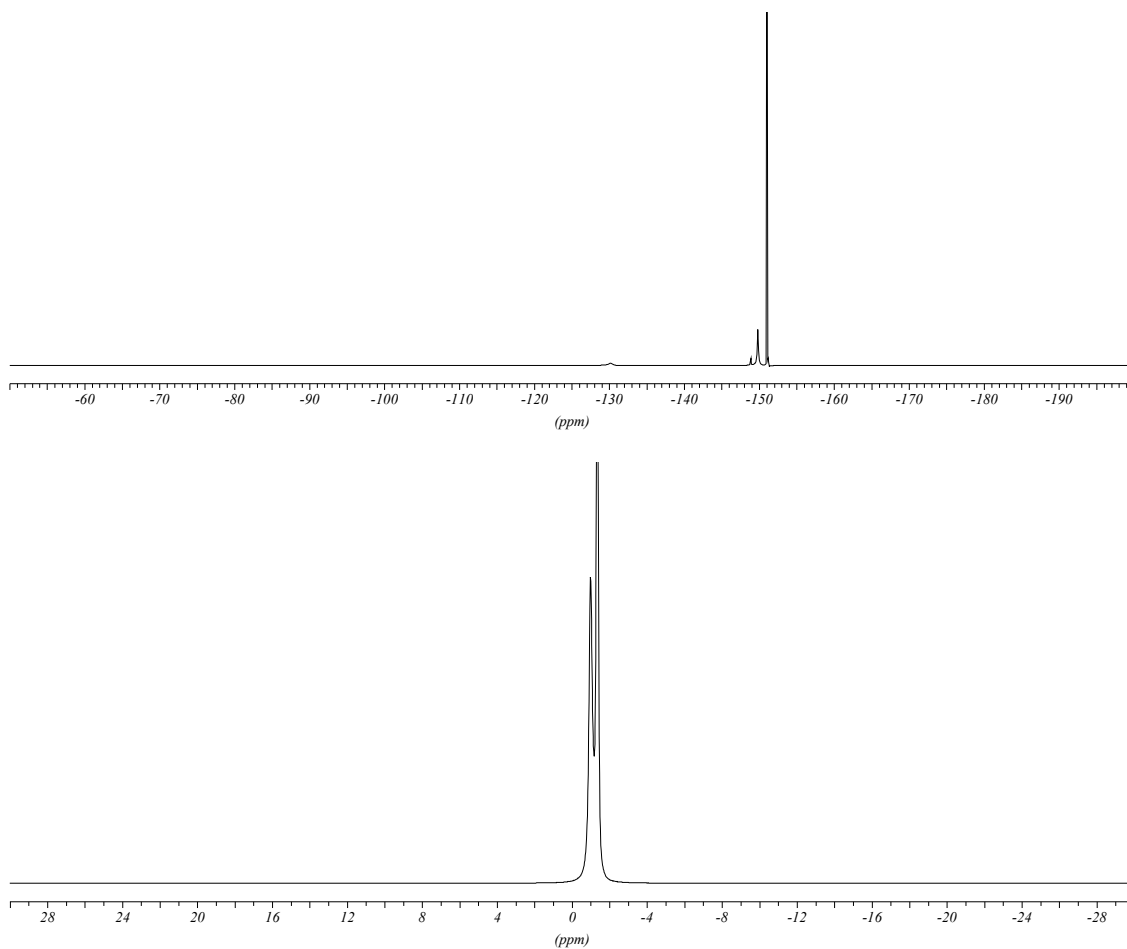


Abbildung 11: ^{19}F -NMR- bzw. ^{11}B -NMR-Spektren von HBF_4

Danksagung

Bei den Damen Danuta Gutruf, Beate Termin, Ute Kohl und Herrn Steffen Sandhöfner bedanke ich mich für die Durchführung von NMR-spektroskopischen Messungen. Besonders erwähnen möchte ich das Team der Massenspektrometrischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts Angelika Seith und Norbert Nieth für ihr großes Engagement. Ein besonders großer Dank geht an den Leiter der Massenspektrometrischen Abteilung Herrn Dr. J. Groß für die Durchführung zahlreicher ESI-Massenspektren sowie seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Bei Herrn Dr. Hans Pritzkow bedanke ich mich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Allen Angestellten der Verwaltung und Werkstätten der Chem. Institute der Universität Heidelberg danke ich für ihre Kooperationsbereitschaft. Besonders erwähnen möchte ich German Sternberger. In ihm habe ich während der Zeit unserer Fahrgemeinschaft einen wahren Freund gewonnen.

Meinen Forschungspraktikanten Kara Ranaghan und Petterie Elsner danke ich für ihre engagierte Mitarbeit an dieser Arbeit.

Für die sorgfältige und rasche Durchsicht des Manuskripts bedanke ich mich herzlich bei Dr. Peter Greiwe und Dr. Gerald Kohl. Persönlicher Dank gilt den (Ex-)Arbeitskreismitgliedern der Aks Siebert, Wadepohl und Enders für das gute Arbeitsklima. Dies sind die Damen und Herren B. Bach, Dr. V. Barba, Dr. M. Bayer, Dr. M. Enders, Dr. J. Faderl, L. Fernandez, P. Fernandez, O. Fritz, Dr. A. Ginsberg, D. Görz, A. Goswami, Dr. P. Greiwe, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, Dr. G. Kohl, U. Kohl, Dr. T. Köhler, Dr. W. Lößlein, L. Loersch, Dr. A. Maier, Dr. C.-J. Maier, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Y. Nie, Dr. S. Rihm, V. Scherban, Dr. T. Sackner, R. Schütze, Dr. A. Wacker, Prof. H. Wadepohl, T. Weinschenck, A. Weiß, Prof. G. Yan und Dr. A. Ziegler.

Thomas Lindner und Matthias Peter danke ich für viele fachliche Diskussionen über Organische Chemie, die weit über Kaffeepausen unter Kollegen hinausgingen.

Ein großer Dank gilt meinen Freundinnen Sandra Hummel, Ute Kohl, Alexandra Koster, Helen Vortisch sowie Herrn Dr. Rüdiger Merkel.

Meinem Freund Andre Weiß danke ich für seine stete Unterstützung und die aufbauenden Worte.

Der größte Dank gilt meinen Eltern. Durch ihre Unterstützung und ihr Verständnis haben sie einen nicht unwesentlichen Teil am Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

„Ich erkläre hiermit Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.“

Anke Eckert