

**Synthese von Heterodiborolanen und
Aufbau von *nido*-Hexaboranen mit den
Gerüstatomen C_2B_3N , C_2B_3S und C_5B**

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER PETER GREIWE
AUS MESUM
2000

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER PETER GREIWE
AUS MESUM
2000

**Synthese von Heterodiborolanen und
Aufbau von *nido*-Hexaboranen mit den
Gerüstatomen C_2B_3N , C_2B_3S und C_5B**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert
Prof. Dr. Gottfried Huttner

Tag der mündlichen Prüfung: 05.05.2000

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

DA STEH ICH NUN, ICH ARMER TOR!
UND BIN SO KLUG ALS WIE ZUVOR;
HEIßE MAGISTER, HEIßE DOKTOR GAR
UND ZIEHE SCHON AN DIE ZEHEN JAHR
HERAUF, HERAB UND QUER UND KRUMM
MEINE SCHÜLER AN DER NASE HERUM-
UND SEHE, DAß WIR NICHTS WISSEN KÖNNEN!
DAS WILL MIR SCHIER DAS HERZ VERBRENNEN.

— FAUST —

Für meine Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG	6
3 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	7
3.1 SYNTHESE NEUER DERIVATE DES 3,4-DIBORYL-2,5-DIMETHYL-2,4-HEXADIENS	7
3.1.1 Umsetzungen von 3,4-Bis(dimethoxyboryl)- und 3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (22a) und (22b) mit <i>t</i> -Butyllithium.....	8
3.1.2 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Bis[(duryl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (24a) und 3,4-Bis[(2,6-dimethylphenyl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (24b).....	9
3.1.3 Kristallstrukturanalyse von 24a	12
3.1.4 Reaktionen von 24b mit PCl_5 und BCl_3	14
3.1.5 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Bis[(chlor)durylboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (25).....	15
3.1.6 Kristallstrukturanalyse von 25	18
3.2 SYNTHESE NEUER 1-HETERO-2,5-DIBOROLANE	20
3.2.1 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di- <i>t</i> -butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28a).....	21
3.2.2 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28b).....	23
3.2.3 Kristallstrukturanalyse von 28b	25
3.2.4 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-thia-2,5-diborolan (29).....	27
3.2.5 Kristallstrukturanalyse von 29	29
3.2.6 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-oxa-2,5-diborolan (26).....	32
3.2.7 Kristallstrukturanalyse von 26	34

3.2.8	Versuche zur Synthese von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-trimethylsilyl-1-phospha-2,5-diborolan (30) und 3,4-Diisopropyliden-2,5-dichlor-1-trimethylsilyl-1-phospha-2,5-diborolan (31)	36
-------	---	----

3.3 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON HETEROCARBORANEN UND CARBORANEN .. 38

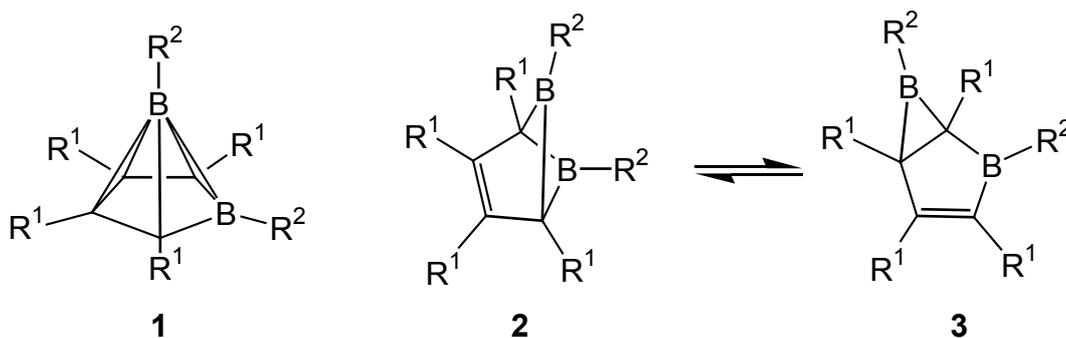
3.3.1	<i>Nido</i> -4,5-Diisopropyl-2-hetero-4,5-dicarbahexaborane	38
3.3.1.1	<i>Nido</i> -4,5-Diisopropyl-3,6-diduryl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarbahexaboran(6) (32a) und 3,4-Diisopropyl-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-1,2-dihydro-2,5-diborol (33)	39
3.3.1.2	Kristallstrukturanalyse von 32a	44
3.3.1.3	Kristallstrukturanalyse von 33	46
3.3.1.4	Kristallstrukturanalyse von 3,4-Diisopropyl-3-dihydroxyboryl-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (34)	47
3.3.1.5	<i>Nido</i> -4,5-Diisopropyl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarbahexaboran(6) (32b) .	50
3.3.1.6	<i>t</i> -Butyl-substituierte <i>nido</i> -2-Methyl-2-aza-4,5-dicarbahexaborane(6) 32c und 32d	54
3.3.1.7	Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di- <i>t</i> -butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28a) mit Thexylboran	58
3.3.1.8	<i>Nido</i> -4,5-Diisopropyl-3,6-diduryl-2-thia-4,5-dicarbahexaboran(5) (36).	60
3.3.1.9	Kristallstrukturanalyse von 36	63
3.3.1.10	Umsetzungen der Heterodiborolane 28b und 29 mit Thexylboran	65
3.3.1.11	Umsetzung des Oxadiborolans 26 mit BH ₃ ·thf	66
3.3.1.12	Diskussion des Reaktionsablaufs bei der Hydroborierung von Diborolanen	68
3.3.2	<i>Nido</i> -2,3,4,5,6-Pentacarbahexaborane(6)	73
3.3.2.1	Reaktion von Cp* ₂ Si (39) mit B ₂ Cl ₄	74
3.3.2.2	Kristallstrukturanalyse von 40c	78
3.3.2.3	Diskussion der Bindungsverhältnisse in 40c	81
3.3.2.4	Reaktion von Cp* ₂ Si (39) mit anderen Diboran(4)-Derivaten	88
3.3.2.5	Reaktion von Cp*Ga mit B ₂ Cl ₄	89

4 ZUSAMMENFASSUNG	92
5 EXPERIMENTELLER TEIL.....	97
5.1 ALLGEMEINES	97
5.2 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	99
6 LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	125
7 LITERATURVERZEICHNIS	127
8 SPEKTRENANHANG	133
9 KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	147

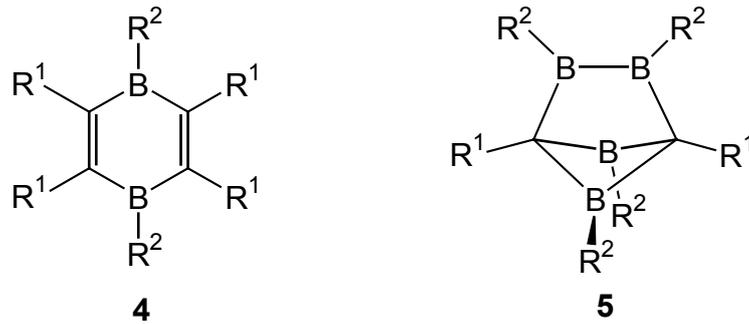
1 Einleitung

Borwasserstoffverbindungen wurden zum ersten Mal von A. Stock Anfang des 20. Jahrhunderts hergestellt und charakterisiert.^[1] In der Folgezeit sind die Borane^[2] und die sich davon ableitenden Carborane^[3] ausführlich untersucht worden. Die Boratome verursachen mit ihren leeren p-Orbitalen einen Elektronenmangel, der das chemische Verhalten dieser Verbindungen bestimmt. Es ergeben sich häufig nicht-klassische, polyedrische Strukturen, deren Aufbau sich nicht durch einfache Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beschreiben läßt. Das 1943 von H. Longuet-Higgins vorgeschlagene Modell einer B-H-B Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung^[4], welches später von Lipscomb erweitert und detailliert untersucht wurde^[2], war der Schlüssel zum Verständnis dieser Verbindungsklassen. Ob ein Molekül in einer klassischen Organoboranstruktur oder einer nichtklassischen polyedrischen Carboranstruktur vorliegt, wird von elektronischen Einflüssen gesteuert, die in der Regel von den borständigen Substituenten hervorgerufen werden.

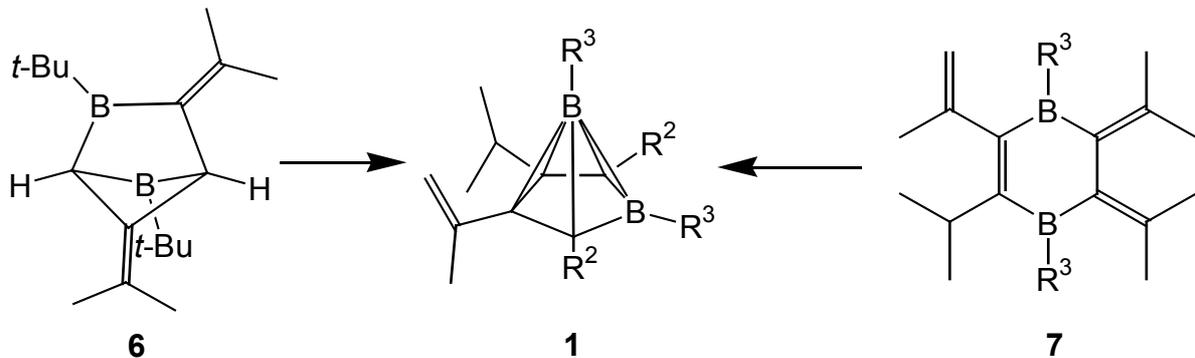
Während Verbindungen des Typs **1** mit einer Amino- und einer Methylgruppe noch als Carboran vorliegen, entstehen mit zwei Aminosubstituenten die Verbindungen **2** und **3**, die im Gleichgewicht vorliegen.^[5]



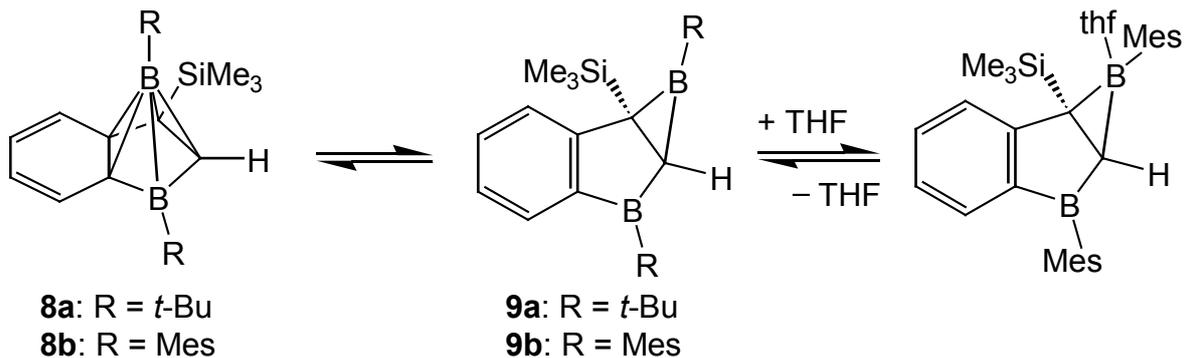
Auch vom Typ **4**^[6] und **5**^[7] sind Beispiele bekannt, und theoretische Untersuchungen an C₄B₂- und C₂B₄-Systemen von W. N. Lipscomb kommen damit übereinstimmend zu dem Schluß, daß die fluorsubstituierten, also elektronisch abgesättigten Verbindungen in der Organoboranstruktur vorliegen sollten.^[8]



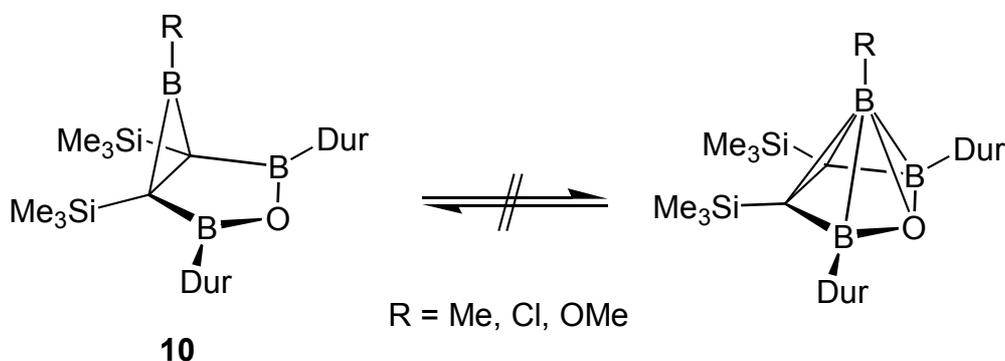
Die spontane, bei Raumtemperatur langsam verlaufende irreversible Umlagerung der bicyclischen Borverbindung **6**^[9] und die photochemische Umwandlung von **7**^[10] in Carborane des Typs **1** belegen, daß in manchen Fällen beide Formen, die klassische und die polyedrische, isoliert werden können.



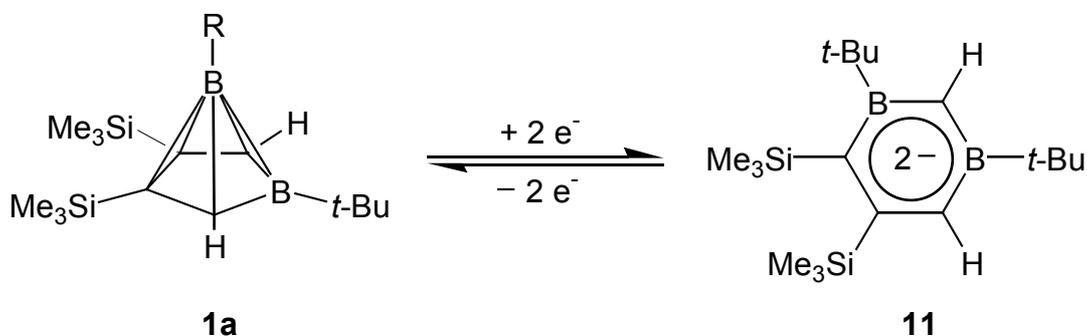
Bei den *t*-Butyl-substituierten Verbindungen **8a** und **9a** ist das Gleichgewicht bei Raumtemperatur zum größten Teil auf die Seite der Carboranstruktur verschoben. Mit dem elektronenschiebenden Rest R = Mesityl liegen **8b** und **9b** bei Raumtemperatur zu etwa gleichen Teilen vor. Erhöhung der Temperatur oder Zusatz einer Lewis-Base wie THF begünstigen jedoch das Organoboran, weil bei ihm die Aromatizität des Benzorings wiederhergestellt wird.^[11]



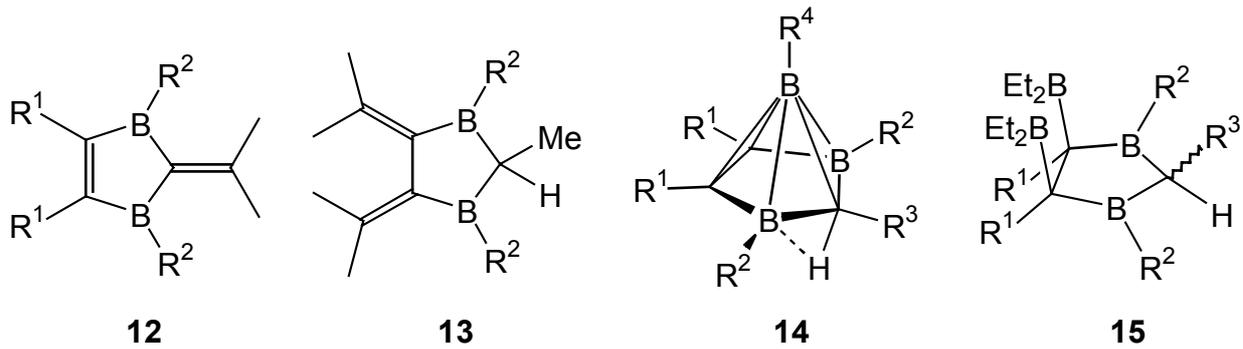
Verbindung **10** hingegen bildet ausschließlich eine bicyclische Struktur, ein Gleichgewicht mit der Carboranstruktur wird nicht beobachtet. Hier führen die Absättigung durch das Sauerstoffatom und Hyperkonjugationseffekte zu einem Ausgleich des Elektronenmangels an den Boratomen.^[12]



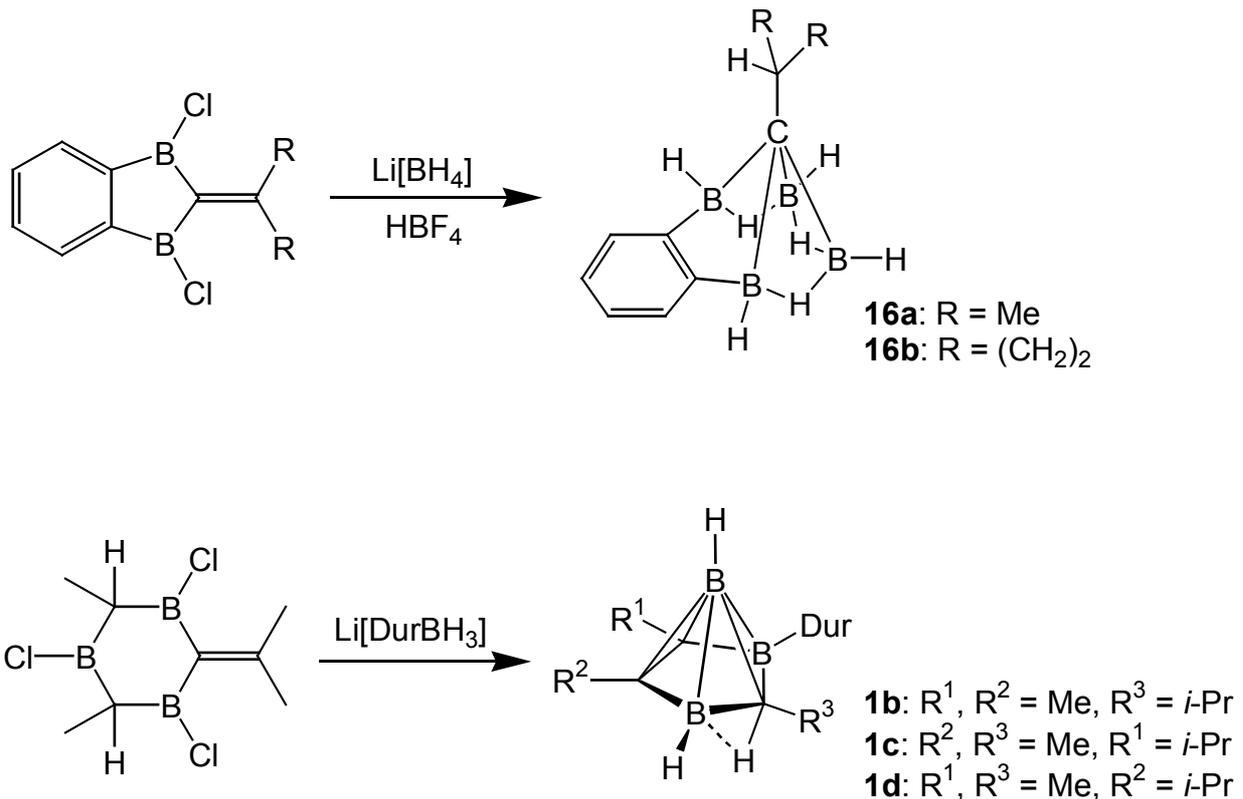
Das Carboran **1a** und das Organoboran **11** können durch Oxidation und Reduktion ineinander überführt werden. Aus der *nido*-Struktur entsteht dabei durch Aufnahme von zwei Elektronen eine Verbindung mit einer *arachno*-Anordnung, die dem klassischen Organoboran entspricht.^[13] **11** ist ein 1,3-Diboratabenzol-Derivat.



