

**Monomere Imidazoylborane –
Synthese, Strukturen und Reaktivität**

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKERIN DANIELA GÖRZ
AUS HEIDELBERG
2003

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKERIN DANIELA GÖRZ
AUS HEIDELBERG
2003

**Monomere Imidazoylborane –
Synthese, Strukturen und Reaktivität**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert
Prof. Dr. Peter Comba

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 2003

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

Success is going from failure without losing enthusiasm.

(Sir Winston Churchill)

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

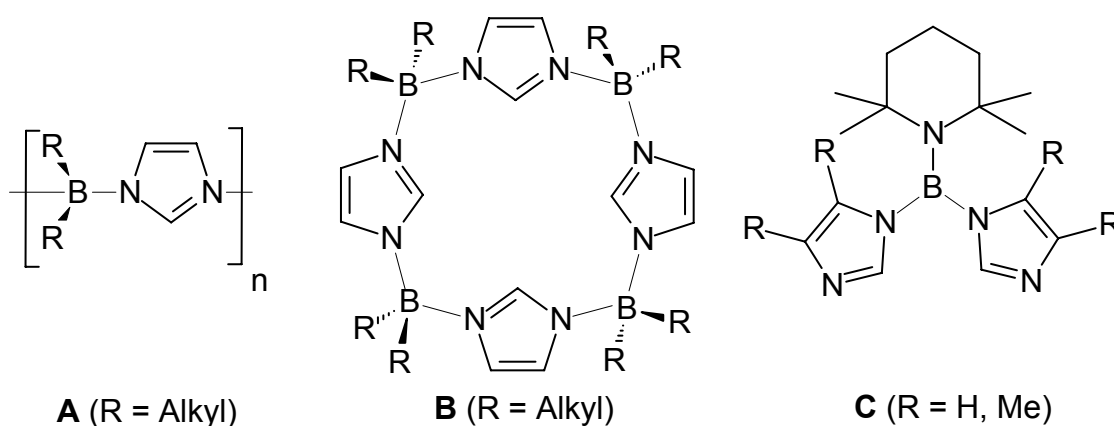
1 Einleitung	4
2 Aufgabenstellung	10
3 Beschreibung der Ergebnisse	12
3.1 Synthese und Struktur monomerer 1-Imidazolylborane	12
3.1.1 1-[Bis(dimethylamino)boryl]imidazol (2)	12
3.1.2 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (3a), 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]- 4,5-dimethylimidazol (3b) und Kristallstrukturanalysen von 3a , 3b	13
3.1.3 Synthese und Kristallstrukturanalyse von 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]- benzimidazol (3c)	17
3.2 Monomere 1-Imidazolylborane als N-Nucleophile	19
3.2.1 Lewis-Säure/Base-Addukte von 3	19
3.2.1.1 Bildung der Trifluorboran-Addukte 4 und Kristallstrukturanalyse von 4a	20
3.2.1.2 Reaktivität von 3a gegenüber BCl ₃ , BBr ₃ und BI ₃	22
3.2.1.3 3-Trihydroboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (5d), 3-Triethylboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (5e) und Kristallstrukturanalyse von 5e	25
3.2.1.4 Umsetzung von 3a mit Chlorbis(diisopropylamino)boran	26
3.2.2 N-Borylimidazole als Liganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexen ...	28
3.2.2.1 1-Bis(diisopropylamino)boryl-imidazol-N ³ -3- (pentacarbonyl)molybdän (9a)	29
3.2.2.2 1-Bis(diisopropylamino)boryl-imidazol-N ³ -3- (pentacarbonyl)wolfram (9b)	30
3.2.2.3 {1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol-N ³ }dicarbonyl[η ⁵ - (methyl-cyclopentadienyl)]mangan (10)	30
3.2.2.4 Kristallstrukturanalysen und Diskussion der Bindungsverhältnisse von 9a , 10	31

3.2.3	Bisimidazole aus 3a und bifunktionellen Elektrophilen	33
3.2.3.1	Bis[3-bis(diisopropylamino)boryl-4,5-dimethyl-1-imidazolyl]- methandiiodid (11)	34
3.2.3.2	Bis[3-bis(diisopropylamino)boryl-4,5-dimethyl-1-imidazolyl]- diphenylsilandichlorid (12)	35
3.2.3.3	Umsetzung von 3b mit (η^5 -Methylcyclopentadienyl)- cobaltbisethen.	36
3.3	Lithiierte Imidazolylborane als C-Nucleophile	37
3.3.1	1-Bis(diisopropylaminoboryl)-2-methyl-imidazol (15)	37
3.3.2	1,2-Bis-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (16): Synthese und Reaktion mit BF ₃	38
3.4	Trifluorboran-Imidazol-2-yliden Anionen	40
3.4.1	Deprotonierung von 4a zu dem anionischen Carben 20	40
3.4.2	Umsetzung von 20 mit Elementhalogeniden der vierten Hauptgruppe	41
3.4.2.1	Synthese von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2- methyl-imidazol-2-yliden (21)	42
3.4.2.2	3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylsilyl- imidazol-2-yliden (22)	43
3.4.2.3	Darstellung und Kristallstrukturanalyse von 3-Trifluorboran-1-bis- (diisopropylamino)boryl-2-trimethylstannyl-imidazol-2-yliden (23)	45
3.4.3	Komplexe aus 20 und Übergangsmetallkomplexen.	47
3.4.3.1	Lithium 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-imidazolyl- formyl-tetracarbonyleisen (24)	47
3.4.3.2	Synthese von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)- boryl-2-(triphenylphosphan)kupfer(I)-imidazol-2-yliden (25)	48
3.4.3.3	Darstellung und Kristallstrukturanalyse von 3-Trifluorboran-1-bis-(diiso- propylamino)boryl-2-(triphenylphosphan)gold(I)-imidazol-2-yliden (26)	50
3.4.3.4	Synthese und Struktur von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)- boryl-2-(triphenylphosphan)-gold(I)-4,5-dimethyl- imidazol-2-yliden (27)	52
3.4.3.5	Synthese und Struktur von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)- boryl-2-(triphenylphosphan)gold(I)-benzimidazol-2-yliden (28)	54
3.4.3.6	Hydrolytische Abspaltung des Diisopropylaminoboryl- substituenten in 26	57

3.5	1,3-Diboryl-substituierte 2,3-Dihydroimidazole	60
3.5.1	Versuche zur reduktiven Desulfurierung von 1,3-Diboryl-substituierten 4,5-Dimethyl-Imidazolthionen	60
3.5.1.1	Darstellung der Diboryl-substituierten Imidazolthione 30 und Kristallstrukturanalyse von 30a	61
3.5.1.2	Umsetzung von 30a mit Raney-Nickel	64
3.5.2	Umsetzung von 3c mit Hydroborierungsreagenzien	65
4	Zusammenfassung	69
5	Experimenteller Teil	75
5.1	Allgemeines	75
5.2	Beschreibung der Versuche	77
6	Liste der verwendeten Abkürzungen	106
7	Literaturverzeichnis	107
8	Spektrenanhang	112
9	Kristallstrukturdaten	123

1 Einleitung

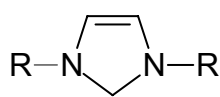
1-(Diorganoboryl)imidazole wurden bereits in den sechziger Jahren durch Spaltung der Silizium–Stickstoff-Bindung in Silylimidazolen mit Halogenboranen und durch Reaktion von Diethyl(dimethylamino)boran mit Imidazol synthetisiert.^[1] Die Produkte dieser Umsetzungen sind farblose, glasartige Verbindungen, die in organischen Lösungsmitteln hochviskose Lösungen bilden – offensichtlich aufgrund intermolekularer Assoziation. Viskositätsmessungen, kryoskopische Untersuchungen sowie die erhaltenen massenspektrometrischen Daten stehen im Einklang mit einer assoziierten Struktur (**A**), die durch Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen zwischen dem elektronisch nicht gesättigtem Boratom und dem unsubstituierten Imidazol-Sickstoffatom zustande kommt. Neben polymeren Produkten konnten in analogen Umsetzungen auch diskrete cyclo-tetramere (**B**)^[1a, 2] und cyclo-pentamere^[2c] 1-(Diorganoboryl)imidazole sowie ein borverbrücktes Bisimidazol^[2d] (**C**) erhalten werden.



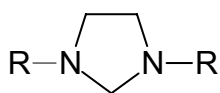
Nur sehr wenige monomere 1-Borylimidazole sind publiziert,^[3] und über ihre Reaktivität ist nichts bekannt.

Die Chemie der aus N,N'-disubstituierten Imidazolium-Salzen durch Deprotonierung erhältlichen N-heterozyklischen Carbene (im folgenden als NHC bezeichnet) erlebt seit der Isolierung der ersten stabilen Imidazol-2-ylidene (**D**) durch Arduengo et al. im Jahre 1991^[4] eine Renaissance. Neben Derivaten des Imidazol-2-ylidens konnten auch gesättigte Analoga wie beispielsweise **E**^[5] synthetisiert werden, die sich jedoch als weniger stabil erwiesen, was auf ein Fehlen an aromatischer Stabilisierungsenergie zurückgeführt wurde. Interessanterweise stellte sich heraus,

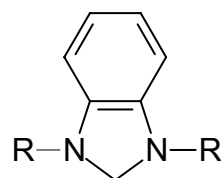
dass das Benzimidazol Derivat **F** zwar topologisch den ungesättigten Carbenen zuzuordnen ist, aber sowohl in spektroskopischer und struktureller Hinsicht als auch bzgl. seiner Reaktivität den gesättigten Carbenen näher steht.^[6] Desweiteren wurden das offenkettige Carben **G**^[7], die aus Triazol und Thiazol abgeleiteten Verbindungen **H**^[8] und **I**^[9] sowie heterozyklische Silylene und Germylene^[10] dargestellt.



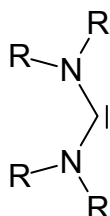
D (R = Ad)



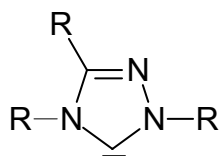
E (R = Mes)



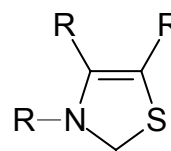
F (R = 2,2-Dimethylpropyl)



G (R = Mes)



H (R = Ph)

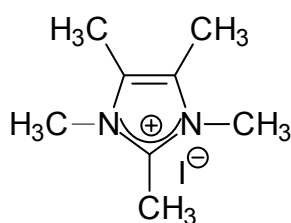


I (R = 2,6-Diisopropylphenyl)

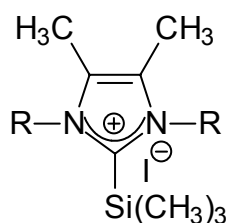
Die bemerkenswerte Stabilität von NHC beruht auf elektronischen Gegebenheiten innerhalb ihres σ - und π -Gerüsts. Grundzustand dieser Heterozyklen ist ein elektronischer Singulettzustand. Der -I Effekt der Stickstoffatome induziert eine Vergrößerung des energetischen Abstandes zwischen Singulett- und Triplett-Zustand, indem das nichtbindende σ Orbital stabilisiert wird, während das p - π Orbital energetisch unverändert bleibt. Aus diesem Grunde zeichnen sich NHC durch ein tieflegendes HOMO, ein hochenergetisches LUMO und somit durch hohe nucleophile Reaktivität aus.^[10] Hierdurch unterscheiden sie sich von den herkömmlichen Carbenen wie z. B. R_2C , die aufgrund ihres Elektronendefizites starke Elektrophile darstellen. Zusätzliche Mesomeriestabilisierung durch die freien Elektronenpaare der beiden dem Carben-Kohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatome führt zu einem 3-Zentren-4-Elektronen-System. Auf diese Weise bleibt die elektronische Neutralität des Carbenzentrums durch eine Kombination aus induktiven (σ -Akzeptor) und mesomeren Effekten (π -Donor) gewahrt, so dass NHC von einem "push-pull" Effekt

profitieren. Ihre bemerkenswerte Stabilität wurde in mehreren theoretischen Studien untersucht, die zu zwei konträren Bindungstheorien führten. Ciolowski et al.^[11] gehen davon aus, dass die Stabilität der 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidene nahezu ausschließlich auf Ladungsübertragung innerhalb des σ -Elektronengerüsts zurückzuführen sei, während Heinemann^[12] sowie Frenking und Böhme^[13] sie als hauptsächlich durch Delokalisierung im Rahmen des π -Elektronengerüsts bedingt ansehen.

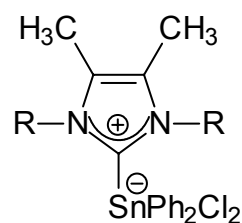
Herkömmliche Carbene sind relativ schwache σ -Donoren und aus diesem Grunde bei der Bildung von Metallkomplexen auf die stabilisierende Wirkung einer π -Rückbindung angewiesen. Dagegen können NHC als nucleophile Zweielektronen-Liganden ähnlich den Aminen und Ethern auch an solche Metalle koordinieren, die im allgemeinen keine π -Rückbindungen eingehen. So sind zahlreiche Komplexe mit Elementen der vierten Hauptgruppe bekannt (**J**, **K**, **L**).^[14]



J

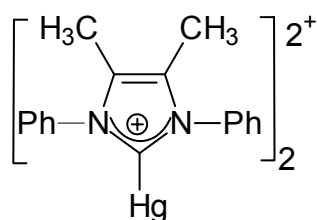


K (R = Me, Et, *i*Pr)

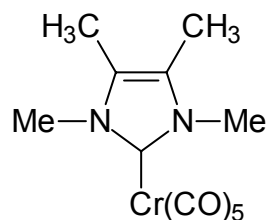


L (R = Me, Et, *i*Pr)

Metallkomplexe mit NHC als Liganden waren schon lange vor der Isolierung der freien Spezies bekannt. Bereits 1968 synthetisierten Öfele und Wanzlick die Komplexe **M** und **N** aus Imidazoliumionen und metallhaltigen Vorstufen, deren Basizität zur Deprotonierung der organischen Substrate ausreicht.^[15]



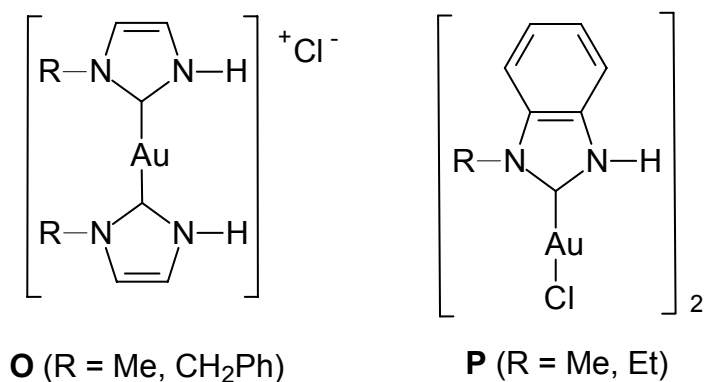
M



N

Seit Entdeckung der freien NHC werden Carbenkomplexe am einfachsten durch Ligandenaustauschreaktionen an Metall-Komplexen dargestellt. Diese Methode

eröffnet beispielsweise die Möglichkeit, auf einfache Weise Carben-Gold-Komplexe zu synthetisieren, die mittels der Fischer-Methode schwer zu erhalten sind.^[16] Burini et al.^[17] synthetisierten C-Imidazolylgold(I)-Komplexe und gewannen in saurem Medium unerwartet die Carbenkomplexe **O**. Der selbe Arbeitskreis setzte trimeres 1-Benzyl-2-gold(I)imidazol mit Iodethan um und erhielt so mononucleare Gold(I)-Carbenderivate.^[18] Lin et al. berichteten über die Darstellung verschiedener Gold(I)-Carbenkomplexe des Typs **P**.^[19] Anhand von Kristallstrukturanalysen konnte festgestellt werden, dass die Moleküle sowohl über intermolekulare Au–Au-Wechselwirkung als auch durch π – π -Interaktion der aromatischen Systeme miteinander verbunden vorliegen.

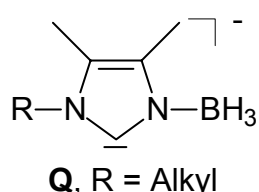


Aufgrund dieser Wechselwirkungen sind die Verbindungen **P** in festem Zustand lumineszent (lange Lebenszeiten bei RT). Gold(I)-Zentren sind bereits seit den 70er Jahren dafür bekannt, attraktive intermolekulare Gold–Gold-Wechselwirkungen auszubilden, welche die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen besitzen.^[20] Diese schwache Bindungsbeziehung tritt senkrecht zur Hauptachse der linearen zweifach koordinierten Goldzentren auf und führt je nach sterischen Gegebenheiten zu ketten- und schichtförmiger Aggregation der Moleküle oder zu intermolekularer Paarbildung der Goldatome. Die zugrundeliegende $5d^{10}$ – $5d^{10}$ -Wechselwirkung geht auf eine Einmischung der $6s$ -Zustände zurück, deren energetischer Abstand durch relativistische Effekte stark verringert ist.^[21] In einem Übersichtsartikel von Pyykö^[22] werden die vorhandenen theoretischen und experimentellen Daten über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Au(I) und anderen Schwermetallen zusammengefasst. Eine solche über schwache Kräfte vermittelte Selbstorganisation von Molekülen zu supramolekularen Aggregaten ist in den letzten Jahren zu einer

wichtigen Forschungsrichtung geworden.^[23] Lin et al.^[24] gelang es beispielsweise, eine einfache Synthese flüssigkristalliner Gold(I)dicarbene zu entwickeln, die sich u.a. durch große thermische Stabilität auszeichnen. Eine Inkorporation von Gold(I)-Carbenkomplexen in dieses Gebiet erscheint zudem lohnend, als sie bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften aufweisen und zudem Verwendung in der Medizin finden.^[24]

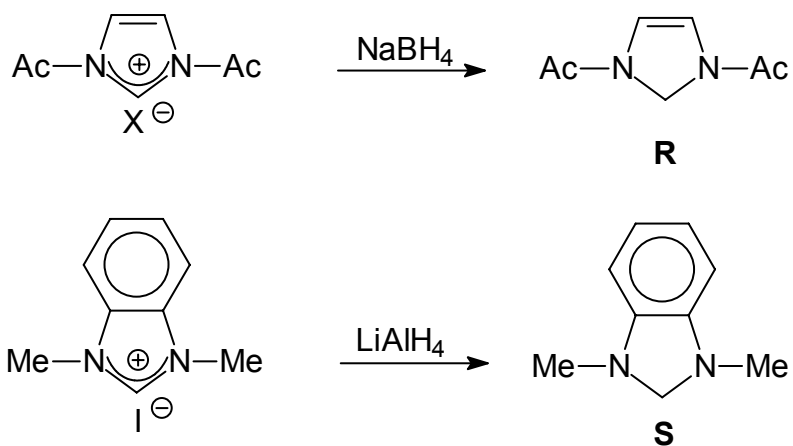
Generell sind die NHC zu universellen Liganden in der metallorganischen und anorganischen Koordinationschemie geworden. Seit Herrmann et al.^[25] durch spektroskopische Studien ihre bemerkenswerte Ähnlichkeit mit elektronenreichen Organophosphanen feststellten – beide Verbindungsklassen besitzen einen ausgeprägten σ -Donor Charakter mit nur geringer Tendenz zur Ausbildung von π -Rückbindungen – konnten sie diese als Liganden in der metallorganischen Katalyse ergänzen und z.T. sogar ersetzen. In diesem Zusammenhang besonders hervorzuheben ist, dass die NHC mit Übergangsmetallen sowohl in hohen als auch in niedrigen Oxidationsstufen kompatibel sind. Ihre Vorteile gegenüber den Phosphanliganden liegen ferner in ihrer höheren Aktivität und breiteren Anwendbarkeit.^[26] Verwendung finden sie beispielsweise in der Heck- und Suzuki-Kupplung^[27], bei Arylaminierungen^[28], der Hydroformylierung^[29], der CH-Aktivierung^[30] und der Olefinmetathese. Aufgrund dieser vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von NHC wurde bereits eine grosse Anzahl Alkyl- und Aryl-substituierter NHC synthetisiert.

Bislang beschäftigen sich einige wenige Arbeitsgruppen mit der Synthese andersartig substituierter Imidazol-2-ylidene. Fehlhammer et al.^[31] stellten durch Deprotonierung von Tris(3-methylimidazolyl)borat und Umsetzung mit Metallhalogeniden Übergangsmetall-Carbenkomplexe her, in denen die Carben-Einheiten über BH-Gruppen miteinander verbunden sind. Weitere Beispiele für Boryl-substituierte NHC sind die durch Deprotonierung von neutralen N-Boran-Addukten erhältlichen anionischen 3-Boran-1-alkylimidazol-2-ylidene **Q**.^[32]



Diese Anionen erweisen sich als ausgezeichnete Liganden in Metallkomplexen von Mangan, Titan, Eisen^[33] sowie von Vanadium, Scandium,^[34] Silizium und Zinn.^[35]

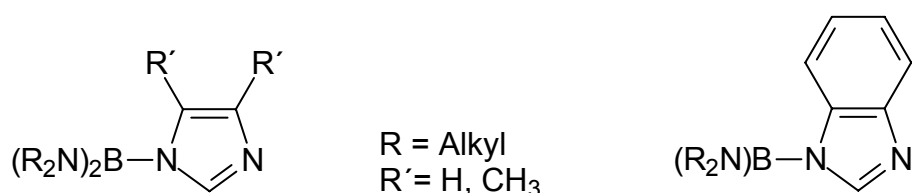
Durch partielle Hydrierung von 1,3-Diacyl-imidazolium-Salzen werden, wie Scharf et al.^[36] feststellten, 2,3-Dihydro-imidazole (**R**) erhalten. Die Acylsubstituenten wirken hierbei der durch den Verlust der Aromatizität bedingten Instabilität von **R** durch partielle Delokalisation der neugebildeten Doppelbindung entgegen. Aus diesem Grunde sind analoge alkylsubstituierte Systeme **S** nur vom Benzimidazol bekannt, da bei Reduktion der entsprechenden Benzimidazolium-Salze keine Aufhebung der Aromatizität sondern lediglich Umwandlung eines 10 π - in ein 6 π -Elektronen-System erfolgt.^[37] 2,3-Dihydroimidazole und 2,3-Dihydrobenzimidazole mit borhaltigen Substituenten sind bisher nicht bekannt.



2 Aufgabenstellung

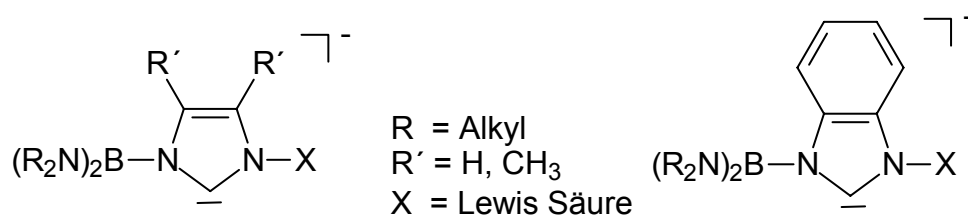
In der vorliegenden Arbeit werden drei Teilgebiete der Imidazolyboranchemie untersucht.

Ein Ziel besteht darin, verschiedene monomere Imidazolyborane zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.



Diese Verbindungen sollen durch Umsetzung mit Halogen- und Alkylboranen verschiedener Lewis-Acidität unter Bildung von Zwitterionen auf ihre nucleophile Reaktivität sowie durch Umsetzung mit photochemisch aktivierten Metallcarbonylen auf ihre Ligandeneigenschaften untersucht werden. Ferner sollen sie durch Reaktion mit bifunktionellen Elektrophilen zum Aufbau von Bisimidazolen verwendet werden.

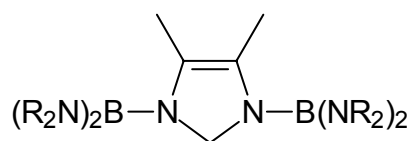
Im zweiten Teil dieser Arbeit wird analysiert, ob durch Umsetzung der zwitterionischen Imidazolyborane mit Alkylolithiumverbindungen eine Quarternisierung des trigonalen Boratoms zu beobachten ist oder durch Deprotonierung an C(2) anionische Imidazol-2-ylidene gebildet werden.



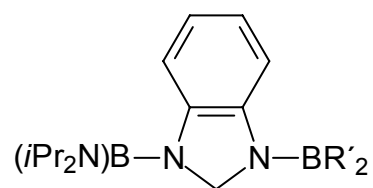
Diese sollen gegebenenfalls auf ihre Stabilität sowie Reaktivität gegenüber elektrophilen Verbindungen der vierten Hauptgruppe und geeigneten Metallkomplexfragmenten untersucht werden.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese Diboryl-substituierter 2,3-Dihydroimidazole.

Zwei Ansätze werden hierbei verfolgt: Zum einen ist zu untersuchen, ob 1,3-Diboryl-substituierte 2,3-Dihydro-4,5-dimethyl-imidazolthione mittels Raney-Nickel reaktiv zu den entsprechenden 2,3-Dihydro-imidazolen desulfuriert werden können. Zum anderen soll ein monomeres Boryl-substituiertes Benzimidazol durch Hydroborierung in ein 2,3-Dihydro-benzimidazol mit zwei borhaltigen Substituenten überführt werden.



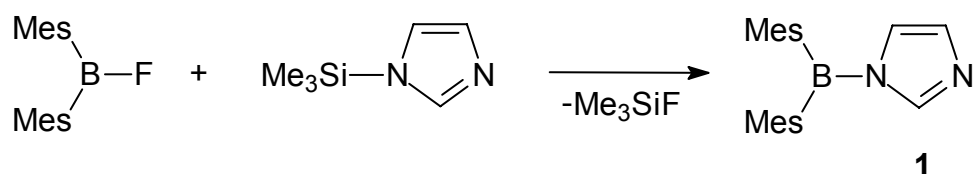
R = Alkyl
R' = H
R'₂ = Cat.



3 Beschreibung der Ergebnisse

3.1 Synthese und Struktur monomerer 1-Imidazolylborane

Im Rahmen meiner Diplomarbeit^[38] konnte festgestellt werden, dass 1-(Dimesitylboryl)imidazol (**1**) als monomere Verbindung durch Umsetzung von Dimesitylfluorboran mit 1-(Trimethylsilyl)imidazol erhalten wird, wobei die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Boratom eine Aggregation zu höhermolekularen Spezies verhindern. Eine vollständige Charakterisierung von **1** gelang jedoch nicht.



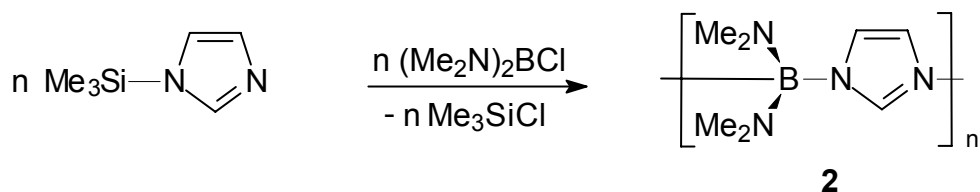
3.1.1 1-[Bis(dimethylamino)boryl]imidazol (**2**)

Neben der Möglichkeit, die Bildung intermolekularer Addukte von 1-Imidazolylboranen durch sterische Effekte zu erschweren, besteht die Möglichkeit, dies durch elektronische Absättigung des elektrophilen Borzentrums mittels π -Donorsubstituenten zu erreichen.

Um zu untersuchen, ob der elektronendonierende Effekt von zwei Aminogruppen für diesen Zweck ausreicht, wird Chlorbis(dimethylamino)boran mit 1-(Trimethylsilyl)imidazol bei -78°C in THF umgesetzt.

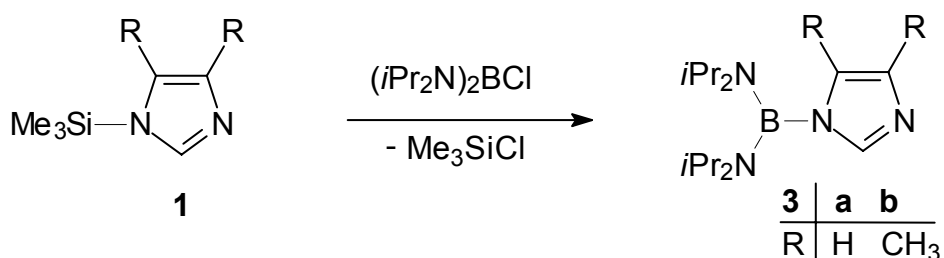
Nach Erwärmung auf RT und Entfernung des Lösungsmittels im HV erhält man 1-[Bis(dimethylamino)boryl]imidazol (**2**) als farblosen Feststoff, der in CDCl₃ vollständig löslich ist, wodurch eine Aggregation von **2** zu hochmolekularen Produkten auszuschließen ist. Der hohe Schmelzpunkt (Zers. > 240°C) und das ¹¹B-NMR-Spektrum mit einem schlanken Signal bei $\delta = 1.3$ (im für vierfach koordinierte Boratome charakteristischen Bereich^[39]) weisen jedoch darauf hin, dass **2** nicht monomer sondern oligomer vorliegt. Weder durch massenspektrometrische Untersuchungen

noch durch Kristallisationsversuche gelingt es jedoch, **2** strukturell zu charakterisieren.



3.1.2 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (**3a**), 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]-4,5-dimethylimidazol (**3b**) und Kristallstrukturanalysen von **3a**, **3b**

Durch die Synthese von **2** konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zu früheren Annahmen^[3] mittels kleiner Aminosubstituenten 1-Imidazolylborane als monomere Verbindungen nicht zu erhalten sind. Aus diesem Grund wird Chlorbis-(diisopropylamino)boran als sterisch anspruchsvolleres und ebenfalls elektronendonierendes Reagenz für Umsetzungen mit 1-(Trimethylsilyl)imidazol und 1-(Trimethylsilyl)-4,5-dimethylimidazol bei -30°C in THF verwendet. Die hierbei durch Umkristallisation in Hexan bzw. einer Mischung aus Hexan und Toluol in sehr guten Ausbeuten erhaltenen kristallinen 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazole **3a** und **3b** weisen deutlich niedrigere Schmelzpunkte als **2** auf ($67\text{-}68^\circ\text{C}$ für **3a**; $94\text{-}95^\circ\text{C}$ für **3b**) und zeigen breite ^{11}B -NMR-Signale in dem für dreifach koordinierte Boratome typischen Bereich^[39] ($\delta = 27$ und 28 ppm für **3a** und **3b**), so dass für beide Verbindungen eine monomere Struktur angenommen wird.



In ihren ^1H -NMR-Spektren findet man die Signale für die aromatischen Protonen als Singuletts in dem erwarteten Bereich ($\delta = 6.85, 7.01, 7.47$ für **3a** und 7.24 ppm für **3b**). Kopplung zwischen den Protonen an C4 und C5 ist nicht zu beobachten. Die Methylsubstituenten des Imidazolringes in **3b** absorbieren gemeinsam bei $\delta = 2.12$, während im ^{13}C -NMR-Spektrum für sie zwei Signale bei 11.2 und 12.4 ppm zu

detektieren sind. Aufgrund des Befundes, dass alle aliphatischen Resonanzen von **3a** zu einem einzigen Dublett bei $\delta = 0.98$ für die Methyl- und einem Septett bei 3.41 ppm für die Methinprotonen zusammenfallen, wird auf eine freie Rotation um die Imidazol–Bor- sowie um die Diisopropylamin–Bor-Bindungen geschlossen. Aus dem gleichen Grund findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum neben drei Signalen für den Imidazolring jeweils ein Signal für die Methyl- und die Methinkohlenstoffatome der Diisopropylgruppen. Im Gegensatz hierzu erscheinen im Protonenresonanz-Spektrum von **3b** die Methylgruppen der Diisopropylamino-Substituenten als zwei Gruppen diastereotoper Protonen. Jedes Signal wird zum Dublett bei leicht unterschiedlichem Feld aufgespalten. Ebenso sind zwei ^{13}C -NMR-Signale diesen chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen zuzuordnen. Diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass in **3b** aufgrund des Methylsubstituenten an C5 eine freie Rotation der Diisopropylaminoboryl-Substituenten um die Imidazol–Bor-Bindung bei RT verhindert wird. Da für die korrespondierenden Methinkohlenstoffatome nur ein einziges Septett bei $\delta = 3.39$ sowie lediglich ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 47.1$) gefunden wird, ist von einer ungehinderten Rotation der Diisopropylamino-Gruppen um die jeweilige Diisopropylamin–Bor-Bindung auszugehen.

Um die Höhe der Rotationsbarriere für die Diisopropylaminoboryl-Gruppen zu bestimmen, werden temperaturabhängige NMR-Experimente durchgeführt. Durch die Eyring Gleichung anhand der Methode der Peak-Separierung wird die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Reaktionsbarriere aus den erhaltenen Daten berechnet.^[40] Die Koaleszenztemperatur der betrachteten Signale wird über temperaturabhängige Spektren in D_8 -THF zu $T_c = 318$ K bestimmt. Anhand dieses Wertes sowie der Frequenzdifferenz des betrachteten Dubletts in Höhe von $| \nu_A - \nu_B | = 7.1$ Hz wird ΔG^\ddagger zu 84.6 kJ/mol berechnet. Dieser Wert liegt um knapp 20 kJ/mol höher als der entsprechende Wert für das Piperidin-substituierte Bisimidazol **C**^[2d], was den größeren Raumbedarf der Diisopropylamino-Gruppierung verglichen mit dem betrachteten Piperidinderivat deutlich macht. Die massenspektrometrischen Daten stehen in Einklang mit monomeren Strukturen für beide Moleküle, da die massenhöchsten Signalsätze bei $m/z = 278$ und $m/z = 306$ den jeweiligen Molekülionen mit einer Intensität von 62% und 10% zuzuordnen sind, wobei berechnete und gefundene Isotopenverteilungen sehr gut übereinstimmen. Hochaufgelöste Spektren bestätigen die Zusammensetzung des Peaks bei $m/z = 278$ zu $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{B}$ und bei $m/z = 306$ zu $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{B}$. Zusätzlich werden im

Massenspektrum von **3a** Signale für die Fragmentationen $[M-CH_3]^+$, $[M-C_3H_7]^+$ und $[M-N(C_3H_7)_2]^+$ bei $m/z = 263$ (100), 235 (82) und 178 (52) gefunden. Für **3b** wird ein deutlich einfacheres Fragmentierungsmuster erhalten, durch das neben dem Molekülion lediglich das Bis(diisopropylamino)boryl-Kation bei $m/z = 211$ als Basispeak detektiert wird.

Um den monomeren Aufbau der Verbindungen **3** auch strukturell zu bestätigen, werden Röntgenstrukturanalysen der farblosen bzw. schwach gelblichen Kristalle von **3a** und **3b** (aus gesättigten Hexan-Lösungen) durchgeführt. In **3a** ist der Imidazolring über zwei Positionen (3:1) fehlgeordnet; die Abstände und Winkel des stärker besetzten Teiles sind in Tabelle 1 angegeben.

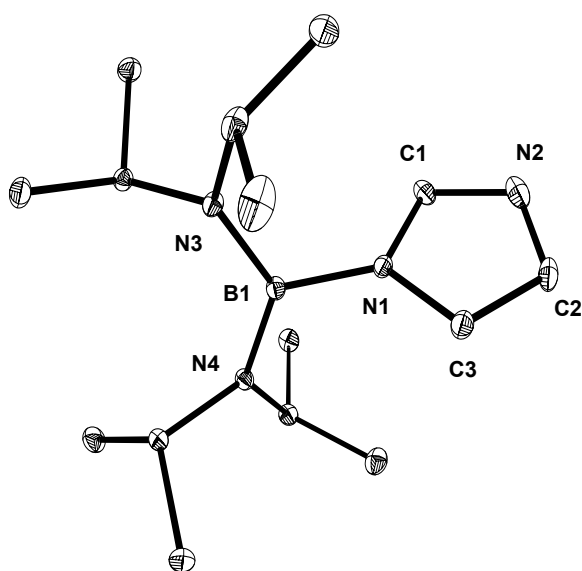


Abb.1 Molekülstruktur von **3a** im Kristall

Tab.1 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **3a**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.514(2)	C1-N1-C3	104.6(1)
B1-N3	1.420(1)	N2-C1-N1	114.1(2)
B1-N4	1.425(1)	C1-N2-C2	104.4(1)
N1-C1	1.361(2)	Winkel zwischen	63.7
N1-C3	1.387(2)	Ringebene	
N2-C1	1.316(2)	und N1/B1/N3/N4	
N2-C2	1.389(3)		

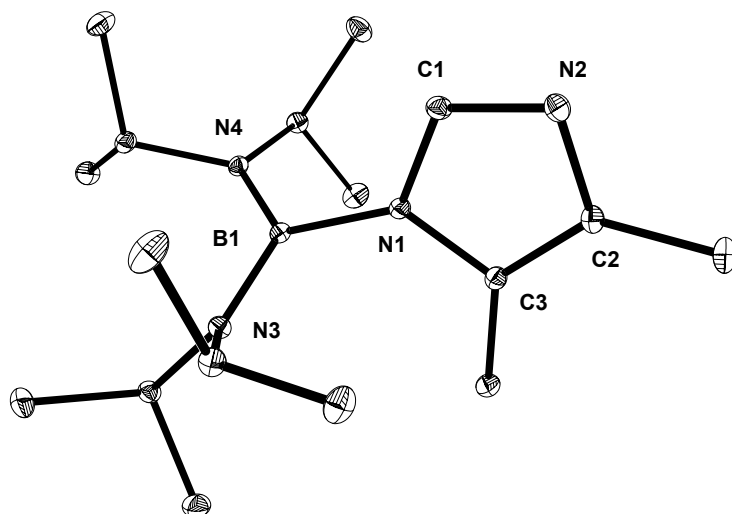


Abb.2 Molekülstruktur von **3b** im Kristall

Tab. 2 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **3b**

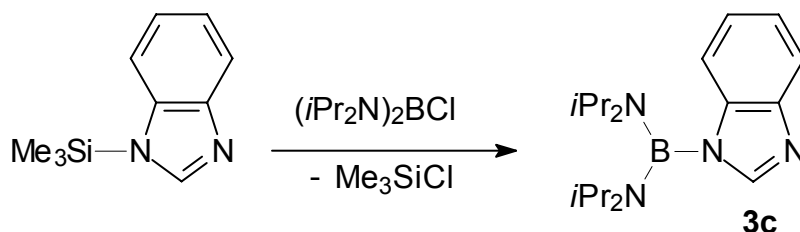
Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.527(2)	C1-N1-C3	106.8(1)
B1-N3	1.412(2)	N2-C1-N1	110.9(1)
B1-N4	1.417(2)	C1-N2-C2	107.0(1)
B2-N2	1.577(2)	Winkel zwischen	63.4
N1-C1	1.336(2)	Ringebene	
N1-C3	1.388(2)	und N1/B1/N3/N4	
N2-C1	1.327(2)		
N2-C2	1.381(2)		

Die Ringe beider Moleküle sind planar mit kurzen inneren Ring-Bindungsabständen, die denen des Imidazols sehr ähneln.^[41] Bei Betrachtung der Ringwinkel treten stärkere Abweichungen auf, wobei besonders die Verminderung der Winkel an N1 (104.6° für **3a**; 105.3° für **3b**) sowie ihre Vergrößerung an C1 [114,1° (**3a**); 113.7° (**3b**)] verglichen mit Imidazol auffällig ist. Wie für substituierte Imidazole erwartet,^[42] weisen die N1/2-C1 Bindungslängen wegen der verminderten Ring- π -

Elektronendelokalisierung Einfach- und Doppelbindungscharakter auf. Aufgrund der Tatsache, dass die B1-N1 Abstände jeweils um ca. 0.10 Å länger sind, als die Abstände zwischen B1 und den Diisopropylamino-Stickstoffatomen, ist davon auszugehen, dass π -Wechselwirkungen der unbesetzten p-Orbitale an B1 hauptsächlich mit den freien Elektronenpaaren der Diisopropylamino-Stickstoffatome stattfinden. Diese Annahme steht auch in Einklang mit der Größe der Winkel zwischen den Ebenen, die über B1 mit dem Imidazolring und mit N3/N4 gebildet werden (**3a** : 68.5°; **3b** : 63.7°). Eine solche räumliche Anordnung verhindert die effektive Überlappung der p-Orbitale an N1 und dem Boratom und somit auch eine Elektronenübertragung. Die größere sterische Überfrachtung in **3b** vgl. mit **3a**, die zu einer eingeschränkten Drehbarkeit um die Imidazol-Bor-Achse führt, spiegelt sich auch in den B1-N1 Abständen wider, die beim Übergang von **3a** zu **3b** um 0.01 Å gedehnt werden.

3.1.3 Synthese und Kristallstrukturanalyse von 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]benzimidazol (**3c**)

Die spektroskopische Untersuchung von **3b** zeigte, dass Einschränkung der Rotation um die Imidazol-Bor-Bindung zu Diastereotopie der Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)boryl-Substituenten führt. Um zu untersuchen, ob der sterische Einfluss eines planaren Substituenten für eine Rotationsbehinderung ebenfalls ausreicht, wird 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]benzimidazol (**3c**) auf analoge Weise, wie **3b** synthetisiert und die in 85% Ausbeute erhaltenen farblosen Kristalle spektroskopisch untersucht.



Im Gegensatz zu **3b** zeigt weder das ^1H - noch das ^{13}C -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Signale für die Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)boryl-

Substituenten, so dass davon auszugehen ist, dass in **3c** keine Einschränkung der freien Drehbarkeit dieser Gruppen vorliegt. Die weiteren Signallagen weisen keine Besonderheiten auf. Im EI-Massenspektrum ist das MolekÜlion bei $m/z = 328$ mit sehr geringer Intensität zu finden, wobei hochaufgelöste Massenspektren sowie das erhaltene Isotopenmuster die Zusammensetzung dieses Peaks zu $C_{19}H_{33}N_4B$ bestätigen. Zusätzlich sind Signale für die Fragmentationen $[M-CH_3]^+$, $[M-N(C_3H_7)_2]^+$, sowie $[C_7H_6N_2]^+$ bei $m/z = 313$ (3), 228 (2) und 118 (93) zu detektieren, für die ebenfalls hochaufgelöste Massenspektren erhalten werden.

Aus einer gesättigten Hexan-Lösung kristallisiert **3c** bei $-15^\circ C$ aus und wird röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die wichtigsten Strukturdaten finden sich in Tabelle 3.

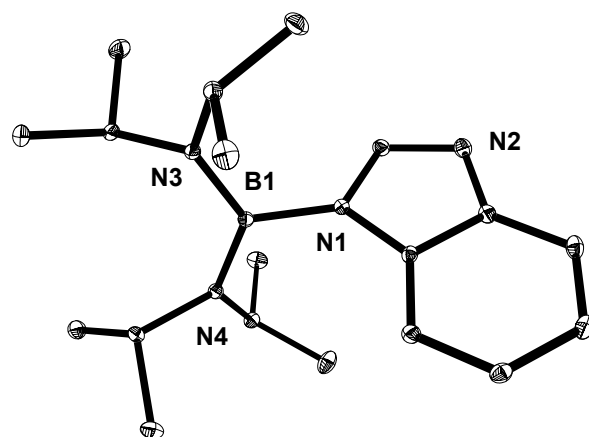


Abb. 3 Molekülstruktur von **3c** im Kristall

Tab. 3 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **3c**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.516(2)	C1-N1-C3	104.4(1)
B1-N3	1.425(2)	N2-C1-N1	115.7(1)
B1-N4	1.421(2)	C1-N2-C2	103.6(1)
N1-C1	1.377(1)		
N1-C3	1.391(2)		
N2-C1	1.314(2)		
N2-C2	1.394(2)		

Die Molekülstruktur von **3c** ist ähnlich der von **3a** und **3b**: Das aromatische Ringsystem erweist sich als planar mit kurzen, dem unsubstituierten Benzimidazol^[43] sehr ähnlichen und ebenfalls alternierenden Ring-Bindungsabständen. Die Ringwinkel zeigen größere Divergenzen, wobei der Winkel an N1 mit 104.4° im Vergleich zum Benzimidazol größer, der an C1 mit 115.7° kleiner ist und beide Werte mehr denen der Imidazolderivate **3a** und **3b** entsprechen als denen des annelierten Heterocyklus. Aufgrund der langen B1-N1-Bindung (1.516 Å) und einem großen Winkel zwischen den Ebenen B1-N(Imid.)/B1-N1-N2 sind auch in **3c** π -Wechselwirkungen zwischen B1 und dem Imidazolring auszuschließen.

Festzuhalten ist, dass im Gegensatz zu früheren Annahmen^[3] der elektronendonierende Effekt von zwei sterisch anspruchslosen Aminosubstituenten das elektronisch ungesättigte Boratom in 1-Imidazolyboranen nicht ausreichend stabilisiert, um eine Aggregation über Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen zu verhindern. Durch die Einführung von Diisopropylamino-Substituenten werden dagegen die monomeren Boryl-substituierten Imidazole **3a**, **3b** und **3c** in sehr guten Ausbeuten als kristalline Verbindungen erhalten.

3.2 Monomere 1-Imidazolyborane als N-Nucleophile

Da die unsubstituierten Stickstoffatome in den Verbindungen **3** nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen blockiert sind, eröffnet sich die Möglichkeit, die Reaktivität Boryl-substituierter Imidazole gegenüber Elektrophilen wie Lewis-Säuren verschiedener Acidität und nucleophil substituierbaren Verbindungen zu untersuchen.

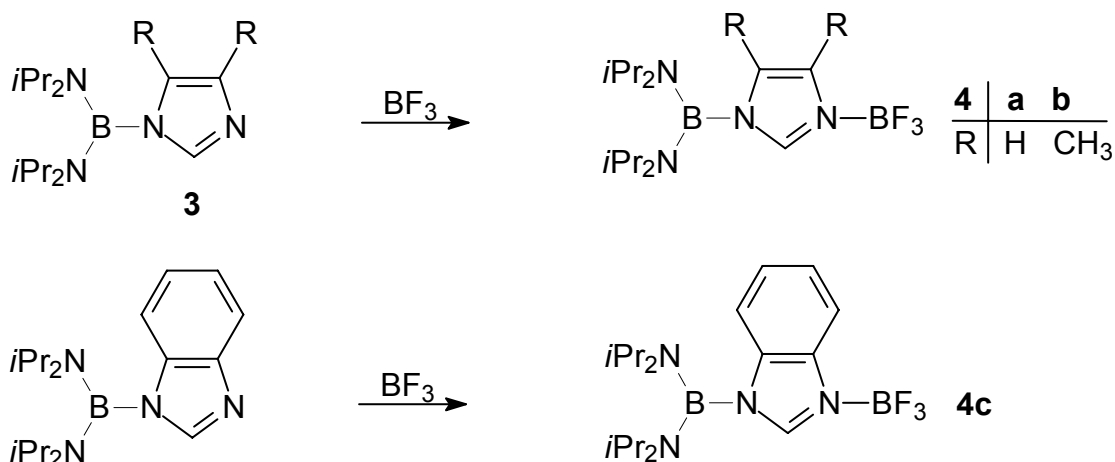
3.2.1 Lewis-Säure/Base Addukte von **3**

Die Bildung von Addukten des Imidazols mit schwachen Lewis-Säuren wie BF₃ wurde bereits gründlich untersucht,^[44] während bisher lediglich ein einziges Imidazol-Trichlorboran-Addukt^[44a] bekannt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Reaktivität

der monomeren Imidazolyborane **3** gegenüber den Halogenboranen BF₃, BCl₃, BBr₃, BI₃ sowie gegenüber BH₃, BEt₃ und B(*i*Pr₂N)₂Cl untersucht.

3.2.1.1 Bildung der Trifluorboran-Addukte **4** und Kristallstrukturanalyse von **4a**

Durch äquimolare Umsetzung der 1-Imidazolyborane **3** mit der schwachen Lewis-Säure BF₃ bei -78°C in THF werden die entsprechenden Addukte **4** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Ihre Schmelzpunkte liegen mit 112-114°C (**4a**), 120-123°C (**4b**) und 127-130°C (**4c**) höher als bei den jeweiligen Edukten, was auf die stärkeren intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dieser zwitterionischen Donor–Akzeptor-Verbindungen zurückzuführen ist.



In den ¹¹B-NMR-Spektren der Produkte werden jeweils zwei Signale unterschiedlicher Gestalt gefunden: Ein breites Signal bei δ = 28, das dem dreifach koordinierten Boratom zugeordnet wird, sowie bei -0.3 ppm eine scharfe Resonanz für die BF₃-Gruppierung, die aufgrund Kopplung zu den drei Fluoratomen zu einem 1:3:3:1 Quartett aufgespalten ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **4a** erscheinen die Signale der Ringprotonen um Δ_δ = 0.13 (CH=CH-N), 0.29 (CH=CH-N), und 0.51 ppm (N=CH-N) verglichen mit den entsprechenden Protonen der Eduktes zu hoher Frequenz verschoben, was in Einklang mit einer Erhöhung der Elektronegativität an N2 beim Übergang von **3a** zu **4a** steht. Diese wird durch die Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung mit der BF₃-Gruppe hervorgerufen und führt zu einer geringeren Elektronendichte innerhalb des

Ringssystems. Eine weitere mögliche Ursache für die beobachtete Verschiebung zu hoher Frequenz besteht in einer durch die Adduktbildung bedingten Erhöhung der 6π -Elektronendelokalisierung.

Die Signallagen der Diisopropylamino-Gruppen findet man durch die Adduktbildung nahezu unbeeinflusst. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4a** erscheinen sowohl die Ringkohlenstoffatome als auch die Diisopropylamino-Substituenten nahezu bei den gleichen Werten wie im Edukt.

Aufgrund massenspektrometrischer Studien (EI, CI), in denen lediglich Signale für **3a** zu detektieren sind, ist darauf zu schließen, dass die Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen zwischen dem Imidazol-Stickstoffatom und der Halogenboryl-Gruppe in **4a** zu schwach sind, um eine Ionisierung im Massenspektrometer ohne Dissoziation zu gestatten.

Die beim Übergang von **3b, c** zu **4b, c** beobachteten spektroskopischen und spektrometrischen Veränderungen entsprechen den für **3a** beschriebenen. Durch Umkristallisation von **4a** werden Kristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Da die gefundenen Abstände und Winkel dieser Moleküle sehr ähnlich sind, wird in Abbildung 4 nur eine Struktur gezeigt. In Tabelle 4 sind die gemittelten Werte angegeben.

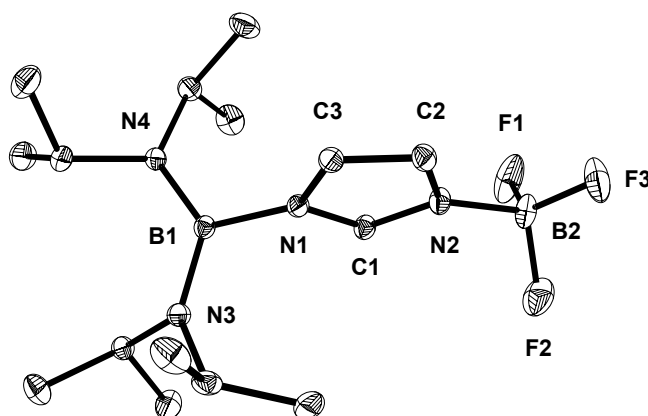


Abb. 4 Molekülstruktur von **4a** im Kristall

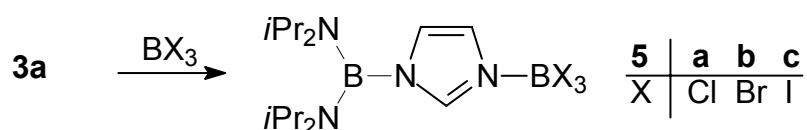
Tab.4 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **4a**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.527(2)	C1-N1-C3	106.8(1)
B1-N3	1.412(2)	N2-C1-N1	110.9(1)
B1-N4	1.417(2)	C1-N2-C2	107.0(1)
B2-N2	1.577(2)	Winkel zwischen	73.4
N1-C1	1.336(2)	Ringebene	
N1-C3	1.388(2)	und N1/B1/N3/N4	
N2-C1	1.327(2)		
N2-C2	1.381(2)		

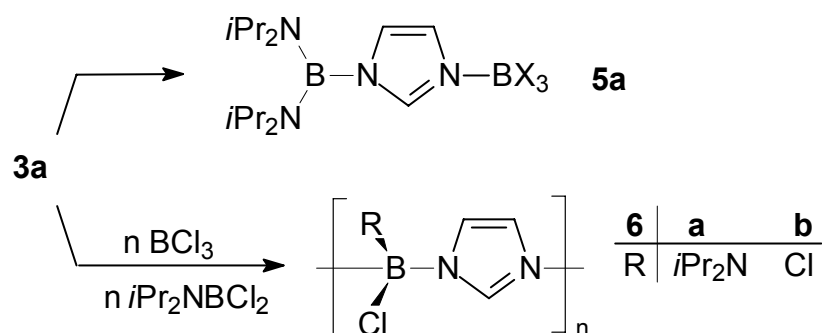
Vergleicht man die strukturellen Daten von **4a** mit den entsprechenden Werten von **3a** werden folgende Beobachtungen gemacht: Zum einen zeigen die N1/N2-C1 Bindungslängen mit 1.336(2) Å (N1-C1) und 1.327(2) Å (N2-C2) erheblich kleinere Bindungslängendifferenzen als in **3a**, was durch eine Erhöhung der 6π-Elektronendelokalisierung innerhalb des aromatischen Ringsystems beim Übergang von **3a** zu **4a** zu erklären ist. Dies steht im Einklang mit der im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachtenden Verschiebung der Ringprotonen zu hoher Frequenz. Zum anderen ähneln die Winkel an N1 und C1 stärker denen des Imidazols als in **3a**. Wie erwartet ist der Bindungsabstand zwischen N2 und dem vierfachkoordinierten Boratom mit 1.577(2) Å länger als zwischen N1 und B1 [1.528(2) Å].

3.2.1.2 Reaktivität von **3a** gegenüber BCl₃, BBr₃ und BI₃

Die Umsetzung von **3a** mit der stärkeren Lewis-Säure BCl₃ in Toluol -78°C führt bei Erwärmung der Reaktionslösung auf RT zur Bildung eines weissen Niederschlages. Die NMR-Spektren des auch in CDCl₃ nicht vollständig löslichen Rohproduktes, das



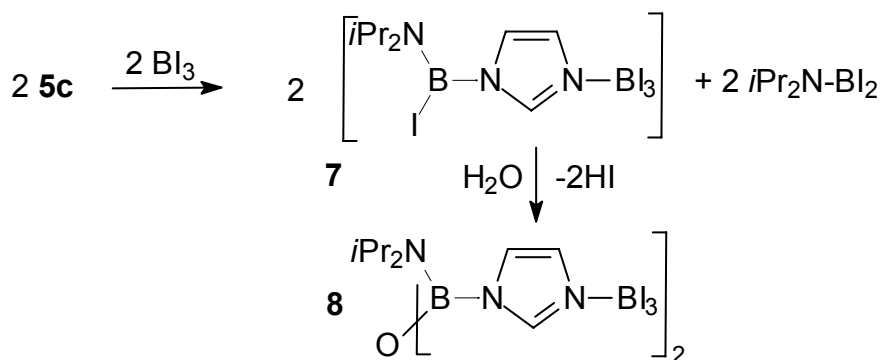
durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im HV erhalten wird, weisen auf die Bildung eines Produktgemisches hin. Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden zwei Signale gefunden. Neben einem breiten Signal bei $\delta = 28$ für das trigonal substituierte Boratom ist ein schlankes Singulett bei 5.3 ppm der Trichlorboran-Gruppierung von 3-Trichlorboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]-imidazol (**5a**) zuzuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind für **5a** ein Dublett bei $\delta = 0.87$, $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, ein Septett bei 3.21 ppm $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ sowie drei verglichen mit **3a** zu hoher Frequenz verschobene Absorptionen [$\delta = 6.35$ ($\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$), 7.67 ($\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$) und 8.60 ppm ($\text{N}-\text{CH}=\text{N}$)] zu detektieren. Zusätzlich zu diesen Signalsätzen für **5a** werden Signale für **3a** und Diisopropylaminodichlorboran gefunden. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass BCl_3 zusätzlich zur Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes **5a** die Diisopropylamin-Bor-Bindungen in **3a** zu spalten vermag, so dass durch Substitution einer Aminogruppe durch ein Chloridion 1-Chlor(diisopropylaminoboryl)-imidazol (**6a**) gebildet wird. Aufgrund der geringen sterischen Abschirmung und elektronischen Absättigung der Borylgruppe in **6a** erscheint eine sich anschließende Abspaltung des verbleibenden Aminorestes unter Bildung von 1-(Dichlorboryl)-imidazol (**6b**) als Nebenreaktion ebenfalls wahrscheinlich.



Die Verbindungen **6** besitzen im Gegensatz zu **3a** keine sterisch abgeschirmten Borzentren, so dass sie assoziierte, schwerlösliche Verbindungen darstellen sollten. Die unabhängige Synthese von **6a** bestätigt diese Annahme und erklärt die Bildung des unlöslichen, weissen Niederschlags bei der Darstellung von **5a**. Umkristallisation der Produktmischung ergibt eine Ausbeute von 68% **5a**.

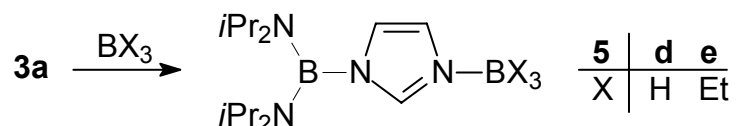
Unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführte Umsetzungen von **3a** mit den stärkeren Lewis-Säuren BBr_3 und BI_3 führen zu einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten, was sich in einer Erniedrigung der Ausbeute von **5b** (55%) und **5c**

(<30%) zeigt. Eine Abtrennung von durch Zersetzung von **5c** gebildetem $[iPr_2NH_2]$ durch Umkristallisation gelingt nicht. In den 1H -NMR-Spektren von **5b** und **5c** steht die verglichen mit **5a** größere Verschiebung der aromatischen Protonen zu hoher Frequenz ($\delta = 6.42, 7.84, 8.81$ für **5b** und $\delta = 7.11, 7.91, 8.68$ für **5c**) in Einklang mit einer noch weiter verminderten Ringelektronendichte. Die quartären Boratome erscheinen in den ^{11}B -NMR-Spektren relativ zu **5a** stärker zu tiefer Frequenz verschoben ($\delta = -11.8$ für **5b** und -68.5 ppm für **5c**). Neben den jeweils zwei Resonanzen für die beiden Boratome zeigt jedes ^{11}B -NMR-Spektrum der Rohprodukte ein zusätzliches Signal [$\delta = 24$ (**5b**) und 0 ppm (**5c**)], das den entsprechenden Diisopropylaminohaloboran-Nebenprodukten zuzuordnen ist. Da Diisopropylaminodiodboran bisher noch nicht bekannt ist, wird es separat durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Diisopropylamin mit einem Äquivalent BI_3 synthetisiert. Vergleich der erhaltenen spektroskopischen Daten mit denen des untersuchten Nebenproduktes zeigt gute Übereinstimmung. Aufgrund des erhaltenen ^{11}B -NMR-Wertes wird auf eine assoziierte Struktur dieser Verbindung geschlossen. Durch Versuche, **5c** zur Kristallisation zu bringen, werden sehr luftempfindliche gelbe Kristalle erhalten, deren Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass sie sich aus einem sauerstoffverbrückten Bisimidazol (**8**) zusammensetzen. Die Existenz dieses Bisimidazols zeigt, dass der elektrophile Angriff von BI_3 an **5c** eine weitere Nebenreaktion darstellt, durch die **7** unter Abspaltung eines Diisopropylsubstituenten intermediär gebildet wird und sich durch Spuren von Wasser zu **8** umsetzt. Von den Kristallen wird ein CI-Massenspektrum aufgenommen, das bei $m/z = 273.3$ einen Peak zeigt, der dem Fragmentation $[M-2BI_3-N(iPr_2)]^+$ zugeordnet wird. Da die Qualität der von **8** erhaltenen Kristalle gering ist, werden seine strukturellen Daten nicht weitergehend diskutiert.



3.2.1.3 3-Trihydroboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (**5d**), 3-Triethylboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (**5e**) und Kristallstrukturanalyse von **5e**

Die Umsetzung von **3a** mit BH_3 und BEt_3 als ebenfalls verglichen mit BF_3 stärkeren Lewis-Säuren ergibt farblose Kristalle von **5d** und **5e** in sehr guten Ausbeuten.



Im Gegensatz zu den Verschiebungen der aromatischen Protonen zu hoher Frequenz, wie sie in den ^1H -NMR-Spektren der Halogenboran-Addukte **4a** und **5a-5c** beobachtet werden, verbleiben die entsprechenden Signale in **5d** und **5e** im Vergleich zu **3a** nahezu unverändert. Dies ist aufgrund der verglichen mit Halogenen geringeren Elektronegativität von Wasserstoff und Kohlenstoff zu erwarten, da diese einen geringeren Elektronenzug innerhalb des σ -Elektronengerüsts auf das quartäre Boratom und somit auch auf den Imidazolring bewirkt. Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen keine Besonderheiten auf. Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden die Resonanzen für die quartären Borylgruppen bei $\delta = -20$ (**5d**) und -3 ppm gefunden. Aus einer gesättigten Toluol-Lösung von **5e** erhaltene Kristalle werden röntgenstrukturanalytisch untersucht.

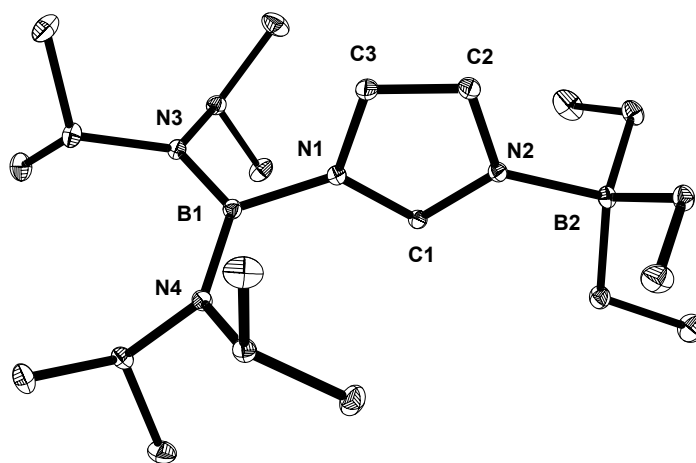


Abb.5 Molekülstruktur von **5e** im Kristall

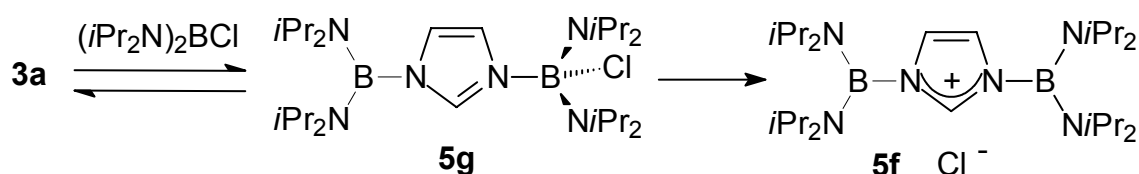
Tab. 5 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **5e**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.521(1)	C1-N1-C3	104.6(1)
B1-N3	1.424(1)	N2-C1-N1	114.1(2)
B1-N4	1.417(1)	C1-N2-C2	104.4(1)
B2-N2	1.621(1)		
N1-C1	1.351(1)		
N1-C3	1.387(1)		
N2-C1	1.326(1)		
N2-C2	1.384(1)		

Beim Vergleich der für **5e** erhaltenen strukturellen Daten mit denen von **4a** erkennt man anhand der größeren Bindungslängenalternierung von N1/N2-C1 [$\Delta = 0.025$ Å (**5e**); $\Delta = 0.009$ Å (**4a**)], dass die 6π -Elektronendelokalisierung in diesem Molekül weniger ausgeprägt ist. Diese Beobachtung steht mit der nur geringen Verschiebung der aromatischen Protonen zu hoher Frequenz beim Übergang von **3a** zu **5e** in Einklang. Aufgrund des geringeren Elektronenzugs der BET_3 -Gruppierung verglichen mit BF_3 findet man für den Bindungsabstand zwischen N2 und B2 mit 1.621(1) Å einen größeren Wert als in **4a**.

3.2.1.4 Umsetzung von **3a** mit Chlorbis(diisopropylamino)boran

Um die Reaktivität von **3a** gegenüber sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren zu untersuchen, wird es mit einem Äquivalent Chlorbis(diisopropylamino)boran umgesetzt. Hierbei ist von Interesse, ob sich eine Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung (**5g**) trotz des großen Raumbedarfes des Chlorborans ausbilden kann, und ob aus sterischen Gründen eine Abspaltung des Halogenidions unter Bildung von **5f** erfolgt.

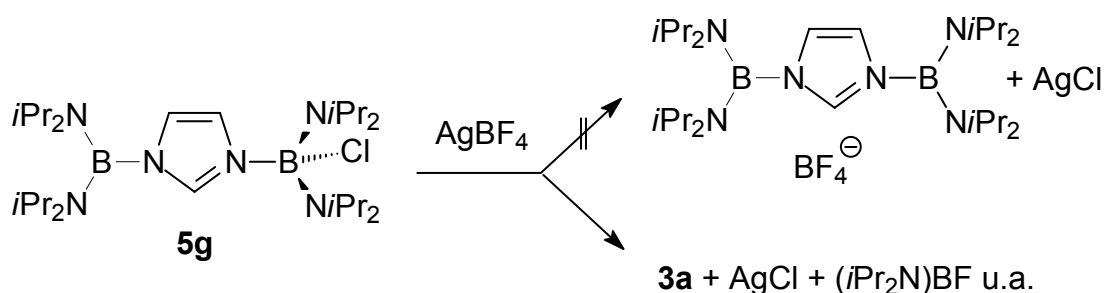


Die Umsetzung erfolgt durch tropfenweise Zugabe des Halogenborans bei -78°C in THF. Nach Erwärmung auf RT wird für 14h rühren lassen, das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben Signalen für das Edukt die Bildung zweier Reaktionsprodukte an. Die Signallagen beider Verbindungen erscheinen gegenüber dem Edukt zu hoher Frequenz verschoben, was darauf hinweist, dass die Elektronendichte ihrer Ringsysteme durch Adduktbildung vermindert wird. Diese Annahme wird auch durch das ^{11}B -NMR-Spektrum gestützt, das neben der Absorption der Bis(diisopropylamino)boryl-Gruppe ($\delta = 30$) mit einem Signal bei $\delta = 6$, wie für **5g** zu erwarten, das Vorhandensein eines quartären Boratoms anzeigt. Die Fläche dieses Signals ist im Vergleich zu der des dreifach koordinierten Boratoms klein, so dass die Bildung von **5g** offensichtlich nur eine Teilreaktion darstellt, der sich die Abspaltung eines Chloridions unter Bildung von **5f** als weiterem Reaktionsprodukt anschließt. Aufgrund der verglichen mit **5g** höheren Symmetrie von **5f** erscheinen beide Boryl-Gruppen bei $\delta = 30$ und es werden protonenresonanzspektroskopisch nur noch zwei Signale ($\delta = 7.35$ und 8.81 ppm) detektiert. Die hierbei zu beobachtende (verglichen mit **5g**: $\delta = 7.24$, 7.98 und 8.59 ppm) starke Entschirmung der Ringprotonen ist auf eine noch weiter verminderte Elektronendichte im kationischen **5f** zurückzuführen.

Um zu überprüfen, inwiefern Gleichgewichtsreaktionen bei der Bildung von **5g** beteiligt sind, wird **3a** mit zwei Äquivalenten Chlorbis(diisopropylamino)boran umgesetzt. Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten wird auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen **5g** und den Edukten geschlossen. Im Gegensatz zu den Produkten der äquimolaren Umsetzung werden weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale für **3a** gefunden, woraus zu folgern ist, dass durch Erhöhung der Konzentration eines Eduktes die Gleichgewichtslage zu **5g** verschoben wird.

In einer weiteren Reaktion wird durch Zugabe von AgBF_4 ein anderer Reaktionsweg für die Bildung von **5f** angeboten. Die Silberionen sollen hierbei als Halogenophil die Abspaltung des Chloridions erleichtern. Die Zugabe erfolgt nach vollendeter Gleichgewichtseinstellung einer Mischung aus **3a** und einem Äquivalent Bis(diisopropylamino)chlorboran bei RT, wobei schlagartig ein weißer AgCl -Niederschlag entsteht. Nach dessen Abfiltration und Entfernung aller flüchtiger Bestandteile im HV wird ein farbloser Feststoff erhalten, der ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht wird. Überraschenderweise werden hierbei weder Signale für **5g** noch für **5f** sondern ausschließlich für das Edukt **3a** sowie für

Zersetzungsprodukte detektiert. Eine mögliche Erklärung für diesen unerwarteten Reaktionsverlauf besteht darin, dass der kleine hochgeladene Fluor-Substituent des BF_4^- -Anions sich trotz der voluminösen Bis(diisopropylamino)-Reste dem trigonalen Boratom nähern kann und dieses nucleophil substituiert. Da Fluoridionen aufgrund ihrer kleinen Größe stärkere π -Wechselwirkungen mit ungesättigten Boratomen als Chloridionen ausbilden, wird eine Abspaltung von Bis(diisopropylamino)fluorboran erleichtert, wodurch **3a** zurückgewonnen wird. Bis(diisopropylamino)fluorboran kann anhand seines ^{11}B -NMR-Signals in der Reaktionsmischung identifiziert werden

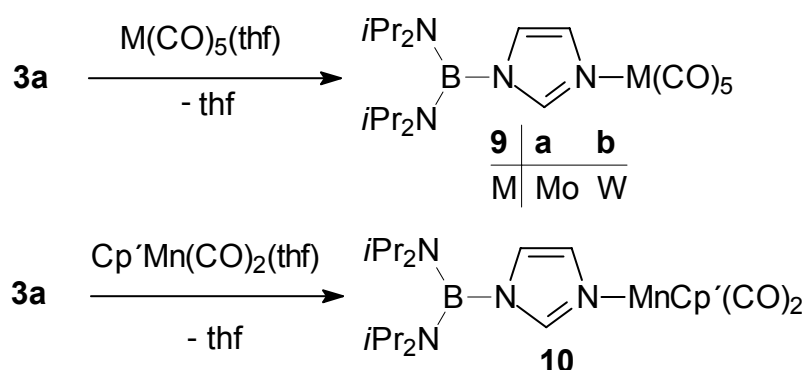


Festzuhalten ist, dass die Bis(diisopropylamino)boryl-substituierten Imidazole **3** über das unsubstituierte Stickstoffatom Lewis-Säure/Base-Addukte sowohl mit starken als auch mit schwachen Lewis-Säuren ausbilden. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, dass die hierbei geknüpften Bindungen nicht stark genug sind, um die Produkte unzersetzt ionisieren zu können. Während die Umsetzung mit schwachen Lewis-Säuren nahezu quantitativ erfolgt, führt ein Angriff der stärkeren Lewis-Säuren zu Nebenreaktionen, in denen die Bis(diisopropylamino)gruppen durch Halogensubstituenten ersetzt werden, was die Ausbeuten deutlich erniedrigt. Auch die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen Bis(diisopropylamino)chlorboran führt zu einer Adduktbildung, wobei die gebildeten Produkte allerdings im Gleichgewicht mit den Edukten stehen und z.T. unter Abspaltung des Halogensubstituenten weiterreagieren.

3.2.2 N-Borylimidazole als Liganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexen

Bindungsart und elektronische Struktur von Verbindungen des Typs $\text{LM}(\text{CO})_5$ (mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{Amin}$) wurden bereits intensiv untersucht – insbesondere um Einsicht in ihre Photoreaktivität zu erhalten.^[45] Aufgrund dieser Arbeiten ist es

möglich, das $M(\text{CO})_5$ -Komplexfragment als Sonde zu verwenden, um die Bindungseigenschaften unterschiedlicher Liganden anhand ihres Einflusses auf Molekülstruktur und spektroskopische Eigenschaften von $\text{LM}(\text{CO})_5$ zu untersuchen. Da thermische Substitution eines Carbonylliganden in Metallcarbonylkomplexen nicht gelingt^[46], wird die Einführung eines neuen Substituenten oftmals durch Ersatz eines schwachgebundenen THF-Lösungsmittelmoleküls an dem photolytisch erzeugten Metallkomplex bewirkt. Anhand mechanistischer Studien konnte gezeigt werden, dass Ligandensubstitutionen dieser Art über einen rein dissoziativen Mechanismus ablaufen.^[47] Um Informationen über die σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit von **3a** als N-Donorliganden zu erhalten, soll die Reaktivität von **3a** gegenüber den photochemisch^[48] erzeugten Metallkomplexen $M(\text{CO})_5\text{THF}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ ($\text{Cp}' = \text{MeCp}$) untersucht werden.



3.2.2.1 1-Bis(diisopropylamino)boryl-imidazol-N³-3-(pentacarbonyl)molybdän (**9a**)

Der Ersatz des THF-Moleküls durch den Zweielektronen-Donor-Liganden erfolgt bereits bei niedriger Temperatur (-78°C), wobei das Rohprodukt nach Entfernen des LM als braunes Öl zurückbleibt. Durch Umkristallisation aus Toluol wird **9a** in mäßiger Ausbeute (56%) als gelbe, bei Temperaturen über 100°C unter Zersetzung schmelzende Kristalle erhalten.

Die ^1H - und ^{11}B -NMR Spektren von **9a** zeigen alle Signalsätze verglichen mit dem Edukt unverändert, während sie im ^{13}C -NMR-Spektrum bei leicht unterschiedlichem Feld erscheinen. Wie für einen monosubstituierten oktaedrischen Metallcarbonyl-Komplex erwartet, findet man im IR-Spektrum drei Absorptionen, die bei $\tilde{\nu} = 1979$, 1933 und 1891 cm^{-1} gefunden werden. Der Vergleich dieser Werte mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ^[49]

ergibt, dass Substitution eines CO Liganden durch **3a** eine niederfrequente Verschiebung der CO Frequenzen bewirkt, womit es sich als insgesamt besserer σ -Donor und schlechterer π -Akzeptor als CO erweist.

3.2.2.2 1-Bis(diisopropylamino)boryl-imidazol-N³-3-(pentacarbonyl)wolfram (9b)

Da Übergangsmetall-Ligand-Bindungen innerhalb einer Nebengruppe mit zunehmender Masse des Metallzentrums an Stärke gewinnen, soll LW(CO)₅ (**9b**) analog zu **9a** synthetisiert und auf seine spektroskopischen Unterschiede zu **9a** untersucht werden. **9b** wird in 68% Ausbeute durch Umkristallisation in Toluol als gelber Feststoff isoliert. Alle im ¹H-NMR-Spektrum gefundenen Signale erscheinen bei den gleichen Werten wie für **9a**, während im ¹³C-NMR-Spektrum die imidazolyliischen Kohlenstoffatome bei anderen Frequenzen absorbieren (δ = 123.6; 133.7; 146,4). Im Unterschied zu **9a** können beide zu erwartende Signale für die C=O-Gruppen gefunden werden. Die zu L cis-ständigen Carbonylgruppen erscheinen bei δ = 198,4 und die trans-ständige wird bei δ = 202.5 detektiert.

3.2.2.3 {1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol-N³}dicarbonyl[η^5 -(methylcyclopentadienyl)]mangan (10)

Im Gegensatz zu den Verbindungen **9a** und **9b** weist das ¹H-NMR-Spektrum von **10** deutlich verbreiterte, im Vergleich zu **3a** stark verschobene Linien auf, so dass davon auszugehen ist, dass es sich bei **10** überraschenderweise um eine paramagnetische Verbindung handelt.

Diese Hypothese steht im Gegensatz zu der gängigen Annahme, dass die Ligandenfeldaufspaltung in Organometallverbindungen, die die 18 VE-Regel befolgen, so groß ist, dass diese ausschließlich in der low-spin Konfiguration vorliegen.^[50] Aufgrund der Stärke des Carbonylliganden sollte dies insbesondere in Metallcarbonylkomplexen gelten.

Das ungewöhnliche Verhalten von **10** ist jedoch durch Vergleich mit verschiedenen N-Donorliganden enthaltenden einkernigen 18 VE Carbonylmetallkomplexen aus

Methylcymantren erklärbar, die 1992 von Kaim et al.^[51] synthetisiert wurden und ebenfalls das magnetische und spektroskopische Verhalten von paramagnetischen Verbindungen aufweisen.

Diese Tatsache wird von Kaim auf die Besetzung von energetisch tief liegenden magnetischen Zuständen ungeradzahligem Spins zurückgeführt, die durch die generell kleine Ligandenfeldaufspaltung des niedrigvalenten Mangans ermöglicht wird. Eine weitere Ursache liegt darin, dass Pyridin – wie Imidazol – weder ausgeprägt basisch ist, noch einen guten π -Akzeptor darstellt, so dass die Metall–Ligand-Bindung als schwach anzusehen ist. Zusammen mit einer Verminderung der Symmetrie beim Übergang von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ zu **10** führt dies zu einer Anordnung der d-Orbitale, durch die die Besetzung magnetisch angeregter Zustände begünstigt wird.^[52] Der Paramagnetismus der von Kaim et al. untersuchten Komplexe spiegelt sich im Gegensatz zu **10** jedoch nicht in ihren Protonenresonanz-Spektren wider, die nur schwach verbreiterte Linien ohne ungewöhnliche Verschiebung aufweisen. In den ^{13}C -NMR-Spektren von **10** erscheinen alle erwarteten Resonanzen als scharfe Linien bei leicht unterschiedlichem Feld verglichen mit **3a**.

Infrarot-Spektroskopie zeigt zwei CO-Banden bei $\tilde{\nu} = 2017$ und 1928 cm^{-1} . Substitution eines CO-Liganden durch **3a** bewirkt demzufolge ebenfalls eine niederfrequente Verschiebung der CO Frequenzen, womit sich **3a** auch in **10** als insgesamt besserer σ -Donor und schlechterer π -Akzeptor als CO erweist.

3.2.2.4 Kristallstrukturanalysen und Diskussion der Bindungsverhältnisse von **9a, **10****

Von **9a** und **10** werden aus Toluol Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristallzelle von **9a** enthält vier unterschiedliche Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Da die erhaltenen Bindungsabstände und Winkel sehr ähnlich sind, wird in Abbildung 6 nur eine Struktur gezeigt und der Bereich, innerhalb dessen sich die einzelnen Werte befinden, aufgelistet.