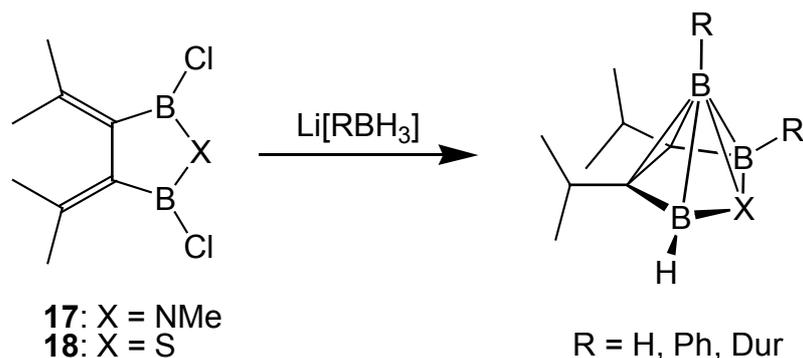
Gezielte Synthesen von C_3B_3 -Carboranen wurden von W. Siebert et al. beschrieben.^[14] Durch Hydroborierung von **12** und **13** mit $(Et_2BH)_2$ wurden zahlreiche Derivate des *nido*- C_3B_3 -Carborans **14** hergestellt. Der postulierte Mechanismus beinhaltet im letzten Schritt die Abspaltung von BEt_3 . Ein Isomeres Tricarbahexaboran wurde von Grimes vorgestellt.^[15] Die Diborierung von 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivaten mit B_2Cl_4 und anschließende Ethylierung liefert **15**, aus dem eine Abspaltung von BEt_3 unter Bildung eines Carborans wie bei der Hydroborierung von **12** und **13** nicht beobachtet wird.^[14]



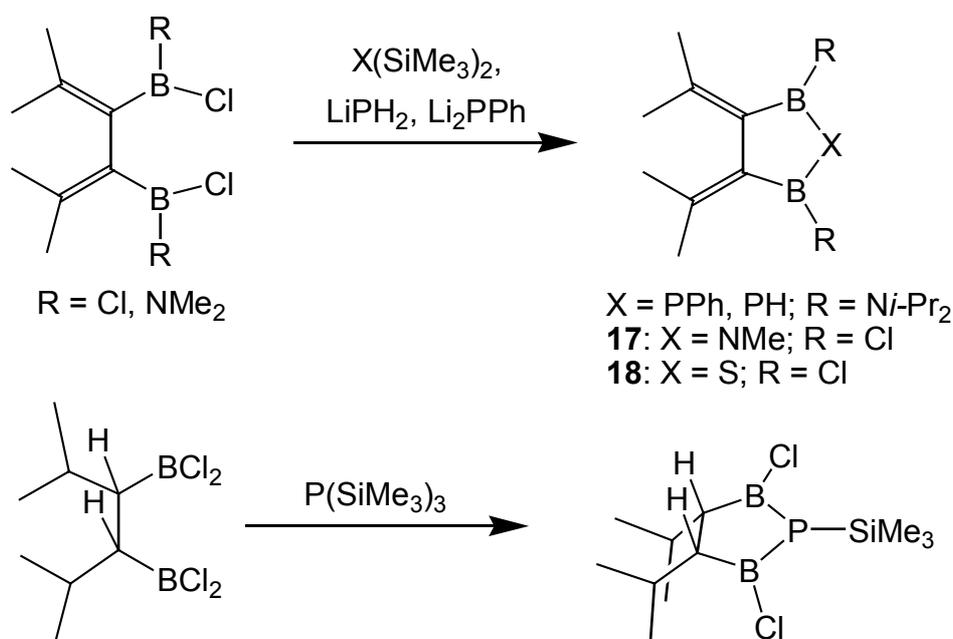
Die Kombination von Substitution und Hydroborierung ermöglichte die Synthese der *arachno*-CB₄-Carborane **16a,b**^[16] und die Darstellung von Derivaten des *nido*-C₃B₃-Carborans^[17] aus ungesättigten Organochlorboranen durch Reaktion mit Lithiumborhydriden. R. Greatrex et al. haben ebenfalls ein *arachno*-CB₄-Derivat hergestellt.^[18]



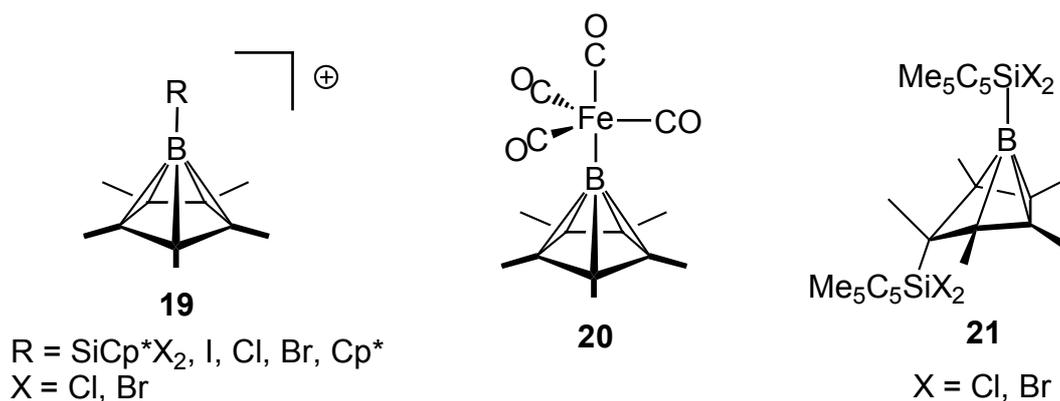
Mit Hilfe der Substitutions-/Hydroborierungsreaktion wurden von V. Beez erstmals aus den chlosubstituierten Heterodiborolanen **17** und **18** Derivate der *nido*-Aza- und Thiadicarbahexaborane dargestellt.^[17,19]



Der Zugang zu exocyclisch ungesättigten und gesättigten Heterodiborolanen gelingt durch Kondensation^[17,33b,35] entsprechender Bis(dichlor)boryl-substituierter Ethan-Derivate mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ ^[20]. Zur Darstellung der Phosphorverbindungen sind auch lithiierte Phosphane eingesetzt worden.^[21]



Vertreter der zu den *nido*-C₄B₂-Carboranen^[6c,8,22] isoelektronischen *nido*-C₅B-Carboran-Kationen **19** wurden von P. Jutzi et al. erstmals Ende der siebziger Jahre aus Pentamethylcyclopentadienylbor-Verbindungen^[23] durch Abstraktion eines Halogenid-Ions mit einer Lewis-Säure hergestellt.^[24a-c,25] Die neutrale Verbindung **20** mit einer *nido*-Pentacarbahexaboran-Einheit wurde 1998 von Cowley et al. vorgestellt.^[26] In ihr ist der C₅B-Cluster über das apicale Boratom als Zweielektronendonator an ein Eisentetracarbonylfragment koordiniert. Bei der Reaktion von Cp*₂Si mit BRX₂ (X = Cl, Br) entstehen ebenfalls Verbindungen des Typs **19** und des *arachno*-C₄B-Carborans (**21**).



2 Aufgabenstellung

Der von V. Beez beschrittene Weg^[17,19] zur Darstellung von *nido*-Heterodicarbahexaboranen durch Umsetzung chlosubstituierter Aza- und Thiadiborolane mit Li[RBH₃] (R = H, Duryl, Phenyl) liefert Produktgemische, in denen die gewünschten Carborane zwar nachgewiesen, aus denen sie aber nicht immer isoliert werden können. Einzig ein durylsubstituiertes Thiadicarbahexaboran lässt sich durch Sublimation und Umkristallisation rein erhalten. Mit dieser Methode werden jedoch nur Derivate von Carboranen erhalten, in denen maximal ein Boratom einen organischen Rest trägt, während die anderen mit Wasserstoff substituiert sind.

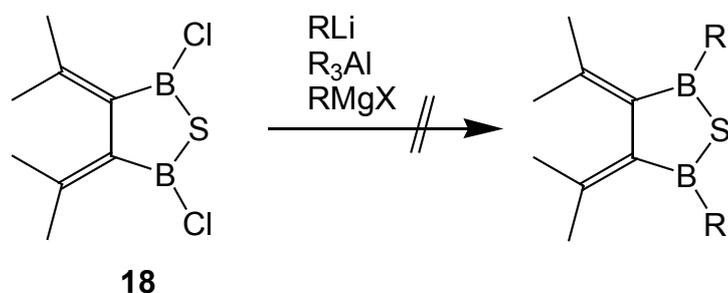
Deshalb soll eine neue Synthesestrategie gefunden werden, die es erlaubt, höhersubstituierte und möglichst auch kristalline *nido*-Heterodicarbahexaborane herzustellen. Zum einen soll dadurch die Isolierung dieser Verbindungen vereinfacht bzw. erst ermöglicht werden, zum anderen sollen strukturanalytische Untersuchungen einen Einblick in den Aufbau und die Bindungsverhältnisse geben.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Addition von Diboran(4)-halogeniden an niedrigvalente Cp*-Silicium- und -Galliumspezies. Damit soll untersucht werden, ob sich die in der Einleitung erwähnten Ergebnisse von P. Jutzi et al. auf Reaktionen mit Diboran(4)-Derivaten übertragen lassen und sich ebenfalls C₄B- und C₅B-Cluster bilden. Der Einsatz von Diboran(4)-Verbindungen kann auch die Entstehung anderer, borreicherer Gerüste ermöglichen.

3 Beschreibung der Ergebnisse

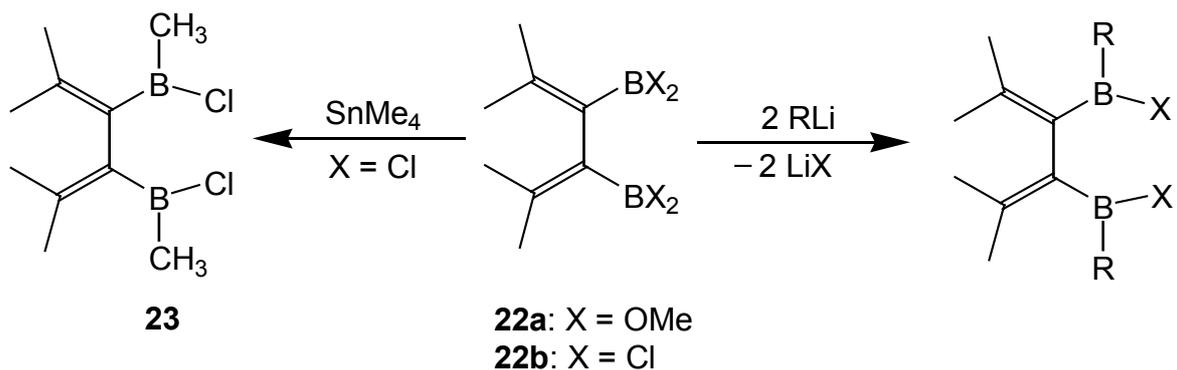
3.1 Synthese neuer Derivate des 3,4-Diboryl-2,5-dimethyl-2,4-hexadiens

Die Schlüsselverbindungen für die Synthese der am Boratom alkylsubstituierten *nido*-Heterodicarbahexaborane sind entsprechend substituierte, exocyclisch ungesättigte Heterodiborolane. Der direkte Zugang zu alkylierten Thiadiborolanen durch Substitution der chlorierten Verbindung **18** mit RLi, R₃Al oder RMgX gelingt nicht.^[27]



Schema 1. Versuchte Substitution des Thiadiborolans **18**.

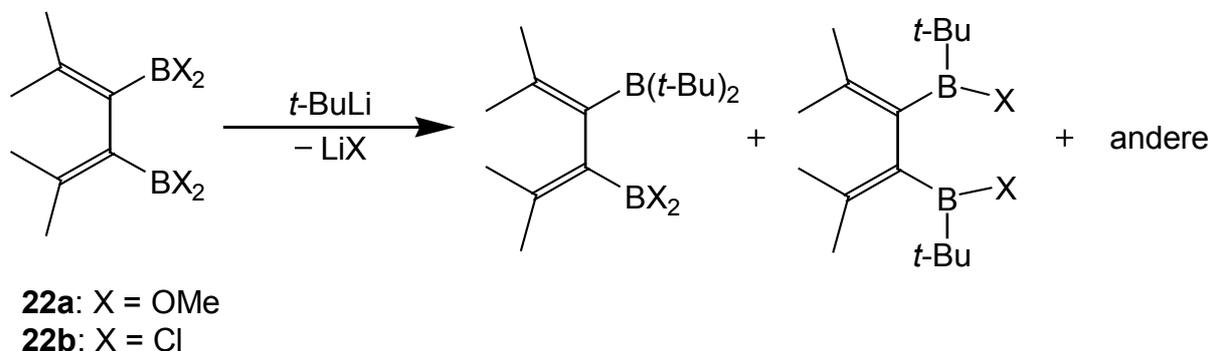
Versuche von W. Haubold und U. Kraatz, die Chloratome in zu **18** analogen gesättigten Thia- und Azadiborolanen mit Hilfe von SbF₃ oder SnMe₄ auszutauschen, waren ebenfalls erfolglos.^[35] Die Einführung der Reste muß somit einen Schritt vor dem Ringschluß erfolgen. Dabei kann man sowohl vom Bis(dimethoxyboryl)hexadien **22a** als auch vom Bis(dichlorboryl)hexadien **22b** ausgehen. Von J. Hauß wurde bereits das Methylderivat **23** vorgestellt.^[10] Es kann aus **22b** durch Reaktion mit SnMe₄ in mäßiger Ausbeute hergestellt werden. Aufgrund der sterisch wenig anspruchsvollen Methylgruppen ist **23** aber nicht geeignet, um zu thermisch stabilen und kristallinen Produkten zu gelangen. Mehr Erfolg versprechen größere Substituenten, die die Verbindungen kinetisch und möglichst auch thermodynamisch stabilisieren. Die Reste dürfen die Boratome aber nicht so weit abschirmen oder elektronisch absättigen, daß der Aufbau von Clustergerüsten verhindert wird. Trotzdem sollten sie sterisch so anspruchsvoll sein, daß in **22a,b** jeweils nur eine Methoxy- oder Chlorgruppe ausgetauscht wird und keine Gemische entstehen.



Schema 2. Substitution von **22a,b**.

3.1.1 Umsetzungen von 3,4-Bis(dimethoxyboryl)- und 3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**22a**) und (**22b**) mit *t*-Butyllithium

3,4-Bis(dimethoxyboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**22a**) wird mit *t*-BuLi in Hexan zur Reaktion gebracht. Dabei werden sowohl die Mengenverhältnisse als auch die Reaktionsdauer und die Temperatur variiert. Man erhält jeweils ein farbloses Produkt, dessen ^{11}B -NMR Spektrum drei Signale bei 87, 52, und 30 ppm zeigt. Die Werte belegen, daß ein Gemisch von Verbindungen mit einer oder zwei $\text{B}(t\text{-Bu})_2$, $\text{B}(\text{OMe})t\text{-Bu}$ oder $\text{B}(\text{OMe})_2$ -Gruppen entsteht. Destillations- und Umkristallisationsversuche lieferten keine Reinsubstanz.



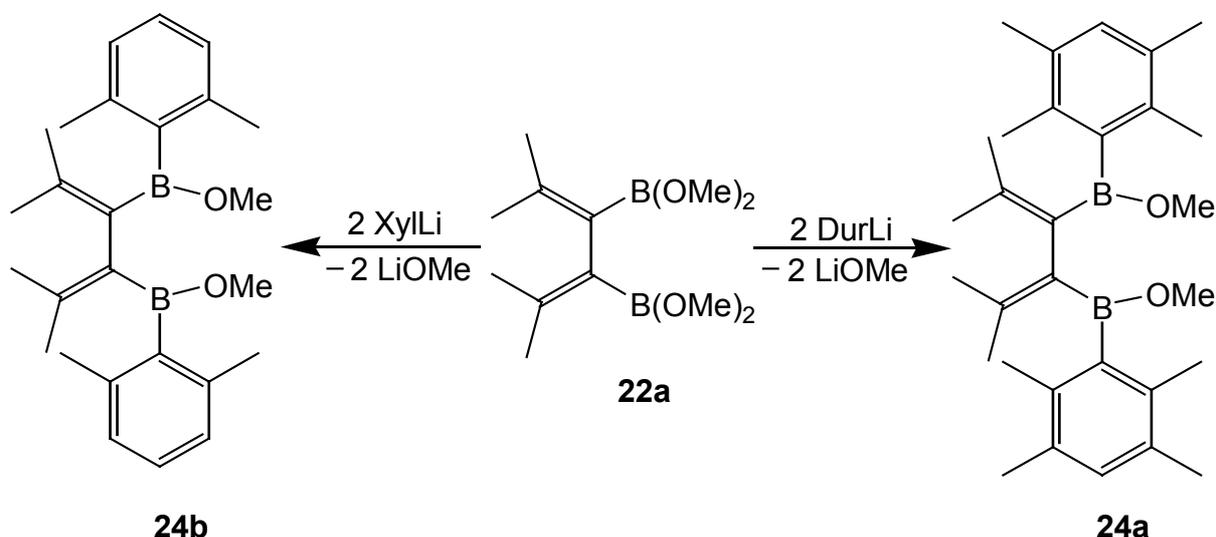
Schema 3. Reaktion von **22a** und **22b** mit *t*-BuLi.

Dieses Ergebnis läßt sich dadurch erklären, daß die erste Substitution einer Methoxygruppe durch einen *t*-Butylrest an dem jeweiligen Borzentrum die Lewis-

Acidität erhöht, so daß ein zweiter nucleophiler Angriff von *t*-BuLi begünstigt wird. Die sterische Abschirmung einer *t*-Butylgruppe reicht nicht aus, dieses zu verhindern. Die Umsetzung der Chlorverbindung **22b** mit *t*-Butyllithium führt zu ähnlichen Ergebnissen. Auch hier entsteht ein Gemisch, aus dem das gewünschte Produkt nicht isoliert werden konnte.

3.1.2 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Bis[(duryl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**24a**) und 3,4-Bis[(2,6-dimethylphenyl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**24b**)

Das Methoxyborylhexadien **22a** wird mit Duryllithium oder *ortho*-Xylyllithium für einige Stunden in Hexan erhitzt. Aus dem nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukt lassen sich das Duryl- und Xylyl-Derivat durch Destillation im HV in 70 % Ausbeute für **24b** und 13 % Ausbeute für **24a** erhalten.



Schema 4. Darstellung von **24a** und **24b**.

Den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann man entnehmen, daß die Arylgruppen in ihrer Rotation um die B-Aryl-Achse etwas eingeschränkt sind. Beide Verbindungen zeigen ein stark verbreitertes Signal für die *ortho*-Methylgruppen.

Im Protonenresonanzspektrum von **24a** beobachtet man jeweils ein Singulett für die beiden Protonen am Aromaten und die Methoxygruppen sowie je zwei Singulett für

die Methylgruppen der Durylreste, von denen eines stark verbreitert ist, und die Methylgruppen (*exo* und *endo*) der Isopropylidenreste. Für die Isopropylidengruppen findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal für die quartären Kohlenstoffatome und zwei für die Methylgruppen (*exo* und *endo*). Für die Ring-C-Atome des Aromaten erhält man drei, für die Methoxygruppen ein Signal und für die Methylreste der Durylgruppen zwei Signale. Die borgebundenen C-Atome wurden nicht detektiert. Die ^{11}B -Resonanz liegt bei 49 ppm.

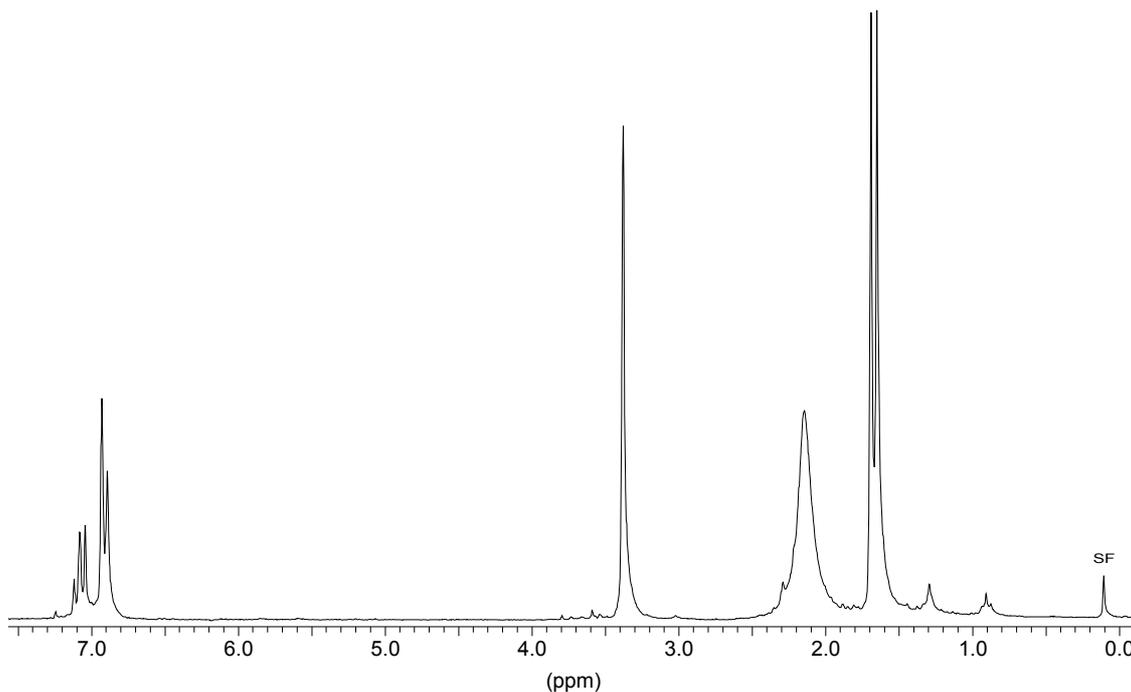


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum von **24b** in CDCl_3 .

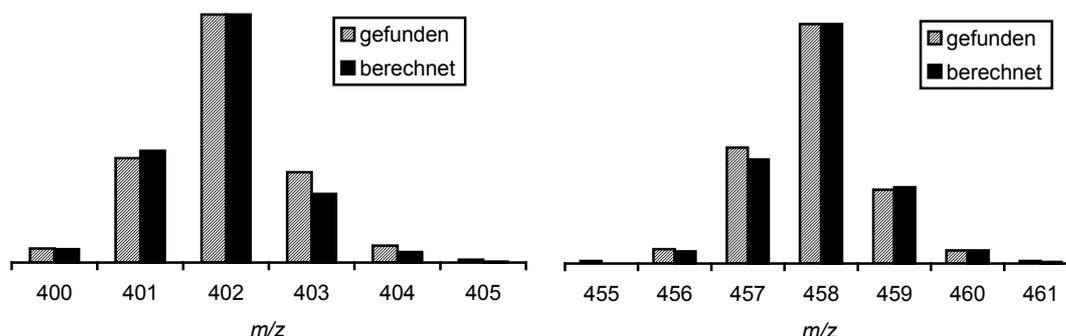
Die Spektren von **24b** sind denen von **24a** sehr ähnlich. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlt im Vergleich mit **24a** die zweite Resonanz für die *meta*-Xylylmethylgruppen. Hier wird nur ein verbreitertes Signal für die *ortho*-Methylgruppen gefunden. Dafür erkennt man im Aromatenbereich jetzt das typische Aufspaltungsmuster eines AB_2 -Spinsystems. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale für die Ringkohlenstoffatome, das für das borgebundene ist stark verbreitert. Weiter erkennt man eine Resonanz für die quartären C-Atome und eine verbreiterte für die borgebundenen C-Atome der Isopropylidengruppen. Die Methoxy- und Xylylmethylgruppen geben jeweils ein Signal, während für die Methylgruppen der Isopropylidensubstituenten zwei Signale beobachtet werden. Das ^{11}B -NMR-Signal liegt bei 48 ppm. In Tabelle 1 sind alle Daten zusammengefaßt.