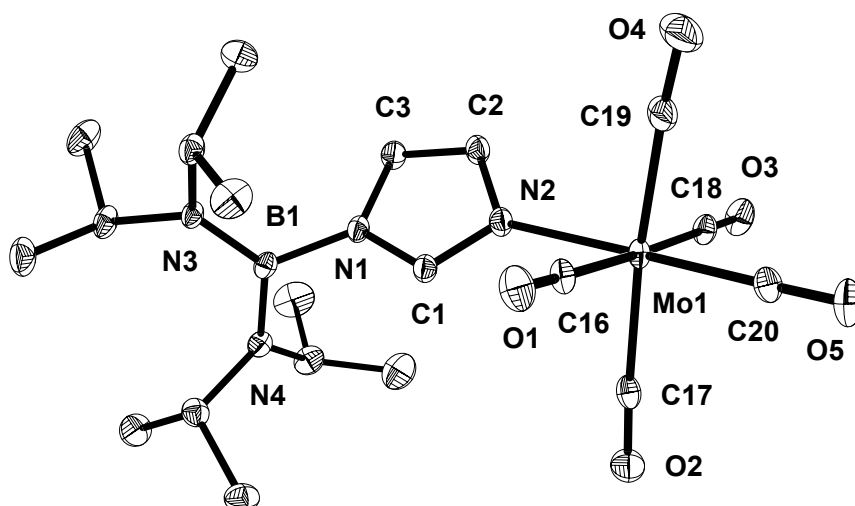


Abb.6 Molekülstruktur von **9a** im Kristall

Tab.6 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **9a**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.517(5)-1,5275	C1-N1-C3	105.0(3)-105.4(3)
B1-N3	1.406(5)-1.412(5)	N2-C1-N1	112.9(3)-113.5(3)
B1-N4	1.404(5)-1.422(5)	C1-N2-C2	104.2(3)-105.0(3)
N1-C1	1.344(4)-1.350(5)	Winkel zwischen	108.7-117.9
N2-C1	1.317(5)-1.326(4)	Ringebene	
		und N1/B1/N3/N4	

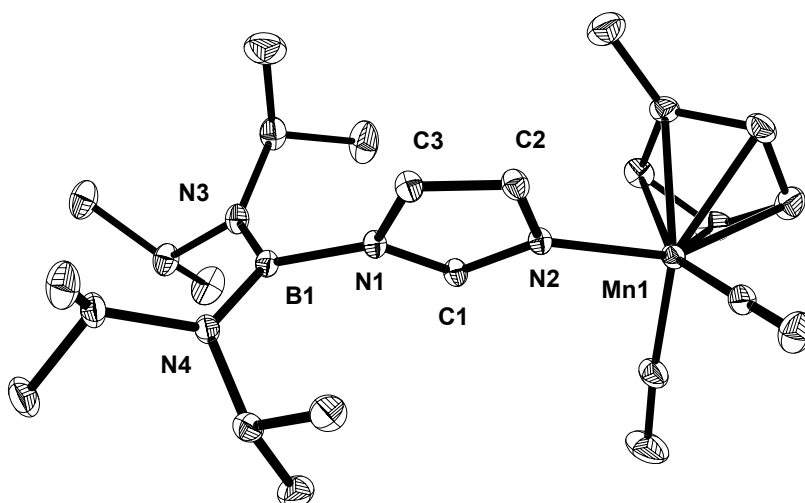


Abb. 7 Molekülstruktur von **10** im Kristall

Tab.7 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **10**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.527(2)	C1-N1-C3	105.7(1)
B1-N3	1.416(2)	N2-C1-N1	112.5(1)
B1-N4	1.423(2)	C1-N2-C2	105.0(1)
N1-C1	1.423(2)	Winkel zwischen	118.8
N2-C1	1.327(2)	Ringebene und N1/B1/N3/N4	

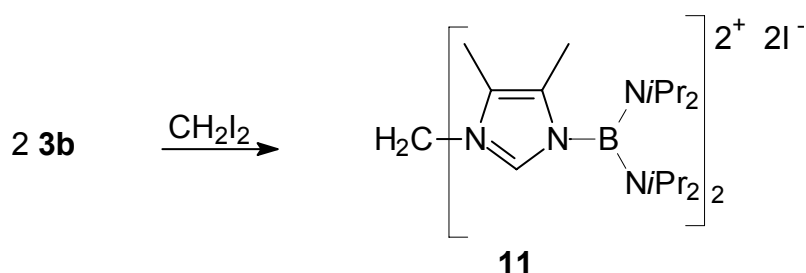
Beide Moleküle weisen weniger Bindungslängenalternierung als **3a**, aber mehr als **4a** auf. Diesem Muster folgend ähneln die Winkel an N1 und C1 stärker denen des Imidazols als die entsprechenden Winkel in **3a**. Desweiteren sind die Mo-CO Bindungen von **9a** trans zu den Stickstoffatomen mit 1.97 Å im Mittel kürzer als die der Mo-CO Bindung in cis-Stellung (2.04 Å). Dies steht in Einklang mit der anhand der IR-spektroskopischen Daten gewonnen Erkenntnis, dass das Molybdänatom in **9a** eine stärkere π -Bindung zu dem Carbonylliganden als zu **3a** ausbildet, was ebenfalls auf die guten σ -Donor- und schlechten π -Akzeptorfähigkeiten von **3a** zurückzuführen ist.

3.2.3 Bisimidazole aus **3a** und bifunktionellen Elektrophilen

Methylen-^[53] Ethylen-^[54] sowie Silizium-^[2d] und Bor-verbrückte^[2d] Bisimidazole, und Bistriazole^[55] werden in der Literatur zunehmend als Ausgangsverbindungen für chelatisierende Dicarbenliganden beschrieben. Durch die Darstellung der Methan-, Diphenylsilan- und Methylcyclopentadienylverbrückten Bisimidazole **11**, **12** und **13** sollen aus diesem Grunde weitere potentielle Edukte für Bisimidazol-2-ylidene synthetisiert werden.

3.2.3.1 Bis[3-bis(diisopropylamino)boryl-4,5-dimethyl-1-imidazolyl]-methandiiodid (11)

Im Gegensatz zu den zwitterionischen Lewis-Säure/Base-Addukten **4** und **5** stellen methylenverbrückte Bisimidazole dikationische Imidazolium-Salze dar, die durch nucleophile Substitution an Methyl-dihalogen-Verbindungen erhalten werden.



Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten **3a** mit einem Äquivalent Diiodmethan bei -60°C in THF entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der sich in allen gängigen Lösungsmitteln als unlöslich erweist. Aus diesem Grunde wird in einem weiteren Versuch **3b**, das durch die beiden Methylsubstituenten bessere Löslichkeitseigenschaften als **3a** aufweist, für eine unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführte Umsetzung mit Diiodmethan verwendet. Das durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhaltene weiße Pulver erweist sich als mäßig löslich in CDCl_3 , so dass es NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums ist zu schließen, dass partielle Umsetzung von **3a** zu dem dikationischen Imidazolium-Salz **11** stattfindet.

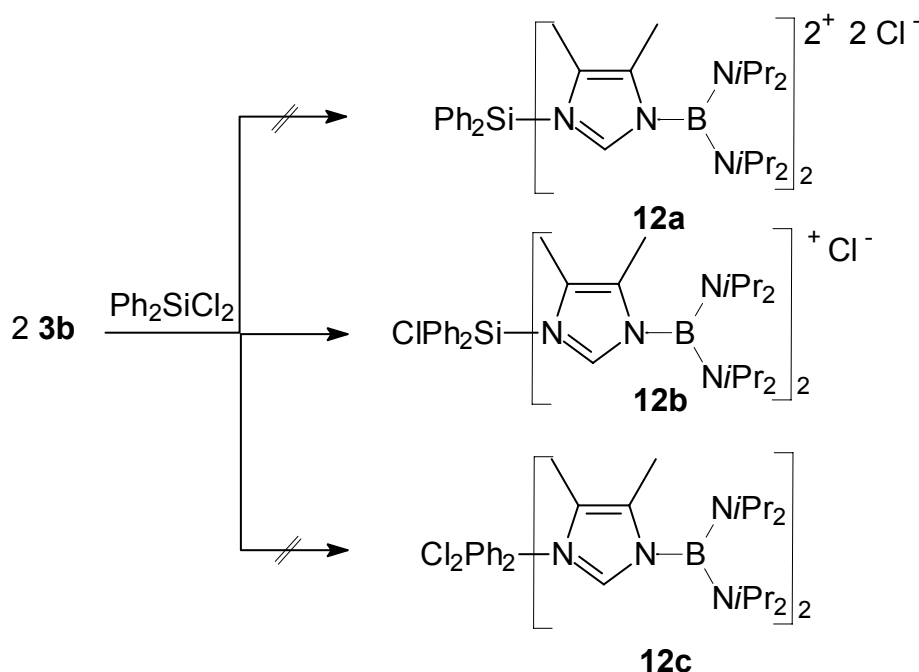
Neben Signalen für das Edukt wird bei $\delta = 3.72$ ein Singulett für den verbrückenden Methylen-Substituenten gefunden. Wie zu erwarten erscheint das an C2 gebundenen Proton weit zu hoher Frequenz verschoben bei 7.43 ppm und belegt damit die durch die Salzbildung bedingte starke Verringerung der Elektronendichte in **11**. Die Signallagen im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden sich dagegen nicht wesentlich von **3a**. Trotz wiederholter Umkristallisation in Toluol/Hexan kann das Edukt nicht vollständig abgetrennt werden.

Analog zu den Lewis-Säure/Base-Addukten **4** können keine Massenspektren von **11** erhalten werden.

3.2.3.2 Bis[3-bis(diisopropylamino)boryl-4,5-dimethyl-1-imidazolyl]diphenylsilandichlorid (**12**)

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **3b** mit Diphenyldichlorsilan erfolgt analog zu der Darstellung von **11**. Durch Umkristallisation in Hexan wird ein hellgelbes, luftempfindliches Pulver gewonnen, das bei Temperaturen $> 120^{\circ}\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt.

Im Gegensatz zum Kohlenstoff besitzt Silizium als Element der dritten Periode die Möglichkeit der Schalenauflösung unter Bildung hypervalenter Siliziumverbindungen. Bei nucleophilen Angriffen an vierfach koordinierten Organo- oder Halogensilanen treten aus diesem Grund in Abhängigkeit von der Basizität des eintretenden Liganden am Silizium als Zentralatom die Werte vier, fünf und sechs als Koordinationszahl auf.^[56a] Sechsfach-koordinierte Additionsverbindungen sind neutral, während vier- und fünffach-koordinierte Komplexe ionische Strukturen besitzen. Bei der Umsetzung von **3a** mit Diphenyldichlorsilan können deshalb prinzipiell durch Adduktbildung **12c** oder unter Halogenverdrängung die positiv geladenen Komplexe **12b** oder **12a** gebildet werden.

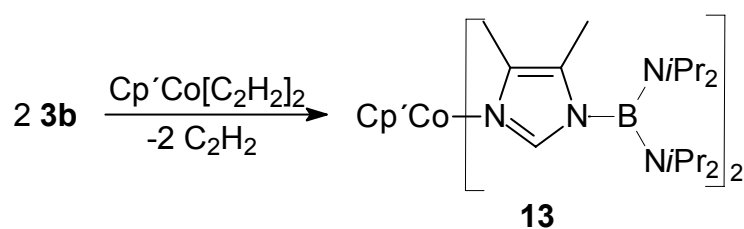


Um die Konstitution des verbrückenden Siliziumatoms aufzuklären, wird **12** NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen ^1H -NMR-spektroskopischen Daten sind denen von **11** sehr ähnlich, wobei das C2-gebundene Proton bei noch tieferem Feld

($\delta = 8.57$) in Resonanz tritt. Eine solche Verschiebung zu hoher Frequenz deutet auf das Vorliegen einer dikationischen Struktur analog zu der Bildung von **11** hin, wobei jedoch auch entschirmende Anisotropieeffekte der Phenylgruppen in Betracht zu ziehen sind. Aus diesem Grunde wird **12** ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht und ein breites Signal bei $\delta = -112$ gefunden. Dieses deutet auf das Vorliegen der pentakoordinierten Verbindung **12b** hin, da generell die Signale tetrakoordinierter Siliziumverbindungen bei niedrigerem Feld liegen und für hexakoordinierte Werte zwischen -135 und -200 ppm gefunden werden.^[57] Die Lewis-Basizität von **3a** erweist sich demnach als hoch genug, um durch nucleophile Substitution ein Halogenidion am Silizium in Ph_2SiCl_2 zu verdrängen, während der Angriff eines zweiten Liganden **3a** zu einer sich anschließenden Adduktbildung führt.

3.2.3.3 Umsetzung von **3b** mit (η^5 -Methylcyclopentadienyl)cobaltbisethen

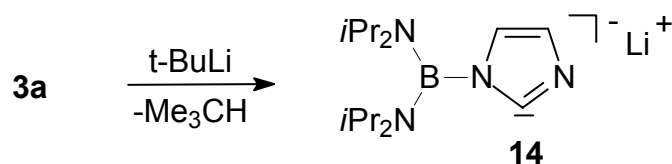
Um ein metallverbrücktes Bisimidazol zu erhalten, wird $\text{Cp}'\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bei -78°C zu einer Lösung von **3b** in THF gegeben. Bei Erwärmung auf RT fällt ein blaugrüner Feststoff aus, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist und massenspektrometrisch untersucht wird. Ein Signal bei $m/z = 737$ (7) zeigt die erwartete Masse an, wobei jedoch das berechnete und das gefundene Isotopenmuster keine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Es kann aus diesem Grunde nicht bewiesen werden, dass **13** unter den verwendeten Reaktionsbedingungen gebildet wird und die Bildung einer polymeren Imidazol-Cobalt-Verbindung muss aufgrund der Schwerlöslichkeit des erhaltenen Rückstandes ebenfalls in Betracht gezogen werden.



3.3 Lithiierte Imidazolyborane als C-Nucleophile

Durch die Synthese von **9** und **10** konnte gezeigt werden, dass **3a** ähnlich dem Pyridin einen harten Liganden mit geringem trans-Einfluss darstellt.

Deprotonierung von substituierten Imidazolen erfolgt generell an dem C2 gebundenen Proton, da dessen Acidität durch die beiden benachbarten elektronegativen Stickstoffatome erhöht ist.^[57]



Die negative Ladung des resultierenden Carbanions ist jedoch nicht an C2 lokalisiert, da sie durch Elektronenzug der Stickstoffatome innerhalb des σ -Elektronengerüsts über das System N1/C2/N3 teilweise auf diese übertragen wird.

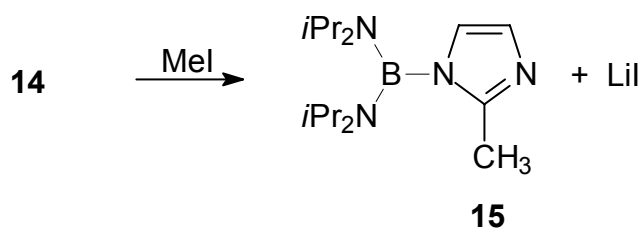
Der Angriff eines Elektrophils kann aus diesem Grunde prinzipiell sowohl an C2 unter Bildung eines N-heterozyclischen Carbens als auch an dem verglichen mit C2 weniger hartem Stickstoffatom N3 unter Bildung eines Imidazolium-Salzes erfolgen. Für die Bevorzugung eines Reaktionsweges sollten hierbei sowohl elektronische, als auch sterische Faktoren von Bedeutung sein.

3.3.1 1-Bis(diisopropylaminoboryl)-2-methyl-imidazol (**15**)

Um das Reaktionsverhalten von **14** gegenüber Methyljodid zu untersuchen, wird **3a** mit *n*-Butyl-Lithium bei -50°C in THF umgesetzt, zur Vervollständigung der Reaktion auf 0°C erwärmt, und Methyljodid in THF bei -50°C tropfenweise zugegeben. Nach 4 h werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, und wird der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Spektroskopische Untersuchung des durch Entfernung des LM erhaltenen farblosen Feststoffes ergibt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen durch nucleophilen Angriff von *n*-Butyl-Lithium Quarternisierung des trigonalen Boratoms und Zersetzung des intermediär gebildeten Anions stattfindet.

Um einen nucleophilen Angriff auf das Boratom zu verhindern, wird deshalb *t*-Butyl-Lithium als sterisch anspruchsvolleres Deprotonierungsreagens verwendet. Durchführung und Aufarbeitung erfolgt unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wobei ein gelber Feststoff erhalten wird.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist kein Signal für das C2-gebundene Proton detektierbar, so dass von einer vollständigen Deprotonierung von **3a** auszugehen ist. Der mit dieser Reaktion eingeführte Methylsubstituent erscheint bei $\delta = 1.31$, was auf eine Bindung an C2 hinweist.^[40]



Für diese Annahme spricht zusätzlich das Fehlen eines stark hochfrequenzverschobenen Signals (190-220 ppm) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, wie es für ein Imidazol-2-yliden zu erwarten wäre. Auch die massenspektrometrischen Daten stehen mit der C-methylierten Struktur in Einklang, da bei $m/z = 292.4$ mit einer Intensität von 20% das Moleküllion detektiert wird, wobei berechnete und gefundene Isotopenverteilung gut übereinstimmen.

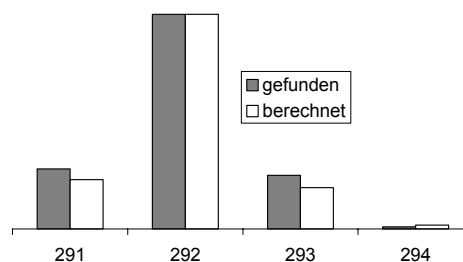
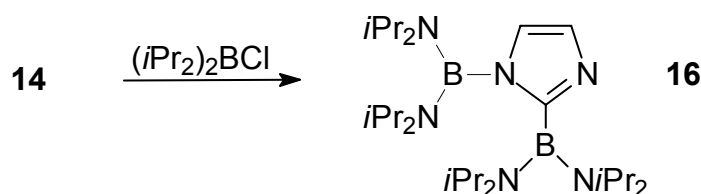


Abb. 8 Isotopenmuster von **15**

3.3.2 1,2-Bis-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (**16**): Synthese und Reaktion mit BF_3

In einem weiteren Versuch wird Chlor(bisdiisopropylamino)boran als Elektrophil für eine Umsetzung mit **14** umgesetzt. Mit diesem Reagenz erscheint eine N-Alkylierung aus zwei Gründen begünstigt: Zum einen stellt das trigonale Boratom ein weicherer Elektrophil als MeI dar, da es größer ist und nicht über eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion als Kation angreift. Zum anderen besitzt es mit den Bis(diisopropylamino)-Gruppen voluminöse Substituenten, die einen Angriff an C2 aus sterischen Gründen erschweren sollten.

Die Umsetzung von **14** mit dem Halogenboran erfolgt analog der Darstellung von **15**. Durch Umkristallisation in Toluol wird in 67% Ausbeute ein weisses, bei 98°C schmelzendes Pulver erhalten. Dessen spektroskopische Untersuchung ergibt, dass der elektrophile Angriff auch in diesem Fall an C2 unter Bildung von **16** erfolgt.



Im 1H -NMR-Spektrum erscheinen die beiden Protonen an C4 und C5 bei 6.93 bzw. 7.00 ppm und weisen somit eine höhere Frequenzdifferenz und noch geringere Verschiebung zu hoher Frequenz als **15** auf – wie für eine C-substituierte Struktur zu erwarten. Aufgrund ihrer unterschiedliche Bindung an den Imidazolring werden die Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)-Substituenten als zwei getrennte Dubletts detektiert. Analog hierzu werden ^{11}B -NMR-spektroskopisch zwei sich überlagernde Signale bei $\delta = 26$ und 30 ppm gefunden. An der Lage des Signals für die C-gebundene Borylgruppierung zeigt sich, dass sie trigonal konfiguriert vorliegt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Produkten der direkten Umsetzung von **3a** mit Bis(diisopropylamino)chlorboran, die zu einer Mischung aus **5g** und der durch nucleophile Substitution entstandenen Verbindung **5f** führt. Abspaltung des Halogensubstituenten von dem aus **14** und Bis(diisopropylamino)chlorboran vermutlich zunächst gebildeten Lewis-Säure/Base-Zwischenprodukt könnte bei der Bildung von **16** aufgrund der räumlichen Nähe der beiden sterisch anspruchsvollen Liganden begünstigt sein.

Das EI-Massenspektrum belegt das Vorliegen von Verbindung **16**, da das Molekülion bei $m/z = 488$ detektiert und durch Isotopenmustervergleich bestätigt wird. Die analoge N-borylierte Verbindung besäße zwar die gleiche Molekülmasse – wie jedoch durch massenspektrometrische Untersuchung

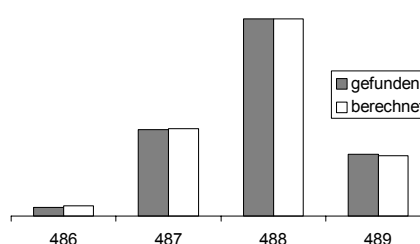
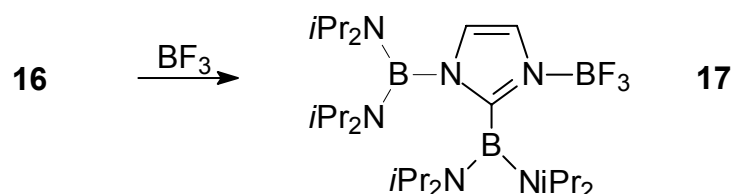


Abb. 9 Isotopenmuster von $[16]^+$

der Boran-Addukte **4** und **5** gezeigt werden konnte, ist die N-Boran-Bindung zu labil, um unzersetzt ionisiert werden zu können. Für ein hypothetisches N-boryliertes Carben wäre demzufolge nicht das Erscheinen des Molekülions zu erwarten. Fragmentierung führt zu den Ionen $[M-C_3H_7]^+$ und $[M-C_3H_7-N(C_3H_7)_2+H]^+$ bei $m/z = 445$ und 346 . Mit **16** als Diboryl-substituierte Verbindung soll untersucht werden, ob analog **4a** durch Umsetzung mit BF_3 eine Donor-Akzeptor-Verbindung entsteht.



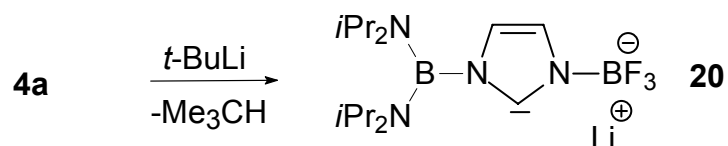
Hierzu wird **16** in THF bei $-50^\circ C$ vorgelegt, eine etherische BF_3 -Lösung tropfenweise zugegeben und aufgearbeitet. Durch Umkristallisation in Toluol erhält man einen farblosen Feststoff, der spektroskopisch untersucht wird. Im 1H -NMR-Spektrum werden verglichen mit **16** zu hoher Frequenz verschobene Signale im aromatischen Bereich gefunden, was für die Bildung von **17** spricht. Zusätzlich ist im ^{11}B -NMR-Spektrum ein schlankes Quartett für die BF_3 -Gruppierung bei 0 ppm detektierbar. Trotz mehrfacher Umkristallisation konnte das Addukt nicht isoliert werden.

3.4 Trifluorboran-Imidazol-2-yliden Anionen

3.4.1 Deprotonierung von **4a** zu dem anionischen Carben **20**

Wie von Burini et al.^[58] festgestellt wurde, sind Alkalimetallhydroxide für die Deprotonierung von Imidazolium-Salzen nicht basisch genug, so dass für diesen Zweck auf Organolithium-Verbindungen zurückgegriffen werden muss. Im Gegensatz zu der Synthese elektrophiler NHC ist aufgrund der ausschließlich nucleophilen Reaktivität der Imidazol-2-ylidene THF als Lösungsmittel für ihre Darstellung verwendbar.^[10]

Bei der Umsetzung von **4a** mit *t*-Butyl-Lithium bei $-78^\circ C$ in THF wird das anionische Imidazol-2-yliden **20** quantitativ erhalten, was anhand Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bewiesen wird.



Das Signal für das C2-gebundene Wasserstoffatom des Eduktes ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr zu detektieren, während die übrigen Imidazolprotonen verglichen mit **4a** um $\Delta\delta = 0.58$ und 0.37 ppm zu tiefer Frequenz verschoben bei $\delta = 6.40$ und 6.93 gefunden werden. Die diesen Effekt verursachende Veränderung der magnetischen Anisotropie des Ringsystems beim Übergang von **4a** zu **20** steht im Einklang mit der für Imidazol-2-ylidene erwarteten Verminderung der 6π -Elektronendelokalisierung^[59]. Bei Erwärmung der Carbenlösung auf RT beobachtet man Zersetzung von **20** zu Produkten, die nicht charakterisiert werden.

Da eine Isolierung von **20** bei RT nicht gelingt, werden für weitergehende Untersuchungen Carbenlösungen in situ bei -78°C hergestellt, innerhalb von 3 h auf 0°C aufgetaut und nach erneutem Abkühlen mit geeigneten Abfangreagenzien umgesetzt.

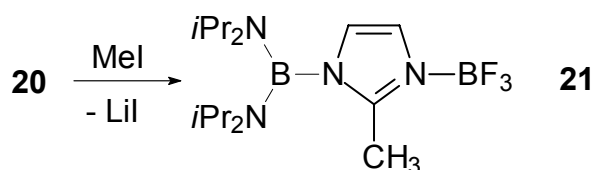
3.4.2 Umsetzung von **20** mit Elementhalogeniden der vierten Hauptgruppe

Die Fähigkeit der NHC, stabile Metallkomplexe ohne π -Rückbindungen zu bilden,^[10] macht sie zu interessanten Bindungspartnern für Hauptgruppenelement-Zentren. Bei der Umsetzung von NHC mit Hauptgruppenelement-Halogeniden können prinzipiell neutrale oder ionische Verbindungen als Resultat einfacher Adduktbildung bzw. Ersatz eines Halogensubstituenten gebildet werden. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit besteht in der Reduktion des Zentralelementes durch formale Abstraktion von X^+ unter Bildung von 2-Haloimidazoliumionen.^[60]

Das durch Deprotonierung von **4a** erhaltene anionische Carben **20** könnte bei analogen Umsetzungen ein anderes Verhalten als die herkömmlichen ungeladenen Imidazol-2-ylidene aufweisen, was durch Untersuchung seiner Reaktivität gegenüber Halogeniden der vierten Hauptgruppe untersucht werden soll.

3.4.2.1 Synthese von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-methyl-imidazol-2-yliden (**21**)

Für die Darstellung von **21** wird Methyljodid bei -78°C zu einer frisch synthetisierten Carbenlösung getropft. Das nach Erwärmen auf RT durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhaltene gelbe Öl wird zur Abtrennung des entstandenen Lithiumiodids in Hexan aufgenommen und **21** bei -18°C als gelber Feststoff in 64% Ausbeute ausgefällt.

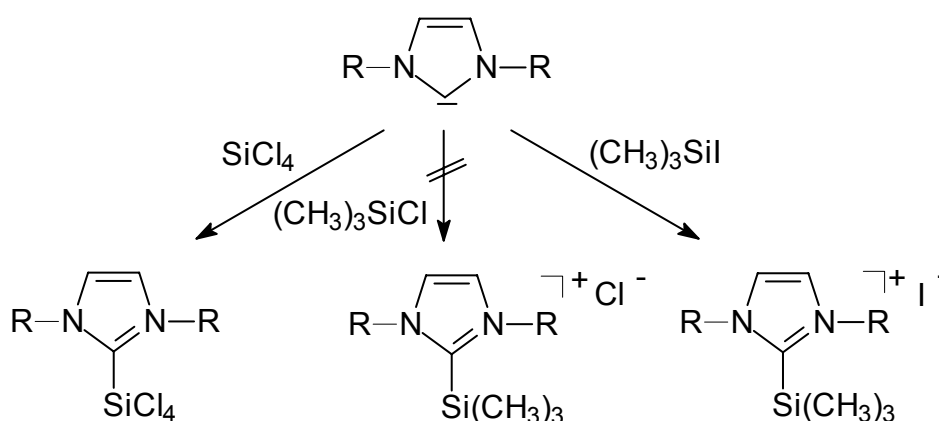


Aufgrund des im Protonenresonanz-Spektrum beobachteten Wegfalles der Resonanz für das Proton an C2 und des Auftretens eines neuen Signals bei $\delta = 2.57$ für den Methylsubstituenten an C2 ist darauf zu schließen, dass **21** unter den Reaktionsbedingungen entstanden ist. Die beiden verbleibenden Ringprotonen treten bei $\delta = 6.76$ und 7.24 ppm in Resonanz und erscheinen somit gegenüber den korrespondierenden Protonen des freien Carbens zu hoher Frequenz verschoben. Diese Beobachtung lässt sich durch eine stärkere π -Elektronendelokalisierung des aromatischen Ringsystems erklären, die ihrerseits von der durch Bindungsbildung verminderten Elektronendichte in dem ehemaligen sp^2 -Carbenorbital an C2 verursacht wird. Wie für **3b** erscheinen die Methylgruppen des Diisopropylamino-Substituenten aufgrund der durch den Methylsubstituenten an C2 eingeschränkten Rotation um die Bis(diisopropylamino)boryl-Imidazol-Bindung als zwei Gruppen diastereotoper Protonen ($\delta = 0.86$ und 0.95 ppm). Wegen freier Rotation um beide Diisopropylamino-Bor-Bindungen wird dagegen nur ein Signalsatz für die Methylgruppen des Diisopropylamino-Substituenten detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die neugebildete Methylgruppe von allen Signalen am stärksten zu tiefer Frequenz verschoben ($\delta = 17.2$). Aufgrund der chemischen Inäquivalenz der Methylgruppen des Diisopropylamino-Substituenten erhält man für sie wie in **3b** zwei Signalsätze – jedoch bei sehr ähnlichen Werten ($\delta = 23.4$ und 24.4). Form und Lage der beiden Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen unverändert gegenüber dem Edukt. Das Massenspektrum zeigt in Analogie zu **4a** wegen der Labilität der

Imidazol-BF₃ Bindung kein Signal für das Molekülion sondern bei $m/z = 249$ mit 38% Intensität das Fragmention $[M-BF_3-C_3H_7]^+$, das durch zusätzliche Abspaltung einer Isopropylgruppe entstanden ist. Die Zusammensetzung dieses Peaks wird anhand hochaufgelöster Massenspektren bestätigt. Der Basispeak wird bei $m/z = 82$ erhalten und entspricht dem 2-Methylimidazol-Ion.

3.4.2.2 Synthese von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylsilyl-imidazol-2-yliden (**22**)

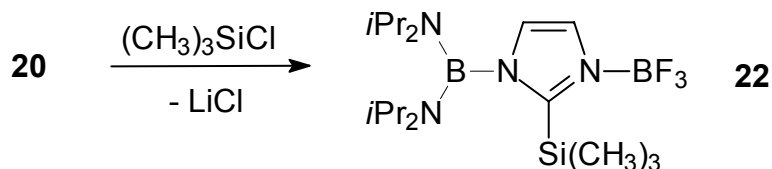
Durch die Isolierung nucleophiler NHC wurde ein neuer Zugang zu Silizium-Kohlenstoff-Bindungen eröffnet,^[10] da Umsetzungen Lewis-saurer Silane wie SiCl₄ und Cl₂SiR₂ (R = Aryl, Alkyl) mit Imidazol-2-ylidenen führt zu monomeren, neutralen pentavalenten 1 : 1-Addukten. SiCl₄-Addukte erweisen sich als eher labil, schwächer Lewis-saure Trimethylsilane wie Trimethylchlorsilan oder Trimethyliodsilan reagieren entweder gar nicht, oder es bilden sich ionische 2-(Trimethylsilyl)imidazolium-Salze.^[62]



Da aufgrund des anionischen Charakters von **20** verglichen mit den herkömmlichen ungeladenen Imidazol-2-ylidenen stärkere Nucleophilie zu erwarten ist, soll seine Reaktivität gegenüber Trimethylchlorsilan untersucht werden. Hierbei ist zum einen von Interesse, ob überhaupt eine Reaktion stattfindet – im Gegensatz zu den neutralen NHC – und zum anderen ob diese gegebenenfalls aus Adduktbildung oder nucleophiler Substitution besteht.

Die Umsetzung von **20** mit Trimethylchlorsilan findet unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Darstellung von **21** statt. Durch Umkristallisation in

Hexan wird ein weisses Pulver in 72% Ausbeute erhalten. Anhand multinuclearer Spektroskopie ist eindeutig feststellbar, dass eine Umsetzung stattfindet und unter nucleophiler Substitution die Verbindung **22** gebildet wird.

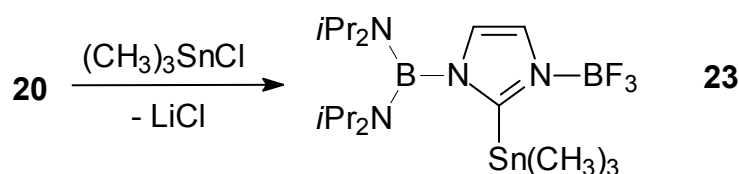


Die siliziumgebundenen Methylgruppen erscheinen aufgrund der stark abschirmenden Wirkung des Siliziums bei sehr hohem Feld ($\delta = 0.48$). Wie zu erwarten, bedingt die Einführung des Silyl-Substituenten eine Einschränkung der Rotation um die Imidazol-Bor-Bindung, wobei die diastereotopen Methylgruppen sowohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta = 1.02$ und 1.17 ppm) als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($\delta = 23.8$ und 24.7 ppm) verglichen mit **21** leicht zu hoher Frequenz verschoben erscheinen, jedoch ähnliche Frequenzdifferenzen aufweisen. Die am Imidazolring verbleibenden Protonen treten um $\Delta\delta = 0.23$ bzw. 0.25 ppm bei tieferem Feld als **21** in Resonanz. Um die Konfiguration des Siliziumatoms zu bestimmen, werden $^{29}\text{Si-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und ein schlankes Signale bei $\delta = -4$ detektiert. Dies lässt auf eine Vierfachkoordination analog zu der strukturell bestätigten Verbindung **K** schließen, deren Signal im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = -5$ liegt.^[14] Eine solche Struktur mit tetragonalem Silizium als Zentralatom wird auch von Wacker^[35] für ein analoges N-Methyl- und N'-BH₃ substituiertes Trimethylsilyl-imidazol-2-yliden vorgeschlagen. Ein weiteres Signal bei $\delta = -21$ ist nicht zuzuordnen. EI-massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen die Zusammensetzung von **22**, da sie bei $m/z = 350$ ein Signal mit 12% Intensität zeigen, das anhand hochaufgelöster EI-Massenspektren dem postulierten Fragment $[\text{M}-\text{BF}_3]^+$ mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{B}_1\text{Si}$ zuzuordnen ist. Durch Abspaltung eines Protons bildet sich ferner das Fragmention $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{H}]^+$, das bei $m/z = 349$ erscheint, und dessen Zusammensetzung ebenfalls durch hochaufgelöste Massenspektren bestätigt wird. Beide Peaks überlagern sich, so dass gefundene und berechnete Isotopenverteilung keine gute Übereinstimmung zeigen. Weitere detektierbare Fragmentationen sind $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{CH}_3]^+$ bei $m/z = 335$ und $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ bei $m/z = 307$.

3.4.2.3 Darstellung und Kristallstrukturanalyse von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylstannyl-imidazol-2-yliden (**23**)

Die Synthese eines am C2-Atom Stannyl-substituierten Imidazol-2-ylidens erscheint lohnenswert, um anhand seiner ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung die Tendenzen der für **21** und **22** erhaltenen Daten innerhalb der vierten Hauptgruppe zu überprüfen. Ferner ist von Interesse, welche Koordinationszahl vom Zinn eingenommen wird. Verglichen mit Silizium zeigt es eine gesteigerte Bereitschaft zur Komplexbildung,^[61] wobei neben der dominierenden Koordinationszahl 6 auch monomere Neutralkomplexe monofunktionaler Liganden der Koordinationszahlen 5^[62a] und 4^[4c] bekannt sind.

Analog zu **22** wird **23** als farbloser, kristalliner Feststoff in guter Ausbeute erhalten, der bei Temperaturen über 120°C unter Zersetzung schmilzt.



Im ^1H -NMR-Spektrum werden die zinngebundenen Methylgruppen bei gleichem Feld wie die siliziumgebundenen in **22** detektiert. Man findet ebenfalls Diastereotopie für die Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)boryl-Substituenten. Diese besitzen auch eine ähnliche Frequenzdifferenz wie die Methyl- und Silizium-substituierten Derivate, weisen jedoch keine weitere Verschiebung zu hoher Frequenz auf, sondern treten bei $\delta = 0.96$ und 1.09 ppm, also bei niedrigerer Frequenz als **22** in Resonanz. Auch die Ringprotonen, die bei $\delta = 6.70$ und $\delta = 7.40$ verglichen mit **22** zu tiefer Frequenz verschoben detektiert werden, zeigen keine weitere Erniedrigung der Ringelektronendichte an.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **23** erscheinen die Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)-Substituenten mit einer Frequenzdifferenz von $\Delta\delta = 0.5$ bei ähnlichen Feldern wie **22**, während die aromatischen Kohlenstoffatome im Vergleich sowohl zu **21** als auch zu **22** zu hoher Frequenz verschoben gefunden werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist mit $\delta = 0.1$ und 28 ppm keine Besonderheiten auf.

Um die Konfiguration des Zinnatoms zu bestimmen, wird **23** ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das bei $\delta = -31$ detektierte Signal durch Vergleich mit der analogen Verbindung **L**^[14] (1. S. 6) auf eine Tetravalenz hinweist. Für diese Annahme sprechen auch die massenspektrometrischen Untersuchungen, über die als massenhöchster Peak bei $m/z = 441$ das Fragmentation $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{H}]^+$ gefunden wird, dessen Zusammensetzung mittels hochaufgelöster Massenspektren zu $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{B}_1\text{Sn}$ bestimmt wird. Ferner erscheinen durch die formale Abspaltung einer Methylen- bzw. einer Isopropyl-Gruppe Signale für die entsprechenden Fragmentationen bei $m/z = 427$ (20) $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{CH}_2]^+$ bzw. $m/z = 399$ (78) $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{C}_3\text{H}_7]$. Um die Konstitution von **23** auch strukturell zu bestätigen, wird eine Röntgenstrukturanalyse der aus einer Toluol-Lösung erhaltenen farblosen Kristalle durchgeführt. Die gefundenen Konnektivitäten und Bindungswinkel werden qualitativ in Abb. 10 dargestellt und belegen das erwartete Substitutionsmuster. Da die Kristalle jedoch von schlechter Qualität sind, wird auf eine Diskussion der strukturellen Daten verzichtet.

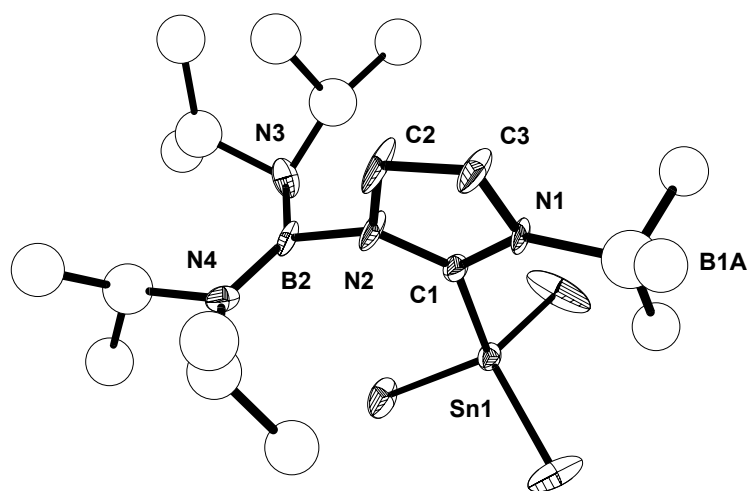


Abb. 10 Struktur von **23** im Kristall

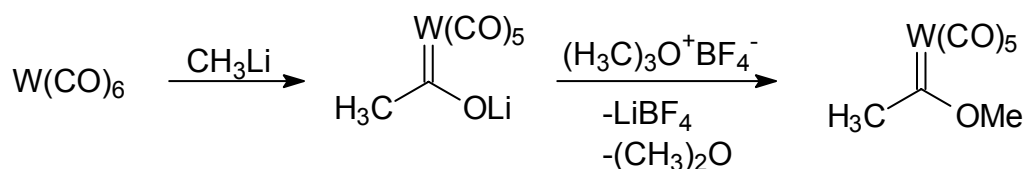
3.4.3 Komplexe aus **20** und Übergangsmetallkomplexen

Die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit dem Liganden **20** erscheint aus mehreren Gründen interessant: Zum einen gibt es bisher in der Literatur nur wenige Beispiele für Metallkomplexe unsymmetrisch substituierter Imidazol-2-ylidene^[26], zum anderen ist für **20** als anionischen Liganden ein verglichen mit neutralen NHC verändertes Reaktionsverhalten auch gegenüber Metallkomplexen zu erwarten. Ferner bietet er die Möglichkeit, die bei Ligandensubstitutionen mit ungeladenen Imidazol-2-ylidenen und anionischen Austrittsgruppen auftretenden Ladungsänderungen zu vermeiden, was zu anderen Löslichkeitseigenschaften des entstehenden Metallkomplexes führt. Schließlich enthält **20** mit der trigonal-konfigurierten Borylgruppe einen nucleophil angreifbaren Substituenten, der eine Derivatisierung des über ihn gebildeten Metallkomplexes erlaubt.

Im Folgendem wird die Reaktivität von **20** gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Ph_3PCuCl sowie Ph_3PAuCl beschrieben.

3.4.3.1 Lithium 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-imidazolyl-formyl-tetracarbonylisen (**24**)

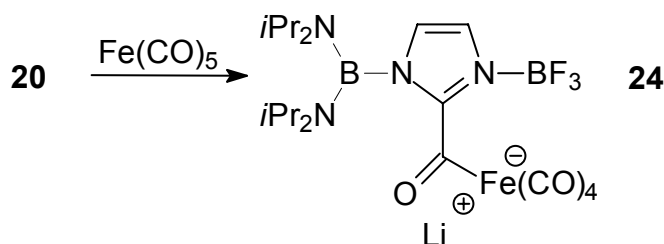
Metallcarbonyle können prinzipiell auf zwei unterschiedliche Weisen von Nucleophilen angegriffen werden. Fischer et al.^[62] untersuchten die Umsetzungen von Alkyllithium-Reagenzien mit Carbonylkomplexen, wobei sie das intermediär gebildete Anion weiter mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat zum Carbenkomplex umsetzten.