Tabelle 1. NMR-Daten [ppm] von **24a** (C_6D_6) und **24b** ($CDCl_3$).

	24a		24b	
	1H -NMR	^{13}C -NMR	1H -NMR	^{13}C -NMR
<i>p</i> -Aryl- <i>H</i>	6.90 (s, 2 H)		7.08 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H)	
<i>m</i> -Aryl- <i>H</i>			6.91 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4 H)	
<i>o</i> -Aryl- CH_3	2.22 (s, br, 12 H)	19.6*	2.15 (s, br, 12 H)	21.3
<i>m</i> -Aryl- CH_3	2.17 (s, 12 H)	18.3*		
O- CH_3	3.32 (s, 6 H)	53.4	3.38 (s, 6 H)	53.5
C=C(CH_3) ₂	1.86 (s, 6 H)	24.4	1.69 (s, 6 H)	24.0
	1.84 (s, 6 H)	23.7	1.65 (s, 6 H)	22.4
C=C(CH_3) ₂		147.6		147.3
C=C(CH_3) ₂		n. b.		142.9 (br)*
B- C_{Aryl}		n. b.		140.5 (br)*
C_{Aryl}		133.7, 133.3, 131.1		137.9, 127.1, 126.1
^{11}B -NMR	49		48	

* untereinander nicht abgesichert

In den EI-Massenspektren treten die Molekülpeaks bei $m/z = 458$ und 402 nur mit einer relativ geringen Intensität von 12 und 22 % auf. Neben diversen anderen Fragmenten gibt das Kation $B(OMe)Aryl^+$ den jeweils intensivsten Peak bei $m/z = 175$ im Spektrum von **24a** und 147 im Fall von **24b**. Die gefundenen Isotopenverteilungen der Molekülpeaks stimmen gut mit den berechneten überein.

Abbildung 2. Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **24a** und **24b**.

3.1.3 Kristallstrukturanalyse von **24a**

Aus einer Schmelze von **24a** konnten durch Abkühlung auf Raumtemperatur für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **24a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2na mit den Zellparametern $a = 8.852(4) \text{ \AA}$, $b = 13.814(7) \text{ \AA}$, $c = 23.76(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$, $V = 2905.53 \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Tabelle 2 und Tabelle 3 fassen die wichtigsten Strukturdaten zusammen.

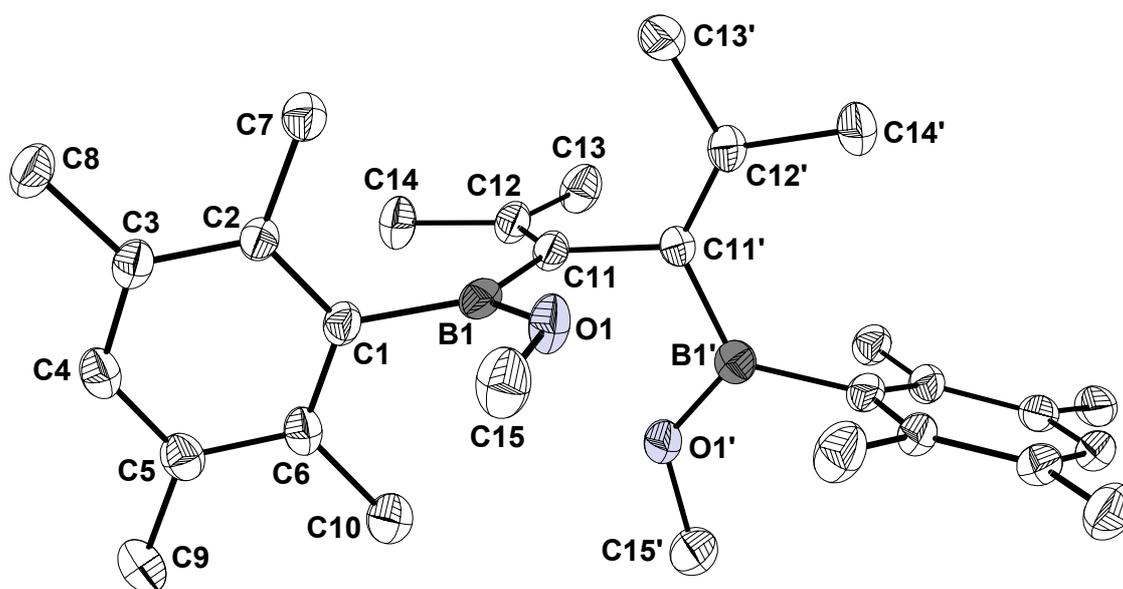


Abbildung 3. Molekülstruktur von **24a** im Kristall.

Die Zelle enthält zwei unabhängige Moleküle von **24a**, beide haben C_2 -Symmetrie mit der Drehachse durch die Mitte der C11-C11'-Bindung in Richtung der kristallographischen a-Achse. Die Abstände in den beiden Molekülen weichen erwartungsgemäß nicht signifikant voneinander ab. Nur die Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander ist in den beiden Molekülen leicht unterschiedlich. Sie kann abgelesen werden an dem Winkel, den die Isopropyliden-BOME-Ebenen miteinander bilden. Er beträgt 78° in dem einen und 82° in dem anderen Molekül. Dieser Unterschied kann auf Packungseffekte zurückgeführt werden, was zeigt, daß die Konformation der Moleküle nicht starr ist. Die Winkel C15-O1-B1 und C30-O2-B2 unterscheiden sich kaum. Mit etwa 124° liegen sie nahe an den 120° , die man für sp^2 -hybridisierte Sauerstoffatome erwarten würde. Eins der freien Elektronenpaare

an den O-Atomen befindet sich in einem p-Orbital, so daß es mit dem leeren p-Orbital am benachbarten Boratom in Wechselwirkung treten kann. Wie schon beschrieben, liegen die Isopropylidengruppen mit den daran gebundenen B-OMe-Einheiten jeweils in einer Ebene, was eine Konjugation der π -Systeme B-O und C=C ermöglicht. Die Bindungen B1-C11 (1.57 Å) und B2-C26 (1.56 Å) sind gegenüber einer B(sp²)-C(sp²)-Bindung ohne Wechselwirkung leicht verkürzt. So beträgt der Abstand der Boratome zu den *ipso*-C-Atomen der senkrecht zur Isopropyliden-BOMe-Ebenen stehenden Durylgruppen 1.59 Å. Der sterische Einfluß der *ortho*-Methylgruppen der Durylreste kann jedoch ebenfalls eine Rolle spielen.

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände in 24a.

Molekül 1		Molekül 2	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O1-B1	1.374(8)	O2-B2	1.377(8)
O1-C15	1.440(7)	O2-C30	1.424(8)
B1-C11	1.574(9)	B2-C26	1.560(10)
B1-C1	1.590(8)	B2-C16	1.589(9)
C1-C2	1.388(7)	C16-C21	1.405(7)
C1-C6	1.405(8)	C16-C17	1.405(8)
C2-C3	1.410(7)	C17-C18	1.401(8)
C2-C7	1.503(8)	C17-C22	1.527(8)
C3-C4	1.383(8)	C18-C19	1.408(8)
C3-C8	1.524(8)	C18-C23	1.508(8)
C4-C5	1.391(8)	C19-C20	1.383(8)
C5-C6	1.401(7)	C20-C21	1.398(7)
C5-C9	1.507(8)	C20-C24	1.531(8)
C6-C10	1.521(8)	C21-C25	1.515(8)
C11-C12	1.328(8)	C26-C27	1.355(8)
C12-C13	1.510(7)	C27-C28	1.505(8)
C12-C14	1.522(7)	C27-C29	1.513(8)
C11-C11'	1.520(10)	C26-C26'	1.510(11)

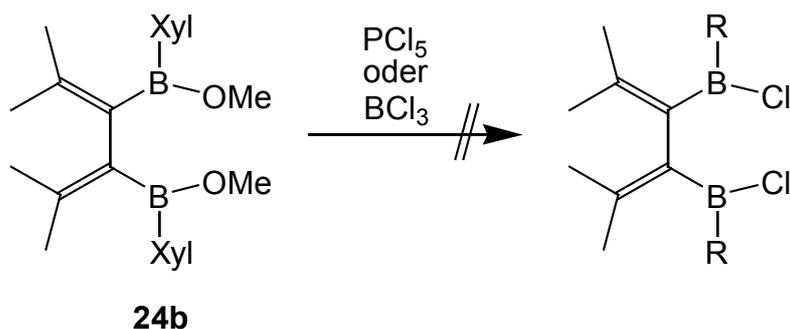
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in **24a**.

Molekül 1		Molekül 2	
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C15-O1-B1	124.2(5)	C30-O2-B2	123.9(5)
C11-B1-O1	113.8(5)	C26-B2-O2	113.1(5)
C1-B1-O1	118.5(6)	C16-B2-O2	117.4(6)
B1-C11-C12	127.6(5)	B2-C26-C27	125.3(5)
C11-C12-C13	123.4(5)	C26-C27-C29	123.1(6)
C11-C12-C14	125.6(6)	C26-C27-C28	126.5(6)
C14-C12-C13	111.0(5)	C29-C27-C28	110.4(6)
C12-C11-C11'	119.2(5)	C27-C26-C26'	119.1(5)
B1-C11-C11'	113.2(5)	B2-C26-C26'	115.5(5)
Ebenen		Ebenen	
Durylring/[Isopropyliden-BOMe]	88.4	Durylring/[Isopropyliden-BOMe]	87.4
[Isopropyliden-BOMe]/[Isopropyliden-BOMe]'	81.9	[Isopropyliden-BOMe]/[Isopropyliden-BOMe]'	78.0

3.1.4 Reaktionen von **24b** mit PCl_5 und BCl_3

Wenn sich in **24a,b** die Methoxygruppen durch Chlor ersetzen ließen, käme man zu Verbindungen, die sich für Ringschlußreaktionen eignen würden. Ein solcher Austausch der Substituenten gelingt in vielen Fällen mit einem Überschuß BCl_3 oder PCl_5 .

Das Xylyl-Derivat **24b** wird zusammen mit PCl_5 in Hexan für drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die spektroskopische Untersuchung ergibt, daß sich ein Teil des Eduktes zersetzt hat, der weitaus größte Teil aber noch vorhanden ist. Hinweise auf das gewünschte Produkt werden nicht gefunden.



Schema 5. Versuchter Methoxy-Chlor-Austausch in **24b**.

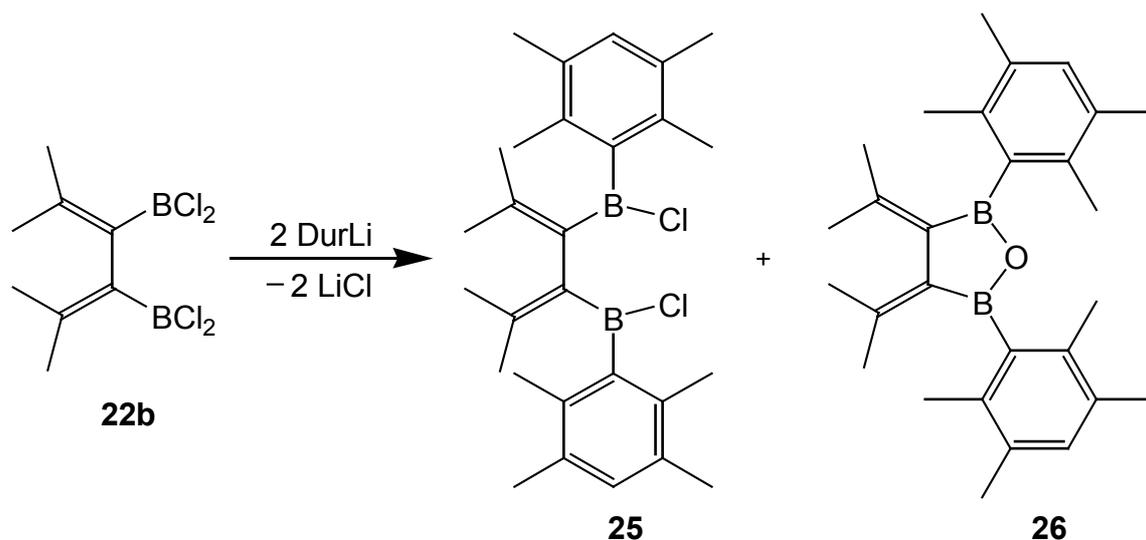
In einem weiteren Ansatz wird **24b** mit einem Überschuß BCl_3 bei Raumtemperatur in Hexan umgesetzt. Dabei entsteht ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt und anderen, nicht abtrennbaren Verbindungen mit ^{11}B -NMR-Werten von 41, 18 und 8 ppm. Es werden keine Methoxygruppen mehr gefunden.

Diese Methode eignet sich demnach nicht zur Darstellung der Chlor-Derivate von **24a,b**.

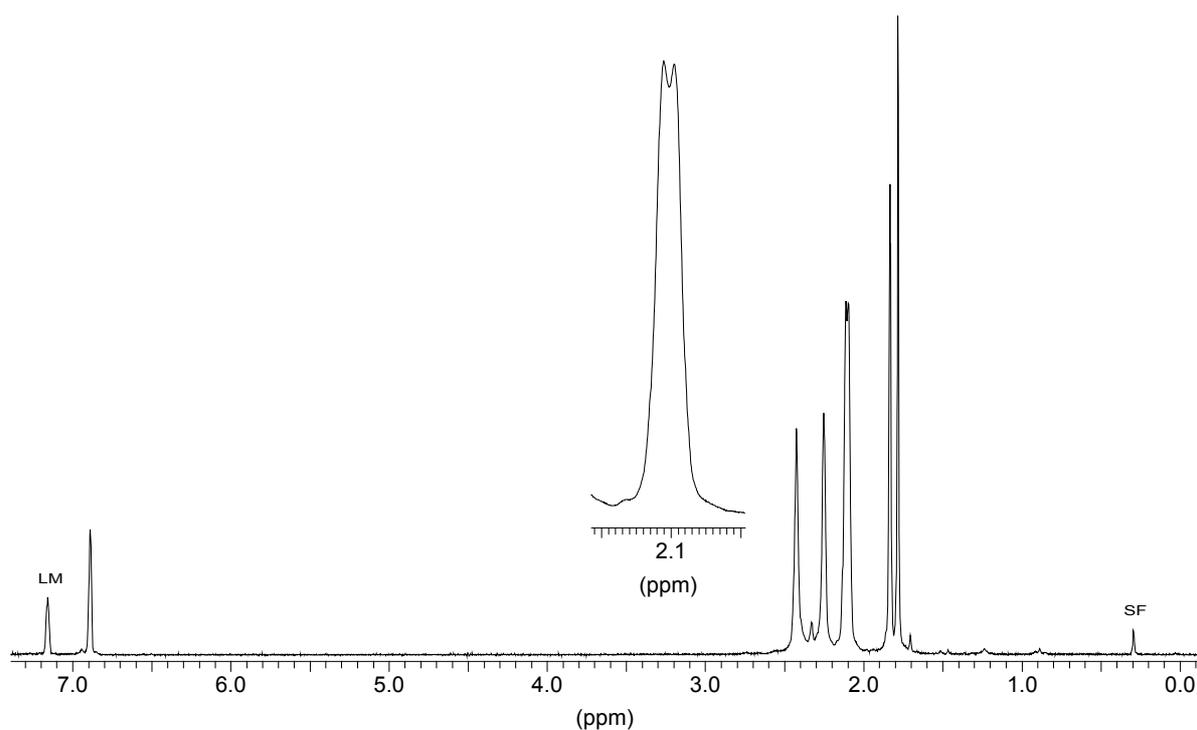
3.1.5 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Bis[(chlor)durylboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**25**)

Da die Substitution von OMe durch Cl in **24b** nicht gelingt, wird eine Synthese ausgehend von einer Chlorverbindung versucht.

3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**22b**) wird mit zwei Äquivalenten Duryllithium in Hexan umgesetzt. Man rührt einige Stunden bei Raumtemperatur und filtriert vom Niederschlag ab. Es lassen sich zwei Produkte, das gewünschte 3,4-Bis[(chlor)durylboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**25**) und 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-oxa-2,5-diborolan (**26**), durch Kristallisation gewinnen. Dabei enthält die erste Kristallisationsfraktion hauptsächlich **25**, die späteren Fraktionen mehr **26**. Nur unter relativ großen Verlusten läßt sich **25** durch mehrfaches Umkristallisieren rein erhalten.

Schema 6. Darstellung von **25** und **26**.

Das Oxadiborolan **26** entsteht sowohl bei der Verwendung von Duryllithium-Diethylether-Addukt als auch mit etherfreiem Duryllithium, bei dem eine Etherspaltung nicht auftreten kann. Vermutlich sind Hydroxydanteile im *n*-Butyllithium, das für die Herstellung des Duryllithiums verwendet wird, für die Bildung von **26** verantwortlich.

Abbildung 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25** in C_6D_6 .

Den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **25** ist zu entnehmen, daß die Rotation der Durylgruppen um die B-C-Bindung bei Raumtemperatur eingeschränkt ist. Man findet für die Methylprotonen vier und für die C-Atome der Aromaten sechs Signale; eines davon ist verbreitert. Mit den Resonanzen für die Durylprotonen und die beiden Isopropylidengruppen sind noch drei weitere Singulets zu sehen. Das ^{13}C -NMR-Signal für die borgebundenen C-Atome der Isopropylidengruppen ist ebenfalls verbreitert; die Methylgruppen geben zwei Signale. Für die Methylgruppen an den Aromaten kann nur eine ^{13}C -Resonanz beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 61 ppm auf. Alle Daten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. NMR-Daten [ppm] von **25** in C_6D_6 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Duryl- <i>H</i>	6.88 (s, 2 H)		
<i>o</i> -Duryl- CH₃	2.42 (s, 6 H)	19.4 [†]	
	2.24 (s, 6 H)		
<i>m</i> -Duryl- CH₃	2.10 (s, 6 H)		
	2.09 (s, 6 H)		
C=C(CH₃) ₂	1.82 (s, 6 H)	26.7	
	1.77 (s, 6 H)	23.7	
C= C (CH ₃) ₂		164.1	
C =C(CH ₃) ₂		146.7 (br)*	
B- C _{Aryl}		144.8 (br)*	
C _{Aryl}		134.2, 133.8, 132.5, 131.8, 131.5	
B			61

* untereinander nicht abgesichert

[†] es wird nur ein leicht verbreitertes Signal für Duryl-CH₃ beobachtet

Im Massenspektrum von **25** erkennt man den Molekülpeak bei $m/z = 466$ mit einer Intensität von 46 %. Fragmente finden sich bei $m/z = 332$ (Abspaltung von Duryl, Intensität 29 %), 317 (Abspaltung von DurMe, Intensität 25 %) und 289 (Abspaltung von Duryl-Isopropyliden, Intensität 23 %). Basispeak ist $m/z = 28$. Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten gut überein.

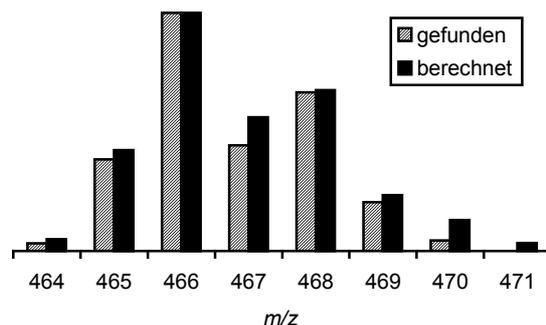


Abbildung 5. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **25**.

Eine gezielte Synthese des Oxadiborolans **26** und seine spektroskopischen Eigenschaften werden in Kapitel 3.2.6 ab Seite 32 beschrieben.

3.1.6 Kristallstrukturanalyse von **25**

Aus einer Hexanlösung konnten bei 4 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Zelle hat die Parameter $a = 10.867(6) \text{ \AA}$, $b = 11.99(1) \text{ \AA}$, $c = 21.42(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 95.90(3)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 2776.32 \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die wichtigsten Bindungswinkel und -längen sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefaßt.

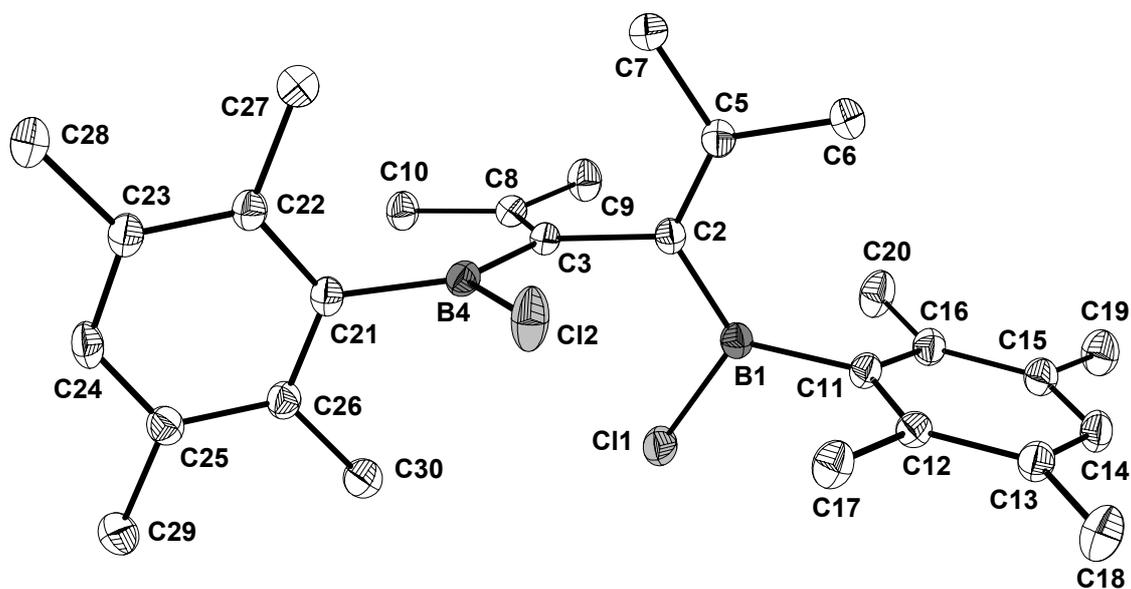


Abbildung 6. Molekülstruktur von **25** im Kristall.

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen in **25**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cl1-B1	1.802(3)	C13-C14	1.390(4)
Cl2-B4	1.799(3)	C13-C18	1.516(4)
B1-C2	1.541(4)	C14-C15	1.378(4)
B1-C11	1.581(4)	C15-C16	1.401(3)
B4-C3	1.540(4)	C15-C19	1.518(4)
B4-C21	1.582(4)	C16-C20	1.515(4)
C2-C5	1.360(3)	C21-C22	1.407(3)
C2-C3	1.529(3)	C21-C26	1.407(3)
C3-C8	1.355(3)	C22-C23	1.399(3)
C5-C7	1.503(4)	C23-C27	1.519(4)
C5-C6	1.508(3)	C23-C28	1.516(4)
C8-C10	1.504(3)	C24-C25	1.387(4)
C8-C9	1.509(4)	C25-C26	1.400(3)
C11-C12	1.404(4)	C25-C29	1.510(4)
C11-C16	1.405(4)	C26-C30	1.511(4)
C12-C13	1.403(3)	C27-C22	1.519(4)
C12-C17	1.513(4)		

Die Struktur von **25** ähnelt stark der des Methoxyderivats **24a**, sie hat jedoch keine kristallographische C_2 -Symmetrie. Die Durylgruppen stehen ebenfalls annähernd senkrecht zu den Isopropyliden-B-Cl-Ebenen, und die Molekülhälften sind um 90° gegeneinander verdreht, etwas stärker als in **24a**. Die π -Systeme B-Cl und C=C auf jeder Seite des Moleküls liegen jeweils in einer Ebene und die Abstände B1-C2 bzw. B4-C3 sind mit 1.54 Å kürzer als die Abstände B1-C11 und B4-C21 mit 1.58 Å. Auch hier ist vermutlich eine Delokalisierung der π -Elektronen neben einer sterischen Wechselwirkung der Durylgruppen mit den Borzentren für diesen Unterschied verantwortlich. Für eine Delokalisierung spricht außerdem die leichte Aufweitung der C=C-Doppelbindungen um ca. 0.03 Å verglichen mit dem Durchschnittswert^[28].

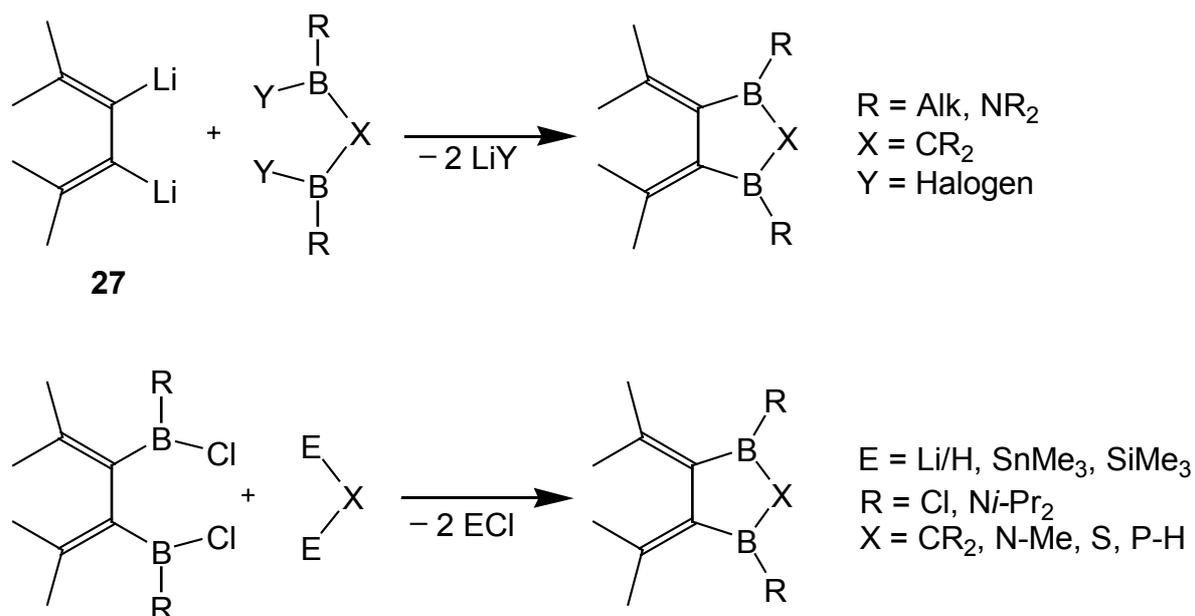
Tabelle 6. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in **25**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
Cl1-B1-C11	111.8(2)	C8-C3-C2	118.9(2)
Cl1-B1-C2	116.5(2)	B1-C2-C5	123.6(2)
C11-B1-C2	131.7(2)	C5-C2-C3	118.1(2)
Cl2-B4-C21	110.4(2)	C7-C5-C6	112.0(2)
Cl2-B4-C3	115.9(2)	C10-C8-C9	113.0(2)
C21-B4-C3	133.7(2)	C10-C8-C3	125.6(2)
B4-C3-C2	117.7(2)	C6-C5-C2	125.5(2)
B1-C2-C3	118.4(2)	C7-C5-C2	122.5(2)
B4-C3-C8	123.4(2)	C9-C8-C3	121.4(2)
Ebenen	Winkel [°]	Ebenen	Winkel [°]
Duryl/[Isopropyliden-B4-Cl2]	85.0	[Isopropyliden-B1-Cl1]/[Isopropyliden-B4-Cl2]	90.0
Duryl/[Isopropyliden-B1-Cl1]	89.3		

3.2 Synthese neuer 1-Hetero-2,5-diborolane

Für die Darstellung von Diborolanen mit exocyclischen Doppelbindungen sind zwei Synthesestrategien geeignet. Zum einen kann man das von A. Maercker et. al. erstmalig hergestellte 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien **27**^[29] mit 1,1-diborylierten Verbindungen umsetzen. Zum anderen kann **27** auch zuerst boryliert werden, um danach mit geeigneten Reagentien den Ringschluß durchzuführen.

Nach diesen beiden Methoden sind schon einige solcher Heterocyclen synthetisiert worden.^[21a,30,31] Von besonderem Interesse sind Diborolane, in denen die Boratome alkyl- oder chlosubstituiert sind und X = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor ist. Die Verbindungen **17** und **18** mit X = NMe, S und R = Cl sind erstmals von V. Beez nach der zweiten Methode hergestellt worden.^[17,19]



Schema 7. Strategien für die Synthese von ungesättigten Heterodiborolanen.

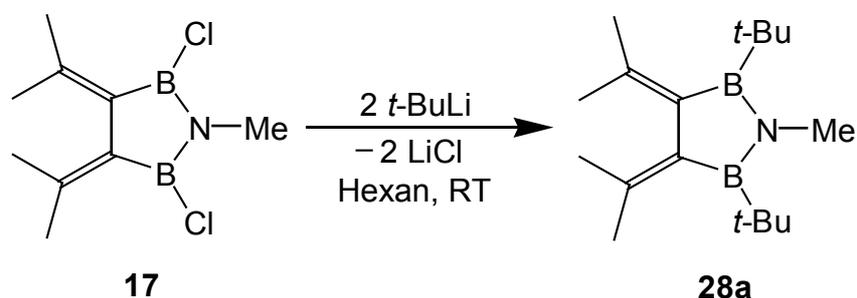
Es soll getestet werden, ob sich das chloresubstituierte Azadiborolan **17** alkylieren lässt, und ob die durylsubstituierte Verbindung **25** als Edukt für neue Heterodiborolane geeignet ist.

3.2.1 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di-*t*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (**28a**)

In der Literatur sind sowohl Azadiborol-Derivate^[32,33b] als auch gesättigte Azadiborolan-Derivate^[35] bekannt. Sie lassen sich aus Organo-bis(chlorboryl)-Verbindungen durch Umsetzung mit Hexa- bzw. Heptamethyldisilazan und -stannazan in guten Ausbeuten darstellen. Von den exocyclisch ungesättigten Azadiborolanen ist bisher nur die Verbindung **17** bekannt. Vollständig alkylierte oder arylierte ungesättigte Azadiborolane des Typs **28** sind bisher nicht beschrieben worden. 2,5-Dichlor-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan reagierte bei Substitutionsversuchen nicht mit SbF₃ und SnMe₄.^[35]

Das chloresubstituierte Azadiborolan **17** wird bei -50 °C in Hexan mit zwei Äquivalenten *t*-Butyllithium umgesetzt und danach mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im HV destilliert. Man erhält **28a** als farblose Flüssigkeit, die

Ausbeute beträgt 63 %. Bei der Destillation fällt relativ viel harziger Rückstand an, was auf eine teilweise Zersetzung bei erhöhten Temperaturen hindeutet.



Schema 8. Synthese des Azadiborolans **28a**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man jeweils ein Singulett für die N-Methylgruppe und die *t*-Butylgruppen, während die Isopropylidengruppen zwei Signale erzeugen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum enthält drei Signale für die Isopropylidengruppen und zwei verbreiterte Signale für die borgebundenen C-Atome. Für die *t*-Butylgruppen und die Methylgruppe am Stickstoffatom beobachtet man jeweils ein Signal. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum erscheint eine Resonanz bei 58 ppm. Die Daten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. NMR-Daten [ppm] von **28a** in C_6D_6 .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
N- CH ₃	2.88 (s, 3 H)	32.9	
C(CH ₃) ₃	1.19 (s, 18 H)	28.6	
C=C(CH ₃) ₂	1.82 (s, 6 H)	26.9	
	1.66 (s, 6 H)	22.9	
C=C(CH ₃) ₂		126.0	
C =C(CH ₃) ₂		149.6 (br)	
B- C _{<i>t</i>-Bu}		21.4 (br)	
B			58

Das EI-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 273$ den Molekülionenpeak mit 28 % Intensität. Bei $m/z = 216$ findet man einen Peak für $\text{M}^+ - t\text{-Butyl}$ mit 24 % Intensität und

bei 174 einen für das Fragment M^+ -Isopropyliden mit einer Intensität von 10 %. Basispeak ist $m/z = 41$.

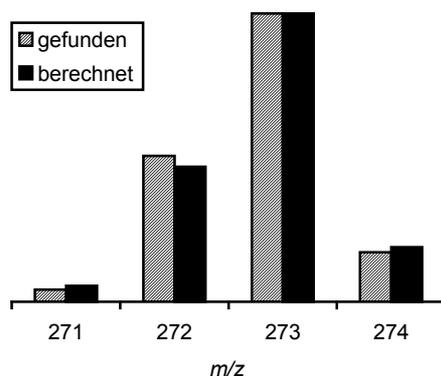
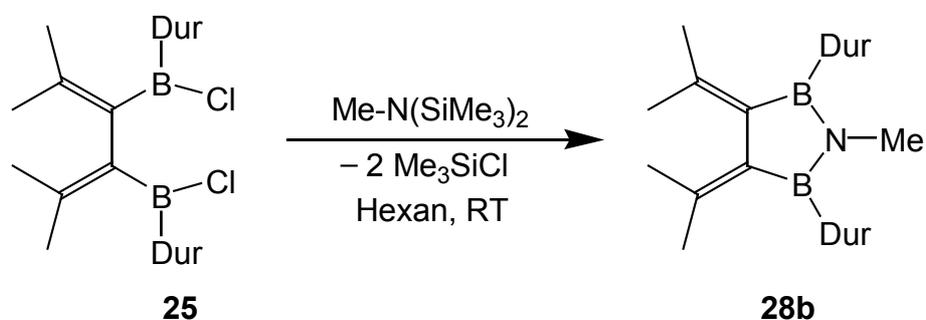


Abbildung 7. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **28a**.

3.2.2 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (**28b**)

W. Haubold und U. Kraatz beschreiben die Synthese eines gesättigten methylierten Azadiborolans ausgehend von 1,2-Bis[(chlor)methylboryl]ethan.^[35] Analog dazu soll die Synthese von **28b** versucht werden.

Das Hexadien **25** wird in Hexan gelöst, bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Heptamethyldisilazan versetzt und gerührt. Nach einigen Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen, vom Niederschlag abgetrennt und umkristallisiert. **28b** wird in 70 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 9. Darstellung des Azadiborolans **28b**.

Die NMR-Daten zeigen, daß das Molekül in Lösung C_2 -Symmetrie besitzt. Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man je ein Singulett für Duryl-H und N-Methyl und je zwei Singuletts für die Methylgruppen am Aromaten und die Isopropylidengruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man zwei verbreiterte Signale für beiden borgebundenen C-Atome der Duryl- und Isopropylidengruppen, eine Resonanz für die quartären C-Atome der Isopropylidengruppen und drei Signale für die nicht borgebundenen Ringkohlenstoffatome in den Durylresten, von denen ein Signal etwas verbreitert ist. Die N-Methylgruppe gibt ein Signal, die Durylmethylgruppen zwei und die Methylgruppen der Isopropylidenreste ebenfalls zwei Signale. Das ^{11}B -NMR-Spektrum enthält eine Resonanz bei 55 ppm. In Tabelle 8 sind alle NMR-Daten aufgelistet.

Tabelle 8. NMR-Daten [ppm] von **28b** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Duryl- H	6.94 (s, 2 H)		
N- CH₃	2.56 (s, 3 H)	31.6	
<i>o</i> -Duryl- CH₃	2.26 (s, 12 H)	19.6*	
<i>m</i> -Duryl- CH₃	2.16 (s, 12 H)	19.0*	
C=C(CH₃) ₂	1.84 (s, 6 H)	25.9	
	1.81 (s, 6 H)	23.2	
C= C (CH ₃) ₂		142.5	
C =C(CH ₃) ₂		144.4 (br)*	
B- C_{Aryl}		143.2 (br)*	
C_{Aryl}		133.5	
		133.4 (verbreitert)	
B		131.3	
			55

* untereinander nicht abgesichert

Im EI-Massenspektrum ist der Molekülionenpeak bei $m/z = 425$ mit 100 % Intensität zu erkennen. Die Abspaltungen einer Isopropyliden- und einer Duryleinheit dokumentieren sich in den Peaks mit $m/z = 382$ und 291 , beide mit 17 % Intensität. Das gefundene Isotopenmuster des Molekülpeaks stimmt mit dem berechneten gut überein.

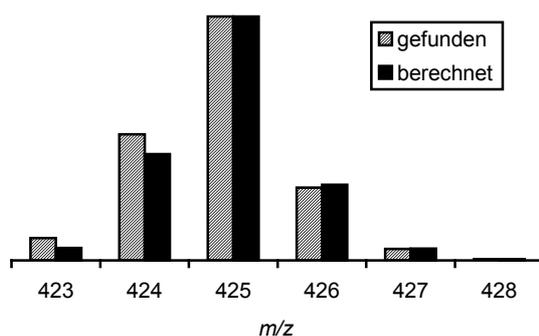


Abbildung 8. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **28b**.

3.2.3 Kristallstrukturanalyse von **28b**

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden aus einer Hexanlösung für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. **28b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellparametern $a = 23.547(12)\text{ \AA}$, $b = 9.351(7)\text{ \AA}$, $c = 18.863(12)\text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^{\circ}$, $\beta = 140.89(3)^{\circ}$, $\gamma = 90.0^{\circ}$, $V = 2620.01\text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.

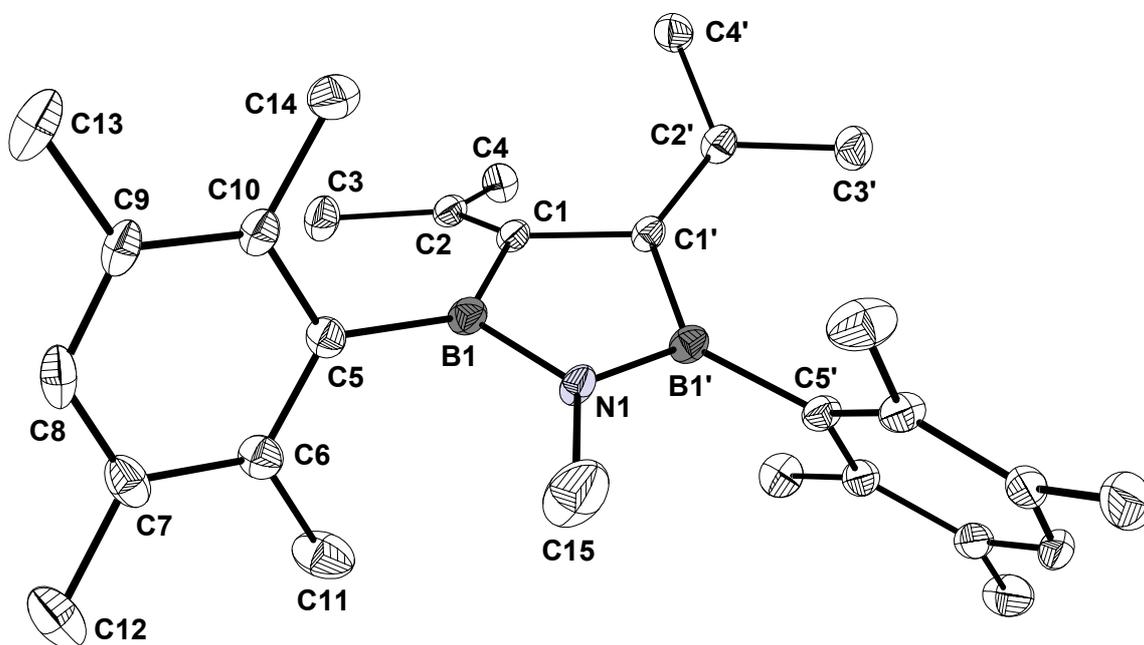


Abbildung 9. Struktur von **28b** im Kristall.

28b hat im Kristall C_2 -Symmetrie. Die Achse verläuft durch die Mitte der C1-C1'-Bindung und die Atome N1 und C15. Tabelle 9 und Tabelle 10 fassen die wichtigsten Strukturparameter zusammen.

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungsabstände in **28b**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
N1-B1	1.425(4)	C5-C10	1.411(5)
N1-C15	1.462(7)	C6-C7	1.409(5)
B1-C1	1.567(5)	C6-C11	1.507(5)
B1-C5	1.575(5)	C7-C8	1.382(5)
C1-C2	1.353(4)	C7-C12	1.516(5)
C1-C1'	1.501(6)	C8-C9	1.381(5)
C2-C4	1.501(4)	C9-C10	1.393(5)
C2-C3	1.502(5)	C9-C13	1.508(5)
C5-C6	1.405(5)	C10-C14	1.519(5)

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in **28b**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C15-N1-B1	123.9(2)	C1-C2-C4	124.4(3)
N1-B1-C5	121.0(3)	C3-C2-C4	112.3(3)
C5-B1-C1	131.9(3)	B1-N1-B1'	112.3(4)
B1-C1-C2	125.5(3)	B1-C1-C1'	105.1(2)
N1-B1-C1	107.1(3)	C15-N1-B1'	123.9(2)
C1-C2-C3	123.3(3)	B1-C1-C1'-B1'	17.9
C2-C1-C1'	126.9(2)		
Ebenen	Winkel [°]	Ebenen	Winkel [°]
Durylring/[B1-N1-C1-C5]	67.3	[C3-C4-C2-C1]/ [C3'-C4'-C2'-C1']	52.8
[C1'-C1-B1]/[C3-C2-C4]	18.5		

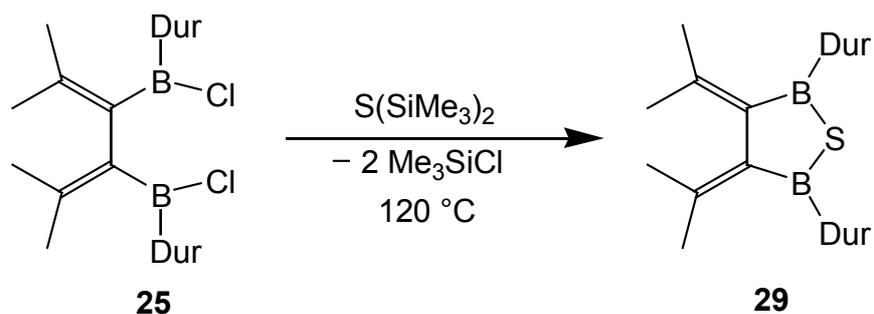
Von den Atomen des Fünfrings zeigen nur die beiden C-Atome mit einer Winkelsumme von 357.6° eine leichte Abweichung von der für sp^2 -hybridisierte Atome erwarteten Planarität. Daraus resultiert eine Faltung des Ringes mit einem Torsions-

winkel B1-C1-C1'-B1' von knapp 18°. Bei einer planaren Geometrie müßten die beiden Isopropylidengruppen aufgrund ihres sterischen Anspruchs noch stärker um die C=C-Doppelbindung verdreht sein als um die gefundenen 18.5°. Die starke Abweichung der π -Systeme B-N und C1=C2, C1'=C2' von einer Coplanarität verhindert eine signifikante Delokalisierung der π -Elektronen unter Einbeziehung der Boratome. Die Durylreste sind gegen die Ebenen C1-B1-C5-N1 und C1'-B1'-C5'-N1 um 67.3° gekippt.