Im Gegensatz hierzu reagieren neutrale Imidazol-2-ylidene mit Carbonylkomplexen unter Ligandensubstitution direkt mit dem Zentralmetall.^[15a]

Für eine Untersuchung der Reaktivität von **20** wird eine frisch synthetisierte Carbenlösung in THF bei -78°C mit Eisenpentacarbonyl versetzt. Das Stattfinden einer Reaktion erfolgt sichtbar durch eine augenblickliche Orangefärbung der

Reaktionslösung. Nach Erwärmung auf RT fällt ein orangener Feststoff aus, der abfiltriert und IR-spektroskopisch untersucht wird. Es werden vier Absorptionen in dem für Carbonylverbindungen typischen Bereich detektiert ($\tilde{\nu}$ = 2018, 1995, 1945 und 1981 cm^{-1}), die eine vollständige Umsetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu dem Acyl-Komplex **24** anzeigen.



20 weist demzufolge aufgrund seiner negativen Ladung bei Umsetzung mit Metallcarbonylen im Gegensatz zu den ungeladenen NHC ein ähnliches Verhalten wie Alkylolithium-Reagenzien auf. Analoge Beobachtungen konnten auch für das anionische Carben **Q** gemacht werden.^[4b]

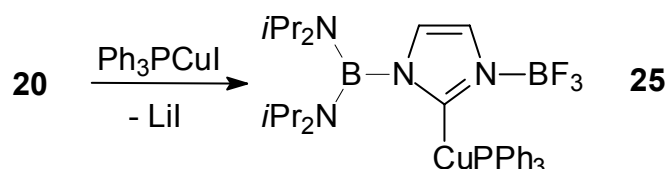
Aufgrund der Breite der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist keine Signalaufspaltung der diastereotopen Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)-Substituenten zu beobachten. Die Signallagen der Ringprotonen bei $\delta = 7.24$ und 7.30 ppm zeigen eine verglichen mit den Hauptgruppenmetall-Komplexen **22** und **23** geringere Ringelektronendichte der Imidazol-Einheit an. Wie erwartet besitzt die Komplexbildung keinen Einfluß auf die Lage der ^{11}B -NMR Signale. **24** weist eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf, was sich an seiner Zersetzung bei massenspektrometrischen Untersuchungen sowie einer allmählichen Rotfärbung bei Aufbewahrung selbst unter Inertgasatmosphäre zeigt.

3.4.3.2 Synthese von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-(triphenylphosphan)kupfer(I)-imidazol-2-yliden (**25**):

Die Synthese eines Kupfer-Carbenkomplexes aus **20** stellt eine Herausforderung dar, da trotz der von Frenking et al.^[63] auf ca. 67 kcal./mol geschätzten Dissoziationsenergie für die Cu-Imidazol Bindung in solchen Carbenkomplexen nur

überraschend wenige Cu(I)-Imidazol-2-ylidene bekannt sind^[64] und ihre Stabilität laut Herrmann et al.^[26] von dem Vorhandensein chelatisierender Liganden abhängt.

Die Darstellung von **25** erfolgt durch Zugabe von in THF gelöstem Kupfer(I)iodid bei -78°C zu einer frisch synthetisierten Carbenlösung. Eine bei Erwärmung auf Raumtemperatur erscheinende intensive Blaufärbung der Reaktionsmischung deutet auf das intermediäre Auftreten von Cu(II)-Zwischenprodukten hin. Diese wandeln sich bei weiterer Temperaturerhöhung wieder in farblose Cu(I)-Verbindungen um, was anhand einer Entfärbung der Lösung beobachtet wird. Durch Umkristallisation in Toluol wird in 68 % Ausbeute ein weisses luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten, das über seine NMR-spektroskopischen Daten als Verbindung **25** identifiziert wird.

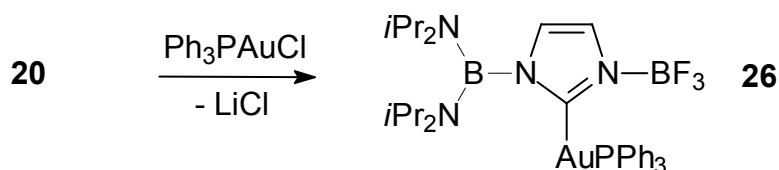


Durch den sterischen Einfluß des neuen Substituenten erhält man zwei Signallagen für die Bis(diisopropylamino)-Gruppen des Boryl-Substituenten ($\delta = 1.00$ und 1.27 ppm). Bei Betrachtung dieser Signale fällt insbesondere ihre hohe Frequenzdifferenz auf, die mit $\Delta\delta = 0.27$ die größte für die bisher betrachteten Moleküle mit eingeschränkter Rotation darstellt. Diese Beobachtung ist offensichtlich auf den Anisotropieeffekt der Phenylsubstituenten zurückzuführen, die eine stark entschirmende Wirkung auf eine Gruppe der diastereotopen Methylsubstituenten besitzen, während die andere Gruppe hiervon aufgrund ihrer größeren räumlichen Distanz geringer beeinflusst wird. Die Protonen des Imidazolringes sind bei $\delta = 6.79$ und 7.18 zu detektieren und zeigen somit eine höhere 6π -Ringlektronendichte in **25**, als in **24** an. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das C2 Carben-Kohlenstoffatom bei sehr niedrigem Feld ($\delta = 158.5$) gefunden.

Trotz der Tatsache, dass die prinzipiell zu einer Stabilisierung des Kupfer-Komplexfragmentes befähigten Stickstoffatome des Borylsubstituenten in **20** aufgrund der sperrigen Diisopropylaminogruppen *nicht* als Chelat-Liganden fungieren können, erweist sich der Kupfer-Carbenkomplex **24** unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss als stabil, was auf die starke σ -Donorfähigkeit von **20** zurückzuführen ist.

3.4.3.3 Synthese und Kristallstrukturanalyse von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-(triphenylphosphan)gold(I)-imidazol-2-yliden (**26**)

Da die NHC ausgesprochen weiche Nucleophile mit hohem trans-Einfluss verkörpern, stellen sie geeignete Bindungspartner für die ebenfalls weichen Gold(I)-Halogenide dar. Zudem wurde bereits 1975 von Schmidbaur festgestellt, dass Au(I)-Verbindungen sehr stabile Komplexe mit ylidischen Liganden wie $R_3P=CH_2$ bilden.^[65] Höchstwahrscheinlich aufgrund dieser Gegebenheiten konnten im Gegensatz zu den wenigen bisher synthetisierten Cu(I)-imidazol-2-ylidenen bereits mehrere Gold-Carben-Komplexe dargestellt und auf ihre photochemischen Eigenschaften sowie ihre oftmals durch attraktive Au–Au-Wechselwirkungen bestimmte Struktur untersucht werden.^[66] Die Umsetzung von **20** mit Triphenylphosphan-gold(I)-chlorid geschieht analog zu der Synthese von **25**, wobei jedoch keine auffälligen Farbveränderungen im Laufe der Umsetzung zu beobachten sind.



Durch Umkristallisation in Toluol/Hexan wird **26** zu 85% Ausbeute in Form farbloser Kristalle erhalten, die sich bei Temperaturen über 140°C unter Abscheidung von elementarem Gold zersetzen. Die Frequenzdifferenz der diastereotopen Methylgruppen des Bis(diisopropylamino)boryl-Substituenten wird anhand des ^1H -NMR-Spektrums zu $\Delta\delta = 0.03$ bestimmt und erweist sich somit um ein zehnfaches kleiner, als bei **25**. Dieser Effekt ist auf den größeren mittleren Bindungsabstand von C–Au verglichen mit C–Cu in Carbenkomplexen zurückführbar, der eine weniger starke Beeinflussung der elektronischen Struktur der betrachteten Methylsubstituenten durch die Phenylreste in **26** bewirkt. Die Lage der Ringprotonen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ist der für analoge Goldkomplexe gefundenen ähnlich und weist keine Besonderheiten auf.^[16] Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) ergeben mit Peaks bei $m/z = 736$ (18) $[\text{M}-\text{BF}_3]^+$ und 693 (87) $[\text{M}-\text{BF}_3-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie für **23**.

Sowohl der Vergleich von berechnetem und gefundenem Isotopenmuster als auch hochaufgelöste Massenspektren bestätigen die molekulare Zusammensetzung von **26**. Da **26** sowohl Diisopropylamino- als auch Triphenylphosphin-Gruppen als sterisch anspruchsvolle Substituenten

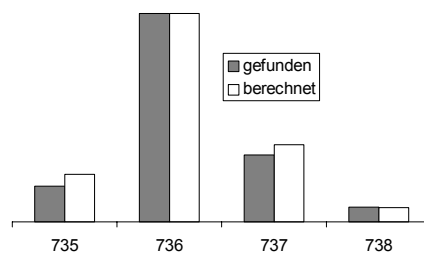


Abb. 11 Isotopenmuster von [26-BF₃]⁺

enthält, erscheint eine Annäherung zweier Moleküle unter Bildung intermolekularer Au–Au-Wechselwirkungen wenig wahrscheinlich und wird mittels einer Kristallstrukturanalyse ausgeschlossen. Geeignete Einkristalle werden aus einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten. In der asymmetrischen Einheit von **26** wird lediglich ein Molekül gefunden, seine molekulare Struktur ist in Figur 12 gezeigt, und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

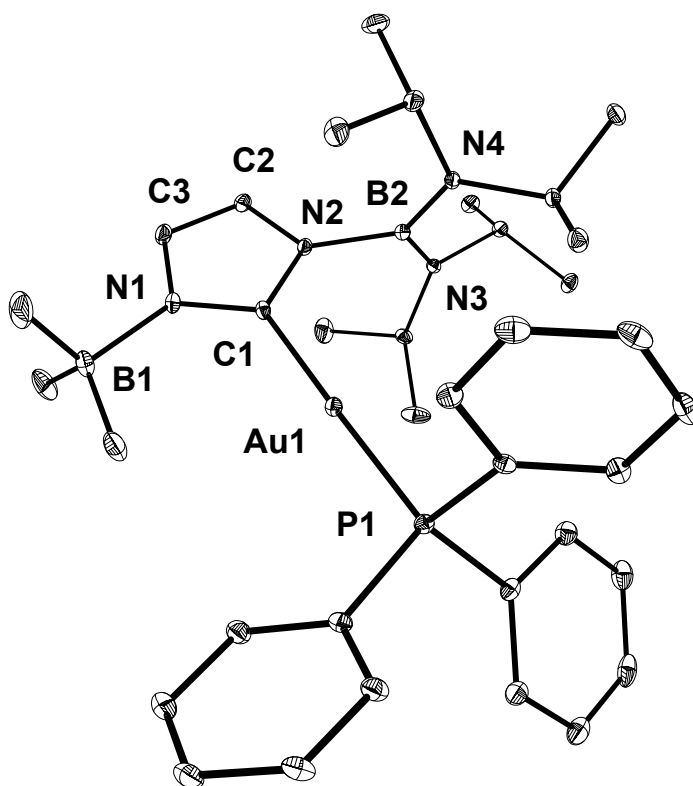


Abb.12 Molekülstruktur von **26** im Kristall

Tab.8 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **26**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.579(3)	C1-N1-C3	108.7(2)
B2-N2	1,519(3)	N2-C1-N1	107.5(2)
Au1-C1	2,045(2)	C1-N2-C2	108.6(2)
Au-P1	2.282(1)	C1-Au-P1	178,6°
N1-C1	1.348(3)		
N1-C3	1.383(3)		
N2-C1	1.361(3)		
N2-C2	1.387(3)		

26 ist im wesentlichen linear um das Goldatom konfiguriert [C1-Au-P1 = 178.6°]. Aufgrund einer sehr geringen π -Rückbindung des Carben-Substituenten, weisen Metall-Carben Komplexe generell Bindungsordnungen von 1 oder darunter auf,^[10] was anhand der Au1-C1 Bindungslänge von 2.045(2) Å auch in **26** bestätigt wird. Wegen des starken trans-Einflusses von **26** ist der Au-P1 Abstand mit 2.282(1) Å relativ lang. Vergleicht man die strukturellen Daten des Imidazolyl-Liganden mit den entsprechenden Werten von **4a** werden im Einklang mit einer verringerten π -Elektronendelokalisierung folgende Unterschiede beobachtet: Die N1/N2-C1 Abstände sind mit 1.348(3) und 1.361(3) Å deutlich länger als in **4a** und zeigen größere Bindungslängenalternierung. Ferner ist der Winkel bei C1 mit 107.5(2)° kleiner, während die Winkel um N1 [108.6(2)°] und N2 [108.7(2)°] sehr ähnlich und größer als in **4a** sind. Sowohl Bindungslängen als auch Winkel sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen und Winkeln in analogen Gold-Carben-Komplexen.^[67]

3.4.3.4 Synthese und Struktur von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)-boryl-2-(triphenylphosphan)-gold(I)-4,5-dimethyl-imidazol-2-ylidene (**27**)

Das an C4 und C5 methylsubstituierte Derivat **27** wird analog zu **26** dargestellt und in 75% Ausbeute in kristalliner Form erhalten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren entsprechen den Erwartungen und sind denen von **26** sehr ähnlich.

Massenspektrometrisch ist bei $m/z = 764$ das durch die Abspaltung einer BF_3 -Gruppe aus dem Molekülion entstandene Fragmentation $[\text{M}-\text{BF}_3]^+$ zu detektieren. Der Basispeak bei $m/z = 721$ entsteht durch weitergehende Fragmentierung unter Verlust einer C_3H_7 -Gruppe. Die Zusammensetzung beider Peaks wird anhand ihrer Isotopenmuster und hochaufgelöster Massenspektren bestätigt.

Abb. 15 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

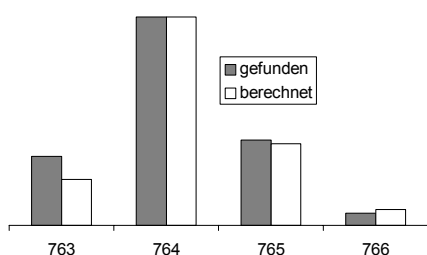


Abb. 13 Isotopenmuster von $[\mathbf{27}-\text{BF}_3]^+$

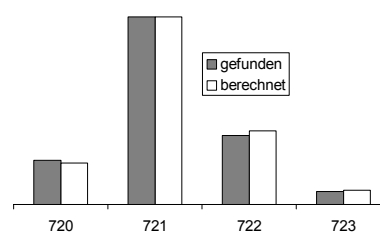


Abb. 14 Isotopenmuster von $[\mathbf{27}-\text{BF}_3-\text{C}_3\text{H}_7]^+$

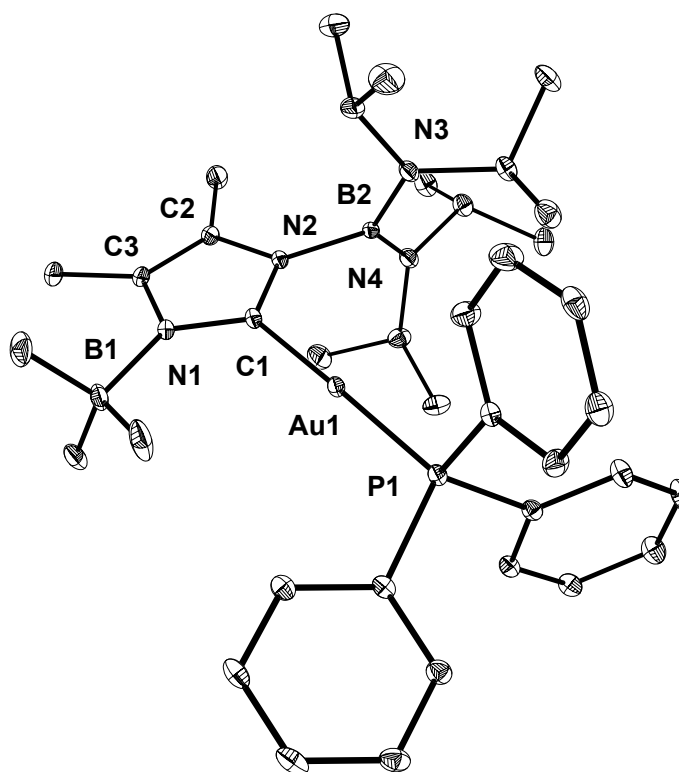


Abb.15 Molekülstruktur von **27** im Kristall

Tab.9 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **27**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.580(3)	C1-N1-C3	108.9(2)
B2-N2	1,529(3)	N2-C1-N1	107.5(2)
Au1-C1	2,036(2)	C1-N2-C2	108.6(2)
Au-P1	2.279(6)	C1-Au-P1	177.2(6)
N1-C1	1.352(3)		
N1-C3	1.397(3)		
N2-C1	1.365(3)		
N2-C2	1.396(3)		

3.4.3.5 Synthese und Struktur von 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)-boryl-2-(triphenylphosphan)gold(I)-benzimidazol-2-ylidene (**28**)

Die Synthese von Carbenkomplexen des Benzimidazols durch die von Arduengo^[68] und Kuhn^[69] beschriebenen Methoden wird durch zwei Faktoren erschwert.

- Deprotonierung von sterisch anspruchslosen N,N'-disubstituierten Benzimidazolium-Salzen führt im Gegensatz zu den entsprechenden Imidazolium-Salzen nicht zu stabilen Carbenen sondern zu C2-C2 verbundenen Olefinen. Mit diesem Verhalten weisen sie überraschenderweise trotz ihres ungesättigten N-heterocyclischen Fünfrings Ähnlichkeit mit gesättigten Carbenen auf, die aus dem gleichen Grund nicht isolierbar sind.^[70]
- Die Darstellung von voluminösen N,N'-disubstituierten Benzimidazolium-Salzen ausgehend vom Benzimidazol, die nach ihrer Deprotonierung nicht dimerisieren, gelang bisher nicht.^[6]

Mit der Synthese von **4c** konnte jetzt ein zwitterionisches Benzimidazolium-Salz gewonnen werden, dessen korrespondierendes Carben aufgrund des voluminösen Boryl-Substituenten an einer Dimerisierung behindert sein sollte.

Um diese Hypothese zu prüfen, wird **4c** nach Deprotonierung mit Ph₃PAuCl umgesetzt, und der Gold-Carbenkomplex **28** ebenfalls in guter Ausbeute kristallin gewonnen.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen. Massenspektrometrisch wird das um die Masse einer BF_3 -Gruppe verminderte Molekülion bei $m/z = 786$ mit einer Intensität von 16% beobachtet, wobei hochaufgelöste Massenspektren seine Zusammensetzung zu $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{PBAu}$ bestätigen.

Durch Abspaltung einer Isopropyl-Gruppe entsteht bei $m/z = 743$ das Ion $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$. Gefundene und berechnete Isotopenverteilung dieses Peaks zeigen gute Übereinstimmung. Signale von durch Dimerisierung entstandenen C2-C2 verbundenen Olefinen sind nicht zu beobachten.

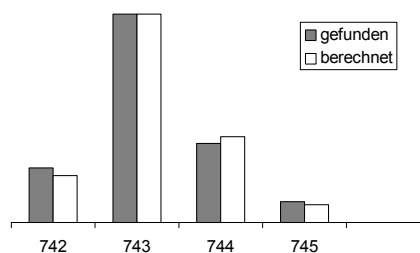


Abb. 16 Isotopenmuster von $[\text{28-BF}_3]^+$

Um zu untersuchen, ob die Ähnlichkeit der vom Benzimidazol abstammenden NHC mit gesättigten Imidazol-2-ylidenen^[70] Auswirkungen auf die Kristallstruktur von **28** hat, wird es röntgenstrukturanalytisch untersucht.

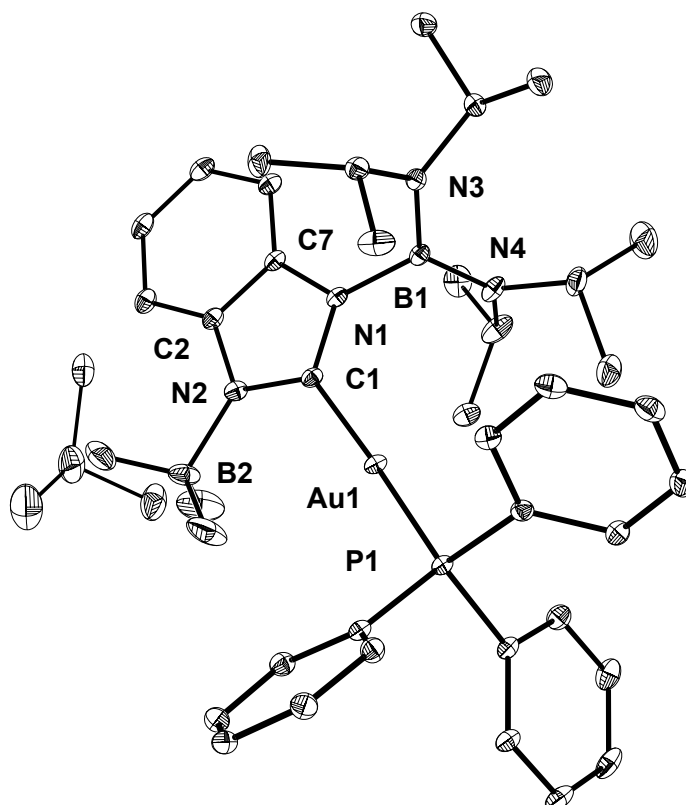


Abb.17 Molekülstruktur von **28** im Kristall

Tab.10 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **28**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.521(3)	C1-N1-C3	108.0(2)
B2-N2	1,585(3)	N2-C1-N1	109.6(2)
Au1-C1	2,053(2)	C1-N2-C2	108.1(2)
Au-P1	2.2823(5)	C1-Au-P1	175.1(6)
N1-C1	1.365(3)		
N1-C7	1.400(2)		
N2-C1	1.357(3)		
N2-C2	1.402(2)		

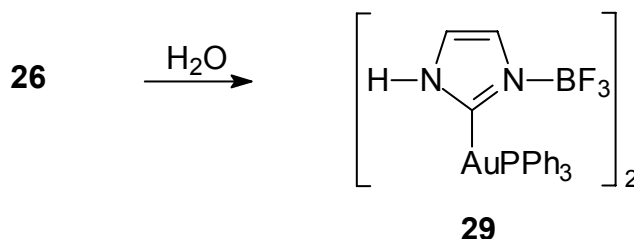
Im Vergleich zu **26** und **27** besitzt das Benzimidazolderivat einen aufgeweiteten Winkel an N1-C1-N3 (109.6°), der in einen für gesättigte NHC üblichen Bereich fällt. Eine solche Bindungsaufweitung konnte auch von Hahn et al.^[6] anhand der Kristallstruktur eines freien 2,2-Dimethylproyl-substituierten Benzimidazol-2-ylidens beobachtet werden.

Die Bindungslängen innerhalb der Fünfringe der betrachteten Heterocyclen **26**, **27** und **28** erweisen sich als untereinander sehr ähnlich. Dies ist im Hinblick auf den großen Bindungswinkel an C2 bemerkenswert, da entsprechende Winkelaufweitungen für gesättigte NHC in der Literatur über die Länge der C4-C5-Einfachbindung erklärt werden, die eine Winkelaufweitung aus geometrischen Gründen erfordern sollte.^[5] Aufgrund des Doppelbindungscharakters dieser Bindung in **28** kann eine solche Argumentation für vom Benzimidazol abgeleitete Carbene jedoch nicht angewendet werden und lässt sie weniger plausibel erscheinen.^[6]

Es zeigt sich demnach, dass der Gold-Carbenkomplex **28** zwar die Topologie von Komplexen ungesättigter NHC aber die strukturellen Eigenschaften von Carben-Komplexen mit gesättigten N-heterocyclischen Ringen besitzt.

3.4.3.6 Hydrolytische Abspaltung des Diisopropylaminoborylsubstituenten in **26**

Im Gegensatz zu den literaturbekannten Imidazol-2-ylidenen mit Alkyl- und Boran-Substituenten besitzen die Boryl-substituierten Au-Carbenkomplexe **26**, **27** und **28** mit den trigonal koordinierten Boratomen Substituenten, die in der Lage sein sollten, elektrophile Reaktivität zu zeigen. In Anbetracht der starken Hydrophilie, die Verbindungen mit elektronisch ungesättigten Boratomen generell aufweisen, wird der Versuch unternommen, den Bis(diisopropylamino)boryl-Substituenten in **26** hydrolytisch abzuspalten, um die sterische Überfrachtung dieses Moleküls zu verringern und somit eine räumliche Annäherung der Moleküle zu erleichtern. Aus diesem Grund wird **26** bei RT mit einer äquimolaren Menge Wasser versetzt, wobei unmittelbar eine Reaktion eintritt, was an der Bildung eines voluminösen weissen Niederschlages festzustellen ist. Nach Abfiltration der unlöslichen Bestandteile wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und bei -18°C zur Kristallisation gebracht. NMR-spektroskopische Untersuchung der in 8% Ausbeute erhaltenen farblosen Kristalle ergibt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen der trigonal substituierte Borylsubstituent in **26** unter Bildung von **29** durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird.



Sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum werden in dem für aliphatische Protonen typischen Bereich keine Signale detektiert. Ein breites Signal bei $\delta = 9$ im Protonenresonanzspektrum ist der neugebildeten NH-Gruppierung zuzuordnen. Die übrigen Protonen des Imidazolrings treten verglichen mit **26** zu hoher Frequenz verschoben bei $\delta = 6.97$ und 7.17 ppm in Resonanz. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt das Quartett der vierfach koordinierten Borylgruppierung bei 0.4 ppm, während das trigonal substituierte Boratom nicht mehr zu detektieren ist. Sowohl EI- als auch CI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, dass sich **29** nicht unzersetzt ionisieren lässt. Um die Molekülstruktur von **29** zu klären, wird eine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen durchgeführt, die aus einer gesättigten

Toluol-Lösung erhalten werden. Im Gegensatz zu **26** werden in der asymmetrischen Einheit von **29** zwei Moleküle detektiert, die trotz des Verbleibens der sperrigen Triphenylphosphin-Gruppen im Molekül durch attraktive Wechselwirkungen der beiden Goldatome als Paar auftreten, wie in Abb. 18 zu erkennen ist. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

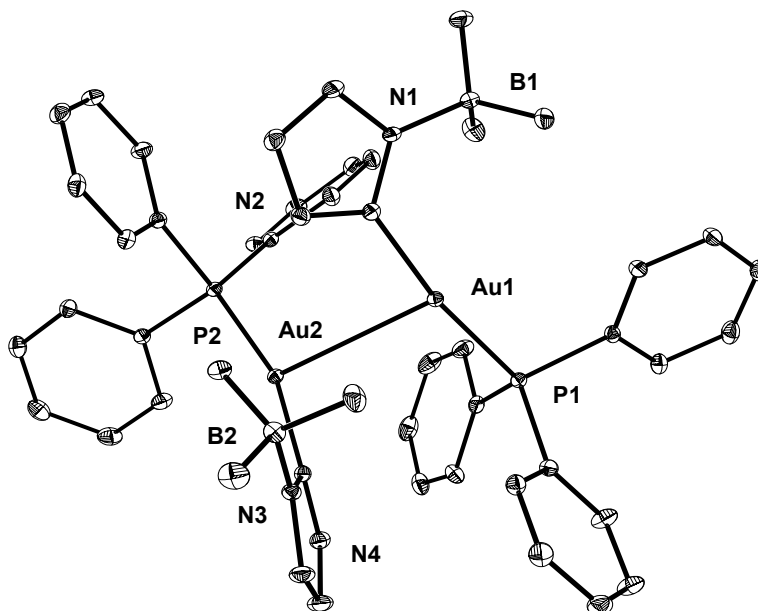


Abb.18 Molekülstruktur von **29** im Kristall

Tab.11 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **29**

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
Au1-Au2	3.1046(2)	C1-N1-C3	108.9(2)
Au1-C1	2,037(3)	C22-N3-C24-	109.1(3)
Au2-C22	2.041(3)	N2-C1-N1	107.5(2)
B1-N1	1.564(4)	N4-C22-N3	105.9(3)
B2-N3	1,570(4)	C1-N2-C2	108.6(2)
N1-C1	1.350(4)	C22-N4-C23	111.3(3)
N3-C22	1.349(4)	C1-Au1-P1	171.7(1)
N1-C3	1.389(4)	C22-Au2-P2	164,1(8)
N3-C24	1.389(4)	τ (P-Au-Au-P),	116.9
N2-C2	1.377(4)		
N4-C23	1.374(5)		

Jede monomere Einheit weist eine annähernd lineare Koordination mit den Winkeln 171.1° bzw. 164.1° um die Goldatome auf. Verglichen mit **26** (178.6°) wird jedoch eine stärkere Abweichung dieser Achsen von einer linearen Anordnung hin zu einer mehr trigonalen Geometrie beobachtet – was sich auf die gegenseitige Anziehung der Goldatome zurückführen lässt.

Der Au1-Au2 Abstand in dem Dimer beträgt 3.105 \AA . Durch Vergleich von 693 kristallinen Verbindungen, deren räumlicher Aufbau durch Au-Au-Wechselwirkungen bestimmt wird, fanden Desiraju et al., dass sich die Au-Au-Abstände dieser Moleküle in dem Bereich von $2.5\text{--}4.0 \text{ \AA}$ bewegen.^[71] Im Rahmen dieser Messreihe ist die für **29** gefundene Wechselwirkung als mittelstark einzustufen. Wie erwartet für eine dimere Goldverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden zeigt die Größe des Torsionswinkels τ (P-Au-Au-P) = 116.9° , dass aus sterischen Gründen eine gestaffelte Konformation bevorzugt wird.

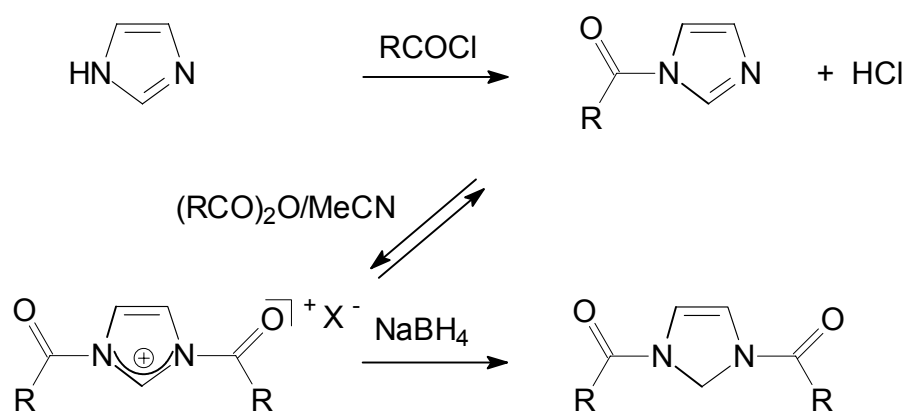
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das anionische Boryl-substituierte Imidazol-2-yliden **20** sich als noch besserer σ -Donor als ungeladene NHC erweist. Dies zeigt sich zum einen an seiner Reaktivität gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$, da es ähnlich den Lithiumorganylen an den Carbonylgruppen angreift und nicht am Zentralmetall sowie zum anderen an seiner Fähigkeit, Komplexe mit dem harten Triphenylphosphin-Kupfer-Fragment zu bilden.

Ferner belegt die Bildung von **29**, dass Bis(diisopropylamino)boryl-substituierte Übergangsmetallkomplexe von Imidazol-2-ylidenen im Gegensatz zu den bisher bekannten NHC-Komplexen prinzipiell dazu fähig sind, durch elektrophilen Angriff ihr Substitutionsmuster und damit einhergehend ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu verändern.

3.5 1,3-Diboryl-substituierte 2,3-Dihydroimidazole

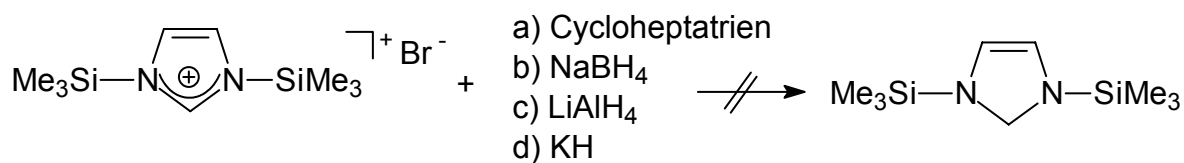
3.5.1 Versuche zur reduktiven Desulfurierung von 1,3-Diboryl-substituierten 4,5-Dimethyl-Imidazolthionen

2,3-Dihydroimidazole sind aus theoretischer Sicht als reduzierte Imidazole oder als cyclische Aminale zu betrachten, die analog zu diesen Betrachtungsweisen entweder durch Reduktion von Imidazolderivaten oder aus 1,2-Diaminoethen und Carbonylverbindungen unter Wasserabspaltung darstellbar sind. In der Praxis wird jedoch lediglich die erste Synthesemethode verwendet. Scharf et al. beschreiben in einem Übersichtsartikel zu dieser Substanzklasse, dass die direkte Hydrierung von Imidazol fehlschlägt, so dass eine vorherige Aktivierung des Heterocyclus unter Bildung von 1,3-Diacylimidazolium-Salzen notwendig ist.^[36] Deren Umsetzung mit Natriumborhydrid in Acetonitril bei Raumtemperatur führt zu den korrespondierenden 1,3-Diacyl-2,3-dihydroimidazolen.



a) R = Me, X = RCOO⁻; b) R = Et, X = RCOO⁻

Im Gegensatz zu diesen Umsetzungen gelingt es jedoch nicht, 1,3-Bis(trimethylsilyl)imidazoliumbromid über eine analoge Reaktion mit Hydridüberträgern zu 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydroimidazol umzusetzen, das eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung von 1,3-Diboryl-substituierten 2,3-Dihydroimidazolen sein sollte. Es zeigt sich, dass aufgrund der Stabilität des aromatischen Systems bei diesen Umsetzungen das Edukt entweder unverändert zurückgewonnen wird oder Zersetzung stattfindet.^[38]



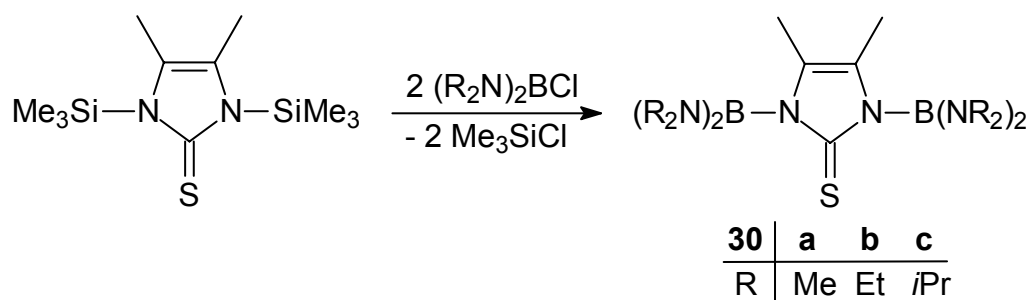
Aus diesem Grund soll in einer alternativen Syntheseroute für die Darstellung von 2,3-Dihydroimidazolen von 1,3-Diboryl-substituierten 2,3-Dihydroimidazolthionen als Edukten ausgegangen werden, da diese einen geringeren aromatischen Charakter als Imidazolderivate aufweisen. Analog zu Imidazolylboranen besitzen sie mit dem trigonalen Boratom und der Thiocarbonylgruppe zwei reaktive Zentren, so dass einer intermolekularen Assoziation durch elektronische Absättigung des Boratoms oder durch sterische Abschirmung entgegengewirkt werden muss, um monomere Verbindungen zu erhalten. Als Reduktionsmittel bietet sich Raney-Nickel an, dessen große Affinität gegenüber Schwefel bereits 1940 von Bougault et al.^[72] beschrieben wurde. Seit seiner Entdeckung konnte eine große Anzahl acyclischer und heterocyclischer Verbindungen durch Raney-Nickel reduktiv desulfuriert werden.^[73] Hierbei erfolgt als erster Reaktionsschritt bei zweiwertigen Thioverbindungen eine Adsorption über die ungepaarten 3p-Elektronen des Schwefels an die Nickeloberfläche.^[74] Über die Herkunft des übertragenen Wasserstoffs findet man in der Literatur unterschiedliche Ansichten. Wolfrom und Karabinos^[75] sehen seinen Ursprung in dem als Lösungsmittel verwendeten Ethanol, welches hierdurch zu Acetaldehyd oxidiert wird. Bonner et al.^[76] postulieren dagegen, dass auf der Nickeloberfläche gebundener Wasserstoff als reduzierende Spezies den Schwefel des Substrates ersetzt.

3.5.1.1 Darstellung der Diboryl-substituierten Imidazolthione **30** und Kristallstrukturanalyse von **30a**

Die Darstellung der Edukte **30** erfolgt durch tropfenweise Zugabe der entsprechenden alkylsubstituierten Chlorborane bei -50°C zu 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion und Entfernung des LM im HV, nachdem für 24h bei RT gerührt wurde. Die Umkristallisation erfolgt aus Hexan. Auf diese Weise

werden die Verbindungen **30a** und **30b** in guten Ausbeuten als braune geruchsintensive Feststoffe erhalten.

Bemerkenswert ist, dass in der Verbindung **30a** der elektronendonierende Effekt der sterisch anspruchslosen Dimethylaminogruppen ausreicht, um eine Assoziation der Moleküle über Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen der Borylsubstituenten und der Thiocarbonylgruppe zu verhindern (vgl. Verbindung **2**). Dies ist offensichtlich auf die geringere Donorfähigkeit des Schwefelatoms zurückzuführen. Eine Abtrennung des Eduktes von **30c** gelingt dagegen auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht.



Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **30** weisen keine Besonderheiten auf. Von allen drei Substanzen werden Massenspektren erhalten, die ihre Zusammensetzung bestätigen.

Das Molekülion von **30a** wird bei $m/z = 324$ als Basispeak detektiert, wobei Isotopenmuster und hochaufgelöste Massenspektren mit der postulierten Struktur in Einklang stehen. Zusätzlich sind bei $m/z = 291$ und 279 Fragmentionen detektierbar, die durch Abspaltung einer SH- bzw. einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe gebildet werden.

Für **30b** wird das Molekülion im CI-Massenspektrum lediglich mit 5% Intensität erhalten. Das für diesen Peak gefundene Isotopenmuster stimmt nicht sehr gut mit dem berechneten überein, was auf eine Überlagerung der Signale für $[\text{M}]^+$ und $[\text{M}-\text{H}]^+$ hinweist. Die Abspaltung einer Triethylamino-Gruppe führt zu einem ebenfalls intensitätsschwachen Peak bei $m/z = 364$ und das durch den Verlust einer Triethylboran-Gruppierung entstehende Fragmention $\{\text{M}-\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\}^+$ wird bei $m/z = 283$ detektiert.

Das Molekülion von **30c** erscheint mit einer Intensität von 76% bei $m/z = 548$ und fragmentiert zu $\{\text{M}-\text{B}[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\}^+$ und einem Bisdiisopropylaminoboryl-Kation, das bei $m/z = 211$ den Basispeak bildet.

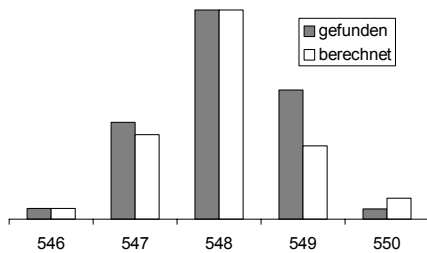


Abb. 19 Isotopenmuster von $[30a]^+$

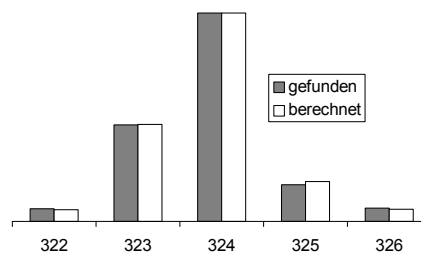


Abb. 20 Isotopenmuster von $[30c]^+$

Von Verbindung **30a** wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Verglichen mit **3a** sind aufgrund der verminderten Ringaromatizität größere Ring-Bindungs-längen-Differenzen sowie kürzere Bor-Ringstickstoffabstände zu beobachten. Analog hierzu entspricht der Kohlenstoff-Schwefel-Abstand einer C=S-Doppelbindung.