3.2.4 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-thia-2,5-diborolan (29)

Von den Fünfringen des Typs C₂B₂S sind die Thiadihydrodiborole^[33] und ihre Metallkomplexchemie^[34] am besten untersucht. Haubold et al. synthetisierten einige Derivate des gesättigten Thiadiborolans,^[35] und von V. Beez stammt das bisher einzige ungesättigte Thiadiborolan (**18**)^[19]. Die Heterocyklen lassen sich jeweils mittels der schon beschriebenen Hexamethyldisilthian-Route gewinnen. Aus dem Bis[(chlor)durylboryl]-hexadien **25** soll auf diesem Weg das zu **28b** analoge Thiadiborolan hergestellt werden.

Gibt man zu einer Lösung von **25** in Hexan ein Äquivalent Hexamethyldisilthian und rührt für einige Stunden bei Raumtemperatur, wird keine Reaktion beobachtet. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol, die Verwendung von zwei Äquivalenten der Schwefelverbindung und Durchführung der Umsetzung in der Siedehitze läßt ebenfalls keine isolierbaren Mengen des gewünschten Thiadiborolans **29** entstehen, es kann jedoch im Massenspektrum nachgewiesen werden. Erst der Verzicht auf ein Lösungsmittel führt zum Erfolg. Man erhitzt **25** in einem Überschuß Hexamethyldisilthian für einige Stunden auf 120 °C, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum und wäscht den Rückstand mit wenig kaltem Hexan. Der übelriechende Feststoff **29** wird in 83 % Ausbeute isoliert. Das so erhaltene Produkt enthielt wenige Prozent der Verbindung **26**, vermutlich entstanden durch Siloxananteile im Disilthian (vgl. Kapitel 3.2.6, S. 32).



Schema 10. *Synthese des Thiadiborolans 29.*

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer C_6D_6 -Lösung von **29** enthält ein Signal für Duryl-H, zwei Singulets für die *ortho*-Methylgruppen und eins für die *meta*-Methylgruppen der Durylreste. Die Isopropylidengruppen geben zwei Signale. In CDCl_3 gelöst, ändert sich das Muster für die Duryl- CH_3 -Gruppen. Jetzt findet man nur noch zwei Singulets bei 2.21 und 2.07 ppm im Verhältnis 3:1. Die Resonanzen für die *meta*- und *ortho*-Methylgruppen sind offensichtlich stark lösungsmittelabhängig, und in CDCl_3 sind zwei der Verschiebungen zufällig identisch.

Tabelle 11. *NMR-Daten [ppm] von 29.*

	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
Duryl- H	6.92 (s, 2 H)	6.92 (s, 2 H)		
<i>o</i> -Duryl- CH₃	2.37 (s, 6 H)	2.07 (s, 6 H)*	19.8	
	2.18 (s, 6 H)		19.5	
<i>m</i> -Duryl- CH₃	2.11 (s, 12 H)	2.21 (s, 18 H)*	19.3	
			18.9	
$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1.85 (s, 6 H)	1.82 (s, 6 H)	25.4	
	1.70 (s, 6 H)	1.77 (s, 6 H)	22.8	
$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$			145.5	
$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$			148.3 (br)*	
B- C_{Aryl}			144.5 (br)*	
C_{Aryl}			133.5, 133.1, 132.5, 132.3, 131.2	
B				72

* untereinander nicht abgesichert

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man zwei verbreiterte Signale für die borgebundenen Kohlenstoffatome (Duryl und Isopropyliden), ein Signal für die beiden anderen sp^2 -C-Atome der Isopropylidengruppe und fünf Resonanzen für die übrigen aromatischen Kohlenstoffkerne. Die Methylgruppen der Isopropylidenreste geben zwei und die Methylgruppen der Aromaten vier Signale. Diese Daten belegen eine eingeschränkte Rotationsfähigkeit der Durylsubstituenten und ähneln denen des Hexadiens **25**. Die Aza- und Oxadiborolane **28a,b** und **26** hingegen zeigen NMR-Signale für frei drehbare Arylreste. Der größere Van-der-Waals Radius des Schwefels und die damit verbundenen längeren B-S-Bindungen führen zu einer Aufweitung der S-B-C-Winkel. Gleichzeitig verringert sich der Abstand der *ortho*-Methylgruppen zu den Isopropylidenresten so stark, daß eine freie Rotation verhindert wird. Tabelle 11 faßt die NMR-Daten zusammen.

Der Basispeak bei $m/z = 428$ im EI-Massenspektrum von **29** ist auch der Molekülpeak. Weiter kann man den Verlust einer Durylgruppe bei $m/z = 294$ und zusätzlich einer Isopropylidengruppe bei $m/z = 253$ beobachten. Die berechnete Isotopenverteilung ist mit der gefundenen fast identisch.

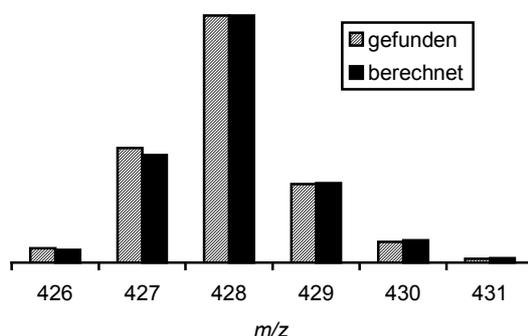


Abbildung 10. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **29**.

3.2.5 Kristallstrukturanalyse von **29**

Durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung des Thiadiborolans **29** in Hexamethyldisilthian auf Raumtemperatur wurden für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. **29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. In dem vermessenen Kristall befanden sich als Verunreinigung außer **29** auch etwa 9 % der Verbindung **26**, die bei den Verfeinerungen berücksichtigt wurden.

Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 24.327(16) \text{ \AA}$, $b = 8.7071(6) \text{ \AA}$, $c = 15.420(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 128.412(1)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 2559.33 \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.

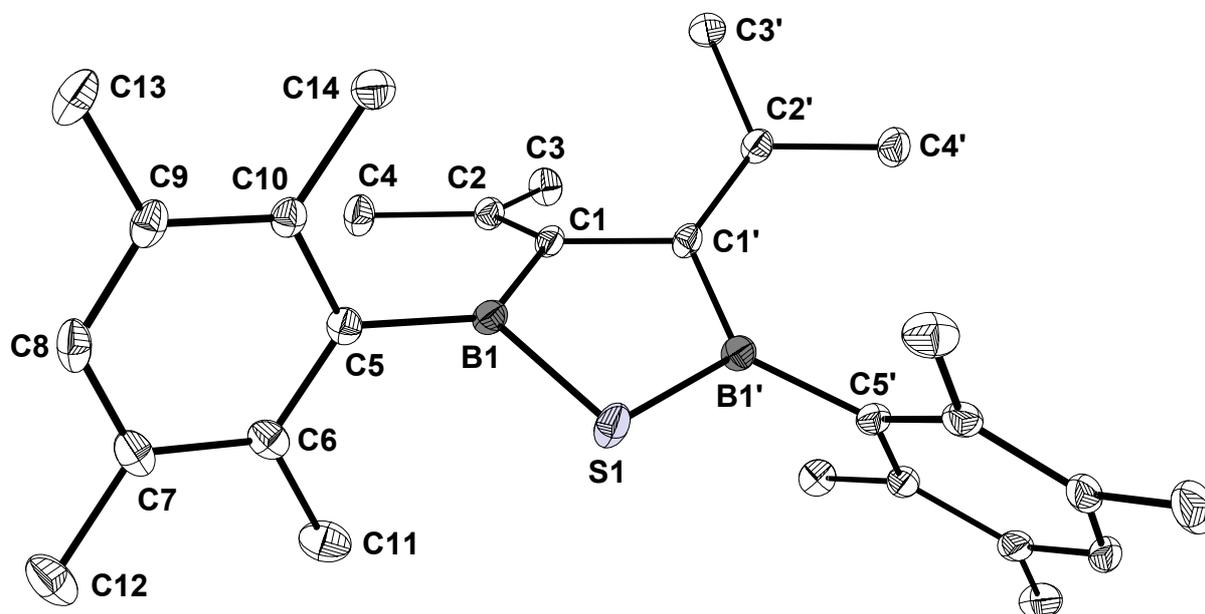


Abbildung 11. Struktur von **29** im Kristall.

Das Molekül weist eine C_2 -Achse auf, die durch das Schwefelatom und die Mitte der C1-C1'-Bindung läuft.

In **29** ist die Twistform des Fünfrings stärker ausgeprägt als im Azadiborolan **28**, ausgedrückt durch den größeren Torsionswinkel B1-C1-C1'-B1' von 22.3° . Die Winkelsumme an C1 ist etwas größer und beträgt 358° . Die Isopropylidengruppen sind um ca. 18° um die Doppelbindungen verdreht. Die Durylgruppen bilden mit der Ebene C1-B1-C5-S1 einen Winkel von 69.1° . Die B-S-Bindungen sind wegen der größeren Kovalenzradien länger als die B-N-Bindungen in **28**. Das führt zu einem kleineren Winkel von 93° am Heteroatom und zu einer Aufweitung der Innenwinkel an den Boratomen um 4° verglichen mit **28**. Die Länge der B-S-Bindung ist vergleichbar mit Abständen, die man in der Literatur findet.^[36]

Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungsabstände in 29.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
S1-B1	1.824(2)	C6-C7	1.402(2)
B1-C1	1.552(2)	C6-C11	1.510(2)
B1-C5	1.572(2)	C7-C8	1.386(2)
C1-C2	1.359(2)	C7-C12	1.510(2)
C1-C1'	1.508(3)	C8-C9	1.386(2)
C2-C3	1.505(2)	C9-C10	1.406(2)
C2-C4	1.507(2)	C9-C13	1.505(2)
C5-C10	1.404(2)	C10-C14	1.511(2)
C5-C6	1.409(2)		

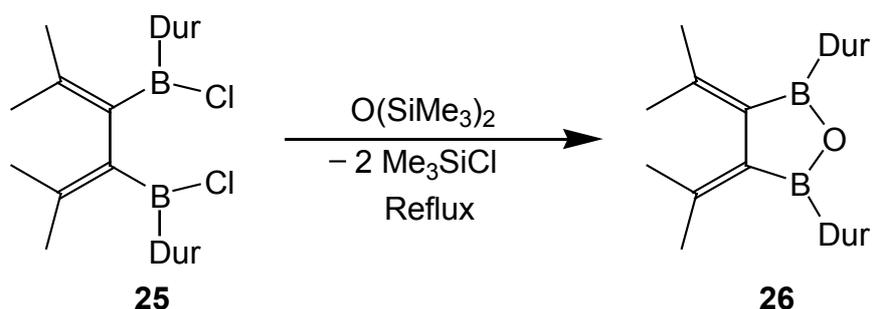
Tabelle 13. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in 29.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
S1-B1-C5	116.19(10)	C1-C2-C4	123.90(13)
C5-B1-C1	132.78(12)	C3-C2-C4	112.10(13)
B1-C1-C2	122.84(12)	B1-S1-B1'	93.04(10)
S1-B1-C1	111.03(10)	B1-C1-C1'	110.33(8)
C1-C2-C3	123.95(12)	B1-C1-C1'-B1'	22.29
C2-C1-C1'	124.84(9)		
Ebenen	Winkel [°]	Ebenen	Winkel [°]
Durylring/[B1-S1-C1-C5]	69.13	[C4-C2-C3-C1]/[C4'-C2'-C3'-C1']	56.39
[C1'-C1-B1]/[C4-C3-C2]	18.07		

3.2.6 Synthese und Eigenschaften von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-oxa-2,5-diborolan (26)

Exocyclisch ungesättigte Oxadiborolane des Typs **26** sind bisher unbekannt. Es werden aber einige Oxadihydrodiborole^[37] und gesättigte Oxadiborolane^[38] in der Literatur beschrieben. Beim Versuch, aus 1,2-Bis(dichlorboryl)ethan mit Hexamethyldisiloxan ein Oxadiborolan herzustellen, haben W. Haubold und U. Kraatz lediglich ein nicht charakterisiertes Gemisch schwerflüchtiger Borverbindungen erhalten.^[35]

Das Oxadiborolan **26**, das bei der Synthese von **25** als Nebenprodukt erhalten wird (Kapitel 3.1.5), soll gezielt hergestellt werden. Dazu erhitzt man die Chlorverbindung **25** mit einem Überschuß Hexamethyldisiloxan für einige Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren aller flüchtiger Bestandteile im Vakuum bleibt reines Oxadiborolan als farbloses Pulver zurück.



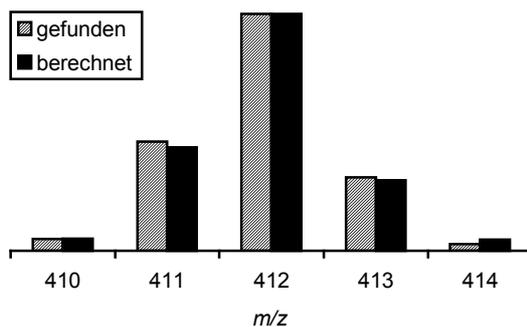
Schema 11. Darstellung von **26**.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal für Duryl-H, zwei Singulets für die Methylgruppen der Durylreste und zwei Singulets für die Isopropylidenreste. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man ein Signal für die quartären C-Atome der Isopropylidengruppen, drei Resonanzen für die Ringkohlenstoffatome der Aromaten und jeweils zwei für Duryl-CH₃ und Isopropyliden-CH₃. Diese Daten sprechen für eine freie Drehbarkeit der Durylgruppen um die B-C-Achse. Das ¹¹B-NMR-Signal liegt bei 54 ppm. Tabelle 14 enthält alle NMR-Daten.

Tabelle 14. NMR-Daten [ppm] von **26** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Duryl- H	6.94 (s, 2 H)		
<i>o</i> -Duryl- CH₃	2.33 (s, 12 H)	19.5	
<i>m</i> -Duryl- CH₃	2.12 (s, 12 H)	19.3	
C=C(CH₃) ₂	1.86 (s, 6 H)	25.6	
	1.69 (s, 6 H)	23.5	
C= C (CH ₃) ₂		147.5	
C =C(CH ₃) ₂		141.9 (br)	
B- C_{Aryl}		143.2 (br)	
C_{Aryl}		134.5, 133.5, 132.1	
B			54

Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülpeak mit einer Intensität von 100 % auf. Weitere Peaks sind bei $m/z = 278$ (Abspaltung von Duryl) und 252 (Abspaltung von Duryl-B-O) zu erkennen.

Abbildung 12. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **26**.

3.2.7 Kristallstrukturanalyse von **26**

Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei -30 °C aus einer Hexanlösung erhalten. **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, die Zellparameter sind $a = 23.555(15)\text{ Å}$, $b = 9.139(5)\text{ Å}$, $c = 18.603(12)\text{ Å}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 140.41(3)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 2552.12\text{ Å}^3$ und $Z = 4$.

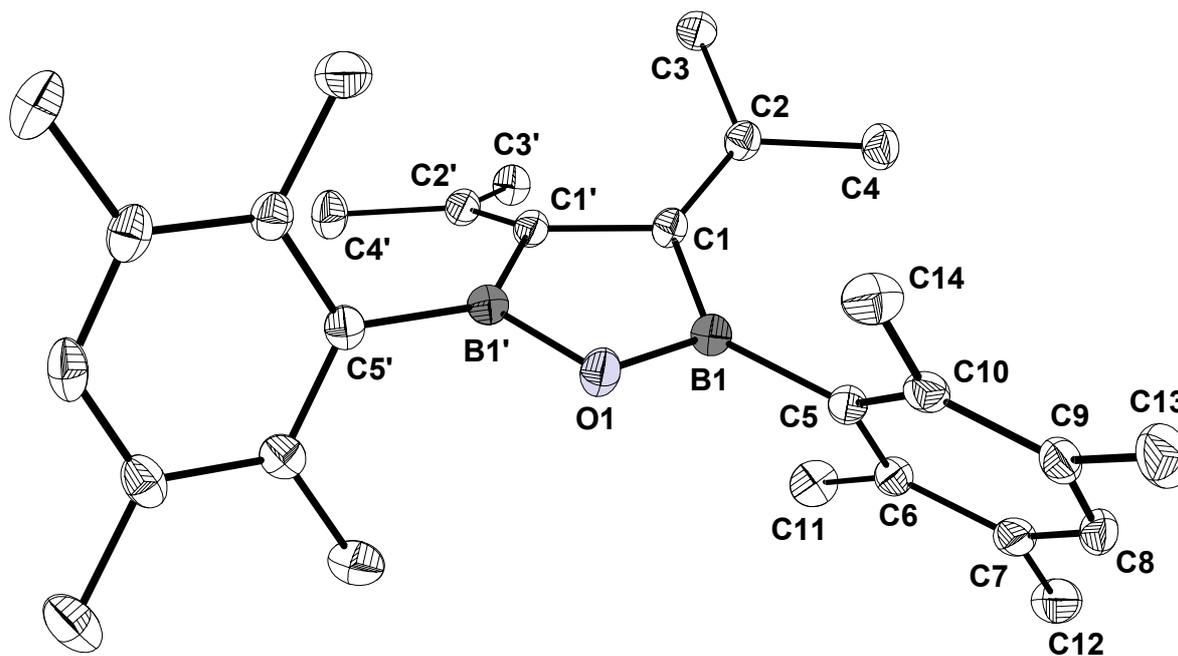


Abbildung 13. Struktur von **26** im Kristall.

Die C_2 -Achse verläuft durch das Sauerstoffatom und die Mitte der Bindung $C1-C1'$. In Tabelle 15 und Tabelle 16 finden sich die relevanten Strukturparameter von **26**.

Die Daten von **26** sind fast identisch mit denen des Azadiborolans **28b**, der Fünfring ist jedoch weniger stark verdrillt. Der Torsionswinkel $B1-C1-C1'-B1'$ beträgt nur 16.4° . Die Durylgruppen sind um 65.5° gegen die Ebenen an den Boratomen geneigt, und die Isopropylidengruppen sind um fast 17° um die Doppelbindung verdreht. Der Abstand Duryl-B beträgt 1.57 Å und ist damit genauso lang wie die Bindung $B1-C1$, was gegen eine Delokalisierung der π -Elektronendichte in diesen Bindungen spricht. Mit 1.40 Å hat die B-O-Bindung eine typische Länge, wie man sie in Fünf- oder Sechsringen mit B-O-B-Einheiten findet.^[39] Aufgrund der Wechselwirkung von nur einem freien Elektronenpaar am O mit zwei Boratomen ist sie jedoch deutlich länger als in Boroxanen oder die kürzere der beiden B-O-Bindungen in einem

Oxadihydrodiborol, in dem das zweite Boratom durch eine externe Lewis-Base koordiniert wird^[37] (ca. 1.37 Å).

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungsabstände in 26.

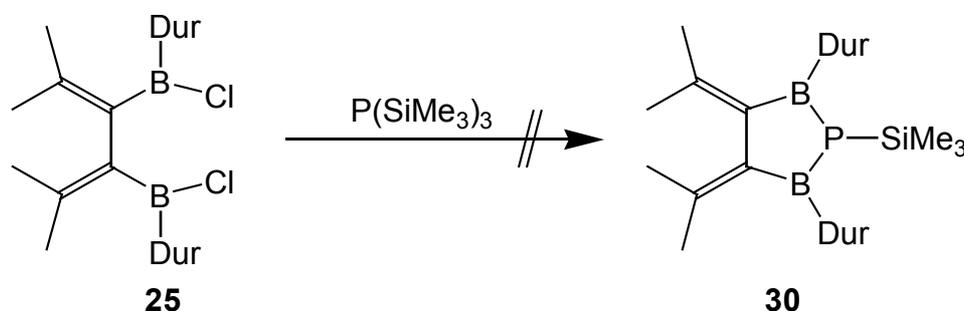
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O1-B1	1.400(2)	C6-C7	1.397(3)
B1-C1	1.571(3)	C6-C11	1.511(3)
B1-C5	1.570(3)	C7-C8	1.391(3)
C1-C2	1.358(3)	C7-C12	1.508(3)
C1-C1'	1.500(4)	C8-C9	1.387(3)
C2-C3	1.503(3)	C9-C10	1.407(3)
C2-C4	1.510(3)	C9-C13	1.506(3)
C5-C10	1.412(3)	C10-C14	1.503(3)
C5-C6	1.410(3)		

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in 26.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
O1-B1-C5	118.9(2)	C1-C2-C4	123.1(2)
C5-B1-C1	132.6(2)	C3-C2-C4	112.7(2)
B1-C1-C2	125.8(2)	B1-O1-B1'	111.7(2)
O1-B1-C1	108.4(2)	B1-C1-C1'	104.3(1)
C1-C2-C3	124.2(2)	B1-C1-C1'-B1'	16.4
C2-C1-C1'	127.6(1)		
Ebenen	Winkel [°]	Ebenen	Winkel [°]
Durylring/[B1-O1-C1-C5]	65.5	[C1-C2-C3-C4]/[C1'-C2'-C3'-C4']	51.4
[C1'-C1-B1]/[C4-C3-C2]	19.0		

3.2.8 Versuche zur Synthese von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-trimethylsilyl-1-phospha-2,5-diborolan (**30**) und 3,4-Diisopropyliden-2,5-dichlor-1-trimethylsilyl-1-phospha-2,5-diborolan (**31**)

Phosphadihydrodiborole und Phosphadiborolane sind in der Literatur nur selten vertreten. P. Frankhauser und M. Dri   stellen verschiedene aminierte Derivate des Phosphadihydrodiborols^[21b,40] und ein 3,4-Diisopropyliden-1-phospha-2,5-diborolan^[21a] her. Von H. Stock wurde durch Umsetzung der entsprechenden Organobis(dichlorboryl)-Verbindung mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in siedendem Decalin ein gesättigtes 1,3-Dichlor-1,3-diborolanderivat synthetisiert.^[20] Das verwandte, ungesättigte 3,4-Diisopropyliden-1-phospha-2,5-diborolan **31** ist auf gleichem Weg jedoch nicht zugänglich.^[17] Es sollte getestet werden, ob sich aus der durylsubstituierten Verbindung **25** analog zur Darstellung des Phosphadiborolans und den schon beschriebenen Synthesen der Heterodiborolane **26**, **28b** und **29** auch ein Phosphoranalogon (**30**) herstellen lässt.

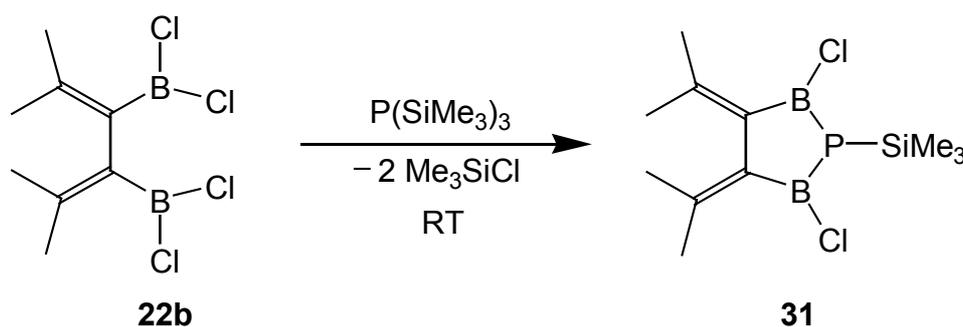


Schema 12. Umsetzung von **25** mit $P(\text{SiMe}_3)_3$.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, das Tris(trimethylsilyl)phosphan mit **25** zur Reaktion zu bringen. Zunächst wurde **25** in Hexan oder Toluol gelöst und ein bzw. zwei   quivalente des Phosphans bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösungen wurde für mehrere Stunden refluxiert, das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und die Rückstände untersucht. Es ließen sich jedoch nur Edukt und **26** nachweisen. Schließlich wurde **25** mit einem Überschuß des Phosphans ohne Lösungsmittel für 4 1/2 Stunden auf 120   C erhitzt, eine Methode, die schon bei der Darstellung der Oxa- und Thiadiborolane zum Erfolg geführt hat. Doch auch bei dieser Umsetzung konnte kein Phosphadiborolan,

sondern wieder nur Edukt und **26** gefunden werden. Vermutlich sind die sterisch stark abschirmenden Durylgruppen der Grund dafür, daß keine Reaktion eintritt.

V. Beez beschreibt,^[17] daß es bei der Umsetzung von **22b** mit $P(SiMe_3)_3$ in Lösung bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion kommt, und sich bei erhöhten Temperaturen komplizierte Mischungen vermutlich polykondensierter Produkte bilden. Um auf die hohen Temperaturen verzichten zu können, wird **22b** mit einem Überschuß des Phosphans ohne Lösungsmittel umgesetzt. Nach einigen Stunden wurden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das zurückgebliebene orangerote Öl untersucht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein intensives Signal bei 71 ppm, das aus einem sehr breiten, flachen Signal herausragt und zwei weitere sehr breite Resonanzen bei -17 und -3 ppm. Im 1H -NMR-Spektrum treten vier gleich intensive Singulets zwischen 1.86 und 1.60 ppm auf, bei 0.36 und 0.29 ($P(SiMe_3)_3$) findet man zwei Dubletts und bei 0.17 ein weiteres Singulett (Me_3SiCl). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein schlankes Signal bei -252 ($P(SiMe_3)_3$) und zwei leicht verbreiterte Signale bei -133 und -31 ($Me_3SiP(BR_2)_2$) ppm. Das Signal bei -133 ppm^[40c] sowie die ^{11}B -Resonanz bei 71 ppm entsprechen den erwarteten Werten im gewünschten Produkt **31**. Das Auftreten von vier Signalen im 1H -NMR-Spektrum im Isopropylidenbereich kann durch eine relativ hohe Inversionsbarriere am Phosphor erklärt werden. Dadurch daß die $SiMe_3$ -Gruppe nicht in der B_2P -Ebene liegt, erfahren alle vier Methylgruppen der Isopropylidensubstituenten ein unterschiedliches magnetisches Feld.



Schema 13. Darstellung des Phosphadiborolans **31**.

Das Hauptprodukt bei der Reaktion war also das gewünschte Produkt **31**, es konnte jedoch vom überschüssigen Phosphan und den Nebenprodukten nicht abgetrennt werden. Schon beim leichten Erwärmen trat eine Oligomerisation ein. Bei Wiederholungen des Versuchs, auch in anderen Mengenverhältnissen und bei

verschiedenen Temperaturen, konnten die oben beschriebenen Ergebnisse nicht reproduziert werden. Eine vollständige Charakterisierung des Phosphadiborolans konnte deshalb nicht durchgeführt werden. Die verfügbaren NMR-Daten von **31** sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17. NMR-Daten [ppm] von **31** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{31}P -NMR	^{11}B -NMR
$C(CH_3)_2$	1.86 (s, 3 H) 1.71 (s, 3 H) 1.69 (s, 3 H) 1.60 (s, 3 H)		
$Si(CH_3)_3$	0.36 (d, $^3J_{PH} = 5.5$ Hz, 9 H)		
P		-133	
B			71

3.3 Synthese und Eigenschaften von Heterocarboranen und Carboranen

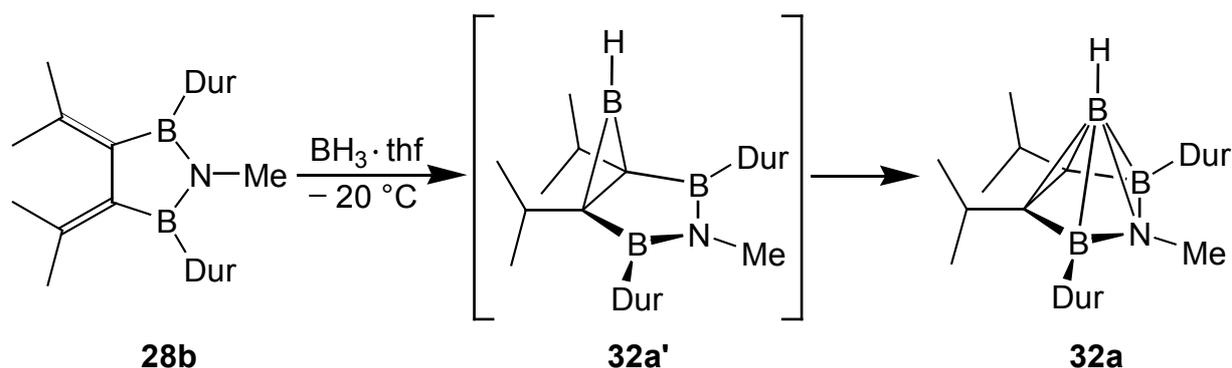
3.3.1 Nido-4,5-Diisopropyl-2-hetero-4,5-dicarbahexaborane

In der Literatur sind eine Reihe großer Aza-^[41] und Thiaborane^[42] ($n = 8-12$), Aza-^[43] und Thiacarborane^[44] und einige wenige Beispiele kleinerer polyedrischer Azaborate^[45], Azaborane^[46] und Thiaborane^[47] bekannt. Auch Gerüste ($n = 8-10$) mit mehreren verschiedenen Heteroatomen sind hergestellt worden.^[48,49] Bei der Synthese der größeren Heteroborane und -carborane wird in der Regel von vorgebildeten Clustern ausgegangen. Auf- und Abbaureaktionen und Pyrolyse^[50] ermöglichen dann den Zugang zu verschiedenen großen Systemen. Die kleinen Thia- und Azaborane werden aus Diboran(6)-Derivaten oder $B_3H_7 \cdot thf$ hergestellt.

3.3.1.1 *Nido*-4,5-Diisopropyl-3,6-diduryl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarba-hexaboran(6) (**32a**) und 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-1,2-dihydro-2,5-diborol (**33**)

Über kleine Azacarborane ist in der Literatur bisher nicht berichtet worden. V. Beez konnte die Entstehung des *nido*-4,5-Diisopropyl-3-duryl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarba-hexaborans bei der Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-dichlor-1-aza-2,5-diborolan mit $\text{Li}[\text{DurBH}_3]$ nachweisen, es aber nicht isolieren.^[17] Eine Hydroborierung des Azadiborolans **28b** würde zu einem analogen Azadicarbahexaboran führen.

Zu einer Hexanlösung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-aza-2,5-diborolan tropft man langsam bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ein Äquivalent einer $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ Lösung. Nach 15 Minuten läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch einige Stunden und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen, filtriert und die Lösung eingengt. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ fällt **32a** als farbloser Feststoff in 74 %iger Ausbeute aus.



Schema 14. Darstellung des Azacarborans **32a**.

Als Mechanismus für die Entstehung von **32a** wird eine zweifache, verbrückende Hydroborierung der beiden Doppelbindungen durch ein Teilchen BH_3 angenommen. Der resultierende Bicyclus stabilisiert sich dann durch Ausbildung von Mehrzentrenbindungen in Form des gefundenen Azacarborans. Gemäß den Wade-Mingos-Regeln^[51] für polyedrische Verbindungen sollte **32a** mit 16 Gerüsteelektronen und sechs Gerüsteelementen als *nido*-Cluster vorliegen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt je ein Singulett für Duryl-H und für N-CH_3 . Die Isopropylgruppen sind nicht frei drehbar und liefern ein Septett und zwei Dubletts, die sich zu einem Pseudotriplett überlagern. Die Methylgruppen der Durylreste sind ebenfalls durch eine eingeschränkte Rotation um die C-B-Bindung inäquivalent und ergeben

vier Singulett. In Übereinstimmung damit sind im ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome zu sehen, die borgebundenen wurden nicht detektiert. Das Signal für die C-Atome des Carborangerüsts ist durch Kopplungen mit den Boratomen verbreitert. Für N-Methyl findet man ein und für die nichtaromatischen C-Atome der Durylreste vier Singulett. Während sich die Isopropylmethylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum gerade noch als Pseudotriplett voneinander unterscheiden lassen, kann man im ^{13}C -NMR-Spektrum lediglich zwei Resonanzen erkennen. Die tertiären C-Atome der Isopropylgruppen ergeben ein Signal. Im ^{11}B -NMR-Spektrum finden sich zwei Signale, von denen das bei höherem Feld dem apicalen Boratom zugewiesen wird. Es spaltet durch eine Kopplung zum daran gebundenen Wasserstoffatom zu einem Dublett auf. Die Kopplungskonstante liegt mit 202 Hz im erwarteten Bereich für apicale B-H-Gruppen. In Tabelle 18 sind die NMR-Daten zusammengefaßt.

Tabelle 18. NMR-Daten [ppm] von **32a** in C_6D_6 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Duryl- H	6.97 (s, 2 H)		
N- CH₃	2.53 (s, 3 H)	31.8	
<i>o</i> -Duryl- CH₃	2.34 (s, 6 H)	21.4*	
	2.21 (s, 6 H)	20.5*	
<i>m</i> -Duryl- CH₃	2.18 (s, 6 H)	20.0*	
	2.16 (s, 6 H)	19.8*	
CH(CH₃) ₂	1.22 (pseudo-Triplett, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}, 12 \text{ H}$)	24.5 24.2	
CH (CH ₃) ₂	2.44 (sept, $^3J_{\text{HH}} =$ 7 Hz, 2 H)	25.5	
C -C(CH ₃) ₂		90.1 (br)	
B- C_{Aryl}		n. b.	
C_{Aryl}		138.0, 135.5, 133.5, 133.3, 132.1	
BH_{apical}	n. b.		-38.2 (d, $^1J_{\text{BH}} = 202 \pm$ 3 Hz)
B_{basal}			23.2

* untereinander nicht abgesichert

Der Molekülpeak von **32a** bei $m/z = 439$ kann im EI-Massenspektrum mit einer Intensität von 98 % detektiert werden. Als Basispeak tritt $M^+ - i\text{-Propyl}$ bei $m/z = 396$ auf; weitere Fragmente sind bei $m/z = 427$ ($M^+ - \text{BH}$) mit 81 % Intensität und bei 384 mit 72 % Intensität zu erkennen. Das Fragmentierungsmuster im CI-Massenspektrum weicht davon ab. Außer dem Basispeak bei $m/z = 440$, der vom protonierten Azacarbon ($M^+ + \text{H}$) hervorgerufen wird, sind nur zwei weitere Peaks für die Fragmente $M^+ - \text{B}$ bei $m/z = 428$ (46 % Intensität) und $M^+ - \text{BHDuryl}$ bei $m/z = 296$ (29 % Intensität) zu erkennen.

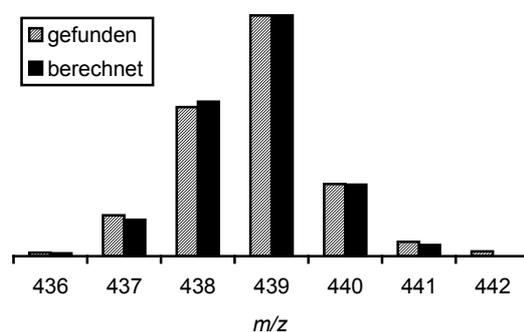
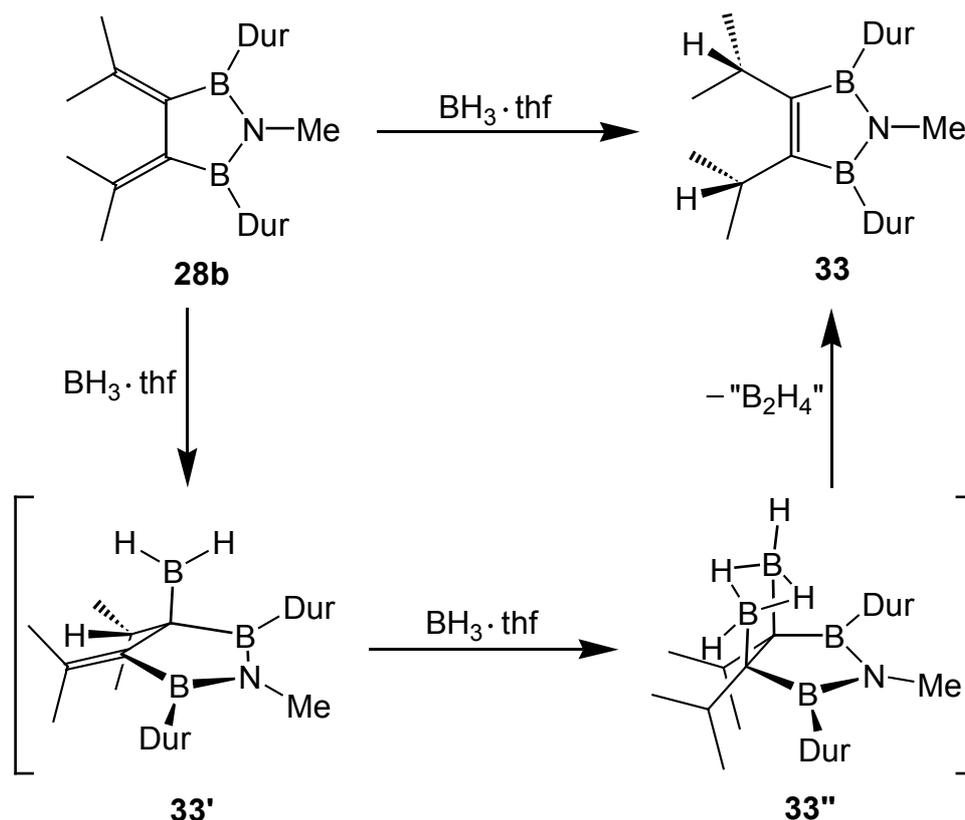


Abbildung 14. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **32a**.

Setzt man bei der oben beschriebenen Reaktion mehr als ein Äquivalent $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ ein, entsteht neben **32a** noch ein weiteres Produkt, das beim Einsatz von zwei bis drei Äquivalenten $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ als Hauptprodukt isoliert wird. Es handelt sich um 3,4-Diisopropyl-2,5-diduryl-1-aza-1,2-dihydro-2,5-diborol (**33**), das formal durch eine Hydrierung von **28b** in 1,4-Stellung entstanden ist, wobei aus den zwei exocyclischen Doppelbindungen eine endocyclische wird. Von großer Bedeutung bei der Entstehung von **33** ist wohl der Überschuss von BH_3 , so daß angenommen werden kann, daß in diesem Fall im ersten Schritt zwei Teilchen BH_3 die beiden Doppelbindungen in **28b** hydroborieren. Wie aus diesem Zwischenprodukt **33** gebildet wird, ist nicht ganz klar. Formal entspricht dieser Schritt einer Eliminierung von B_2H_4 , das frei oder als THF-Addukt nicht stabil ist. Wahrscheinlicher ist eine vorgeschaltete Anlagerung eines weiteren $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ -Teilchens, so daß die stabile Spezies $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{thf}$ abgespalten werden kann. Eine ähnliche Beobachtung machte R. Hettrich bei der Hydroborierung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diethyl-1-methyl-2,5-diborolan mit $(\text{HBEt}_2)_2$. Er erhielt eine Mischung aus dem erwarteten Tricarbahexaboran und 3,4-Diisopropyl-2,5-diethyl-1-methyl-1,2-dihydro-2,5-diborol.^[52] Eine ausführliche Diskus-

sion über mögliche Reaktionswege und Zwischenprodukte findet sich in Kapitel 3.3.1.12 ab Seite 68.

Weiterhin läßt sich feststellen, daß bei einer Vergrößerung der Ansätze auf mehr als ca. 1 mmol trotz Einsatz von nur einem Äquivalent $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ vermehrt **33** entsteht. Verdünnung und Durchmischung spielen bei der Reaktion offensichtlich ebenfalls eine große Rolle.



Schema 15. Entstehung des Azadihydrodiborols **33**.

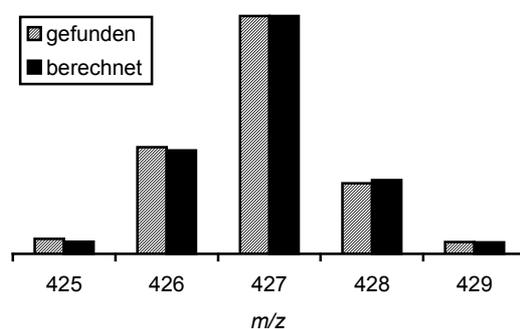
Das ^1H -NMR-Spektrum von **33** zeigt ein Singulett für die *para*-Wasserstoffatome in den Durylgruppen, ein Septett für die Methinprotonen und ein Dublett für die Methylprotonen der Isopropylgruppen, ein Singulett für die N-gebundene Methylgruppe und zwei Singuletts für die Durylmethylprotonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man drei Signale für die Aromaten, ein Signal für N-Methyl, zwei für die Isopropylgruppen und zwei für die Durylmethylgruppen. Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum liegt bei 54 ppm. Diese Daten spiegeln die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls wider. Sie sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: NMR-Daten [ppm] von **33** in C_6D_6 .

	1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Duryl- H	6.92 (s, 2 H)		
N- CH₃	2.34 (s, 3 H)	31.9	
o-Duryl- CH₃	2.27 (s, 12 H)	19.7*	
m-Duryl- CH₃	2.14 (s, 12 H)	19.3*	
CH(CH₃) ₂	1.09 (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 12 H)	22.5	
CH (CH ₃) ₂	3.01 (sept, $^3J_{HH} =$ 7 Hz, 2 H)	28.9	
C -C(CH ₃) ₂		141.6 (br)	
B- C_{Aryl}		142.6 (br)	
C_{Aryl}		133.5, 133.2, 131.4	
B			54

* untereinander nicht abgesichert

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak als Basispeak bei $m/z = 427$. Fragmente sind M^+ -*i*-Propyl mit 62 % und M^+ -DurylH mit 30 % Intensität bei $m/z = 384$ und 293. Das gefundene Isotopenmuster entspricht dem berechneten sehr gut.