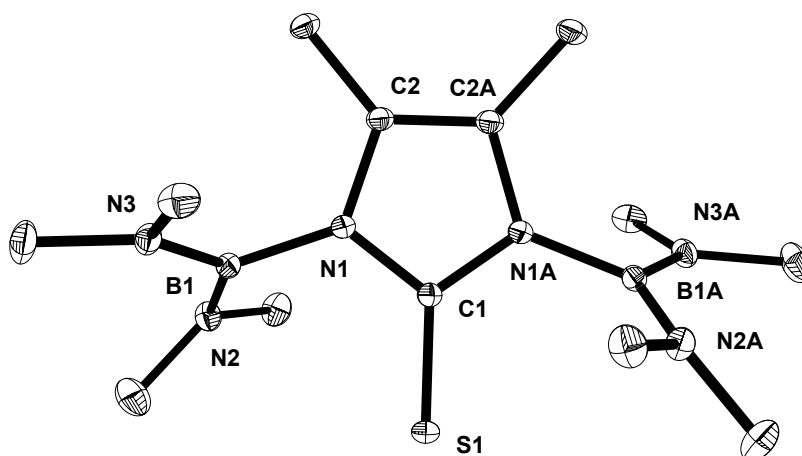


Abb.21 Molekülstruktur von **30a** im Kristall

Tab.12 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **30a**

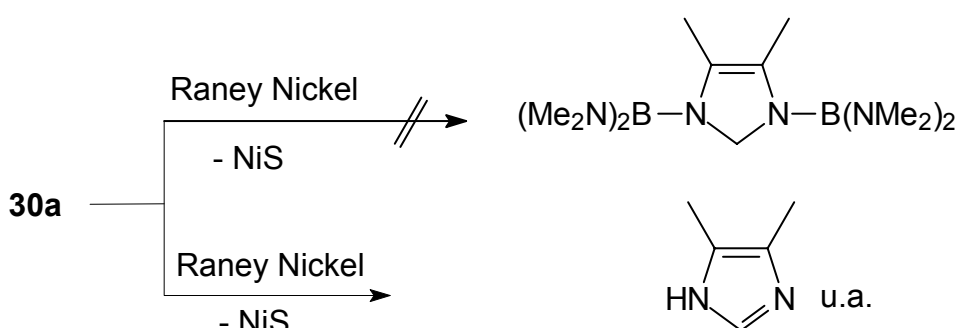
Bindung	[Å]	Winkel	[°]
B1-N1	1.506(2)	C1-N1-C2	109.03(9)
B1-N3	1.410(2)	N2-C1-N1	107.2(1)
S1-C1	1.691(2)		
N1-C1	1.363(1)		
N1-C2	1.407(1)		

3.5.1.2 Umsetzung von 30a mit Raney-Nickel

Für den Versuch der reduktiven Desulfurierung eines Diboryl-substituierten Imidazolthiones wird von **30a** ausgegangen. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der dreifachkoordinierten Borylgruppen kann die Umsetzung nicht in wässrigem Medium stattfinden, so dass aus einer wässrigen Lösung von Raney-Nickel das LM zunächst sukzessive durch THF ersetzt werden muss. Zu dieser Suspension gibt man **30a** in THF gelöst tropfenweise bei RT hinzu und lässt für 6h rühren. Nach Filtration und Abtrennung des LM im Vakuum wird ein braunes Öl erhalten.

Um zu überprüfen, ob sich das eingesetzte Nickel im Laufe der Reaktion zu NiS umsetzt, wird der mehrmals mit THF gewaschene Rückstand mit HCl versetzt. Hierbei wird H₂S freigesetzt, das am Geruch identifizierbar ist und die erfolgreiche Übertragung des Schwefelatoms in **30a** an die Nickeloberfläche belegt. Spektroskopische Untersuchung des Filtrates nach Entfernen des LM ergibt jedoch, dass unter diesen Reaktionsbedingungen keine Hydrierung stattfindet, sondern Zersetzung des Eduktes – teilweise unter Quarternisierung der Borylsubstituenten (¹¹B-NMR : δ = 8; 1,6) sowie Aromatisierung des Imidazolfragmentes [¹H-NMR : δ = 6.5-8.5 (m)].

Auch bei diesem Versuch zeigt sich demnach die hohe Stabilität des imidazolyliischen 6π-Elektronensystems, dessen Bildung die Triebkraft für einen solchen Reaktionsverlauf darstellt. Ermöglicht wird er über die leichte Abspaltbarkeit der trigonal konfigurierten Borylsubstituenten durch kleine Nucleophile, wie sie auch bei der Umsetzung von **3a** mit *n*-Butyllithium und bei der Hydrolyse von **26** zu beobachten ist.

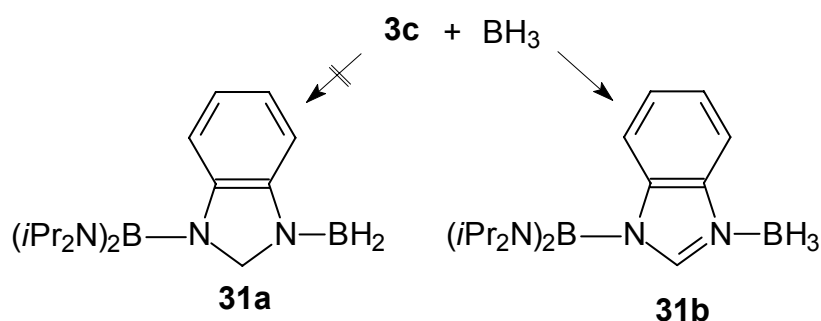


3.5.2 Umsetzung von **3c** mit Hydroborierungsreagenzien

Eine bisher noch nicht beschriebene Synthesemöglichkeit für die Darstellung 1,2-Diboryl-substituierter 2,3-Dihydroimidazole stellt die Umsetzung von monomeren Imidazolylboranen mit hydroborierenden Reagenzien dar. Die Regioselektivität bei Hydroborierungsreaktionen gemäß der Markownikow-Regel wird generell zum größten Teil durch sterische Faktoren bestimmt. Allerdings spielen hierbei auch elektronische Aspekte eine Rolle, da der Angriff des Boratoms elektrophilen Charakter besitzt.^[77] Bei einem Angriff auf die C=N-Gruppierung des Imidazolrings wirken beide Prinzipien in Richtung der Bildung der N-Boryl-substituierten Verbindung **31a** anstelle eines in 2-Position borylierten Produktes, da zum einen das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in 3-Position des Imidazolrings ein geeignetes Ziel für einen elektrophilen Angriff darstellt und zum anderen in **31a** die beiden Substituenten den größtmöglichen Abstand voneinander besitzen.

Eine direkte Hydroborierung von **3a** mit BH_3 gelingt aufgrund der Stabilität des imidazolyllischen 6π -Elektronensystem nicht, wie durch die Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes **5d** gezeigt wurde. Die Darstellung 1,3-Diboryl-substituierter 2,3-Dihydro-Benzimidazole auf diesem Syntheseweg erscheint dagegen erfolversprechender, da bei ihrer Synthese aus Derivaten des Benzimidazols mit hydroborierenden Reagenzien keine Aufhebung der Aromatizität sondern lediglich Umwandlung eines 10π - in ein 6π -Elektronensystem erfolgt.

Aus diesem Grunde wird als Ausgangsverbindung für eine Hydroborierung mit Trihydroboran das bereits einen Borylsubstituenten tragende Benzimidazol **3c** verwendet, das bei -78°C mit BH_3 versetzt wird. Nach Aufarbeitung erhält man so in 87% Ausbeute einen weissen Feststoff, der sich jedoch nicht als Hydroborierungsprodukt (**31a**) sondern analog zur Bildung von **5d** als Lewis-Säure/Base-Addukt (**31b**) erweist.



Die Bildung von **31b** ist protonenresonanzspektroskopisch durch die für eine Adduktbildung typische Verschiebung der aromatischen Protonen zu hoher Frequenz zu erkennen sowie daran, dass keine Hinweise auf das Vorliegen einer N-CH₂-N-Gruppierung gefunden werden. Ferner erscheint die Borangruppe im ¹¹B-NMR-Spektrum mit $\delta = -30$ bei ähnlichem Feld wie in dem analogen Boran-Imidazol-Addukt **5d**, was ebenfalls in Einklang mit der Struktur **31b** steht, die zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Aufgrund einer Fehlordnung kann die Lage nicht aller Atome genau bestimmt werden. Um zu überprüfen, ob eine Umwandlung von **31b** zu **31a** bei höherer Temperatur möglich ist, wird es in THF für 5h zum Sieden erhitzt, wobei jedoch keine Reaktion zu beobachten ist.

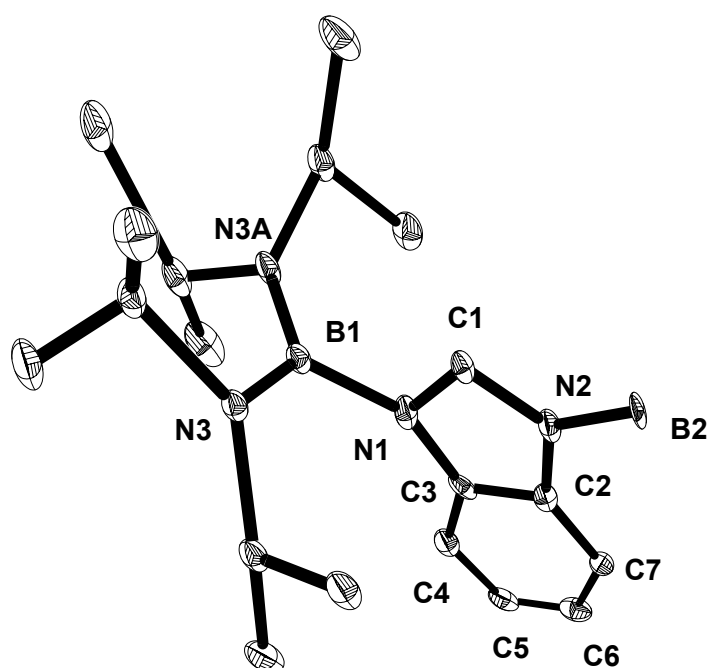
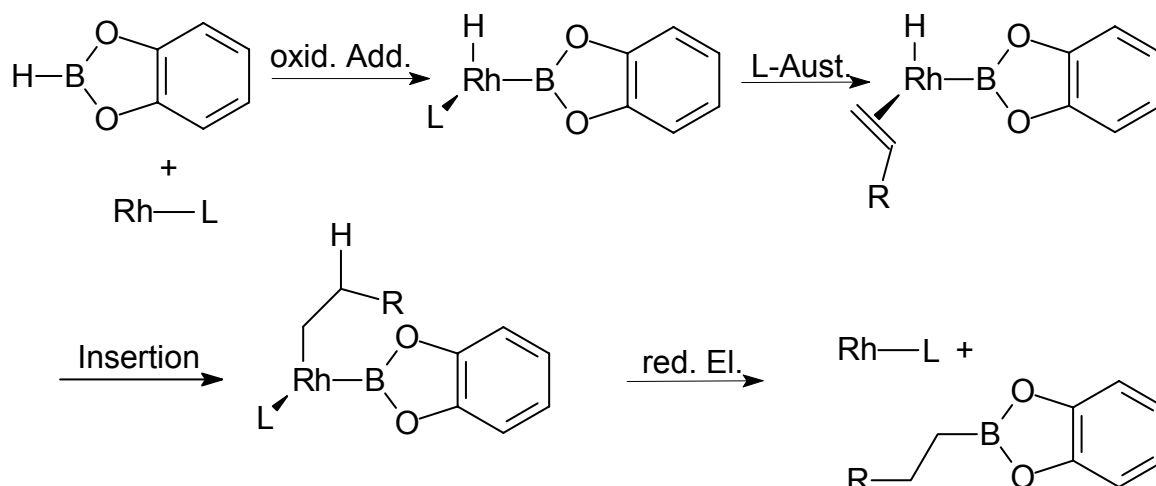


Abb.22 Molekülstruktur von **31b** im Kristall

Neben der direkten Hydroborierung organischer Substrate werden solche Transformierungen auch Übergangsmetall-katalysiert durchgeführt. Häufig verwendete Hydroborierungsreagenzien sind Catecholboran in Kombination mit einem Rhodium(I)-Katalysator.^[78] Ein Vorteil dieser Reaktionsführung besteht darin, dass sie bei deutlich niedrigeren Temperaturen als die unkatalysierte Reaktion stattfindet.^[79] Dies erscheint aufgrund der hohen Temperaturempfindlichkeit von 2,3-Dihydrobenzimidazolen, die sich in der Wärme unter Abspaltung eines N-gebundenen Substituenten und des Wasserstoffs an C1 aromatisieren, günstig. Weiterhin verlaufen katalysierte Reaktionen über einen anderen Reaktionsweg als

unkatalysierte, wobei Aktivierung der olefinischen Doppelbindung durch Bindung an das Metallzentrum einen wichtigen Zwischenschritt darstellt. Eine solche Aktivierung sollte die Hydroborierung der in das aromatische System eingebetteten C=N-Bindung erleichtern. Ein möglicher Mechanismus für Rhodium-unterstützte Hydroborierungsreaktionen ist unten abgebildet.^[80]



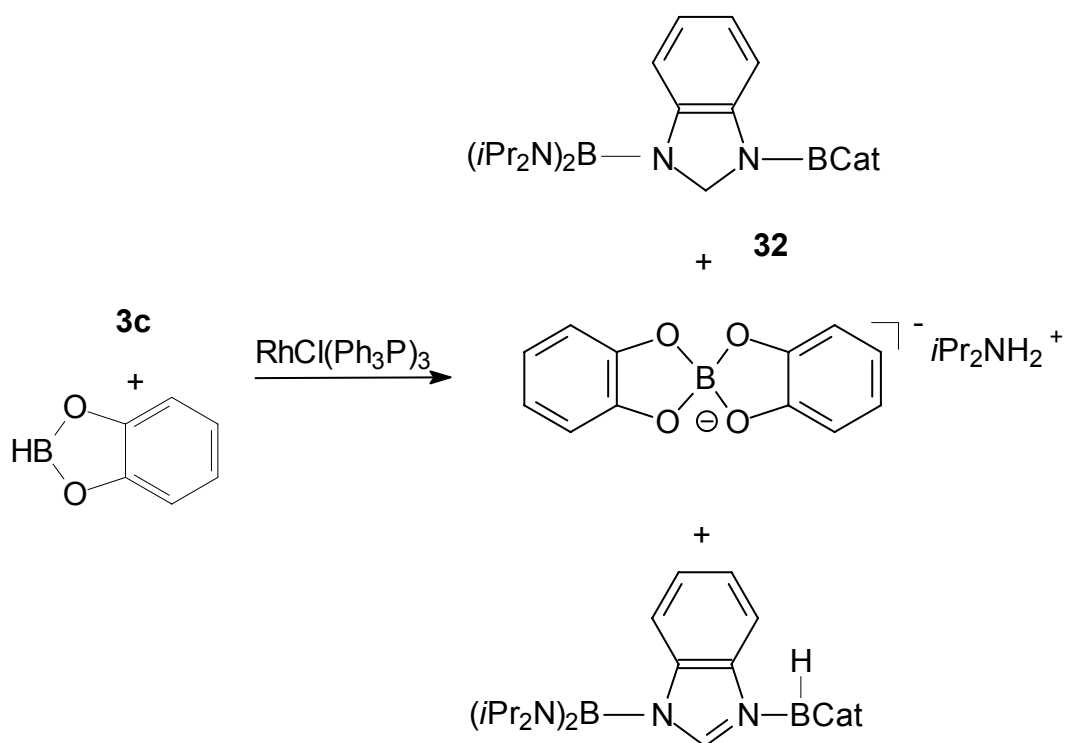
Der erste Schritt besteht aus einer oxidativen Addition der BH-Bindung an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum. Im zweiten Schritt findet Bindung des Alkens statt, gefolgt von einer Insertion dieses Liganden in die Rh-H-Bindung. Der letzte Schritt beinhaltet schließlich die reduktive Eliminierung des hydroborierten Alkens unter Rückgewinnung des Katalysators.

Auch Imine können mit Übergangsmetallkatalysatoren selektiv hydroboriert werden, wobei ein Angriff des Boratoms regioselektiv am N-Atom erfolgt.^[81]

Anhand einer von Baker und Westcott^[84] entwickelten Vorschrift wird **3c** zusammen mit 5 mol% Tris(triphenylphosphan)rhodiumchlorid bei -70°C in THF vorgelegt und ein Äquivalent Catecholboran tropfenweise zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wird der gelbe Rückstand direkt spektroskopisch untersucht, wobei er sich als Produktmischung erweist. Neben Signalen für das Edukt werden anhand ihrer ¹¹B-NMR-Werte ($\delta = 13$; -21) Bis(catecholyborat) und 3-Catecholyhydroboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]-benzimidazol identifiziert. Zusätzlich wird jedoch bei $\delta = 18$ ein Signal gefunden, das in einem Bereich liegt, der für eine N-BH₂-Gruppe zu erwarten ist.

Für die Bildung von 3-Catecholyboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2,3-dihydrobenzimidazol (**32**) spricht ferner das Auftreten eines Singulett bei $\delta = 4.55$ im ¹H-

NMR-Spektrum, dessen Lage charakteristisch für die Methylenprotonen einer N-CH₂-N-Gruppierung in 2,3-Dihydro-benzimidazolen ist.^[82]



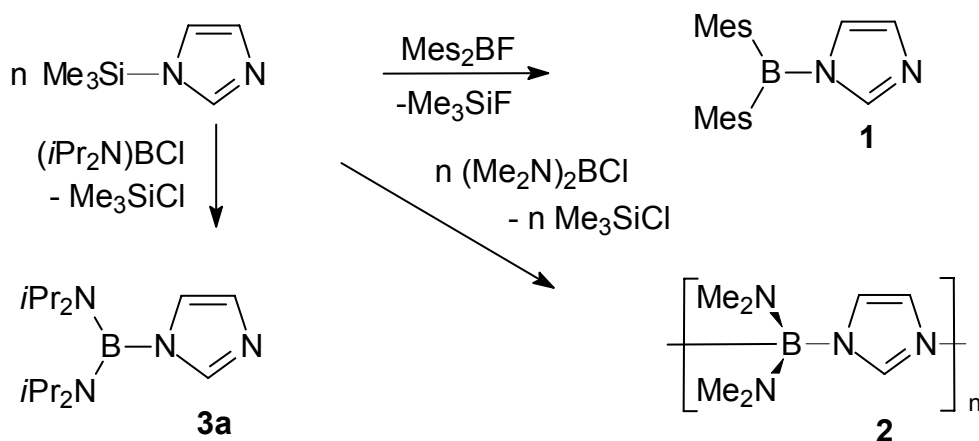
Durch Umkristallisation in Hexan wird ein gelber Feststoff erhalten, der nur noch Signale für **32** und das Edukt aufweist.

Die gelungene Synthese von **32** zeigt, dass über katalytische Aktivierung der aromatischen C=N-Doppelbindung in Boryl-substituierten Benzimidazolen eine selektive Hydroborierung zu 1,3-Diboryl-substituierten 2,3-Dihydro-benzimidazolen möglich ist, während die unkatalysierte Reaktion auf der Stufe der Adduktbildung stehenbleibt.

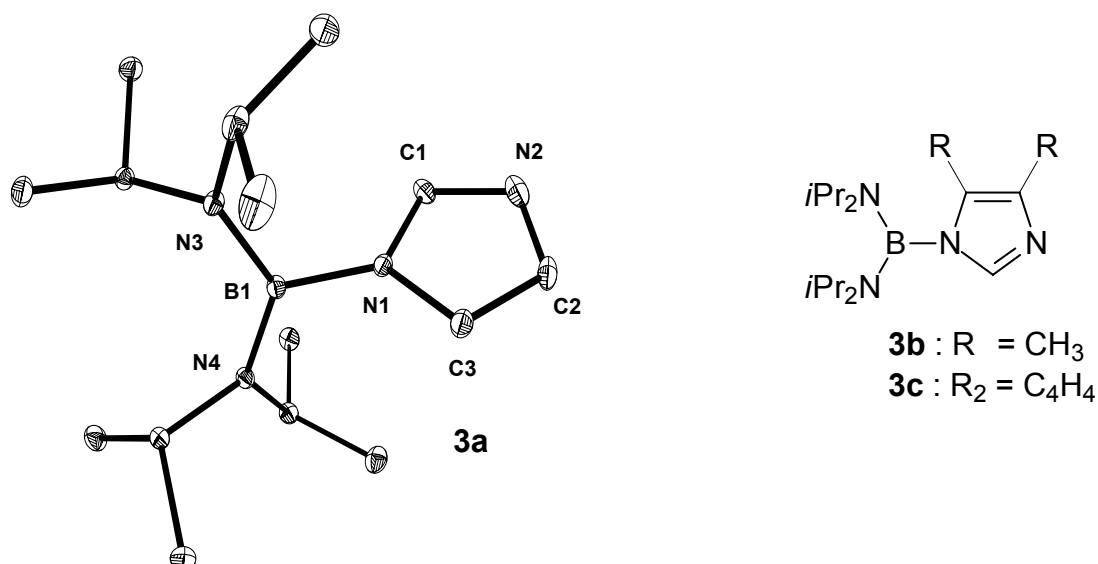
4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit monomeren 1-(Diorganoboryl)imidazolen, sowie mit 1-(Diorganoboryl)-2,3-dihydroimidazolen.

Im ersten Themenbereich werden Darstellung, Strukturen und Reaktivität von monomeren 1-Imidazolylboranen beschrieben. Im Gegensatz zu früheren Annahmen ist die sterische Abschirmung des Lewis-aciden Boratoms sowohl notwendige als auch hinreichende Bedingung für monomere Strukturen. Dies zeigt sich durch Vergleich der infolge raumerfüllender Substituenten nicht assoziierten Verbindung **1** mit dem Imidazolylboran **2**, dessen elektronendonierende, aber sterisch anspruchslose Dimethylaminogruppen eine Oligomerisierung nicht verhindern.

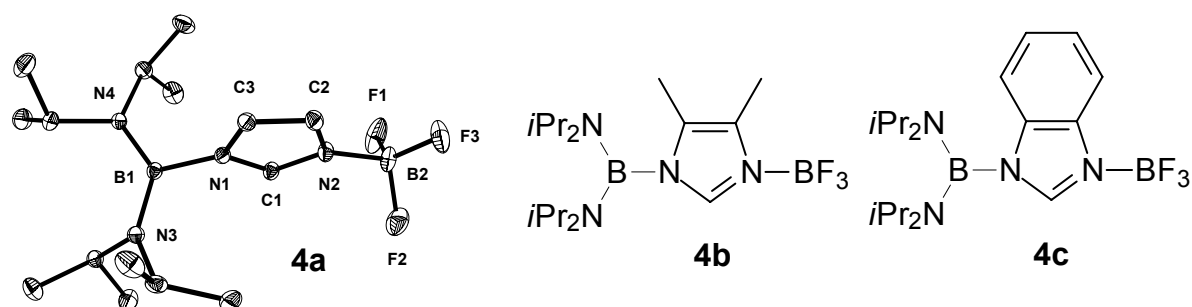


Die Verbindungen **3** liegen ebenfalls als Monomere vor, was auch durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt wird, da die voluminösen und elektronendonierenden $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{B}$ -Substituenten einer Aggregation entgegenwirken.

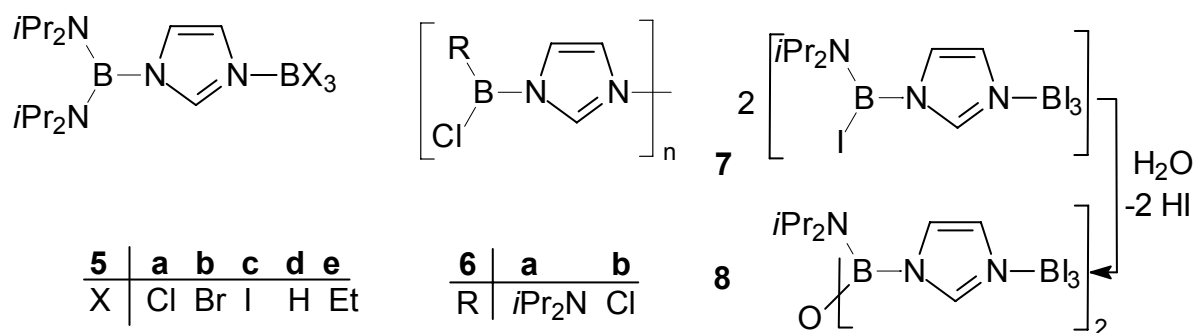


Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei RT lediglich in **3b** eine Einschränkung der freien Drehbarkeit der Borylgruppen um die Imidazol-Bor-Achse vorliegt. Anhand temperaturabhängiger Spektren wird die Rotationsbarriere ΔG^\ddagger zu 84.6 kJ/mol berechnet, was den großen Raumbedarf der Diisopropylamino-Gruppierung verdeutlicht. Die Analyse der strukturellen Daten ergibt, dass elektronische Absättigung der trigonalen Boratome ausschließlich durch den elektronendonierenden Effekt von N2 bzw. N3 und nicht über Wechselwirkung mit den Imidazol-Stickstoffatomen erreicht wird.

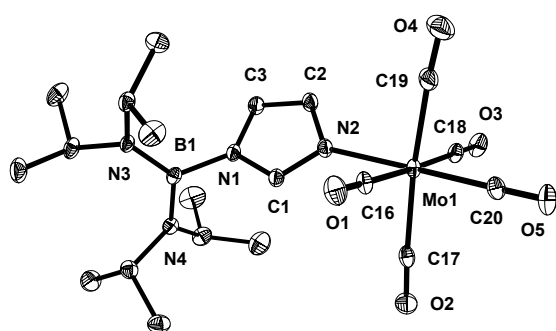
Die unsubstituierten Stickstoffatome der Verbindungen **3** weisen gegenüber Lewis-Säuren verschiedener Acidität Donorfunktionen auf. Umsetzungen mit der schwachen Lewis-Säure BF_3 , sowie mit BH_3 und BEt_3 führen in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Zwitterionen **4a-c**, und **5d**, **5e**.



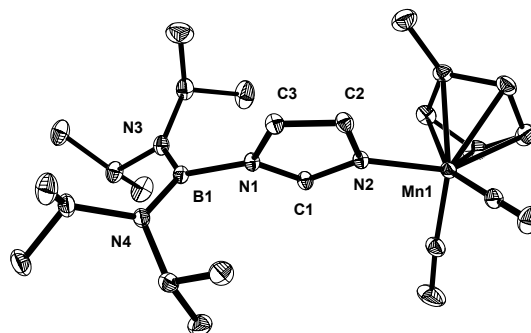
Mit stärkeren Lewis-Säuren BX_3 werden die korrespondierenden Addukte **5a**, **5b** und **5c** erhalten, wobei jedoch zunehmend Nebenreaktionen unter Spaltung der Diisopropylamin-Bor-Bindungen erfolgen. Durch Substitution einer bzw. beider Aminogruppen in **3a** entstehen **6a** bzw. **6b** als assoziierte, unlösliche Verbindungen. Infolge Hydrolyse bildet sich das kristalline Bisimidazol **8**, woraus sich ergibt, dass elektrophiler Angriff von BI_3 an **5c** unter Bildung von **7** eine weitere Nebenreaktion darstellt.



Über die Darstellung der Übergangsmetallkomplexe **9** und **10** werden die Ligandeneigenschaften von **3a** gegenüber $M(\text{CO})_5(\text{thf})$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})$ untersucht. Strukturelle und IR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass der Heterocyclus gute σ -Donor- und schlechte π -Akzeptorfähigkeiten besitzt. Überraschenderweise liegt **10** als paramagnetische Verbindung vor, was auf eine kleine Ligandenfeldaufspaltung des Mangans und somit auf eine schwache Metall-Ligand-Bindung zurückzuführen ist.

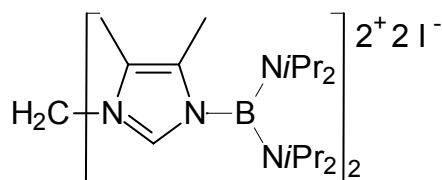


9a

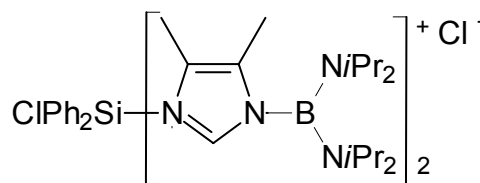


10

Durch Umsetzung von **3b** mit den Elektrophilen CH_2I_2 und Ph_2SiCl_2 sind die Bisimidazole **11** und **12b** zugänglich, von denen **11** als dikationisches Imidazolium-Salz vorliegt, während **12b** infolge Pentakoordination ein Siliziummonokation ausbildet.



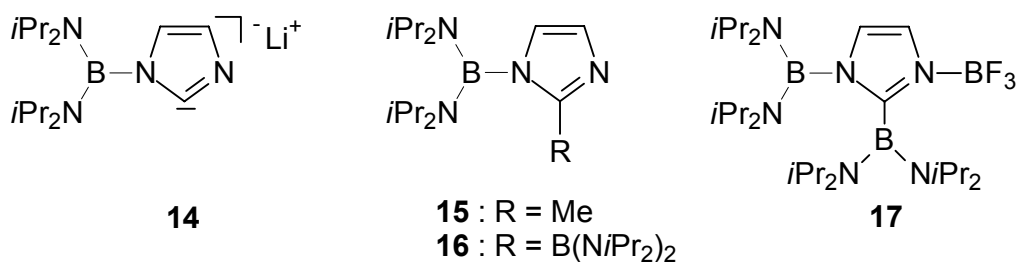
11



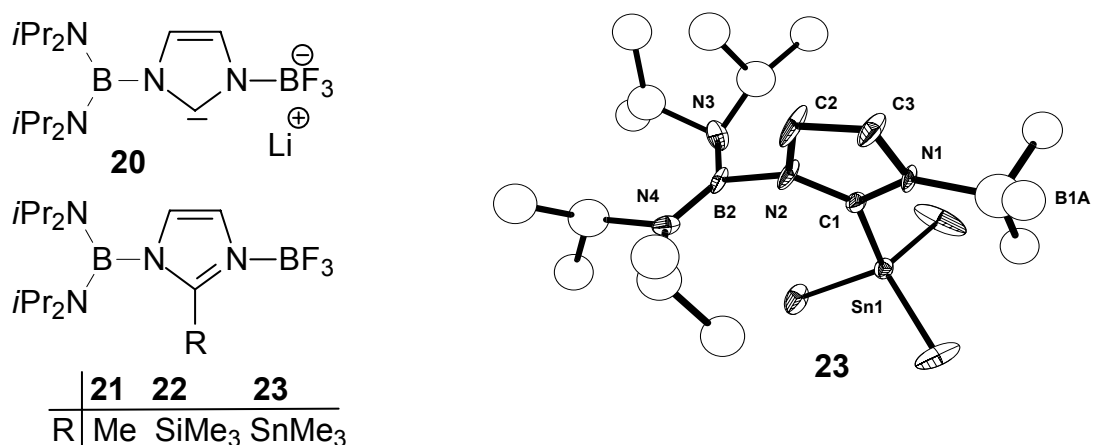
12b

Im zweiten Teil der Arbeit werden die CH-aciden Eigenschaften von **3a** und **4** untersucht. Deprotonierung von **3a** mit *n*-Butyl-Lithium führt zu Quarternisierung des trigonalen Boratoms und Zersetzung des intermediär gebildeten Anions. Bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren *t*-Butyl-Lithiums entsteht unter Abspaltung des an C2 gebundenen Protons das Carbanion **14**, dessen negative Ladung durch Elektronenzug der beiden benachbarten Stickstoffatome teilweise auf diese übertragen wird. Ein Angriff von Methyljodid bzw. Chlor(bisdiisopropylamino)boran erfolgt jedoch ausschließlich an C2 unter Bildung von **15** bzw. **16**.

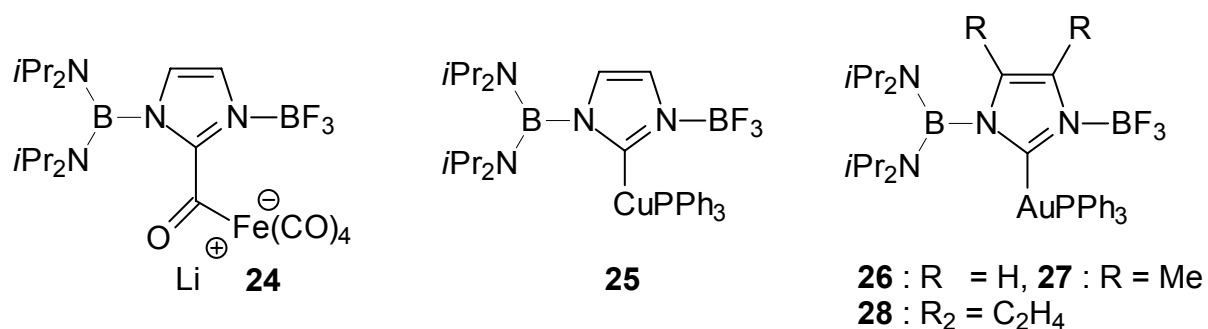
Mit letzterem gelingt es durch Adduktbildung, das Imidazolderivat **17** zu synthetisieren, das drei borhaltige Substituenten trägt.



Analog zu **3a** lässt sich **4a** zu dem anionischen Imidazol-2-yliden **20** deprotonieren, mit dem die C2 methylierten bzw. silylierten und stannylierten Verbindungen **21** bzw. **22** und **23** zugänglich sind.

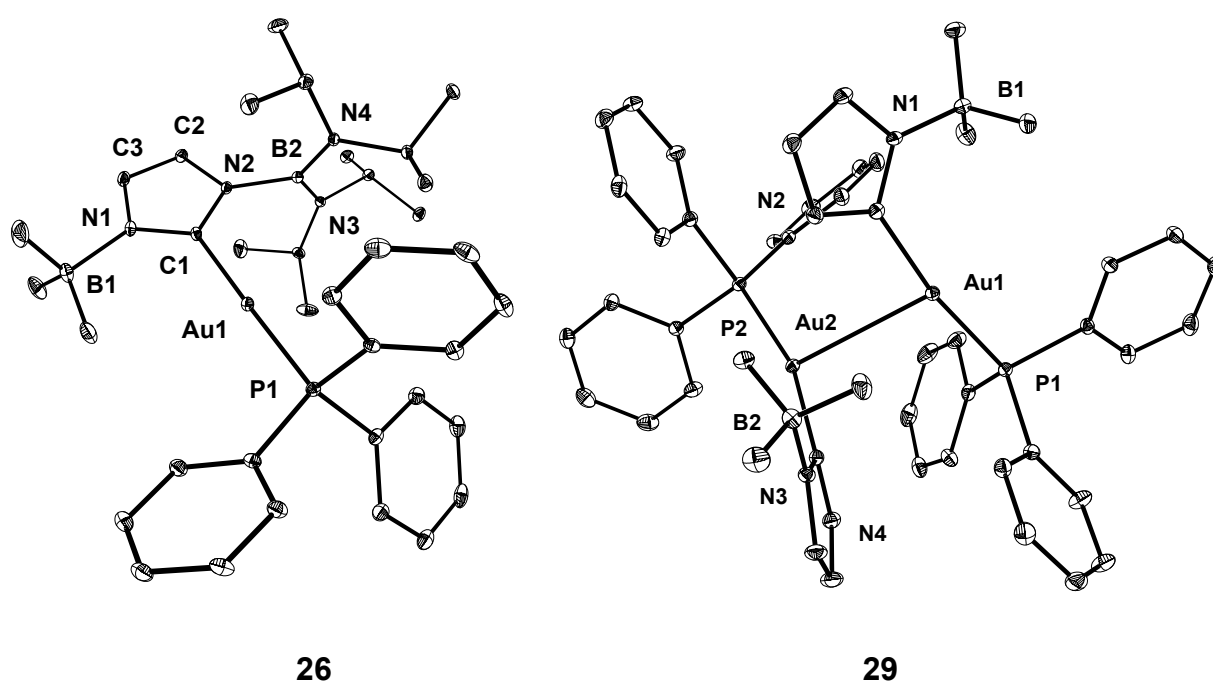


Aufgrund der ausgeprägten Nucleophilie des anionischen **20** gelingt die Darstellung von **22** im Gegensatz zu ungeladenen Imidazol-2-ylidenen auch mit dem nur schwach elektrophilen Trimethylchlorsilan. Im Unterschied zu dem siliziumverbrückten Bisimidazol **12b** liegt hier das Siliciumatom tetragonal-konfiguriert vor. Mit **20** lassen sich die Übergangsmetallkomplexe **24**, **25** sowie die kristallinen Verbindungen **26**, **27** und **28** aufbauen.



Aufgrund der guten σ -Donoreigenschaften zeigt **20** gegenüber Übergangsmetall-Komplexen eine veränderte Reaktivität verglichen mit ungeladenen N-heterocyclischen Carbenen. Während neutrale Imidazol-2-ylidene mit Carbonylkomplexen unter Ligandensubstitution direkt mit dem Zentralmetall reagieren, setzt sich **20** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ über den Angriff an einer CO-Gruppe zu dem Acylkomplex **24** um. Die Komplexbindung mit CuPPh_3I führt zu dem überraschend stabilen **25**, was ebenfalls auf den stark basischen Charakter von **20** zurückzuführen ist.

Wegen der sterisch anspruchsvollen Substituenten treten in den Kristallstrukturen der Goldkomplexe **26-28** keine intermolekularen Au–Au-Wechselwirkungen auf.



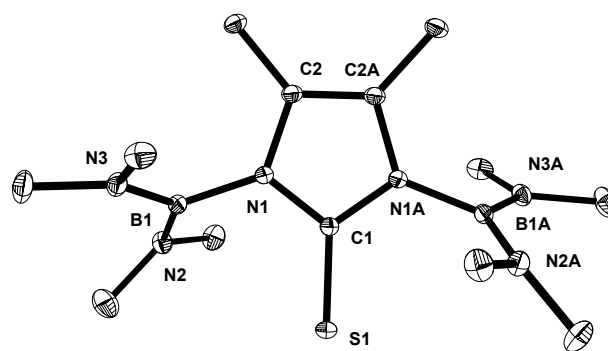
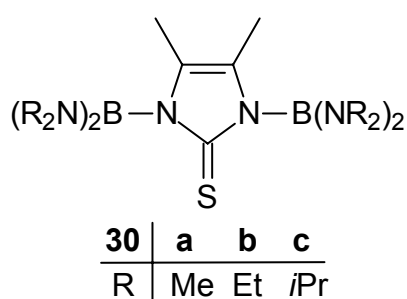
Da diese Carbenkomplexe im Gegensatz zu den bekannten Imidazol-2-yliden-Komplexen trigonal koordinierte Boratome als Substituenten besitzen, lassen sich durch elektrophilen Angriff ihre Substitutionsmuster verändern.

Die hydrolytische Abspaltung der Borylgruppierung in **26** führt zur Verringerung der sterischen Überfrachtung dieses Moleküls, so dass eine räumliche Annäherung zweier Moleküle unter Bildung der dimeren Verbindung **29** möglich wird.

Die Anziehung der Goldatome in **29** ist als mittelstark einzustufen und führt zu einer Abweichung von der linearen Anordnung im Edukt. Die Substituenten der Au-Atome in **29** sind gestaffelt angeordnet.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von 1,3-diborylsubstituierten 2,3-Dihydroimidazolen.

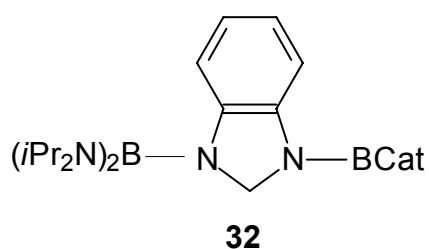
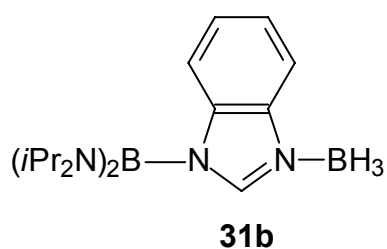
Ein Syntheseweg umfasst reduktive Desulfurierungen 1,3-diborylsubstituierter 2,3-Dihydroimidazolthione, die einen geringeren aromatischen Charakter als Imidazol-derivate besitzen. Die bifunktionellen Verbindungen **30a** und **30b** können in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt, dass **30a** im Gegensatz zu **2** trotz der geringen sterischen Abschirmung der trigonal-substituierten Bor-Atome als Monomer vorliegt. Dies ist offensichtlich auf die geringeren Donoreigenschaften des Schwefelatoms zurückzuführen.



30a

Bei der Umsetzung von **30a** mit Raney-Nickel findet aufgrund der hohen Bildungsenthalpie des imidazolyischen 6π -Elektronensystems keine Hydrierung sondern Aromatisierung des Imidazolfragmentes unter Abspaltung des Schwefelatoms statt.

Die Umsetzung des borylsubstituierten Benzimidazols **3c** mit dem hydroborierenden Reagenz BH_3 führt zur Bildung von **31b**. Dies zeigt, dass mit BH_3 die Adduktbildung gegenüber einer Hydroborierung unter Umwandlung eines 10π - in ein 6π -Elektronensystem bevorzugt wird. Im Gegensatz dazu gelingt über katalytische Aktivierung der aromatischen C=N-Doppelbindung eine selektive Reduktion unter Bildung des 1,3-diborylsubstituierten 2,3-Dihydro-benzimidazoles **32**.



5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre unter Verwendung von getrocknetem und nachgereinigtem Argon oder Stickstoff in ausgeheizten und mit Schutzgas gespülten Apparaturen ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und mit Argon gesättigt. Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur der Fa. Büchi in inertgasgespülten und abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. NMR-Proben wurden unter Inertgas abgefüllt. Die deuterierten Lösungsmittel waren getrocknet und inertgasgesättigt. Als interner Standard dienten bei den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale des nicht vollständig deuterierten Anteils der verwendeten Lösungsmittel. Bei den ^{11}B -NMR-Spektren wurde $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ als externer Standard verwendet.

Verwendete NMR-Spektrometer

Gerät	Kern	Frequenz	Operator/in
Joel FX-90-Q	^1H	89.55 MHz	Frau B. Termin Frau D. Gutruf
Bruker AC 200	^1H	200.13 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	64.21 MHz	Frau D. Gutruf
	^{13}C	50.32 MHz	

EI-Massenspektren wurden von Frau B. Termin und Frau D. Gutruf an einem Varian MAT CH7 gemessen. HR-EI-, sowie FAB- und CI-Massenspektren wurden im Organisch-Chemischen Institut von Frau A. Seith, Herrn Dr. M. Gross und Herrn N. Nieth an den Geräten Jeol MS Station JMS 700 und VG ZAB-2F gemessen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. H. Pritzkow an einem Siemens-Stoe AED 2 Vierkreisdiffraktometer (MOK_α -Strahlung, ω -Scans, $\lambda = 0.1073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-86) und die Verfeinerung mit SHELXL-97 mit allen gemessenen Reflexen gegen F.^[83]

Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt oder teilweise von Mitarbeitern des Arbeitskreises zu Verfügung gestellt.

Chlorbis(dimethylamino)boran^[84]

Chlorbis(diethylamino)boran^[85]

Chlorbis(diisopropylamino)boran^[86]

4,5-Dimethyl-(trimethylsilyl)imidazol^[87]

Mo(CO)₅THF^[48]

Cp'Mn(CO)₂THF (Cp' = MeCp) ^[48]

5.2 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von 1-[Bis(dimethylamino)boryl]imidazol (2)

Ansatz: 200 mg (1.4 mmol) (Trimethylsilyl)imidazol
190 mg (1.4 mmol) Chlorbis(dimethylamino)boran
50 ml THF

Eine Lösung des Imidazols in THF wird bei -30°C tropfenweise mit dem in 10ml THF gelöstem Chlorboran versetzt, langsam auf RT erwärmt und noch weitere 10 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt bleibt als weisser Feststoff zurück.

Ausbeute: 230 mg (1.4 mmol, 100%) weisses Pulver
Smp.: Zers. $> 240^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7\text{--}1.2$ (m, CH_3), $6.8\text{--}7.5$ (m, im.).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ ($\Delta\nu_{1/2} = 145$ Hz).

Ergebnis: Aufgrund des $^{11}\text{B-NMR}$ -Wertes kann auf eine intermolekulare Assoziation von **2** via Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen geschlossen werden.

Versuch 2: Synthese von 1-Bis[(diisopropylamino)boryl]imidazol (3a)

Ansatz: 410 mg (2.9 mmol) (Trimethylsilyl)imidazol
713 mg (2.9 mmol) Chlorbis(diisopropylamino)boran
50 ml THF

Zu einer Lösung des Imidazols in THF, wird das Chlorboran bei -30°C tropfenweise zugegeben und langsam auf RT erwärmt. Man lässt 24 h rühren, entfernt anschließend das LM im HV und extrahiert den verbleibenden Rückstand mit Hexan. Nach Filtration wird **3a** bei -80°C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 685 mg (85%) farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle

Smp.: 67–68°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.41 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.85 (s, 1H, CH–CH=N), 7.01, (s, 1H, CH–CH=N), 7.47 (s, 1H, N=CH–N).

¹H-NMR (200.1 MHz, D₈-THF): δ = 1.04 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.47 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.90 (s, 2H, CH–CH=N), 7.44 (s, 1H, N–CH=N).

¹H-NMR (200.1 MHz, D₈-Toluol): δ = 1.08 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.45 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.92 (s, 1H, CH–CH=N), 7.46 (s, 1H, CH–CH=N), 7.72 (s, 1H, N–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2MHz, CDCl₃): δ = 28 (ΔV_{1/2} = 145 Hz).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 24.4 [CH(CH₃)₂], 47.0 [CH(CH₃)₂], 122.2 (CH–CH=N), 128.1 (CH–CH=N), 141.4 (N–CH=N).

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₈-THF): δ = 25.5 [CH(CH₃)₂], 48.5 [CH(CH₃)₂], 123.1 (CH–CH=N), 129.7 (CH–CH=N), 142.8 (N–CH=N).

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₈-Toluol): δ = 24.4 [CH(CH₃)₂], 47.0 [CH(CH₃)₂], 122.2 (CH–CH=N), 128.1 (CH–CH=N), 141.4 (N–CH=N).

EI-MS: *m/z* (%) = 278 (62) [M]⁺, 263 (100) [M–CH₃]⁺, 235 (82) [M–C₃H₇]⁺, 178 (52) [M–N(C₃H₇)₂]⁺, 43 (13) [C₃H₇]⁺.

HR-EI: *m/z* = 278.2670, ber. für C₁₅H₃₁N₄B: 278.2698 (Δ mmu 2.8).

Ergebnis: Die Verbindung **3a** liegt als Monomer vor und kann in guter Ausbeute isoliert werden. Die monomere Struktur von **3a** wird durch Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 3: Synthese von Bis(diisopropylamino)boryl-4,5-dimethyl-imidazol (3b)

Ansatz:	300 mg	(1.8 mmol)	4,5-Dimethyl-(trimethylsilyl)imidazol
	443 mg	(1.8 mmol)	Chlorbis(diisopropylamino)boran
	100 ml		THF

Die Darstellung von **3b** erfolgt wie in Versuch 2 beschrieben. Kristallisation erfolgt aus Toluol/Hexan bei –18°C.

Ausbeute: 484 mg (88%) hellgelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle
Smp.: 94–95°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.01 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.12 [2s, 6H, CH₃(im.)], 3.39 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 7.24 (s, 1H, N=CH–N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 28 (Δv_{1/2} = 145 Hz).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 11.2 [CH₃(im.)], 12.4 [CH₃(im.)], 23.8 [CH(CH₃)₂], 24.6 [CH(CH₃)₂], 47.1 [CH(CH₃)₂], 124.3 (CMe–CMe=N), 133.9 (CMe–CMe=N), 138.7 (N–CH=N).

EI-MS: m/z (%) = 306 (10) [M]⁺, 211 (100) [C₁₂H₂₈N₂B].

HR-EI: m/z = 306.2953, calc. for C₁₇H₃₅N₄B: 306.2947 (Δ mmu –0.6).

Ergebnis: Die Darstellung des monomeren **3b** gelingt mit sehr guter Ausbeute. Aufgrund des Methylsubstituenten an C5 wird eine freie Rotation der Diisopropylaminoboryl–Substituenten um die Imidazol–Bor-Bindung bei RT verhindert.

Versuch 4: Darstellung von 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]benzimidazol (3c)

Ansatz:	1.5 g	(9.2 mmol)	(Trimethylsilyl)benzimidazol
	2.3 g	(9.2 mmol)	Chlorbis(diisopropylamino)boran
	300 ml		THF

Eine Lösung des Benzimidazols in THF wird bei –30°C mit dem Chlorboran versetzt. Man lässt über Nacht unter Rühren auf R.T erwärmen und engt anschließend im HV zur Trockene ein. Der so erhaltene weisse Feststoff wird in Hexan aufgenommen und bei –15°C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 2.6 g (8 mmol, 87%) farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle

Smp.:100–102°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 3.48 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 7.16–7.24 [m, 2H, arom.], 7.41–7.45 [m, 1H, arom.], 7.73–7.78 [m, 1H, arom.], 7.84 [s, 1H, arom.].

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): 28 [Δv_{1/2} = 360 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 24.5 [CH(CH₃)₂], 47.3 [CH(CH₃)₂], 113.8 (arom.), 119.6 (arom.), 121.5 (arom.), 122.2 (arom.), 137.4 (arom.), 144.4 (arom.), 147.1 (arom.).

EI-MS: *m/z* (%) = 328 (2) [M]⁺, 313 (3) [M–CH₃]⁺, 228 (2) [M–N(C₃H₇)₂]⁺, 118 (93) [C₇H₆N₂]⁺.

HR-EI: *m/z* = 328.2785, ber. für C₁₉H₃₃N₄B: 328.2763 (Δ mmu 2.2)

Ergebnis: **3c** entsteht in sehr guter Ausbeute. Es liegt keine Einschränkung der Rotation um die Imidazol–Bor-Bindung vor.

Versuch 5: Darstellung der 3-Trifluorboran-1-bis[diisopropylamino)boryl]-imidazole (4**):**

Zu einer Lösung von 200 mg **3** (0.7 mmol **3a**; 0.65 mmol **3b**, 0.6 mmol **3c**) in 40 ml THF werden 120 mg BF₃·OEt₂ (0.84 mmol) für **4a**, 95 mg BF₃·OEt₂ (0.7 mmol) für **4b** und 90 mg BF₃·OEt₂ (0.6 mmol) für **4c** in jeweils 10 ml des Lösungsmittels bei –78°C tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für weitere 7 h rühren lassen. **4a** ist durch Entfernen des LM bereits quantitativ erhältlich, **4b** und **4c** werden aus Toluol umkristallisiert.

a) 3-Trifluorboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (4a**):**

Ausbeute: 242 mg (100%) farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle
Smp.:112–114°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.45 [m, ³J_{H,H} = 7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.98 (s, 1H, CH–CH=N), 7.30 (s, 1H, CH–CH=N), 7.98 (s, 1H, N=CH–N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.3$ (q, $^2J_{B,F} = \Delta\nu_{1/2}$ 36 Hz, BF₃), 28 [$\Delta\nu_{1/2} = 145$ Hz, N–B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.4$ [CH(CH₃)₂], 47.4 [CH(CH₃)₂], 122.0 (CH–CH=N), 123.7 (CH–CH=N), 138.6 (N–CH=N).

Ergebnis: 4a wird quantitativ isoliert.

b) Darstellung von 3-Trifluorboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]-4,5-dimethylimidazol (4b)

Ausbeute: 225 mg (0.6 mmol, 92%) gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle

Smp.: 120–123°C

¹H-NMR (199.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.99$ (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 12H, CH₃), 1.04 [d, 12H, CH₃, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, CH(CH₃)₂], 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃), 3.43 (m, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.79 (s, 1H, arom.).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.1$ (q, $^2J_{B,F} = \Delta\nu_{1/2}$ 36 Hz, BF₃), 27 [$\Delta\nu_{1/2} = 145$ Hz, N–B(NiPr₂)₂].

Ergebnis: 4b wird in sehr guten Ausbeuten isoliert.

c) Darstellung von 3-Trifluorboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]-benzimidazol (4c)

Ausbeute: 180 mg (0.45 mmol, 75%) farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle

Smp.: 125–130°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.18$ [d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 3.49 [m, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 7.41–8.33 [m, arom.], 7.73–7.78 [m, 5H, arom.].

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): 28 [$\Delta\nu_{1/2} = 360$ Hz, N–B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.4$ [CH(CH₃)₂], 47.6 [CH(CH₃)₂], 114.9–143.9 (arom.).

Ergebnis: **4c** entsteht – leicht verunreinigt – in guter Ausbeute

Versuch 6: Darstellung der 3-Trihalogenboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]-imidazole (5):

Zu einer Lösung von 200 mg (0.7 mmol) von **3a** in 40 ml Toluol werden 81 mg BCl₃ (0.7 mmol) für **5a**, 174 mg BBr₃ (0.7 mmol) für **5b**, und 274 mg BI₃ (0.7 mmol) für **5c** tropfenweise in jeweils 10 ml des Lösungsmittels bei –78°C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für weitere 7 h rühren lassen. Durch Entfernen des LM erhält man die jeweiligen Rohprodukte.

	Aufarbeitung	Ausbeute
a)	Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird in Toluol bei –18°C zur Kristallisation gebracht.	187 mg (68%) farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle Smp.: 145–148°C
b)	Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird in Toluol bei –18°C zur Kristallisation gebracht.	202 mg (55%) farblos- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff Smp.: Zers. >150°C
c)	Der gelbliche Niederschlag wird abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird in Toluol bei –18°C zur Kristallisation gebracht.	<130 mg (<28%) gelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff; [(iPr ₂)NH ₂] aus Zersetzung ist nicht abtrennbar. Smp.: Zers. >100°C

a) 3-Trichlorboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]-imidazol (5a)

¹H-NMR (200.1 MHz, D₈-toluene): δ = 0.87 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 3.21 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.35 (s, 1H, CH–CH=N), 7.67 (s, 1H, CH–CH=N), 8.60 (s, 1H, N–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.3$ ($\Delta v_{1/2} = 30$ Hz, BCl₃), 28 [$\Delta v_{1/2} = 360$ Hz, N-B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.7$ [CH(CH₃)₂], 47.0 [CH(CH₃)₂], 124.7 (CH-CH=N), 128.9 (CH-CH=N), 137.4 (N-CH=N).

b) 3-Tribromboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (5b):

¹H-NMR (200.1 MHz, D₈-toluene): $\delta = 0.90$ [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.23 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.42 (s, 1H, CH-CH=N), 7.84 (s, 1H, CH-CH=N), 8.81 (s, 1H, N-CH=N)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = -11.8$ ($\Delta v_{1/2} = 30$ Hz, BBr₃), 28 [$\Delta v_{1/2} = 360$ Hz, N-B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₈-toluene): $\delta = 24,1$ [CH(CH₃)₂], 47.4 [CH(CH₃)₂], 124.0 (CH-CH=N), 129.3 (CH-CH=N), 141.1 (N-CH=N).

c) 3-Triiodboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (5c)

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.06$ [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 1.58 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.48 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 3.65 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 7.11 (s, 1H, CH-CH=N) 7.91 (s, 1H, CH-CH=N) 8.68 (s, 1H, N-CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = -68.5$ ($\Delta v_{1/2} = 50$ Hz, BI₃), 28 [$\Delta v_{1/2} = 360$ Hz, N-B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.1$ [CH(CH₃)₂], 24.5 [CH(CH₃)₂], 47.4 [CH(CH₃)₂], 48.6 [CH(CH₃)₂], 128.2 (CH-CH=N), 129.0 (CH-CH=N), 137.6 (N-CH=N).

Ergebnis: Wegen Folgereaktionen werden die Addukte **5** in umso niedrigeren Ausbeuten isoliert, je stärker die eingesetzte Lewis-Säure ist. Spektroskopische Untersuchung der Rohprodukte zeigt sowohl Resonanzen für die Addukte **5** als auch für **3a** und die entsprechenden Dihalogen(diisopropylamino)borane.

Diese Beobachtungen belegen, dass BX_3 die Diisopropylamino-Bor Bindungen in **3a** spalten, und durch Substitution einer bzw. zweier Aminogruppen durch Halogenatome die jeweiligen 1-Halogen(diisopropyl-aminoboryl)-imidazole gebildet werden. Diese Nebenprodukte liegen als assoziierte Verbindungen vor.

Versuch 7: Darstellung von Diisopropylaminodiiodboran:

Ansatz: 160 mg (1.6 mmol) Diisopropylamin
310 mg (0.8 mmol) BI_3
100 ml Toluol
40 ml Hexan

Zu einer Lösung des Amins in Toluol wird BI_3 , ebenfalls in Toluol gelöst bei $-50^\circ C$ langsam getropft, wobei sofort ein weißer Niederschlag entsteht. Es wird für 5h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Diisopropylammoniumiodids werden die flüchtigen Bestandteile der zurückbleibenden gelben Lösung im HV entfernt. Das Produkt wird aus Toluol/Hexan bei $-15^\circ C$ umkristallisiert.

Ausbeute: 170 mg (60%) gelbes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver
Smp.: Zers. $>100^\circ C$.

1H -NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.4$ [br., 12H, $CH(CH_3)_2$], 4.3 [br, 4H, $CH(CH_3)_2$].

^{11}B -NMR (64.2 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -1$ ($\Delta\nu_{1/2} = 30$ Hz).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 21.9$ [$CH(CH_3)_2$], 58.6 [$CH(CH_3)_2$].

CI-MS: m/z (%) = 238 (100) [$M-I+H$] $^+$.

Ergebnis: Diisopropylaminodiiodoboran wird in mäßiger Ausbeute etwas verunreinigt isoliert. Aufgrund des ^{11}B -Wertes wird auf eine assoziierte Struktur geschlossen.

Versuch 8: Darstellung von 1-Chlor(diisopropylaminoboryl)imidazol

Ansatz: 200 mg (1.4 mmol) (Trimethylsilyl)imidazol
233 mg (1.4 mmol) $(iPrN)BCl_2$
70 ml THF

Eine Lösung des Imidazols in THF wird bei -30°C tropfenweise mit dem in 10ml THF gelöstem Chlorboran versetzt, langsam auf R.T erwärmt und noch 10 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt bleibt als weisser unlöslicher Feststoff zurück.

Ergebnis: Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Reaktionsproduktes kann auf eine Assoziierung über Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen geschlossen werden.

Versuch 8: Synthese der 3-Trialkylboran-1-bis(diisopropylaminoboryl)imidazole 5d, 5e:

Die Synthese von **5d** und **5e** erfolgt wie in Versuch 6 beschrieben

	Ansatz	Bedingungen	Ausbeute
a) 5d	200 mg (0.7 mmol) 3a 0.7 ml (0.7 mmol) BH_3 thf (1M Lösung in THF)	-70°C (3h), RT (12h); Entfernung des LM im HV	190 mg (93%) weisser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff Smp.: $93-95^{\circ}\text{C}$
b) 5e	200 mg (0.7 mmol) 3a 0.7 ml (0.7 mmol) BEt_3 thf (1M Lösung in THF)	-65°C (1h), RT (12h); Umkristallisation in Toluol	260 mh (100%) weisser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff Smp.: $97-98^{\circ}\text{C}$

a) 3-Trihydroboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (5d)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.42 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.83 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$), 7.05 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$), 7.68 (s, 1H, $\text{N}-\text{CH}=\text{N}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = -20$ ($\Delta\nu_{1/2} = 400$ Hz, $^2J_{\text{B,H}} = 90$ Hz, BH_3), 28 [$\Delta\nu_{1/2} = 360$ Hz, $\text{N}-\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 24,4 [CH(CH₃)₂], 47.3 [CH(CH₃)₂], 123.1 (CH–CH=N), 126.7 (CH–CH=N), 140.3 (N–CH=N).

b) 3-Triethylboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol (5e)

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 [q, , 9H, CH₂CH₃], 0.60 [t, 6H, CH₂CH₃], 1.00 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 3.43 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.83 (s, 1H, CH–CH=N), 7.07 (s, 1H, CH–CH=N), 7.56 (s, 1H, N–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = –3 (Δv_{1/2} = 380 Hz, BEt₃), 28 [Δv_{1/2} = 360 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 9.7 (CH₂CH₃), 15.0 (CH₂CH₃), 24,4 [CH(CH₃)₂], 47.2 [CH(CH₃)₂], 122.6 (CH–CH=N), 123.5 (CH–CH=N), 138.3 (N–CH=N).

Ergebnis: Die Verbindungen **5d** (leicht unrein) und **5e** werden in sehr guten Ausbeuten isoliert.

Versuch 9: Umsetzung von 3a mit Chlorbis(diisopropylamino)boran

a) Ansatz: 220 mg (0.8 mmol) **3a**
195 mg (0.8 mmol) (iPrN)₂BCl
70 ml THF

b) Ansatz: 220 mg (0.8 mmol) **3a**
390 mg (1.6 mmol) (iPrN)₂BCl
150 ml THF

1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol wird in THF vorgelegt und das Halogenboran in 10 ml THF bei –78°C zugetropft . Man lässt unter Rühren über Nacht auf R.T erwärmen, entfernt die flüchtigen Bestandteile im HV und untersucht den Rückstand NMR–spektroskopisch.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 48H, CH(CH₃)₂], 1.16 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 240H, CH(CH₃)₂], 3.42 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 48H, CH(CH₃)₂], 7.24 (s, 5H, CH–CH=N), 7.35 (s, 2H, CH–CH=N), 7.63 (s, 1H, CH–CH=N), 7.98 (s, 5H, CH–CH=N), 8.59 (s, 5H, N–CH=N), 8.81 (s, 1H, N–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): 6 [Δv_{1/2} = 150 Hz, N–B(NiPr₂)₂Cl], 30 [Δv_{1/2} = 500 Hz, N–B(NiPr₂)₂C].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 23.1 [CH(CH₃)₂], 24.2 [CH(CH₃)₂], 46.7 [CH(CH₃)₂], 124.6 (CH–CH=N), 125.4 (CH–CH=N), 125.8 (CH–CH=N), 127.9 (CH–CH=N), 141.1 (N–CH=N), 141.4 (N–CH=N).

Ergebnis: a) Es entsteht ein Gemisch aus **3a**, 1-Bis(diisopropylamino)boryl-3-bis(diisopropyl-amino)chloroborylimidazol (**5g**) und 1,3-Bis[bis(diisopropylamino)boryl]-imidazoliumchlorid (**5f**).

b) **3a** setzt sich quantitativ zu den Adduktverbindungen um

Versuch 10: Umsetzung von 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol mit Chlor-(diisopropylamino)boran und AgBF₄

Ansatz:	220 mg	(0.8 mmol)	3a
	195 mg	(0.8 mmol)	(iPrN) ₂ BCl
	120 mg	(0.8 mmol)	AgBF ₄
	40 ml		THF

3a wird in THF vorgelegt und das Halogenboran in 10 ml THF bei –78°C zugetropft. Man lässt unter Rühren über Nacht auf R.T erwärmen, kühlt wieder auf –78°C ab und gibt eine Lösung von AgBF₄ in THF tropfenweise hinzu. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im HV wird in Toluol aufgenommen, das LM wiederum im HV entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: Neben Resonanzen für das Edukt können Signale für weitere borhaltige Verbindungen detektiert werden: ¹¹B NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 36, 20 (für Bisdiisopropylaminofluorboran), 17 und 0 ppm. Wahrscheinlich

wird eine Diisopropylaminoborylgruppe des zunächst gebildeten 1-Bis(diisopropylamino)boryl-3-[bis(diisopropylamino)-chlorboryl]imidazols durch Fluoridübertragung des Tetrafluoroborat-Anions als Bisdiisopropylaminofluorboran abgespalten, wobei **3a** zurückgebildet wird.

Versuch 11: 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol-N³-3-(pentacarbonyl)-molybdän (9a)

Ansatz:	150 mg	(0.5 mmol)	Mo(CO) ₅ THF
	140 mg	(0,5 mmol)	3a
	80 ml		THF
	30 ml		Toluol

Eine Lösung des frisch synthetisierten Molybdänkomplexes wird langsam bei -78°C zu dem in THF gelöstem **3a** getropft. Es wird langsam unter Rühren auf RT erwärmt wobei sich die Lösung orange-braun verfärbt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das zurückbleibende braune Öl mit Toluol extrahiert. Nach Filtration wird bei -30°C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 170 mg (56%) luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver
Smp.: Zers. $> 100^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (200.1 MHz, d₈-THF): $\delta = 1.04$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.47 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.90 (s, 2H, CH-CH=N), 7.43 (s, 1H, N-CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = 27$ ($\Delta v_{1/2} = 145$ Hz).

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₈-THF): $\delta = 24.0$ [CH(CH₃)₂], 25.5 [CH(CH₃)₂], 48.2 [CH(CH₃)₂], 48.5 [CH(CH₃)₂], 123.1 (CH-CH=N), 129.1 (CH-CH=N), 129.3 (CH-CH=N), 129.7 (CH-CH=N), 132.6 (N-CH=N), 142.8 (N-CH=N).

IR (THF): $\tilde{\nu} = 1979$ (s), 1933 (vs), 1891 (w).

Ergebnis: Verbindung **9a** wird in mäßigen Ausbeuten isoliert, wobei das Edukt **3a** nicht vollständig abgetrennt werden kann. Die Struktur von **9a** wird durch Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 12: 1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol-N³-3-(pentacarbonyl)-wolfram (9b)

Ansatz: 160 mg (0.5 mmol) W(CO)₅THF
140 mg (0,5 mmol) **3a**
80 ml THF
30 ml Toluol

Durchführung analog zu Versuch 11

Ausbeute: 220 mg (75%) luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver
Smp.: Zers. > 100°C

¹H-NMR (200.1 MHz, d₈-THF): δ = 0.85 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.42 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.82 (s, 1H, CH-CH=N), 7.02 (s, 1H, CH-CH=N), 7.54 (s, 1H, N-CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 28 (Δv_{1/2} = 145 Hz).

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₈-THF): δ = 24.2 [CH(CH₃)₂], 47.0 [CH(CH₃)₂], 123.1 (CH-CH=N), 133.7 (CH-CH=N), 146.5 (N-CH=N), 198.4 (C=O), 202.5

Ergebnis: Verbindung **9b** wird in guten Ausbeuten isoliert.

Versuch13: {1-[Bis(diisopropylamino)boryl]imidazol-N³}dicarbonyl[η⁵-(methylcyclopentadienyl)]mangan (10)

Ansatz: 130 mg (0.5 mmol) Cp*Mn(CO)₂THF
139 mg (0.5 mmol) **3a**
80 ml THF
30 ml Toluol

Die Darstellung von **10** erfolgt analog der Darstellung von **8**.

Ausbeute: 112 mg (48%) orangene luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle.
Smp.: Zers. > 110°C

¹¹B-NMR (64.2 MHz, D₈-THF): δ = 32 (Δv_{1/2} = 145 Hz).

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₈-THF): δ = 13.5 [CH(CH₃)₂], 47.8 [CH(CH₃)₂], 83.0 [CH₃(Cp)], 83.4 [CH₃(Cp)], 122.4 (CH–CH=N), 129.4 (CH–CH=N), 142.3 (N–CH=N), 226.7 (C=O).

IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2017 (s), 1928 (vs).

Ergebnis: Verbindung **10** wird in mäßigen Ausbeuten isoliert, und seine Struktur durch Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 14: Umsetzung von **3b** mit Diiodmethan

Ansatz:

300 mg	(1 mmol)	3b
130 mg	(0.5 mmol)	Diiodmethan
100 ml		THF

Das Imidazol wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird auf –50 °C abgekühlt und Diiodmethan in 5 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben. Der Ansatz wird über Nacht auf RT erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum bleibt ein farbloses Öl zurück. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 1.05 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 2.14 [s, 12H, CH₃(im.)], 3.46 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 8H, CH(CH₃)₂], 3.72 [s, 2H, N–CH₂=N], 7.43 (s, 2H, N=CH–N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 27 ($\Delta\nu_{1/2}$ = 145 Hz).

Ergebnis: Das methylenverbrückte dikationische Imiazoliumsalz **11** entsteht unter den Reaktionsbedingungen, kann jedoch nicht vom Edukt abgetrennt werden.

Versuch 15: Umsetzung von **3b** mit Diphenyldichlorsilan

Ansatz:

250 mg	(0.8 mmol)	3b
100 mg	(0.45 mmol)	Diphenyldichlorsilan
70 ml		THF

Das Imidazol wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und man tropft Diphenyldichlorsilan in 5 ml Tetrahydrofuran hinzu. Der Ansatz wird über Nacht auf RT erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Das Rohprodukt wird aus Hexan bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): 0.99 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.05 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.10 [s, 6H, $\text{CH}_3(\text{im.})$] 2.16 [s, 6H, $\text{CH}_3(\text{im.})$], 3.26 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.09–8.54 (m, 10H, arom.), (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2MHz, CDCl_3): $\delta = 27$ ($\Delta\nu_{1/2} = 145\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): $\delta = 10.5$ [$\text{CH}_3(\text{im.})$], 10.7 [$\text{CH}_3(\text{im.})$], 23.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 47.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 125.7–136.4 (arom.).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (39.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -112$.

Ergebnis: Aus dem $^{29}\text{Si-NMR}$ -Wert kann auf die Bildung eines ionischen Bisimidazols mit pentakoordiniertem Siliciumatom als Zentralatom geschlossen werden. Der Angriff eines Moleküles **3b** an Diphenyldichlorsilan erfolgt daher unter Halogenverdrängung während der zweite Ligand Adduktbildung bewirkt.

Versuch 16: Umsetzung von **3b** mit η^5 -(Methylcyclopentadienyl)cobaltbisethen

Ansatz:

50 mg	(0.25 mmol)	$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$
139 mg	(0.5 mmol)	3a
80 ml		THF

3a wird in THF vorgelegt und das $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 10 ml THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Man lässt unter Rühren über Nacht auf R.T erwärmen, wobei ein blaugrüner Feststoff ausfällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der sehr schwerlösliche Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

CI-MS: m/z (%) = 737 (7) [M] $^+$.

Ergebnis: Die im CI-Massenspektrum gefundene Masse entspricht der von Verbindung **13**. Da berechnete und gefundene Isotopenverteilung nicht sehr gut übereinstimmen, kann nicht von einer Bildung von **13** ausgegangen werden. Die Schwerlöslichkeit des erhaltenen Rückstandes läßt auf die Bildung einer polymeren Imidazol-Cobalt-Verbindung schließen.

Versuch 17: Darstellung von 1-Bis(diisopropylaminoboryl)-2-methyl-imidazol (15)

Ansatz:	850 mg	(3 mmol)	3a
	1.8 ml	(3,0 mmol)	1.7 M <i>t</i> -BuLi Lösung
	400 mg	(3,0 mmol)	Iodmethan
	40 ml		Tetrahydrofuran

3a wird in ca. 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Man tropft langsam 1.7 M *t*-BuLi Lösung hinzu und erwärmt die entstandene gelbe Lösung innerhalb von 2 Stunden auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anschließend wird der Ansatz wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, tropfenweise mit Iodmethan in 5 ml Tetrahydrofuran versetzt und über Nacht auf RT aufgetaut. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum erhält man ein farbloses Öl, das aus Diethylether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 605 mg (69%), luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.78$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.24 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.75 (s, 3H, CH_3), 7.78 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.20 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 27$

MS (CI): $m/z = 292.4$ (20) $[\text{M}]^+$, 277.4 (25) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 249.4 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

Ergebnis: Verbindung **15** entsteht unter den Reaktionsbedingungen, was aus dem Fehlen einer Resonanz für das Proton an C2, sowie an dem Auftreten eines Signals für die neugebundene Methylgruppierung zu schließen ist.

Versuch 18: Darstellung von 1,2-{Bis[bis(diisopropylamino)boryl]}imidazol (16)

Ansatz:	0,47 g	(1,7 mmol)	3a
	0,1 ml	(1,7 mmol)	1.7 M <i>t</i> -BuLi Lösung
	0,42 g	(1,7 mmol)	Chlorbis(diisopropylamino)boran
	40 ml		Tetrahydrofuran

In 40 ml Tetrahydrofuran wird **3a** gelöst und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zu dieser Lösung wird langsam 1.7 M *t*-BuLi in Hexan hinzugegeben. Den Ansatz erwärmt man innerhalb von 2 Stunden auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dann wird die Reaktionslösung wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und tropfenweise mit Chlorbis(diisopropylamino)boran in 5 ml Tetrahydrofuran versetzt. Der Ansatz wird über Nacht auf RT erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum erhält man ein farbloses Öl, das aus Hexan umkristallisiert wird

Ausbeute: 540 mg (65%) gelber luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (d, CH_3 , $^3J = 6.8$ Hz), 1.20 (d, CH_3 , $^3J = 7.0$ Hz), 3.49 (sp, 8H, CH, $^3J = 7.0$ Hz), 6.93 (s, 1H, arom), 7.09 (s, 1H, arom).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.5$ [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 123.0 (CH–CH=N), 127.8 (CH–CH=N).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.5$, 26.0 .

MS (EI): $m/z = 488.6$ (5) $[\text{M}]^+$, 445.6 (6) $[\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{B}_2\text{N}_6]^+$, 278 (17) $[\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{BN}_4]^+$, 235 (43) $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_6]^+$.

Ergebnis: Aufgrund der Lage der erhaltenen ^{11}B -Werte kann darauf geschlossen werden, dass über nucleophile Substitution Verbindung **16** gebildet wird und keine Adduktbildung stattfindet. Diese wird in mäßigen Ausbeuten isoliert.

Versuch 19: Darstellung von 3-Trifluorboryl-1,2-bis-[bis(diisopropylamino)-boryl]-imidazol (17)

Ansatz:	0,13 g	(0,4 mmol)	3a
	0,05 g	(0,4 mmol)	Bortrifluorid in Diethylether (1:1)
	50 ml		Tetrahydrofuran

Zu einer Lösung von **3a** in THF wird das Bortrifluorid-Diethylether Addukt, in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, tropfenweise getropft. Der Ansatz wird über Nacht auf RT erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im HV wird ein farbloser Feststoff erhalten, der aus Toluol umkristallisiert wird.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.20–1.35 (m, 48H, CH(CH₃)₂), 3.50 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 7.30 ((s, 1H, CH–CH=N),), 7.10 ((s, 1H, CH–CH=N).

¹¹B-NMR: (64.2 MHz, CDCl₃): δ = –0.1 (q, ²J_{B,F} = $\Delta\nu_{1/2}$ 36 Hz, BF₃), 30 [$\Delta\nu_{1/2}$ = 145 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

Ergebnis: Verbindung **17** entsteht, was aus der Verschiebung der gefundenen ¹H-Signale zu hoher Frequenz und dem Auftreten eines Signales bei tiefer Frequenz im ¹¹B-NMR-Spektrum zu schließen ist. Sie wurde jedoch nicht vollständig isoliert.

Versuch 20 3-Trifluorboran-1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazol-2-ylidene (20)

Ansatz:	50 mg	(0.14 mmol)	4a
	0.1 ml	(0.15 mmol)	<i>t</i> -BuLi (1.5M Lösung in Hexan)
	1ml		D ₈ -THF

In einem Teflon-NMR-Röhrchen wird das *t*-BuLi zur Trockne eingengt. Bei –78°C wird **2**, in kaltem THF gelöst hinzugegeben. Die gelbe Mischung wird vorsichtig geschüttelt und direkt bei –70°C NMR spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200.1 MHz, D₈-THF): δ = 1.0 (br, *t*-BuH), 1.7 (br, *t*-BuH), 0.79 [d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.5 (br, CH(CH₃)₂), 6.40 (s, 1H, CH–CH=N), 6.93 (s, 1H, CH–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = –0.3 (q, ²J_{B,F} = Δv_{1/2} 15 Hz, BF₃), 28 [Δv_{1/2} = 145 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

Ergebnis: **4a** ist quantitativ zu dem Carben **20** deprotoniert worden. Dieses ist bis 10 °C in Lösung stabil.

Versuch 21: 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-methylimidazol (21)

Ansatz:	0,15 g	(0,4 mmol)	4a
	0,23 ml	(0,4 mmol)	1.7 M <i>t</i> -BuLi Lösung
	0,05 g	(0,4 mmol)	Iodmethan
	50 ml		Tetrahydrofuran

4a wird in ca. 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf –50 °C abgekühlt. Man tropft langsam die *t*-BuLi-Lösung hinzu und erwärmt die entstandene gelbe Lösung innerhalb von 2 Stunden auf 0 °C. Anschließend wird der Ansatz wieder auf –50 °C abgekühlt, tropfenweise mit Iodmethan in 5 ml Tetrahydrofuran versetzt und über Nacht auf RT aufgetaut. Das Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum ergibt ein farbloses Öl, das aus Hexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 100 mg (0.25 mmol, 62%) gelbliches, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 0.95 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 2.57 (s, 3H, CH₃), 6.72 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 6.76 (s, 1H, CH–CH=N), 7.24 (s, 1H, CH–CH=N).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 17.2 (CH₃), 23.4 [CH(CH₃)₂], 24.4 [CH(CH₃)₂], 122.0 (CH–CH=N), 122.0 (CH–CH=N), 148.6 (N–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = –0.1 (q, ²J_{B,F} = Δv_{1/2} 36 Hz, BF₃), 27 [Δv_{1/2} = 145 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

EI-MS: *m/z* (%) = 249 (38) [M–BF₃]⁺, 82. (100) [C₄H₆N₂]⁺.

HR-EI: *m/z* = 249.2251, calc. for C₁₃H₂₆N₄B: 249.2541 (Δ mmu +0.1).

Ergebnis: Verbindung **21** entsteht, wird jedoch nicht isoliert.

Versuch 22: 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylsilyl-imidazol-2-yliden (22)

Ansatz:	150 mg	(0,4 mmol)	4a
	0,2 ml	(0,4 mmol)	1.7 M <i>t</i> -BuLi Lösung
	40 mg	(0,4 mmol)	Trimethylchlorsilan
	50 ml		THF

Die Carbenlösung wird wie in Versuch 20 beschrieben dargestellt, das Trimethylchlorsilan in wenig THF bei -50°C tropfenweise zugegeben und über Nacht auf RT aufgetaut. Die Lösung wird im HV zur Trockene eingengt und mit Toluol extrahiert. Nach Filtration über eine G4-Fritte und Waschen mit Toluol wird eine farblose Lösung erhalten, aus der **22** nach Zugabe von Hexan bei -30°C als farbloser Feststoff ausfällt.

Ausbeute: 110 mg, (0.3 mmol, 72%) weisses, luft und feuchtigkeitsempfindliches Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.48 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.02 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.17 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.45 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.99 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$) 7.49 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): δ = 0.17 (q, $^2J_{\text{B,F}} = 14$ Hz, $\Delta\nu_{1/2} = 36$ Hz, BF_3), 28 [$\Delta\nu_{1/2} = 360$ Hz, $\text{N}-\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 125.3 ($\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$), 128.2 ($\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$), 129.0 ($\text{N}-\text{CH}=\text{N}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (39.8 MHz, CDCl_3): δ = -4 [$\text{N}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$], -21 .

EI-MS: m/z (%) = 350 (12) [$\text{M}-\text{BF}_3$] $^+$, 335 (15) [$\text{M}-\text{BF}_3-\text{CH}_3$] $^+$, 307 (20) [$\text{M}-\text{BF}_3-\text{C}_3\text{H}_7$] $^+$, 277 (4) [$\text{M}-\text{BF}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] $^+$.

HR-EI: m/z = 350.3026, ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{SiB}$: 350.2996 (Δ mmu -3.0).

Ergebnis: Die Substitution liefert **22** in guter Ausbeute; Aufgrund des im ^{29}Si -NMR-Spektrums erhaltenen Signals wird auf ein durch Substitution erhaltenes tetragonal-konfiguriertes Siliziumatom geschlossen.

Versuch 23: 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylstannyl-imidazol-2-yliden (23**):**

Ansatz: 250 mg (0.72 mmol) **4a**
0.5 ml (0.75 mmol) *t*-BuLi (1.5M Lösung in Hexan)
145 mg (0.72 mmol) Chlortrimethylstannan
40 ml THF

Die Darstellung des Carbens erfolgt, wie in Versuch 29 beschrieben. Anschließend wird zur Carben-Lösung bei -78°C das Chlortrimethylstannan (gelöst in 10 ml THF) zugegeben, langsam auf RT erwärmt und für 3h gerührt. Die Lösung wird im HV zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, über eine G4-Fritte filtriert und mit Toluol gewaschen. Das Filtrat wird auf ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit Hexan versetzt. Bei -15°C kristallisiert das Produkt aus.