Abbildung 15. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **33**.

3.3.1.2 Kristallstrukturanalyse von 32a

Aus einer Hexanlösung wurden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignete Einkristalle für eine Strukturanalyse erhalten. Das Azacarboran kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 10.464(8)\text{ \AA}$, $b = 11.564(9)\text{ \AA}$, $c = 12.651(9)\text{ \AA}$, $\alpha = 81.27(6)^{\circ}$, $\beta = 88.85(6)^{\circ}$, $\gamma = 68.00(6)^{\circ}$, $V = 1401.80\text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.

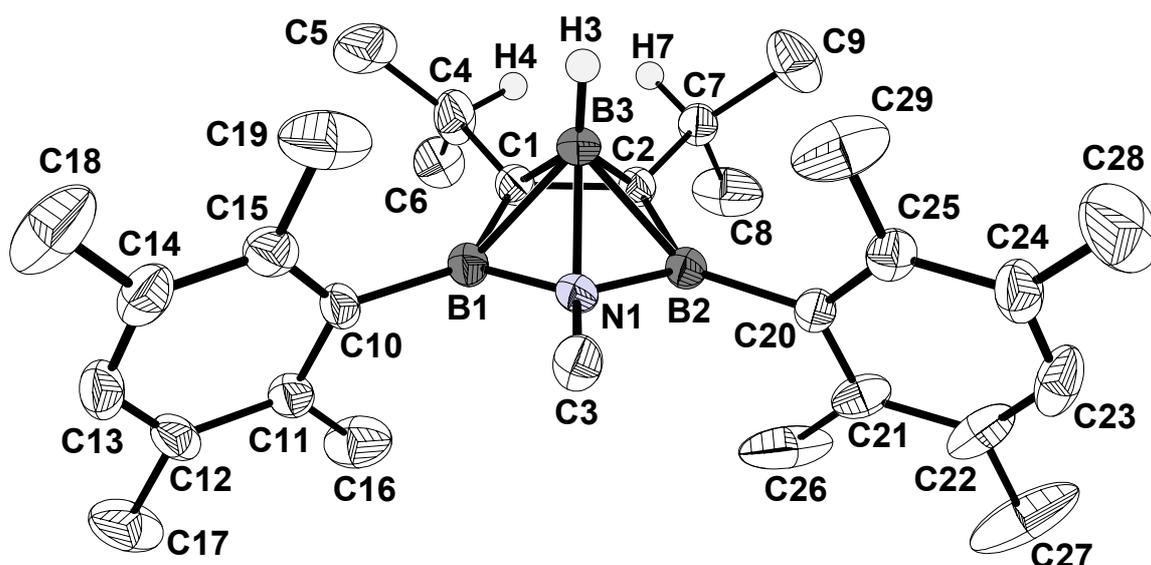


Abbildung 16. Struktur des Azacarborans 32a im Kristall.

Die Form des Moleküls wird weitgehend durch die Duryl- und Isopropylgruppen bestimmt. Die Position der apicalen BH-Gruppe oberhalb oder unterhalb der basalen Ebene hat dabei keinen größeren Einfluß, so daß dieser Teil des Moleküls fehlgeordnet ist. Die N-Methylgruppe ist in gleicher Weise betroffen, so daß die Fehlordnung damit einer Drehung des Moleküls um 180° gleichkommt. Außerdem liegen die Methylgruppen einer der Isopropylgruppen in zwei unterschiedlichen Positionen.

Die gefundene Struktur bestätigt, daß das Gerüst des Azacarborans ein *nido*-Cluster ist. Im Vergleich zum Azadiborolan sind die basalen B-N-Abstände wegen der zusätzlichen Bindung zum apicalen B-Atom um mehr als 0.1 \AA aufgeweitet, die basalen B-C-Bindungen hingegen sind mit 1.50 \AA um fast 0.07 \AA verkürzt. Die Atome B1, C1, C2 und B2 spannen eine Ebene auf, aus der das Stickstoffatom um 24.8° zur apicalen BH-Gruppe hin abgewinkelt ist. Der Methyl-N-Vektor weicht um 10.5° von

der Ebene B1-N1-B2 in Richtung der offenen Fünfeckfläche ab. Der Dreiring C1-B3-C2 bildet mit der Ebene B1-C1-C2-B2 einen Winkel von 58.4°, und die Durylgruppen stehen zu ihr senkrecht.

Tabelle 20 und Tabelle 21 enthalten die wesentlichen Strukturdaten.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in 32a.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C3-N1-B2	123.9(7)	C1-B1-N1	102.0(4)
C3-N1-B1	124.1(7)	C2-C1-B1	109.7(3)
C3-N1-B3	128.2(6)	B2-C2-C1	110.6(3)
C10-B1-N1	120.5(4)	N1-B2-C2	100.9(4)
C10-B1-C1	136.2(3)	N1-B3-B2	74.0(4)
C10-B1-B3	135.7(4)	B2-B3-C2	59.4(3)
C4-C1-B1	127.6(3)	C2-B3-C1	50.5(3)
C4-C1-C2	122.6(3)	C1-B3-B1	48.0(3)
C4-C1-B3	128.0(4)	B1-B3-N1	49.2(4)
C7-C2-C1	123.0(3)	C2-C7-C9	111.2(3)
C7-C2-B2	126.4(3)	C2-C7-C8	111.1(3)
C7-C2-B3	130.1(3)	C8-C7-C9	111.4(4)
C20-B2-C2	134.8(3)	C1-C4-C6	117.1(5)
C20-B2-N1	123.0(4)	C1-C4-C5	110.3(5)
C20-B2-B3	136.4(4)	C5-C4-C6	120.8(7)
B1-N1-B2	111.1(6)	B1-N1-B2-C3	10.5
Ebenen	Winkel [°]	Ebenen	Winkel [°]
[C1-B3-C2]/[B1-C1-C2-B2]	58.4	[B1-C1-C2-B2]/[B1-N1-B2]	24.8
Durylring/[B1-C1-C2-B2]	88.9 und 89.2		

Tabelle 21. Ausgewählte Bindungsabstände in **32a**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
B2-N1	1.545(9)	B3-C1	1.747(9)
B2-C2	1.502(5)	B3-C2	1.751(8)
B2-C20	1.574(5)	B3-H3	1.11(6)
B2-B3	1.946(8)	C1-C2	1.493(4)
B1-N1	1.520(10)	C1-C4	1.512(5)
B1-C1	1.503(5)	C2-C7	1.520(4)
B1-C10	1.577(5)	C4-C6	1.404(9)
B1-B3	1.926(8)	C4-C5	1.525(9)
N1-C3	1.470(10)	C7-C8	1.489(6)
B3-N1	1.684(10)	C7-C9	1.514(5)

3.3.1.3 Kristallstrukturanalyse von 33

Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden aus einer Hexanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Das 1-Aza-1,2-dihydro-2,5-diborol kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Zellparameter sind $a = 8.108(10)\text{ Å}$, $b = 12.262(12)\text{ Å}$, $c = 16.588(24)\text{ Å}$, $\alpha = 81.04(10)^{\circ}$, $\beta = 84.00(11)^{\circ}$, $\gamma = 70.99(9)^{\circ}$, $V = 1537.66\text{ Å}^3$ und $Z = 2$.

Die Qualität der erhaltenen Daten läßt keine detaillierte Diskussion der Bindungsabstände und -winkel zu. Es können nur Aussagen über die Konnektivität und die allgemeine Geometrie gemacht werden.

Alle Atome des Fünfringes und die an sie gebundenen Atome liegen in einer Ebene; die Kohlenstoffatome tragen jeweils eine exocyclische Isopropylgruppe. Trotz der großen Varianzen bei den Bindungslängen und -winkeln läßt sich mit Bestimmtheit ableiten, daß zwischen C1 und C2 eine Doppelbindung vorliegt.

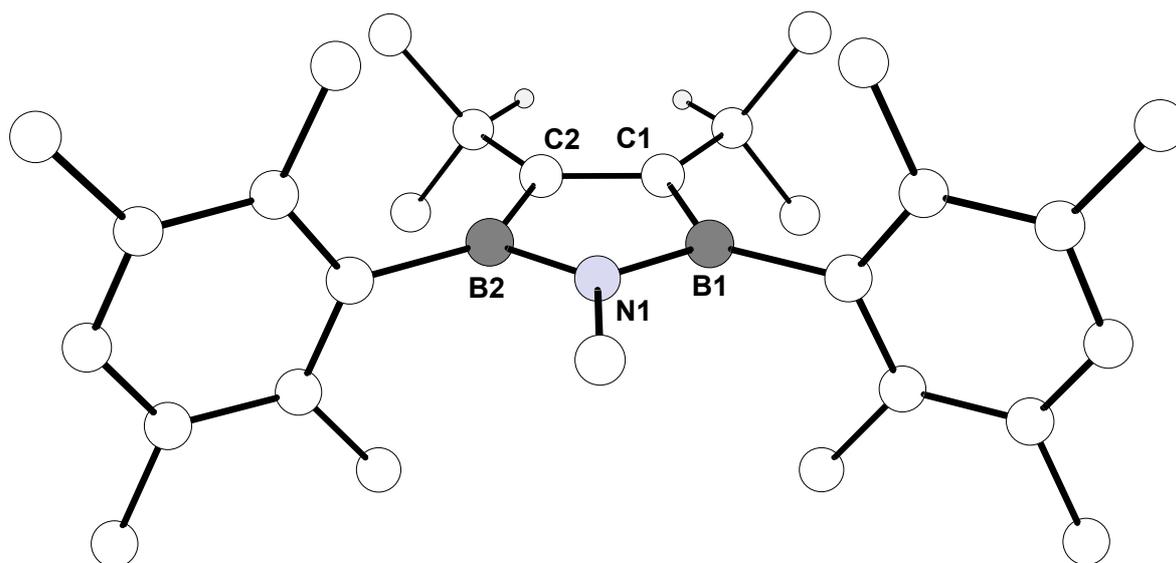


Abbildung 17. Struktur des Azadihydrodiborols **33** im Kristall.

Das π -System des Azadihydrodiborols **33** enthält vier Elektronen. Da eine planare Struktur gefunden wird, muß der Energiegewinn durch die elektronische Absättigung der Boratome größer sein als die antiaromatische Destabilisierung. Sie könnte zu einer Abwinkelung der N-Methylgruppe führen und die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N-Atom mit den Borzentren beeinträchtigen. Die verwandten Thiadihydrodiborole sind ebenfalls planar^[36], aminosubstituierte Phosphadihydrodiborole sind hingegen gewinkelt.^[21b,40] Strukturen anderer Azadihydrodiborole sind nicht bekannt.

3.3.1.4 Kristallstrukturanalyse von 3,4-Diisopropyl-3-dihydroxyboryl-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (**34**)

In einer C_6D_6 -Lösung des Azacarborans **32a** entstehen durch langsame Reaktion mit H_2O farblose Kristalle, die durch eine Einkristallstrukturanalyse als das boryl-substituierte Azadiborolanderivat **34** identifiziert werden. **34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 9.567(7) \text{ \AA}$, $b = 12.224(8) \text{ \AA}$, $c = 15.747(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.17(5)^\circ$, $\beta = 95.38(6)^\circ$, $\gamma = 113.18(4)^\circ$, $V = 1582.20 \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.

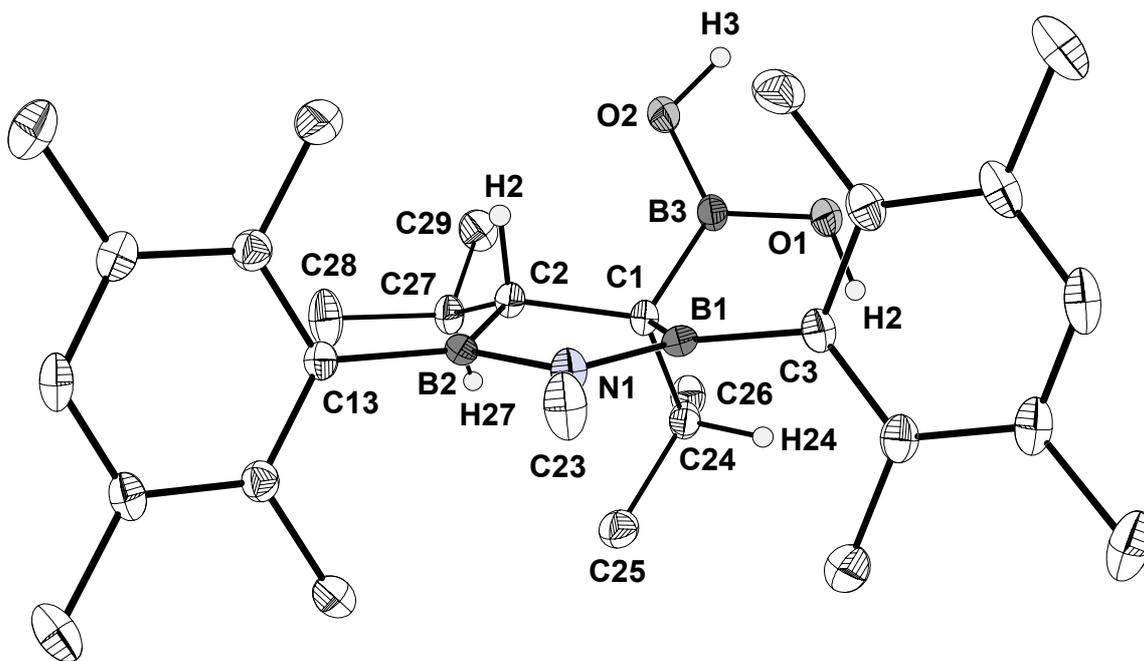
Abbildung 18. Struktur von **34** im Kristall.

Tabelle 22 und Tabelle 23 enthalten die wichtigsten Abstände und Winkel in **34**.

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungsabstände in **34**.

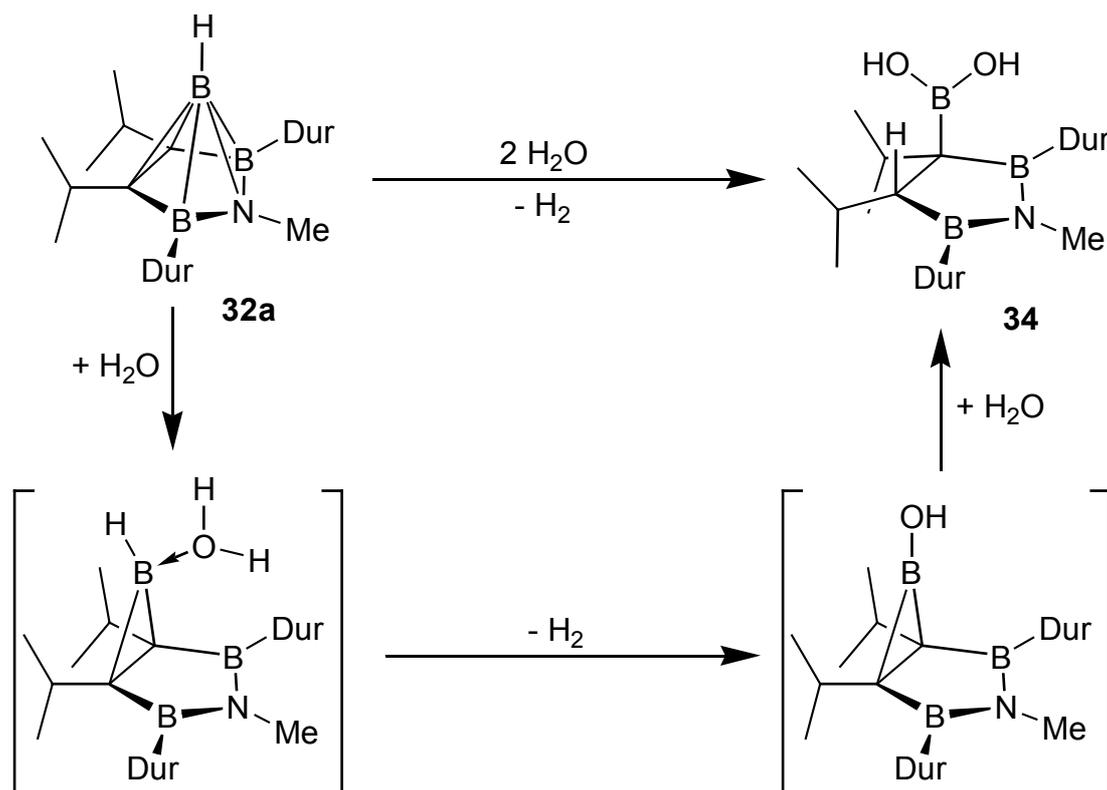
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O1-B3	1.392(4)	C1-C2	1.578(4)
O2-B3	1.346(4)	C1-C24	1.580(4)
N1-B1	1.414(4)	C2-C27	1.551(4)
N1-B2	1.431(4)	C24-C25	1.542(4)
N1-C23	1.468(4)	C24-C26	1.518(4)
B1-C3	1.592(4)	C27-C28	1.511(4)
B1-C1	1.602(4)	C27-C29	1.526(4)
B2-C13	1.582(4)	O1-H2	0.95(5)
B2-C2	1.588(4)	O2-H3	1.00(3)
B3-C1	1.576(4)	C2-H2	1.01(3)

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungswinkel in **34**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C23-N1-B1	123.2(2)	C1-C2-H2	104(2)
C23-N1-B2	124.3(2)	C27-C2-B2	123.8(2)
N1-B2-C13	119.1(3)	O1-B3-O2	116.1(3)
N1-B2-C2	108.1(2)	O1-B3-C1	121.8(3)
C13-B2-C2	131.9(3)	O2-B3-C1	122.1(3)
N1-B1-C3	122.4(3)	H2-O1-B3	111(3)
N1-B1-C1	110.0(2)	H3-O2-B3	110(2)
C3-B1-C1	127.6(2)	C26-C24-C25	109.0(2)
B1-C1-C24	107.6(2)	C26-C24-C1	115.6(3)
B1-C1-B3	107.0(2)	C25-C24-C1	113.9(2)
B1-C1-C2	101.6(2)	C29-C27-C28	108.4(3)
C1-C2-C27	119.4(2)	C29-C27-C2	112.2(3)
C1-C2-B2	105.3(2)	C28-C27-C2	112.4(2)
C27-C2-H2	105(2)	C24-C1-B3	108.5(2)
B2-C2-H2	96(2)	B1-C1-C2-B2	16.0

So wie in den schon beschriebenen Heterodiborolanen **26**, **28b** und **29** ist auch in **34** der Fünfring nicht planar, sondern um die C1-C2-Bindung verdrillt. Der Torsionswinkel B1-C1-C2-B2 beträgt 16°. Die B-C-Abstände im Ring sind mit 1.588 und 1.602 Å deutlich länger als in den anderen Diborolanen, da C1 und C2 hier die Koordinationszahl vier besitzen und somit sp³-hybridisiert sind. C2 ist weniger stark pyramidalisiert als C1. Die Durylringe stehen in Winkeln von 83.3 und 76.6° zu den Ebenen C1-B1-C3 und C2-B2-C13.

Die Entstehung von **34** verdeutlicht die Reaktivität des Azacarborans bei einem nucleophilen Angriff auf das apicale Boratom. Im ersten Schritt greift ein Wassermolekül an der apicalen Position an und ersetzt das Wasserstoffatom gegen eine Hydroxygruppe, wobei Wasserstoff frei wird. Die Hydroxygruppe sättigt das Boratom elektronisch stark ab, was die Gerüststruktur des Carborans schwächt und eine Organoboranstruktur favorisiert.



Schema 16: Reaktion des Azacaborans **34** mit H_2O .

Der C-B-C-Dreiring in dem dadurch entstehenden Bicyclus wird im zweiten Schritt durch ein weiteres Wassermolekül nucleophil geöffnet. Die Dihydroxyborylgruppe und das Proton finden sich am Ende der Reaktion auf der selben Seite des Fünfringes wieder. Im Kristall wird nur eins der beiden denkbaren Stereoisomere gefunden (C2(S), C1(R)).

3.3.1.5 *Nido*-4,5-Diisopropyl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarbahexaboran(6) (**32b**)

V. Beez konnte zeigen, daß bei der Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-dichlor-1-thia-2,5-diborolan mit Lithiumboranat nicht nur das gewünschte *nido*-4,5-Diisopropyl-2-thia-4,5-dicarbahexaboran(5), sondern auch noch andere, vermutlich polyedrische Verbindungen entstehen. Einem Derivat des $\text{C}_2\text{B}_6\text{S}$ -Nonaborans konnte durch den Vergleich von berechneten mit gefundenen NMR-Daten die Struktur eines dreifach überkappten trigonalen Prismas zugeordnet werden.^[19] Es sollte herausge-

gefunden werden, ob bei der Umsetzung des 3,4-Diisopropyliden-2,5-dichlor-1-methyl-1-aza-2,5-diborolans (**17**) mit $\text{Li}[\text{BH}_4]$ ebenfalls Azacarborane entstehen.