Ausbeute: 275 mg (75%) farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle
Smp.: Zers. $>120^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.48$ [s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 0.96 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.09 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.39 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.70 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$), 7.40 (s, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2MHz, CDCl_3): $\delta = 0.1$ (q, $^2J_{\text{B,F}} = \Delta\nu_{1/2} 15\text{Hz}$, BF_3), 28 [$\Delta\nu_{1/2} = 150$ Hz, $\text{N}-\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.9$ [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], 24.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 67.0 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2, (\text{CH}-\text{CH}=\text{N}), (\text{CH}-\text{CH}=\text{N}), (\text{N}-\text{CH}=\text{N})$.

Sn-NMR(74.6 MHz, CCl_3): $-31,3$.

MS (EI): *m/z* (%): 441 (8) [$\text{M}-\text{BF}_3$] $^+$, 427 (20) [$\text{M}-\text{BF}_3-\text{CH}_2$] $^+$, 399 (78) [$\text{M}-\text{BF}_3-\text{C}_3\text{H}_6$].

HR-EI: *m/z*: 441.2218. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{B}_1\text{Sn}_1$: 441.2225 (Δ mmu 0.7).

Ergebnis: Verbindung **23** wird in guter Ausbeute hergestellt. Der Angriff des Chlortrimethylstannan erfolgt unter Halogenverdrängung unter Ausbildung eines tetravalenten Zinnatoms.

Versuch 24: Darstellung von Lithium 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)-boryl-imidazolyl-formyl-tetracarbonyleisen (24)

Ansatz: 150 mg (0.4 mmol) **4a**
0.25 ml (0.4 mmol) *t*-BuLi (1.5M Lösung in Hexan)
80 mg (0.4 mmol) Fe(CO)₅
40 ml THF

Die, wie in Versuch 20 beschrieben, dargestellte Carbenlösung wird mit Eisenpentacarbonyl versetzt, wobei eine sofortige Orangefärbung beobachtet wird. Nun wird auf RT erwärmt, wobei ein orangener Feststoff ausfällt. Dieser wird nach Filtration sowohl NMR-als auch IR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.92[d, 24H, CH(CH₃)₂], 3.5 [br., 4H, CH(CH₃)₂], 7.24 (s, 1H, CH-CH=N), 7.30 (s, 1H, CH-CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 0 (BF₃), 28 [N-B(NiPr₂)₂].

IR (THF): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2018(s), 1995(s), 1945(w), 1981(w).

Ergebnis: Unter Angriff an einer CO-Gruppe des Eisenpentacarbonyls entsteht der Acylcomplex **24**. Verbindung **20** zeigt demnach ein analoges Verhalten wie Alkyllithiumreagenzien.

Versuch 25: 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-(triphenylphosphan)-kupfer(I)-imidazol-2-ylidene (25):

Ansatz: 250 mg (0.72 mmol) **4a**
0.5 ml (0.75 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Hexan)
453 mg (0.72 mmol) Triphenylphosphan)kupfer(I)-iodid
40 ml THF

Durchführung analog zu Versuch 21.

Ausbeute: 330 mg (68 %) farbloser luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff
Smp.: Zers. >100°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.27 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 3.37 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.79 (s, 1H, CH–CH=N), 7.17–7.62 (m, 15H, Ph.), 7.18 (s, 1H, CH–CH=N).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 0.1 (q, ²J_{B,F} = Δν_{1/2} 15Hz, BF₃), 28 [Δν_{1/2} = 150 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): 20.6 [CH(CH₃)₂], 21.4 [CH(CH₃)₂], 47.9 CH(CH₃)₂, (CH–CH=N), 125.3–134.9 (Ph.), 138.6 (CH–CH=N), 158.5(N–CH=N).

Ergebnis: Aufgrund der starken δ-Donorfähigkeit von **20** ist eine Bildung des Kupfercarbenkomplex **25** möglich, der in guter Ausbeute isoliert wird.

Versuch 26: Darstellung der 3-Trifluorboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2-(triphenylphosphan)gold(I)-imidazol-2-ylidene **26, **27** und **28****

Ansatz A: 300 mg (1.1 mmol) **4a**
0.73 ml (0.90 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Hexan)
505 mg (0.86 mmol) (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid
100 ml THF

Ansatz B: 250 mg (0.82 mmol) **4b**
0.55 ml (0.83 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Hexan)
380 mg (0.82 mmol) (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid
100 ml THF

Ansatz C: 300 mg (0.91 mmol) **4c**
0.6 ml (0.91 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Hexan)
345.8 (0.91mmol) (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid
100 ml THF

Die Darstellung erfolgt analog zu Versuch 21

Produkt	26	27	28
Ausbeute	590 mg (85 %) farblose Kristalle Smp: Zers. >140°C	510 mg (75%) farblose Kristalle Smp: Zers. >150°C	590 mg(80%) farblose Kristalle Smp: Zers. >150°C
¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):	δ = 1.04 [d, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂], 1.07 [d, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂], 3.38 [m, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH ₃) ₂], 6.89 (s, 1H, CH-CH=N), 7.20-7.62 (m, 15H, Ph.), 7.44 (s, 1H, CH-CH=N).	δ = 0.96 [d, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂], 1.07 [d, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂], 2.14 [2s, 6H, CH ₃ (im.)], 2.28, [2s, 6H, CH ₃ (im.)], 3.36 [m, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH ₃) ₂], 7.20-7.62 (m, 17H, arom.)	δ = 0.90 [d, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH ₃) ₂], 1.03 [d, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH ₃) ₂], 3.43 [m, ³ J _{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH ₃) ₂], 7.23-8.08 (m, 18H, arom.).
¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃):	δ = 0.1 (q, ² J _{B,F} = Δv _{1/2} 16 Hz, BF ₃), 28 [Δv _{1/2} = 150 Hz, N-B(NiPr ₂) ₂].	δ = 0.1 (q, ² J _{B,F} = Δv _{1/2} 16 Hz, BF ₃), 28 [Δv _{1/2} = 150 Hz, N-B(NiPr ₂) ₂].	δ = 0.1 (q, ² J _{B,F} = Δv _{1/2} 16 Hz, BF ₃), 28 [Δv _{1/2} = 150 Hz, N-B(NiPr ₂) ₂].
¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃):	δ = 24.3 [CH(CH ₃) ₂], 25.0 [CH(CH ₃) ₂], 47.5 [CH(CH ₃) ₂], 125.3-135.2 (arom.)	δ = 10.2 [CH ₃ (im.)], 11.9 [CH ₃ (im.)], 23.7 [CH(CH ₃) ₂], 25.5 [CH(CH ₃) ₂], 47.6 [CH(CH ₃) ₂], 128.8-134.4 (arom.)	δ = 24.1 [CH(CH ₃) ₂], 25.3 [CH(CH ₃) ₂], 47.7 [CH(CH ₃) ₂], 113.9-134.5 (arom.).
MS:	EIMS: <i>m/z</i> (%): 736 (18) [M-BF ₃] ⁺ , 693 (87) [M-BF ₃ -C ₃ H ₇] ⁺ HREI: <i>m/z</i> : 736.3152. Ber. für C ₃₃ H ₄₅ N ₄ B ₁ Au ₁ : 736.3164 (Δ mmu 1.2).	EIMS: <i>m/z</i> (%): 764 (23) [M-BF ₃] ⁺ , 721 (100) [M-BF ₃ -C ₃ H ₇] ⁺ HREI: <i>m/z</i> : 764.3427 Ber. für C ₃₅ H ₄₉ N ₄ B ₁ Au ₁ : 764.3415 (Δ mmu -1.2).	EIMS: <i>m/z</i> (%): 786 (16) [M-BF ₃] ⁺ , 743 (55) [M-BF ₃ -C ₃ H ₇] ⁺ HREI: <i>m/z</i> : 786.3307 Ber. für C ₃₇ H ₄₇ N ₄ BAu: 786.3294 (Δ mmu 1.3).

Versuch 27: 3-Trifluorboran-1-hydro-2-(triphenylphosphan)gold(I)-imidazol-2-yliden (27)

Ansatz: 350 mg (0.44 mmol) **26**
10 mg (0.45 mmol) H₂O
40 ml THF

Der Carbenkomplex **20** wird bei -78°C mit Wasser versetzt, wobei sofort ein weisser Niederschlag entsteht. Nach Erwärmen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Das Produkt wird bei -15°C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 20 mg (8%) farblose Kristalle
Smp.: Zers. $>150^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.97 (s, 1H, CH-CH=N), 7.17 (s, 1H, CH-CH=N), 7.2–7.6 (m, 15H, Ph.)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 0.4 (q, ²J_{B,F} = $\Delta\nu_{1/2}$ 15Hz, BF₃)

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 128.2–134.5 (arom.)

Ergebnis: Die hydrolytische Abspaltung der Borylgruppierung in **26** gelingt, wobei die sterische Überfrachtung dieses Moleküls verringert, und somit eine räumliche Annäherung der Moleküle ermöglicht wird, die zur Bildung der dimeren Verbindung **29** führt.

Versuch 28: Darstellung der 1,3-Bis[bis(dialkylamino)boryl]-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thione **30**

Ansatz A: 450 mg (1,7 mmol) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion
650 mg (3,4 mmol) Chlorbis(dimethylamino)boran
40 ml Tetrahydrofuran

Ansatz B: 300 mg (1.1 mmol) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion
295 mg (2.2 mmol) Chlorbis(diethylamino)boran
40 ml Tetrahydrofuran

Ansatz C: 350 mg (1.3 mmol) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion
 340 mg (2.6 mmol) Chlorbis(diisopropylamino)boran
 40 ml Tetrahydrofuran

Zu einer Lösung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Bis(dialkylamino)chlorboran in 5 ml Tetrahydrofuran getropft und die Reaktionslösung über Nacht auf RT aufgetaut. Anschließend wird der Ansatz für 1d bei RT gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen bräunlichen Feststoff, der aus Hexan unkristallisiert wird.

Produkt	30a	30b	30c
Ausbeute	490 mg (89%) hellbraune luft und feuchtigkeits-empfindliche Kristalle	305 mg (65%) hellbraune luft und feuchtigkeits-empfindliche Kristalle	<200 mg (<30 %)
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3):	$\delta = 1.87$ [s, 6H, CH_3], 2.80 [s, 24H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$].	$\delta = 1.20$ [t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$, 24H, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$], 1.92 [s, 6H, CH_3], 3.05 [q, $^3J_{\text{H,H}} =$ 4.5 Hz, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].	$\delta = 1.09$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 48H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.01 [s, 6H, CH_3], 3.43 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].
$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3):	$\delta = 26$ [$\Delta v_{1/2} = 350$ Hz, $\text{N-B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$].	$\delta = 26$ [$\Delta v_{1/2} = 350$ Hz, $\text{N-B}[\text{N}(\text{Et})_2]_2$].	$\delta = 30$ [$\Delta v_{1/2} = 360$ Hz, $\text{N-B}[\text{N}(\text{iPr})_2]_2$].
$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3):	$\delta = 8.9$ (CH_3) 39.3 [[$(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 122.7 (CMe-CMe=N), 164.1 (C=S).	$\delta = 10.9$ (CH_2CH_3), 16.6 (CH_2CH_3), 43.3 [[$(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 122.7 (CMe- CMe=N), 169.4(C=S).	

MS:	EI-MS: $m/z = 324.2$ (100) $[M]^+$, 291.2 (60) $[M-SH]^+$, 279 (50) $[M-$ $(CH_3)_2N]^+$.	$m/z = 436.5$ (5) $[M]^+$, 364.4 (1) $[(M-N(C_2H_5)_3)]^+$.	CI-MS: $m/z = 548.6$ (88) $[M]^+$, 448.5 (24) $[(M-N(C_2H_5)_3)]^+$.
	HR-EI: $m/z = 324.2433$, ber. für C ₁₃ H ₃₀ N ₆ SB ₂ : 306.2433 (Δ mmu – 1.8).		

Ergebnis: Die Thione **30a** und **30b** werden in guten Ausbeuten dargestellt. Abtrennung des Eduktes von **30c** gelingt nicht.

Versuch 29: Hydrierung von **30a** mit Raney-Nickel

Ansatz:	550 mg	(1,3 mmol)	30a
	13 ml	(1,3 mmol)	Raney-Nickel (0.1 M Suspension in Wasser)
	50 ml		THF

Das Wasser aus der Raney-Nickel-Wasser Suspension wird abpipetiert, und der so erhaltene Rückstand mehrfach mit THF gewaschen. **30a** wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst, zu der Raney-Nickel-THF Suspension getropft und 2 Tage bei RT gerührt. Anschließend wird über eine G-2 Fritte filtriert und die Lösung im HV zur Trockene eingengt. Das so erhaltene braune Öl wird spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.22$ (t, CH₂CH₃), 2.01 (s, CH₃), 2.83 (t, CH₂CH₃), 6.5–8.5 (m, arom).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1, 8.0, 1.6$.

Ergebnis: Eine Hydrierung von **30a** gelingt nicht. Es wird Zersetzung der Edukte unter Quarternisierung der Borylsubstituenten und Aromatisierung des Imidazolfragmentes beobachtet.

Versuch 30: Umsetzung von 3c mit Trihydroboran

Ansatz: 450 mg (1.4 mmol) **3c**
1.4 ml (1.4 mmol) BH₃ (1M Lösung in THF)
100 ml THF

Zu einer Lösung von **3c** in THF wird das BH₃:THF tropfenweise bei –78°C zugegeben. Man lässt über Nacht auf RT erwärmen, erhitzt für 5h zum Sieden und entfernt anschliessend alle flüchtigen Bestandteile im HV. Nach Aufnahme in Toluol wird tropfenweise Hexan zugegeben und das Produkt bei –18°C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 420 mg (1.2 mmol, 87%) 1-[Bis(dimethylamino)boryl]-3-trihydroboranbenzimidazol (**31b**) als farblosen luftempfindlichen Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, D₈-toluol): δ = 1.0 [br, 24H, CH(CH₃)₂], 1.3 [br., 3H, BH₃], 3.50 [m, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 7.34–7.46 [m, 2H, arom.], 7.45–7.46 [m, 1H, arom.], 7.93–7.97 [m, 1H, arom.], 8.08 [s, 1H, arom.].

¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = –22 (Δv_{1/2} = 300 Hz, BH₃), 28 [Δv_{1/2} = 300 Hz, N–B(NiPr₂)₂].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 24.4 [CH(CH₃)₂], 47.5 [CH(CH₃)₂], 114.4 (arom.), 117.2 (arom.), 124.1 (arom.), 124.4 (arom.), 135.8 (arom.), 137.7 (arom.), 145.5 (arom.).

Ergebnis: Es findet keine Hydroborierung von **3c** sondern in guter Ausbeute Bildung des BH₃–Adduktes **31b** statt. Seine Konstitution wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Versuch 31: katalytische Hydroborierung von 3c mit Catecholboran und Tris(triphenylphosphin)rhodiumchlorid

Ansatz: 220 mg (0.7 mmol) **3c**
0.7 ml (0.7 mmol) Catecholboran (1M Lösung in THF)
25 mg (0.06 mmol) Tris(triphenylphosphin)rhodiumchlorid

Eine Lösung von **3c** in THF wird zusammen mit dem Katalysator bei -78°C vorgelegt, das Catecholboran tropfenweise zugegeben und für 14h bei dieser Temperatur rühren lassen. Nach Abzug des Lösungsmittels wird der Rückstand in Toluol aufgenommen und über eine G-4 Fritte filtriert. Der nach Zugabe von Hexan bei -18°C erhaltene Niederschlag wird NMR spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, $\text{d}_8\text{-CDCl}_3$): $\delta = 0.82$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 96H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.12 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.99 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.26 [m, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.55 (s, 1H, $\text{N-CH}_2\text{=N}$), 6.84–8.30 (arom.), 8.9 (NH).

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 18$ [$\Delta\nu_{1/2} = 145$ Hz, N-BCat.], 30 [$\Delta\nu_{1/2} = 145$ Hz, $\text{N-B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$].

Ergebnis: 3-Catecholyboran-1-bis(diisopropylamino)boryl-2,3-dihydro-imidazol (**32**) entsteht in geringen Ausbeuten ($< 10\%$) als sehr luft und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff. Eine Abtrennung des Eduktes gelingt nicht, da sich **32** bei Aufreinigungsversuchen zersetzt.

6 Liste der verwendeten Abkürzungen

Ad	Adamantyl
δ	Chemische Verschiebung
ber.	berechnet
br.	Breit
Bu	Butyl
Cat.	Catechol
Cl	chemische Ionisation
Cp	Cyclopentadienyl
EI	Electron Impact
Et	Ethyl
gef.	gefunde
H	Hertz
h	Stunde
HV	Hochvakuum
<i>i</i> Pr	Isopropyl
LM	Lösungsmittel
M	Molar
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
mmol; mol	Millimol; Mol = 6×10^{23} Teilchen
mmu	10^{-3} molare Massenseinheiten
MS	Massenspektrum
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
NMR	Kernmagnetische Resonanz (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, J = Kopplungskonstante)
NHC	N-heterozyklische Carbene
Ph	Phenyl
ppm	parts per million, millionenster Teil
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
Z	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle

7 Literaturverzeichnis

- [1] [1a] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3903. [1b] I. A. Boenig, W.R. Conway, K. Niedenzu, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1975**, *5*, 1. [1c] K. D. Müller, L. Komorowski, K. Niedenzu, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1978**, *8*, 149.
- [2] [2a] K. R. Breakell, D. F. Rendle, A. Storr, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1584. [2b] Niedenzu, H. Deng, D. Knoeppel, J. Krause, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3162. [2c] A. Weiss, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 547. [2d] A. Weiss, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1607.
- [3] W. Weber, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 25.
- [4] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [5] A. J. Arduengo, J. R. Görlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [6] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.
- [7] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *117*, 1211.
- [8] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1996**, *107*, 1119.
- [9] A. J. Arduengo, J. R. Görlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 365
- [10] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256
- [11] J. Cioslowski, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1993**, *27*, 309.
- [12] C. Heinemann, T. Müller, Y. Appeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [13] C. Böhme, G. J. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039
- [14] N. Kuhn, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245
- [15] [15a] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42. [15b] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [16] H. G. Raubenheimer, L. Lindeque, S. Cronje, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 177.
- [17] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 147.
- [18] B. Bovio, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 287.

- [19] H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1216
- [20] [20a] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4791. [20b] R. N. Perutz, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 262. [20c] W. A. Herrmann *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486. [20d] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, M. L. Ziegler, P. Wülknitz, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 276. [20e] B. S. Creaven, A. J. Dixon, J. M. Kelly, C. Long, M. Poliakoff, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2600. [20f] R. S. Hill, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1987**, *6*, 632. [20g] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125. [20h] J. E. Coleman, K. E. Dulaney, A. A. Bengali, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 65.
- [21] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439.
- [22] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [23] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [24] K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 19368.
- [25] [25a] W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795. [25b] K. Öfele, W. A. Herrmann, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177. [25c] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem. C7* **1994**, 480.
- [26] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342.
- [27] [27a] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980. [27b] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602.
- [28] S. R. Srauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423.
- [29] W. A. Herrmann, M. Ellison, J. Fischer, C. Koecher, *Eur. Pat. Appl. EP 719, 753*; *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 167338c.
- [30] M. Mühlhofer, T. Strassner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 im Druck.
- [31] [31a] U. Kernbach, M. Ramm, P. Lugar, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 333. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 310. [31b] R. Fränkel, J. Kniczek, W. Ponikwar, H. Nöth, K. Polborn, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Act.* **2001**, *312*, 23.
- [32] A. Wacker, Dissertation, Universität Heidelberg **1999**.
- [33] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843-849.
- [34] A. Wacker, C.G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195-202.

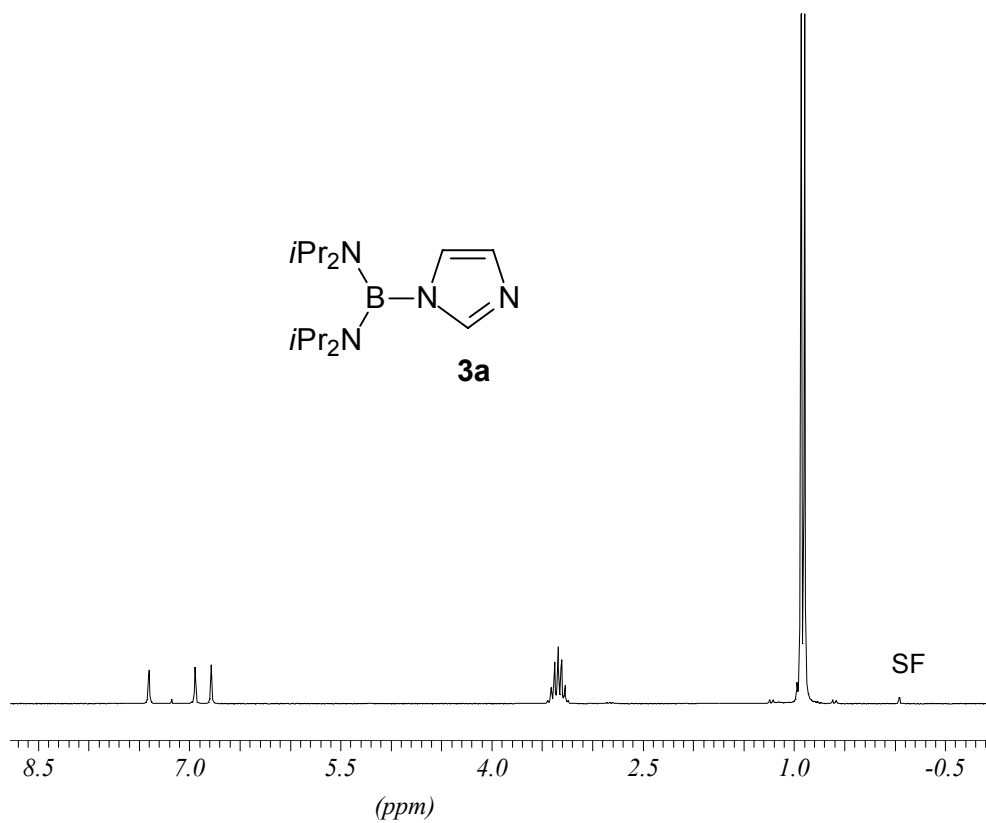
- [35] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 789-793.
- [36] M. W. Plath, H. D. Scharf, G. Raabe, C. Krüger *Synthesis*, **1990**, 951.
- [37] J. L. Aubagnac, J. Elguero, J. Jose, R. Jacquier, R. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 6, 2184.
- [38] D. Görz, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1999**.
- [39] [39a] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3070. [39b] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1049.
- [40] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [41] R. K. Mc Müller, J. Epstein, J. R. Rühle, B. M. Craven, *Acta Crystallogr.* **1979**, B 35, 688.
- [42] G. Bruno, F. Nicolo, *Acta Crystallogr.* **1994**, C 50, 428.
- [43] C.J. Dik-Edixhoven, H. Schenk, H. van der Meer, *Cryst. Struc. Comm.* **1973**, 22.
- [44] [44a] A. Fratiello, R. E. Schuster, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1581. [44b] E. Anders, W. Will, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 41, 3911. [44c] A. Fratiello, R. E. Schuster, M. Geisel, *Inorg. Chem.* **1972**, 11(1), 11. [44d] I. I. Padilla-Martinez, A. Ariza-Castallo, R. Contreras, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 189.
- [45] [45a] H. Daamen, A. Oskam, D. J. Stufkens, *Inorg. Chim. Acta* **32** **1979**, 249. [45b] C. Moralejo, Ch. H. Langford, P. H. Bird, *Can. J. Chem.* **69**, **1991**, 2033. [45c] L. Tutt, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, **1986**, 5830.
- [46] L. Wender, P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls, vol. 1*, Wiley Interscience New York, **1968**.
- [47] J. E. Coleman, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 65.
- [48] [48a] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4791. [48b] R. N. Perutz, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 262. [48c] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 486. [48d] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, M. L. Ziegler, P. Wülknitz, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 276. [48e] B. S. Creaven, A. J. Dixon, J. M. Kelly, C. Long, M. Poliakoff, *Organometallics*, **1987**, 6, 2600. [48f] R. S. Hill, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1987**, 6, 632. [48g] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125. [48h] J. E. Coleman, K. E. Dulaney, A. A. Bengali, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 65.
- [49] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart* **1993**.

- [50] A. Salzer, *Organometallics—A Concise Introduction*, VHC Publishers Weinheim **1989**.
- [51] W. Kaim, T. Roth, B. Olbrich-Deussner, R. Gross-Lannert, J. Jordanov, E. K. H. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5693-5697.
- [52] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag, New York 1977.
- [53] ^[53a]F. E. Hahn, M. Foth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 241. ^[53b]W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93. ^[53c]W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 149.
- [54] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2611.
- [55] G. Bertrand, E. Diez-Barra, J. Fernandez-Baeza, H. Gornitzka, A. Moreno, A. Otero, R. I. Rodriguez-Curiel, J. Tejada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1965.
- [56] ^[56a]H. Burger, K. Hensen, P. Pickel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 101. ^[56b]P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, *NMR 14 Basic Principles and Progress***17**, **1981** Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- [57] K. L. Kirk, *J. Org. Chem.* **1978**, (43) *22*, 4381.
- [58] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *374*, 147.
- [59] A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361.
- [60] ^[60a]N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245. ^[60b]A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157.
- [61] P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Blackie & Son, Glasgow, **1989**.
- [62] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *89*, 3170.
- [63] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801.
- [64] A. A. D. Arran, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027.
- [65] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62.
- [66] S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 319.
- [67] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.***1990**, *408*, 217.
- [68] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline. *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [69] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*,**1993**, 561.

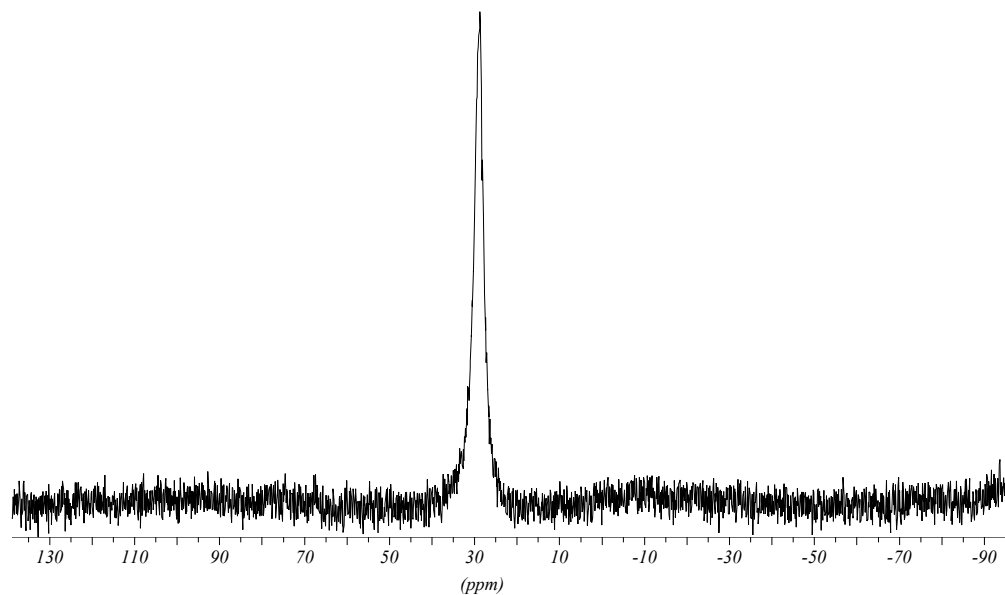
- [70] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *7*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- [71] S. Swaroop, S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1993**, 319.
- [72] J. Bougault, E. Cattelain, P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim.* **1939**, *5*, 6.
- [73] ^[73a]G. R. Pettit, E. E. van Tamelen, *Organic Reactions*, **1962**, *12*, 356. ^[73b]H. Hauptmann, W. F. Walter, *Chem. Reviews*, **1962**, *63*, 347.
- [74] H. Hauptmann, B. Wladislaw, *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 707.
- [75] W. L. Wolfrom, J. V. Karabinos, *ibid.* **1944**, *66*, 909.
- [76] W. A. Bonner, *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3434.
- [77] Brown, Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5851.
- [78] I. Beletskaya, A. Pelter, *Synthesis*, **1991**, 4958.
- [79] F. Gonzalez, S. Lesage, A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **1975**, *42*, 267.
- [80] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179.
- [81] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 109.
- [82] J. L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jacquier, R. Robert, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 2184.
- [83] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, *SHELXL-93*, *SHELXL-97*, Univ. Göttingen; G. M. Sheldrick, *SHELXTL NT5.1*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, **1999**.
- [84] J. Goubeau, M. Rahtz, M. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 161-175.
- [85] P. Y. Chavant, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 37.
- [86] ^[86a]D. W. Aubrey, M. F. Lappert, M. K. Majumdar, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4088.
- ^[86b]D. W. Aubrey, W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1786.
- [87] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486.

8 Spektrenanhang

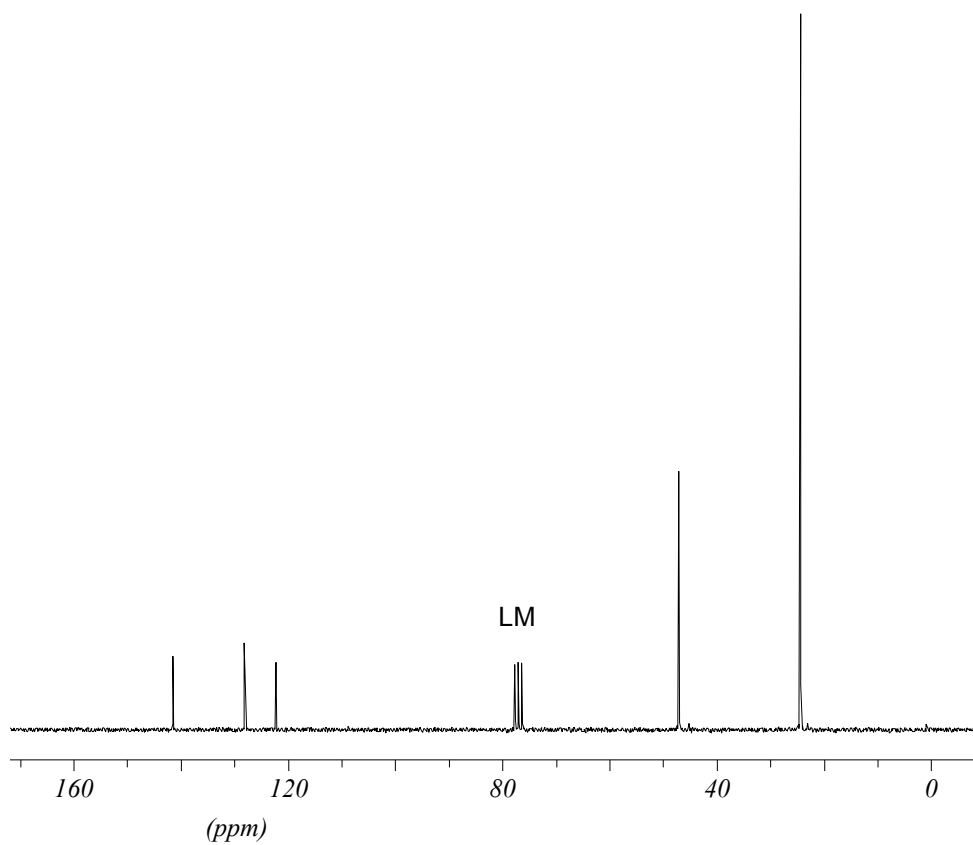
^1H -NMR-Spektrum von 3a in CDCl_3	S. 113
^{11}B -NMR-Spektrum von 3a in CDCl_3	S. 113
^{13}C -NMR-Spektrum von 3a in CDCl_3	S. 114
^1H -NMR-Spektrum von 3b in CDCl_3	S. 114
^{13}C -NMR-Spektrum von 3b in CDCl_3	S. 115
^1H -NMR-Spektrum von 3c in CDCl_3	S. 115
^{13}C -NMR-Spektrum von 3c in CDCl_3	S. 116
^1H -NMR-Spektrum von 4a in CDCl_3	S. 116
^{13}C -NMR-Spektrum von 4a in CDCl_3	S. 117
^1H -NMR-Spektrum von 5a in D_8 -Toluol	S. 117
^1H -NMR-Spektrum von 5b in D_8 -Toluol	S. 118
^{11}B -NMR-Spektrum von 5c in D_8 -Toluol	S. 118
^{13}C -NMR-Spektrum von 9b in CDCl_3	S. 119
^{13}C -NMR-Spektrum von 10 in D_8 -THF	S. 119
^{13}C -NMR-Spektrum von 16 in CDCl_3	S. 120
^1H -NMR-Spektrum von 23 in CDCl_3	S. 120
^1H -NMR-Spektrum von 26 in CDCl_3	S. 121
^1H -NMR-Spektrum von 29 in CDCl_3	S. 121
^1H -NMR-Spektrum von 32 in CDCl_3	S. 122



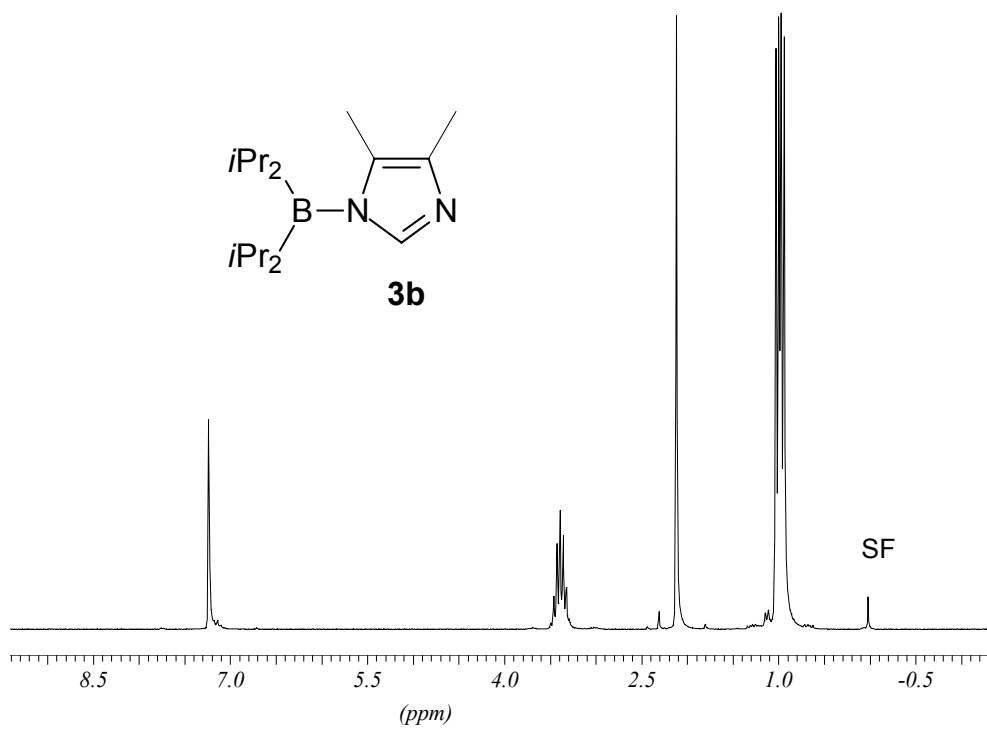
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** in CDCl_3



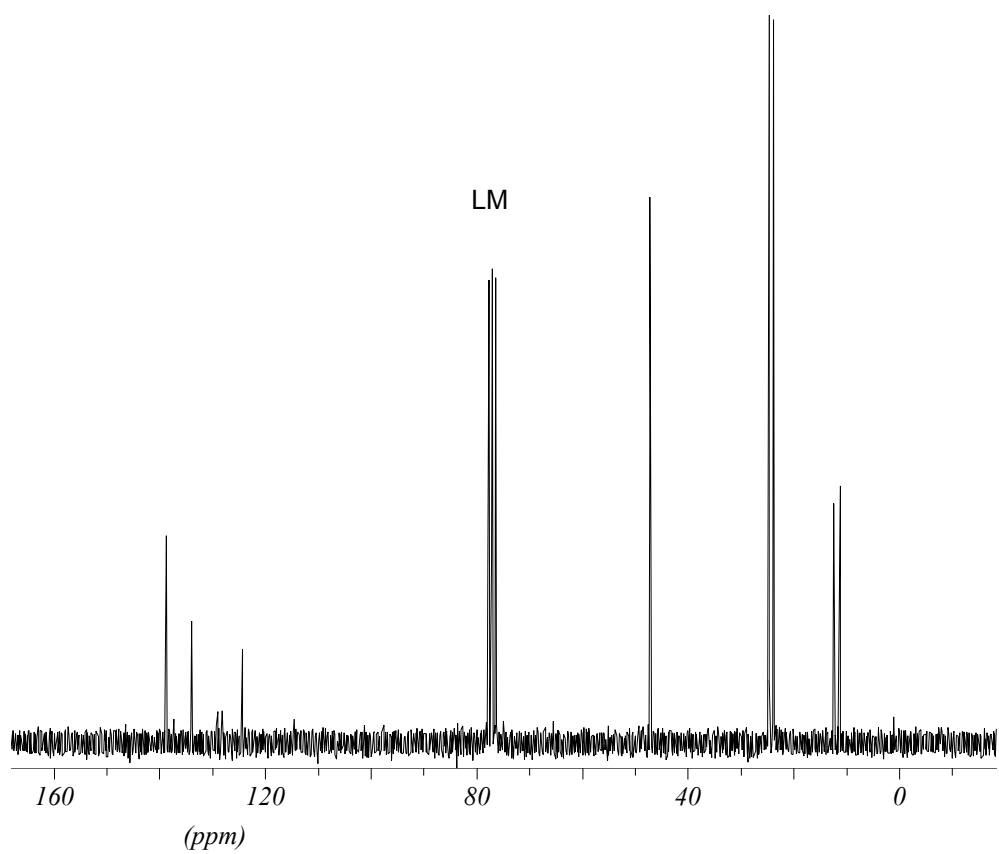
$^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **3a** in CDCl_3



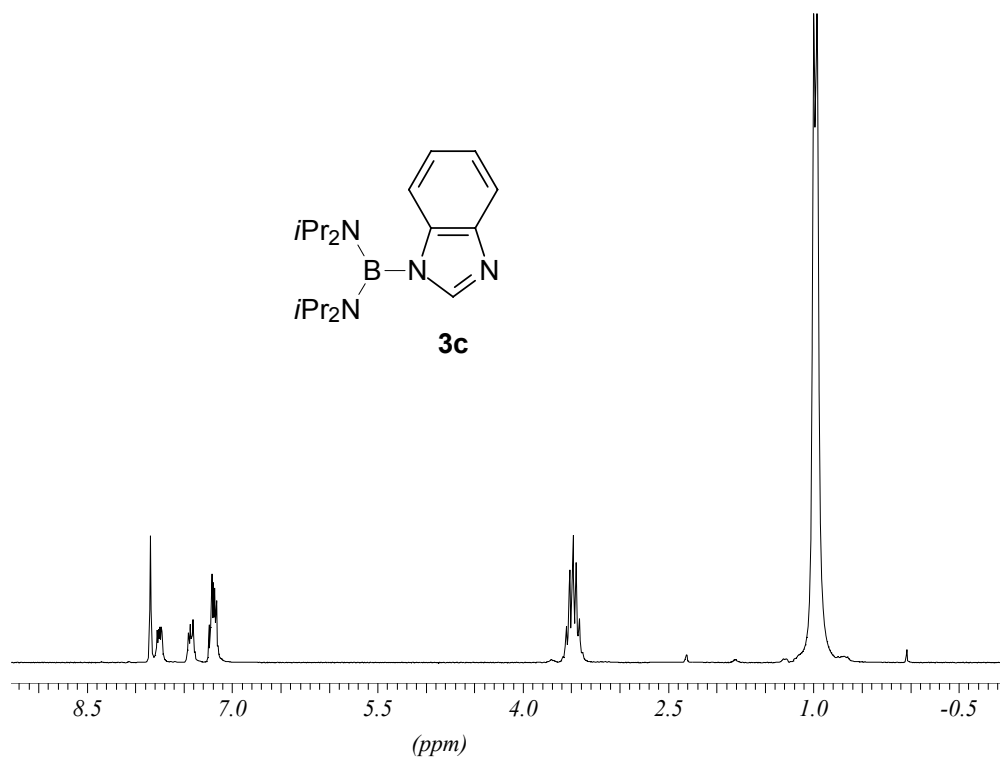
^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** in CDCl_3



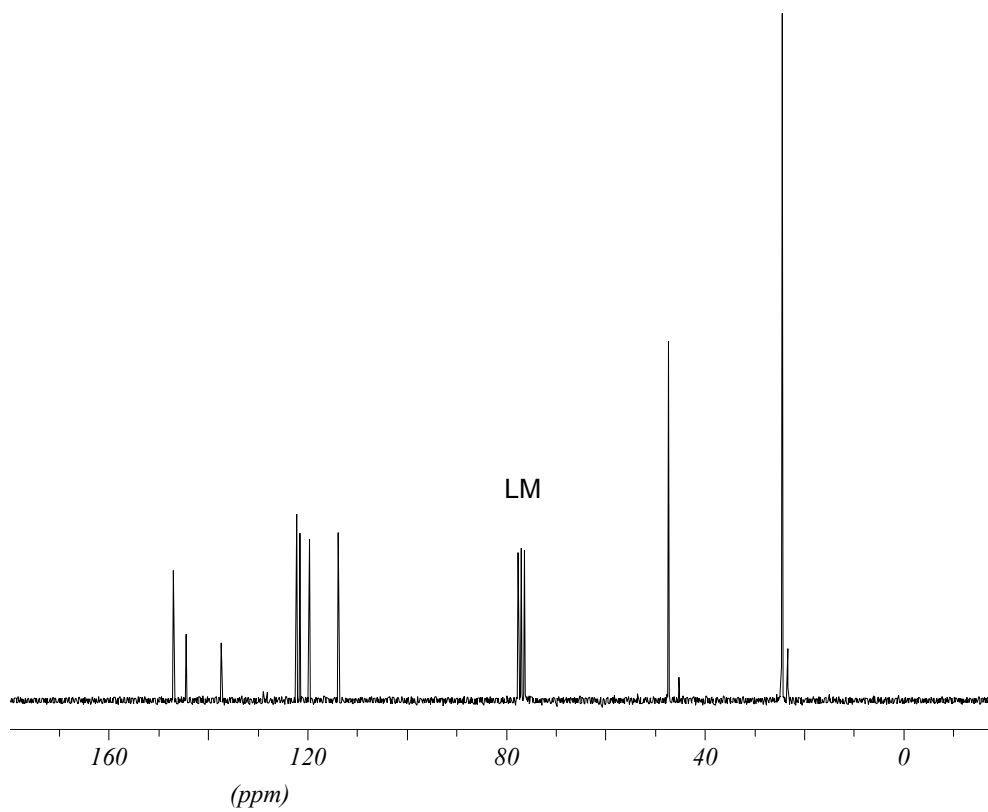
^1H -NMR-Spektrum von **3b** in CDCl_3



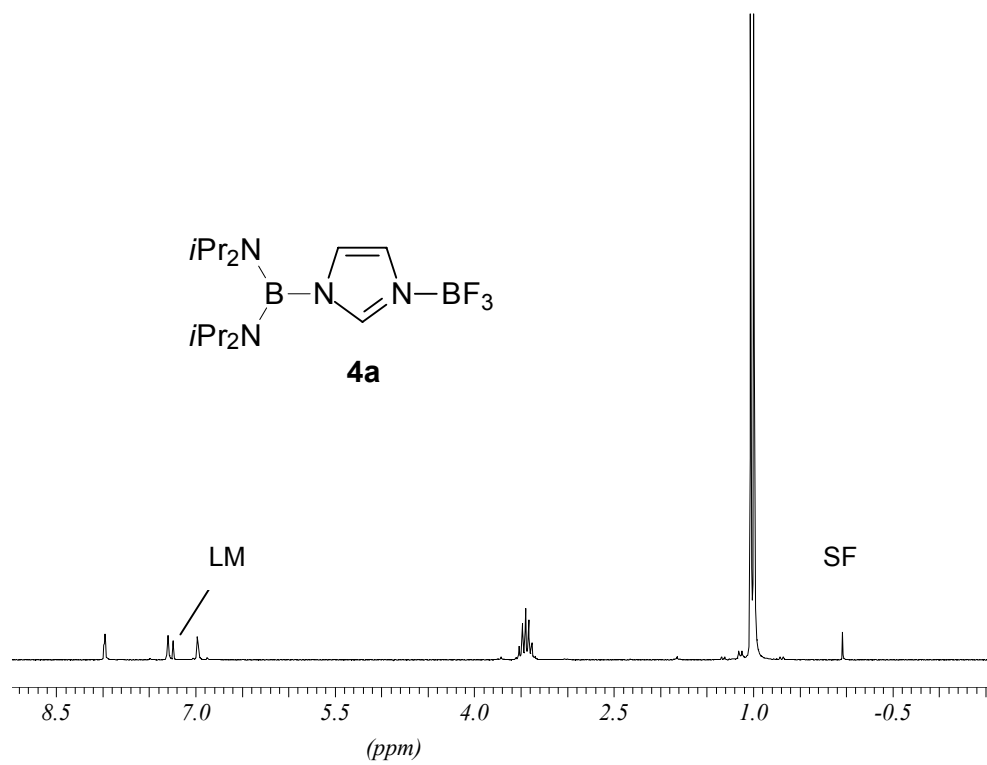
^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** in CDCl_3



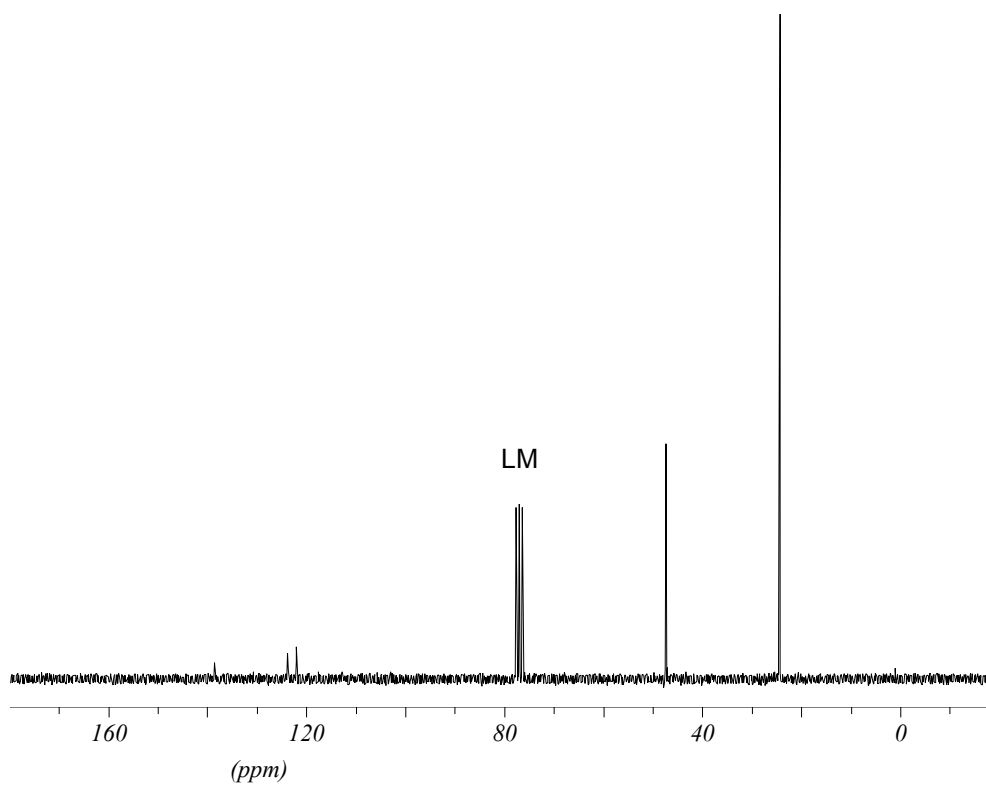
^1H -NMR-Spektrum von **3c** in CDCl_3



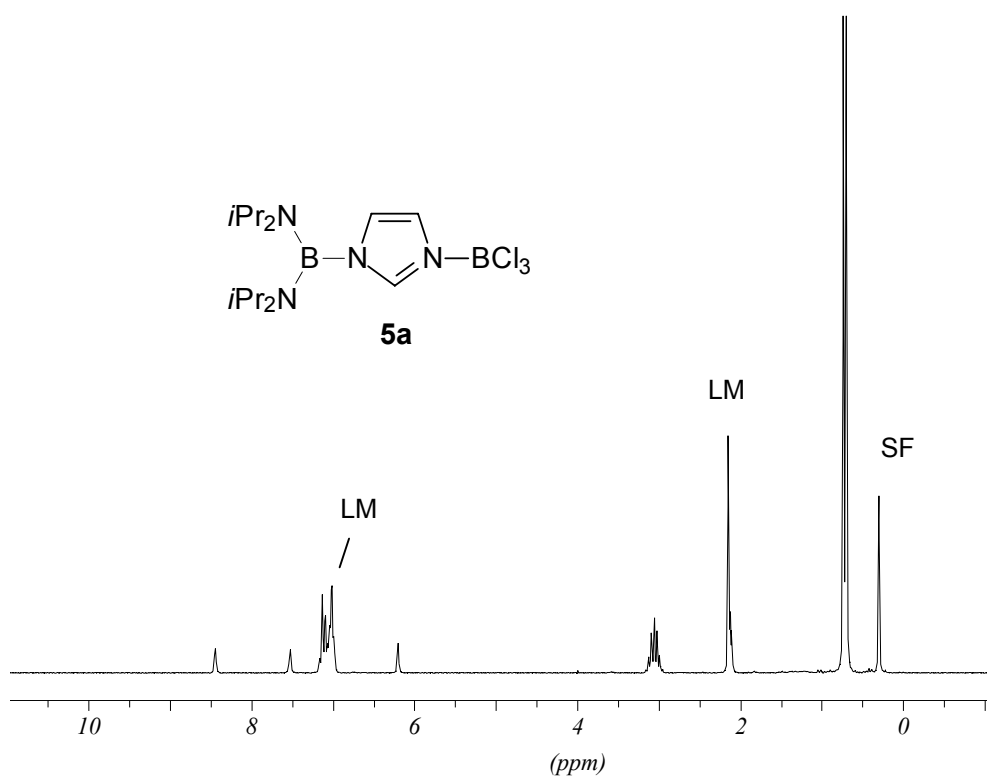
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3c** in CDCl_3



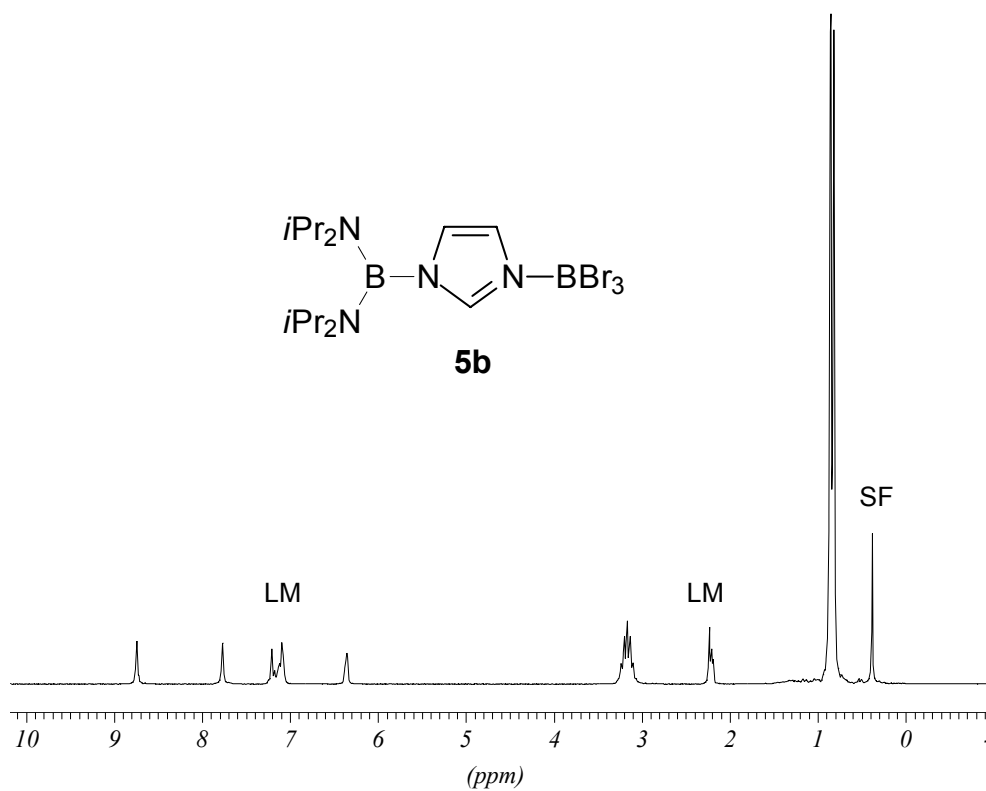
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** in CDCl_3



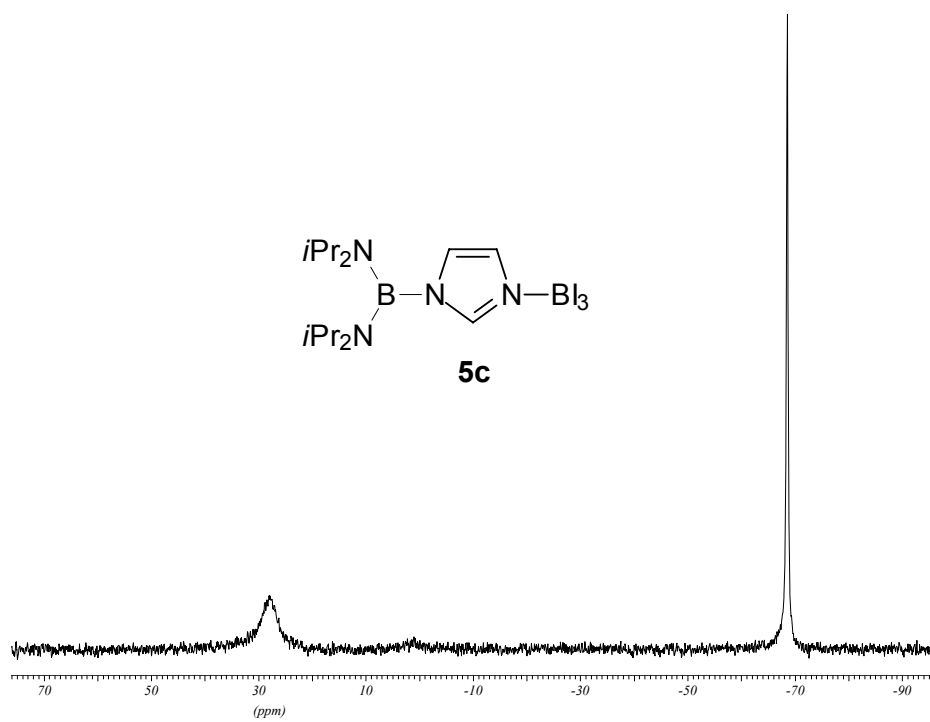
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4a** in CDCl_3



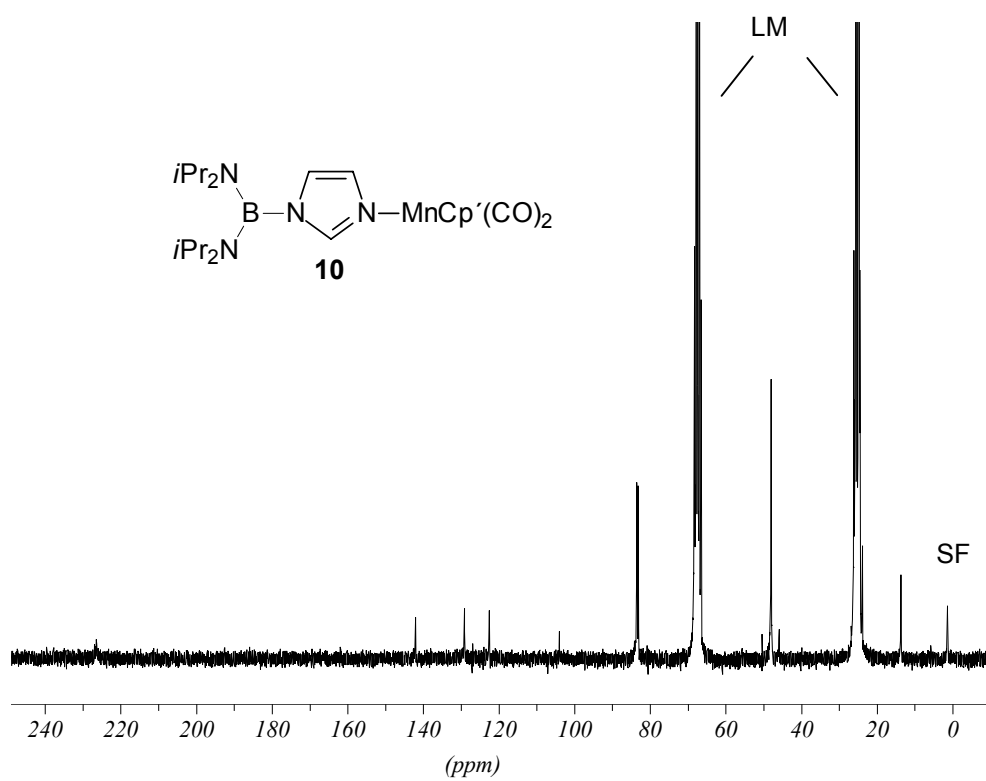
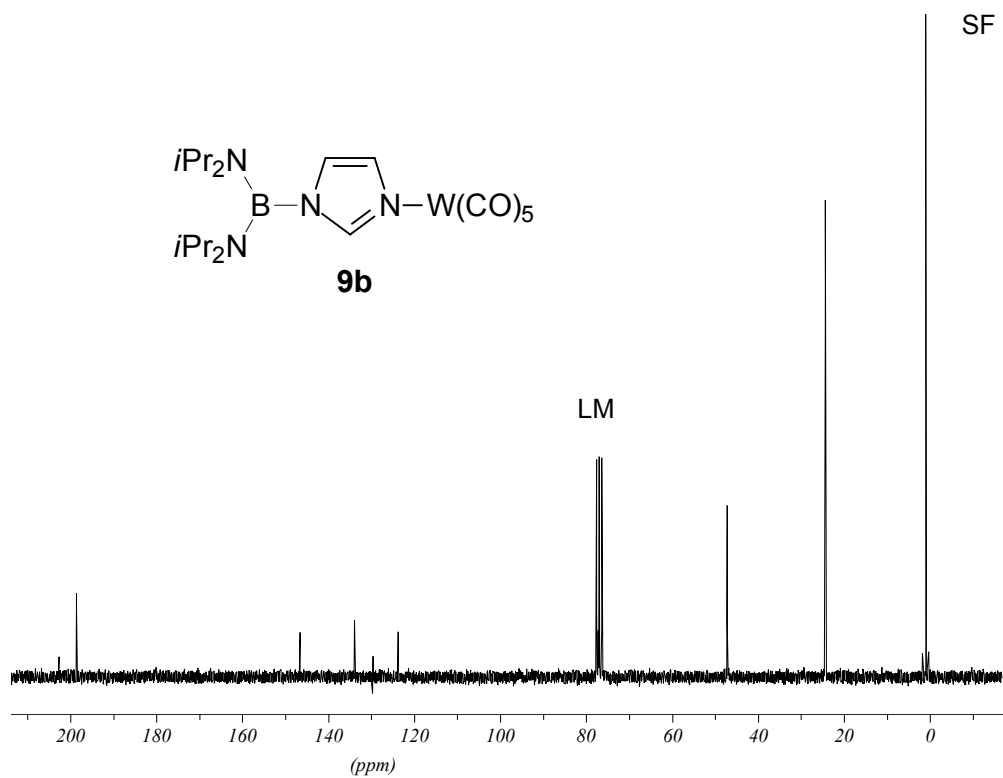
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** in d_8 -Toluol

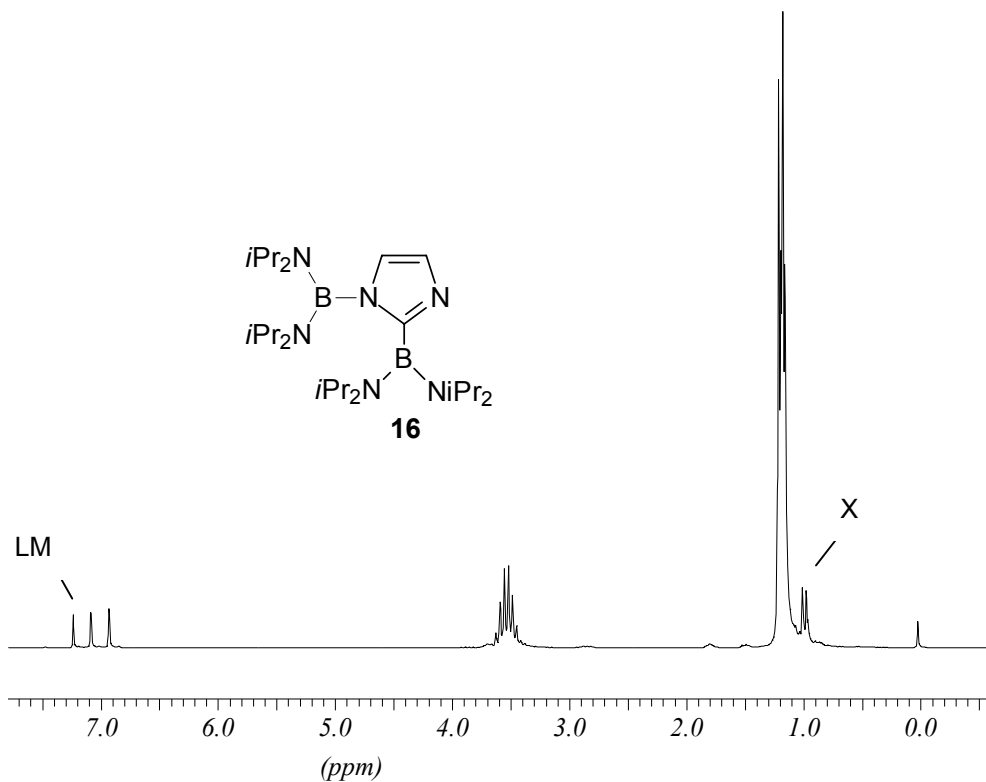


^1H -NMR-Spektrum von **5b** in D_8 -Toluol

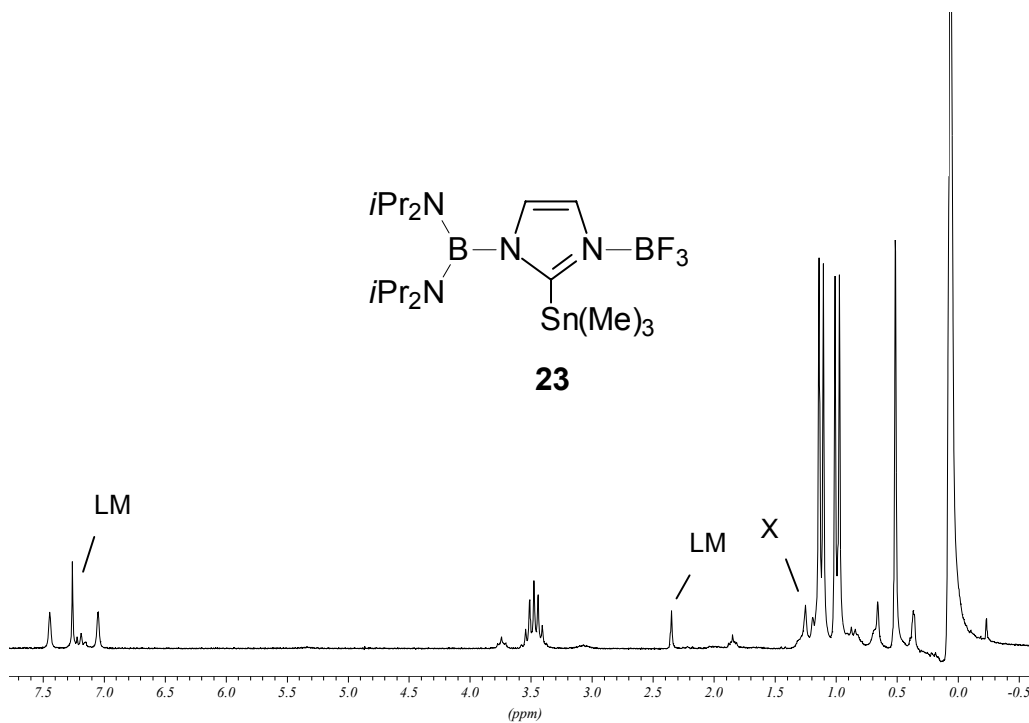


^{11}B -NMR-Spektrum von **5c** in D_8 -Toluol

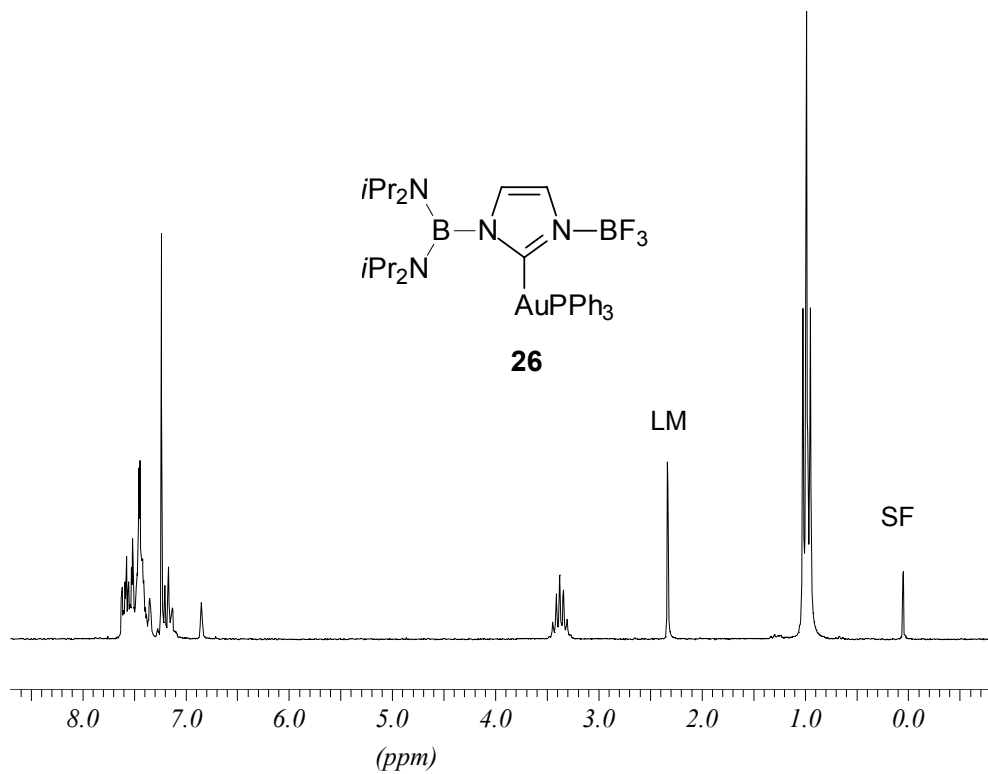




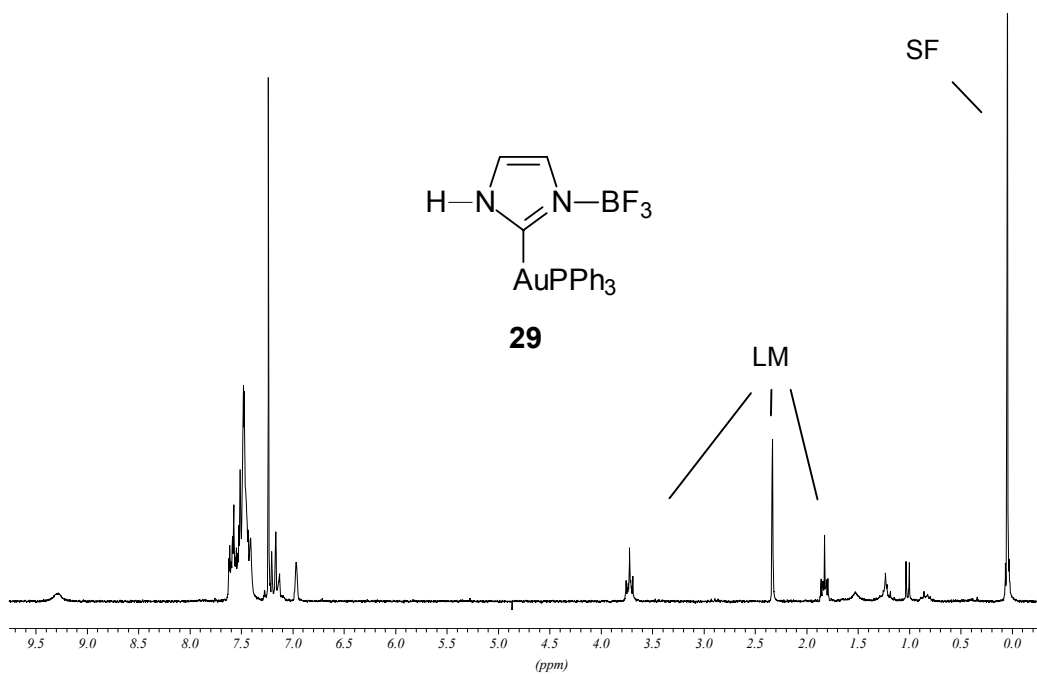
¹³C-NMR-Spektrum von **16** in CDCl₃; X = Verunreinigung



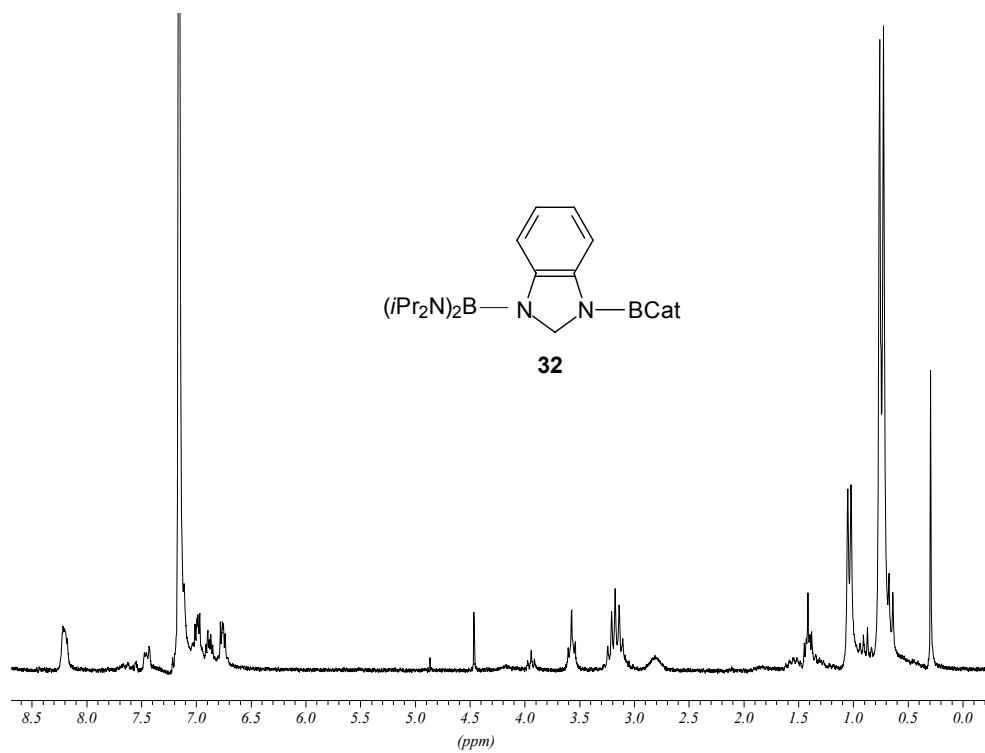
¹H-NMR-Spektrum von **23** in CDCl₃; X = Verunreinigung



¹H-NMR-Spektrum von **26** in CDCl₃



¹H-NMR-Spektrum von **29** in CDCl₃



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** in C_6D_6

9 Kristallstrukturdaten

Identification code	3a	3b	3c
Empirical formula	C ₁₅ H ₃₁ BN ₄	C ₁₇ H ₃₅ BN ₄	C ₁₉ H ₃₃ BN ₄
Formula weight	278.3	306.3	328.3
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	Pbca	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Unit cell			
a [Å]	12.5145(5)	7.5352(3)	9.7221(9)
b [Å]	14.4572(6)	15.9599(7)	12.8435(12)
c [Å]	19.3949(7)	15.9414(7)	16.4037(14)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	95.843(1)	102.725(2)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	3509.0(2)	1907.2(1)	1998.0(3)
Z	8	4	4
Temperature [K]	103	100	
Calc. density [g/cm ³]	1.053	1.067	1.091
Adsorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.06	0.06	0.07
F(000)	1232	680	720
Crystall size [mm ⁻¹]	0.30 × 0.27 × 0.14	0.28 × 0.30 × 0.31	0.20 × 0.18 × 0.13
Θ-range [°]	32	31	31
Index-ranges	0/+18, 0/+21, 0/+28	-11/+10, 0/+23, 0/+22	-13/+13, 0/+18, 0/+23
No. of reflections collected	37980	16411	21819
unique	6067	6439	6011
Parameters	327	339	349
Final R indices			
R1[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.044	0.043	0.05
wR2	0.128	0.120	0.138
Largest diff. peak/hole[e/Å ³]	0.41 / -0.17	0.49 / 0.20	0.56 / -0.20

Identification code	4a	5e	9a
Empirical formula	C ₁₅ H ₃₁ B ₂ F ₃ N ₄	C ₂₁ H ₄₆ B ₂ N ₄	C ₂₀ H ₃₁ BMoN ₄ O ₅
Formula weight	346.1	376.2	514.2
Crystal system	triclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	P-1	Pbca	P2 ₁ / _n
Unit cell			
a [Å]	9.1347(6)	13.0773(7)	15.525(2)
b [Å]	14.3484(9)	12.5246(7)	25.507(3)
c [Å]	15.693(1)	30.7244(17)	26.559(3)
α [°]	82.041(1)	90	90
β [°]	88.996(1)	90	101.348(3)
γ [°]	81.506(1)	90	90
Volume [Å ³]	2014.7(2)	5032.3	10311(2)
Z	4	8	16
Temperature [K]	190		190
Calc. density [g/cm ³]	1.141	0.993	1.325
Adsorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.09	0.058	0.54
F(000)	744	1680	4256
Crystall size [mm ⁻¹]	0.40 × 0.31 × 0.15	0.40 × 0.25 × 0.25	0.41 × 0.17 × 0.07
Θ-range [°]	30.5	32.0	26.4
Index-ranges	13/+13, -20/+20, 0/+22	0/+19, 0/+18, 0/+45	-19/+19, 0/+31, 1/+33
No. of reflections collected	33771	53087	68628
unique	12252	8663	21094
Parameters	681	428	1155
Final R indices			
R1[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.055	0.045	0.046
wR2	0.171	0.1321	0.116
Largest diff. peak/hole[e/Å ³]	0.86 / -0.60	0.47 / -0.18	0.75 / -0.68

Identification code	10	26	27
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₈ BMnN ₄ O ₂	C ₃₃ H ₄₅ AuB ₂ F ₃ N ₄ PC ₇ H ₈	C ₃₃ H ₄₅ AuB ₂ F ₃ N ₄ PC ₇ H ₈
Formula weight	468.3	896.4	832.43
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Unit cell			
a [Å]	8.096(1)	22.4300(8)	11.8291(5)
b [Å]	16.961(2)	9.0693(3)	20.5852(8)
c [Å]	18.594(3)	20.1499(7)	14.9606(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.036(3)	105.023(1)	92.689(1)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	2549.6(6)	3958.9(2)	3639.0(3)
Z	4	4	4
Temperature [K]	190		
Calc. density [g/cm ³]	1.220	1.504	1.519
Adsorp. coeff. [mm ⁻¹]	0.54	3.80	4.13
F(000)	1000	1808	1672
Crystall size [mm ⁻¹]	0.52 × 0.14 × 0.12	0.52 × 0.14 × 0.12	0.17 × 0.31 × 0.33
Θ-range [°]	32	32	32
Index-ranges	-12/11, 0/25, 1/27	-33/+31, 0/+13, 1/+29	-17/+17, 0/+30, 0/+22
No. of reflections collected	23848	45184	34259
unique	8510	13480	12450
Parameters	432	662	611
Final R indices			
R1[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.042	0.028	0.026
wR2	0.115	0.065	0.068
Largest diff. peak/hole[e/Å ³]	0.46 / -0.32	2.30 / -1.44	2.041 / -0.897

Identification code	28	29	30a	31b
Empirical formula	C ₃₇ H ₄₇ AuB ₂ F ₃ N ₄ P, 0.5 (CHCl ₃)	C _{24.5} H ₂₂ AuBF ₃ N ₂ P	C ₁₃ H ₃₀ B ₂ N ₆ S	C ₁₉ H ₃₅ B ₂ N ₄
Formula weight	914.03	640.19	324.11	341.1
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c
Unit cell				
a [Å]	12.4643(5)	22.5275(9)	14.4336(15)	15.980(3)
b [Å]	13.4323(5)	10.4470(4)	8.4463(8)	11.476(2)
c [Å]	13.7822(6)	21.0647(9)	15.6516(16)	13.700(3)
α [°]	101.296(1)	90	90	90
β [°]	112.229(1)	109.234(1)	98.526(2)	119.7
γ [°]	105.469(1)	90	90	90
Volume [Å ³]	1941.4(1)	4680.7(3)	1887.0(3)	2182.3(7)
Z	2	8	4	4
Temperature [K]	103	103	173	103
Calc. density [g/cm ³]	1.564	1.817	1.141	1.038
Adsorp. coeff. [mm ⁻¹]	3.98	6.393	0.176	0.061
F(000)	914	2472	704	748
Crystall size [mm ⁻¹]	0.35 × 0.32 × 0.25	0.29 × 0.18 × 0.08	0.54 × 0.37 × 0.16	0.40 × 0.12 × 0.11
Θ-range [°]	32	32	28	32
Index-ranges	-18/16, -19/19, 0/20	-33/31, 0/15, 0/30	-19/18, 0/11, 0/20	-17/23, - 11/16, -20/20
No. of reflections collected	32380	62456	6457	4528
unique	13008	16030	2281	3350
Parameters	652	751	161	215
Final R indices				
R1[>2σ(I)]	0.023	0.029	0.038	0.058
wR2	0.057	0.069	0.105	0.1497
Largest diff. peak/hole[e/Å ³]	1.417 / -1.738	3.31 / -1.289	0.530 / -0.148	0.354 / -0.366

DANKSAGUNG

Den Damen und Herren D. Gutruf, B. Termin, A. Seith, Dr. J. Groß, N. Nieth danke ich für die Durchführung von spektrometrischen Messungen.

Ich danke allen Angestellten der Chemischen Institute, die mich durch ihre Arbeit unterstützt haben.

Herrn Dr. Pritzkow danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und die stets bereitwillig gewährte fachliche Unterstützung.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Siebert, Enders und Wadepohl danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre. Im Laufe der Zeit waren das:

B. Bach, Dr. V. Barba, Dr. M. Bayer, Dr. M. Bluhm, Dr. A. Eckert, Dr. M. Enders, Dr. C. Ester, P. Fernández, Dr. J. Fink, O. Fritz, Dr. A. Ginsberg, A. Goswami, Dr. P. Greiwe, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, G. Kaltenpoth, Dr. G. Kohl, U. Kohl, Dr. T. Köhler, L. Lorsch, Dr. W. Lößlein, Dr. G. Ludwig, Dr. A. Maier, Dr. C. Maier, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, C. Nicoara, Y. Nie, Dr. S. Rihm, Dr. T. Sackner, V. Scherban, R. Schütze, Dr. A. Wacker, Prof. Dr. H. Wadepohl, Dr. A. Weiß, Dr. N. Weis, Prof. G. Yan, A. Zagorski, Dr. A. Ziegler. Meinen Forschungspraktikanten des Anorganisch-Chemischen-Fortgeschrittenen-praktikums danke ich für ihren Einsatz und die hilfreiche Mitarbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinem Freund Diego Kuhn für seinen moralischen Beistand bedanken sowie dafür, dass er stets für Abwechslung gesorgt hat. Auch meinen Freunden und Verwandten danke ich für Ihre Unterstützung. Großen Dank schulde ich ferner Bettina Bach, die während des gesamten Studiums immer an meiner Seite stand.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht und mich bei allen meinen Entscheidungen beraten haben.

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

(Daniela Görz)