Eine Hexanlösung von **17** wird mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{BH}_4]$ für fünf Stunden bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum bis ca. 1 Torr entfernt. Umkondensieren bei Raumtemperatur und reduzierten Drücken liefert verschiedene Fraktionen, deren NMR-Daten sich aber nur wenig unterscheiden. Die ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektren der verschiedenen Fraktionen zeigen acht Hauptsignale, von denen sechs durch Kopplung zu einem Wasserstoffatom in ein Dublett aufspalten. Die Kopplungskonstanten liegen im Bereich für terminale B-H-Wechselwirkungen. Ein Signal spaltet in ein Quartett ($^1J_{\text{BH}} = 100\text{ Hz}$) auf und ein anderes in ein Septett. Durch Vergleich mit den bekannten Verschiebungen des *nido*-4-5-Diisopropyl-2-thia-4,5-dicarbahexaborans^[17] können die beiden Dubletts bei -45.2 und 13.6 ppm eindeutig dem *nido*-4-5-Diisopropyl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarbahexaboran (**32b**) zugeordnet werden. Erhöht man die Meßtemperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$, erkennt man anstelle des Septetts bei -6.4 ppm ein Aufspaltungsmuster, das einem Dublett von Quartetts am nächsten kommt ($^1J_{\text{BH}} = 148$ und 42 Hz). Das Dublett bei 5.5 ppm spaltet jetzt in ein Dublett von Dubletts auf ($^1J_{\text{BH}} = 164$ und 52 Hz).

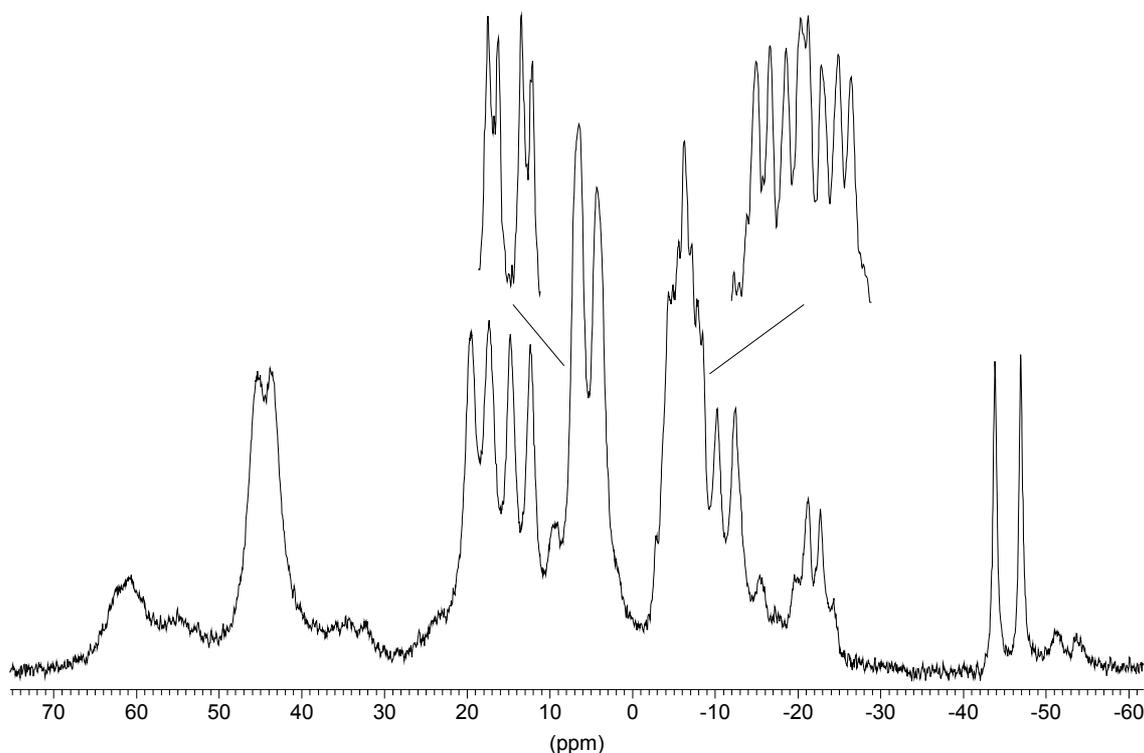


Abbildung 19. ^1H -gekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum einer Destillationsfraktion der Umsetzung **17** + $\text{Li}[\text{BH}_4]$. (Eingefügt: Aufspaltungen bei $50\text{ }^\circ\text{C}$).

3 Beschreibung der Ergebnisse

Die GC/MS-Untersuchung des Rohproduktes zeigt im GC drei Fraktionen. Für das Signal mit der kürzesten Retentionszeit findet man Massenspektren mit $m/z = 175$, die von dem Azacarboran **32b** stammen. Die größte Fraktion mit einer mittleren Retentionsdauer liefert Massenspektren, die dem von **32b** entsprechen, sie weisen jedoch zusätzlich einen Peak geringerer Intensität mit $m/z = 189$ auf. Dieses Signal wird durch sein Isotopenmuster eindeutig Verbindung **35** zugeordnet, die aus **17** durch Substitution der beiden Chloratome durch Wasserstoff und Hydroborierung mit zwei Teilchen BH_3 entstanden ist. Unter den GC-Bedingungen findet offensichtlich keine Abspaltung von BH_3 unter Bildung des Azacarborans statt. Erst im Massenspektrometer kann diese Fragmentierung beobachtet werden.

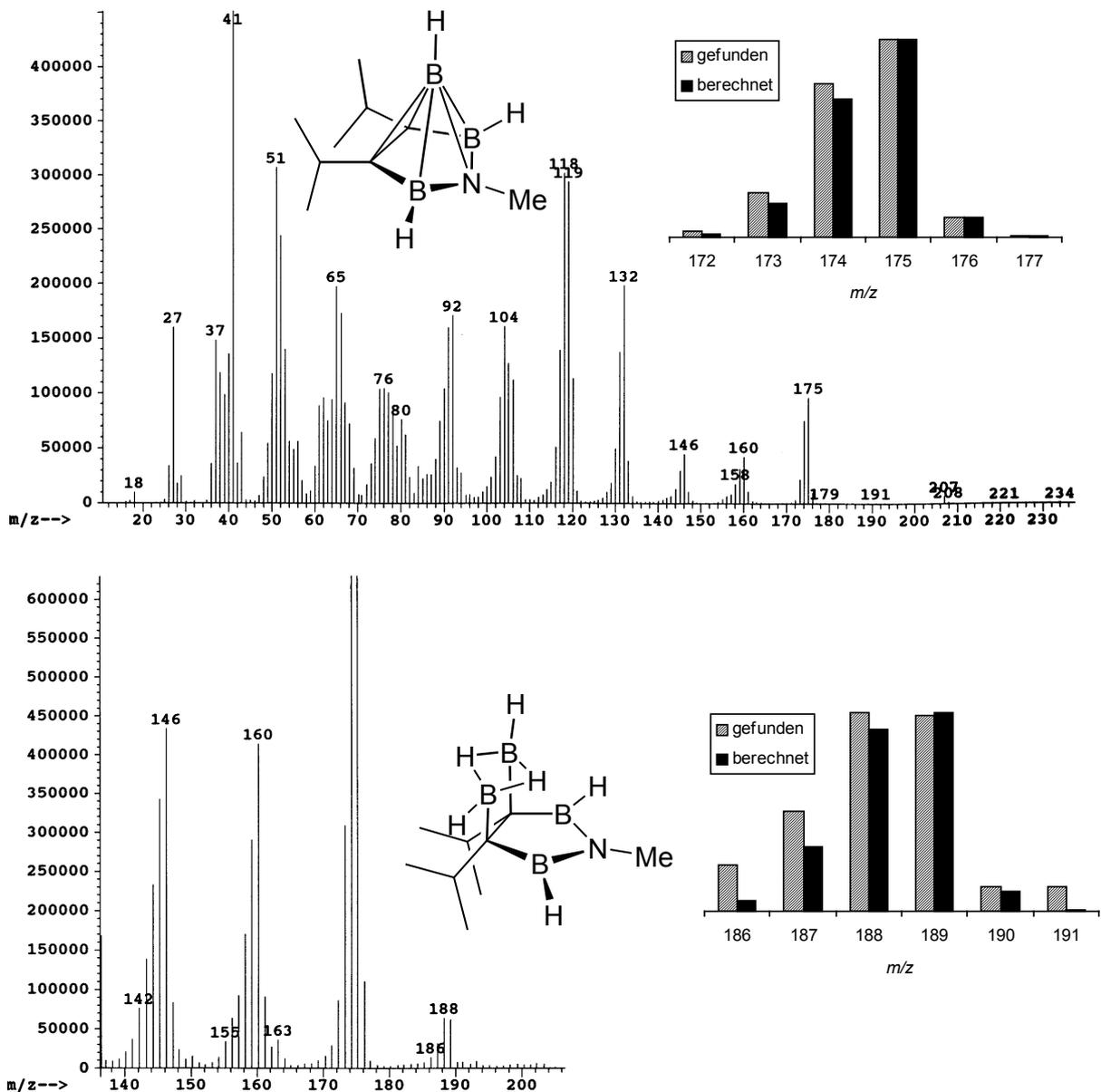


Abbildung 20. EI-Massenspektren von **32b** (oben) und **35** (unten).

Die dritte Fraktion mit einer relativ langen Retentionszeit ergibt ein Massenspektrum mit dem massenhöchsten Peak bei $m/z = 349$. Ein Vergleich mit dem berechneten Isotopenmuster zeigt, daß der Peak zu einer Verbindung gehört, die zweimal die Summenformel des Azacarborans **32b** hat.

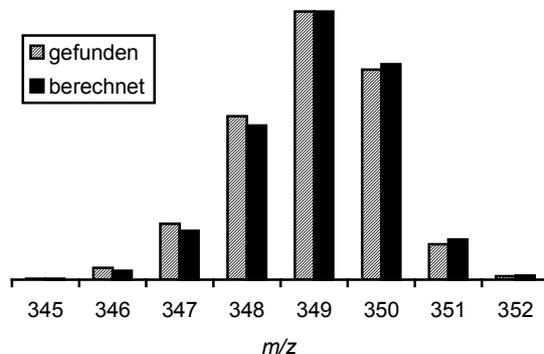
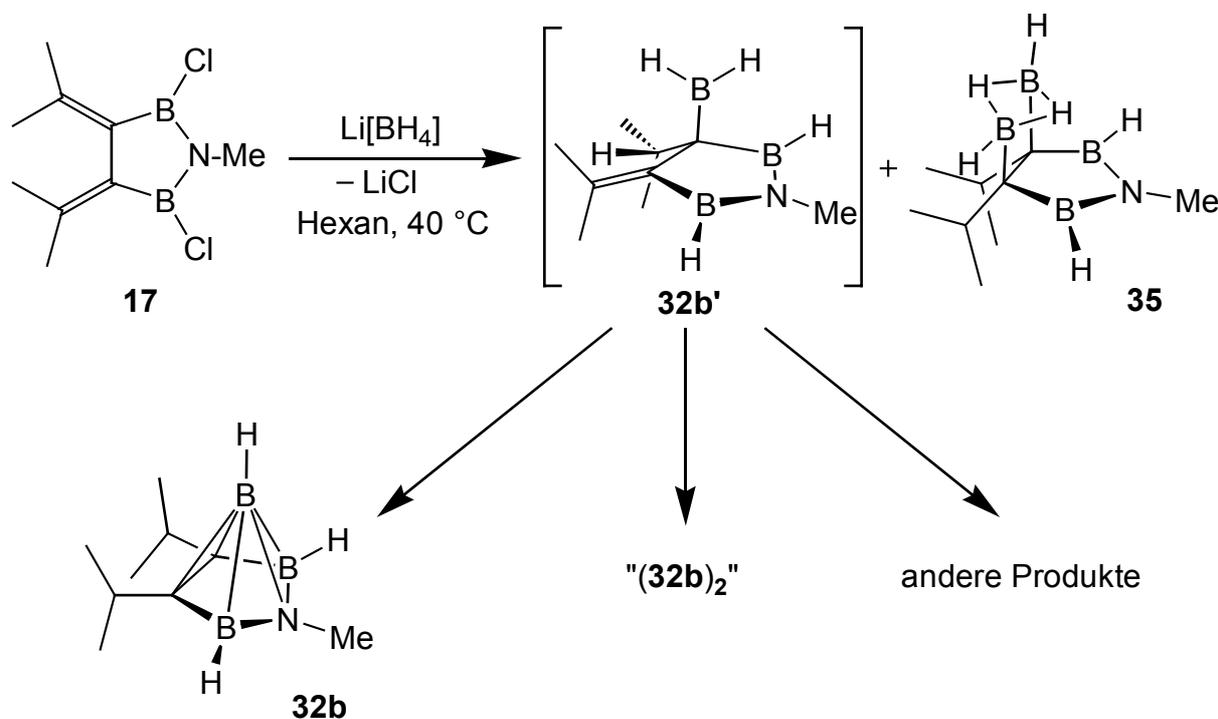


Abbildung 21. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von „**(32b)₂**“.

Diese Verbindung reichert sich im Destillationsrückstand an und ist in den leicht flüchtigen Destillationsfraktionen des Rohproduktes nicht zu finden; sie ist also nicht erst bei der Messung entstanden. Ein Strukturvorschlag für diese Verbindung kann auf Grund fehlender weiterer spektroskopischer Daten noch nicht gemacht werden. Es könnte sich um eine Substanz handeln, die durch Dimersierung der intermediär auftretenden Verbindung **32b'** entstanden ist.



Schema 17. Reaktion von **17** mit $\text{Li}[\text{BH}_4]$.

Die im GC/MS identifizierten Verbindungen allein können die komplizierten NMR-Spektren des Rohproduktes nicht erklären. Es muß daher angenommen werden, daß noch weitere Produkte entstehen, die im GC/MS nicht detektiert werden. Auch die ^1H -NMR-Spektren zeigen Signalsätze für mehr als drei Produkte. Das Hauptprodukt der Reaktion ist nicht das gewünschte Azacarboran **32b**, sondern ein oder zwei andere, nicht identifizierte Verbindungen. Die Zuordnung der NMR-Resonanzen bereitet Schwierigkeiten. Für Verbindung **35** würde man im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Dublett und ein Multiplett erwarten, daß je nach Moleküldynamik ein Dublett von Triplets oder ein Quintett sein kann. Das einzige Signal, das diesem erwarteten Aufspaltungsmuster des Multipletts nahe kommt liegt bei -6.4 ppm. GIAO-B3LYP/6-311G(d,p)//MP2(fc)/6-31G* Rechnungen von M. Hofmann zu **35** ergeben erwartungsgemäß die Verschiebungen 57.1 ppm für die N-gebundenen B-Atome und 24.1 ppm für die Boratome der BH_2 -Gruppen, was mit den gefundenen Werten nicht übereinstimmt.^[57] Möglicherweise entsteht **35** erst bei den GC/MS-Untersuchungen aus einer thermisch sehr labilen anderen Verbindung, z. B. einem BHB-verbrückten Dimeren von **35** oder einem BH_3 -Addukt von **35**.

3.3.1.6 *t*-Butyl-substituierte *nido*-2-Methyl-2-aza-4,5-dicarbahexaborane(6) **32c** und **32d**

Das *t*-Butyl-substituierte Azadiborolan **28a** wird in Hexan bei -60 °C mit einem Äquivalent $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ zur Reaktion gebracht. Dabei ist anfänglich eine Trübung zu beobachten, die bei -45 °C verschwindet. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Man findet Signale für das Edukt **28a**, für geringe Mengen des vollständig wasserstoffsubstituierten Azacarborans **32b** und für die neuen Azacarborane **32c** und **32d** im ungefähren Verhältnis 1:2,5. Bei 24.4 ppm ist außerdem ein Dublett mit einer weiteren Feinstruktur zu erkennen, das von $(t\text{-BuBH}_2)_2$ hervorgerufen wird. Ein wenig intensives Dublett bei etwa 51 ppm stammt vermutlich vom einfach wasserstoffsubstituierten **28a'**. Erhitzt man die Lösung für sechs Stunden auf 68 °C und untersucht sie erneut, stellt man fest, daß der Anteil an $(t\text{-BuBH}_2)_2$ stark

abgenommen hat und das Verhältnis **32c** zu **32d** jetzt in etwa 1:1 beträgt. Der Anteil an **32b** ist nach wie vor sehr gering, und es ist immer noch Edukt vorhanden.

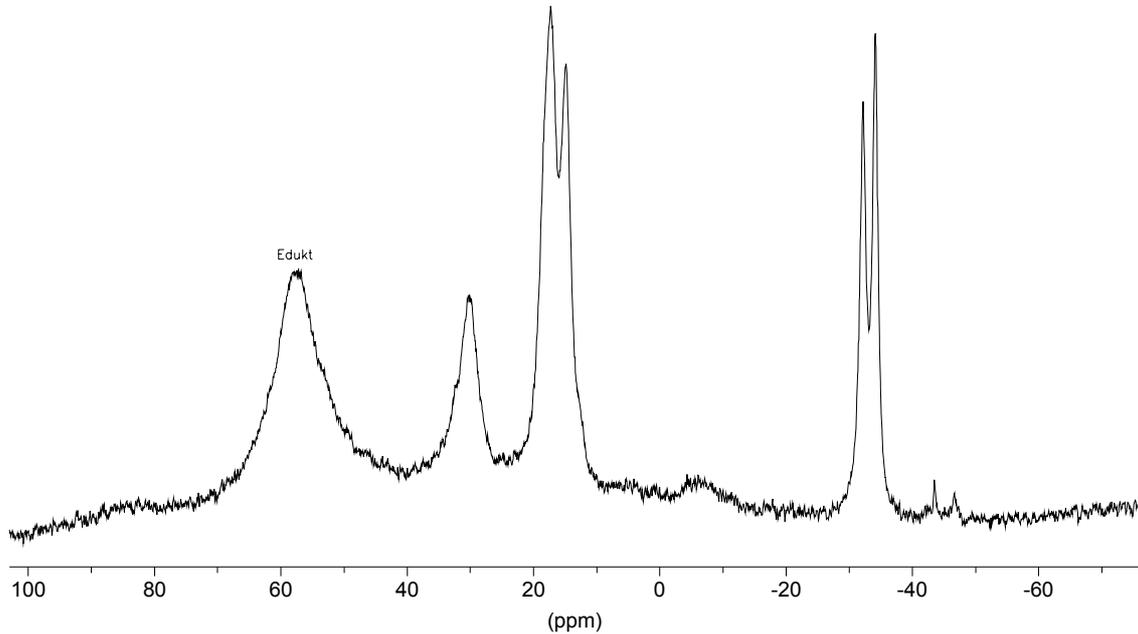


Abbildung 22. ^1H -gekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum von **32c,d**.

GC/MS-Untersuchungen decken sich mit diesen Beobachtungen. Es wird ebenfalls ein Anstieg der Konzentration von **32c** durch das Erhitzen beobachtet. Dessen EI-Massenspektrum zeigt den Moleküllenpeak bei $m/z = 231$ mit 27 % Intensität. Fragmente finden sich bei $m/z = 216$ ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 4 %), $m/z = 188$ ($\text{M}^+ - i\text{-Propyl}$, 23 %) und $m/z = 174$ ($\text{M}^+ - t\text{-Butyl}$, 13 %).

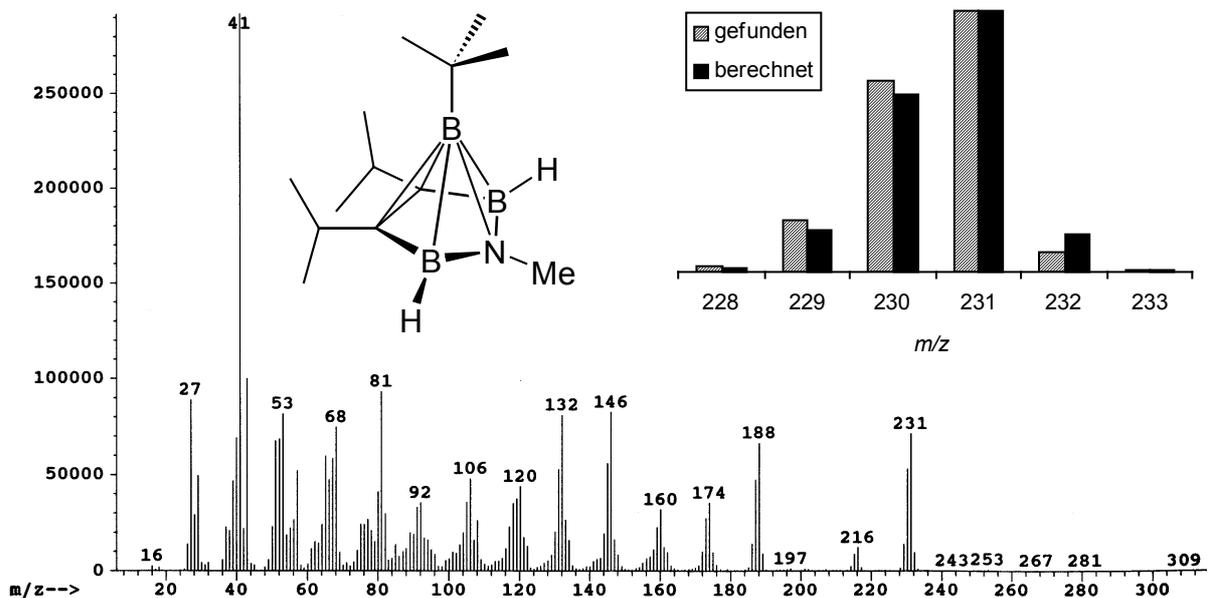


Abbildung 23. EI-Massenspektrum von **32c**.

3 Beschreibung der Ergebnisse

Im EI-Massenspektrum von **32d** findet man den Molekülpeak bei $m/z = 287$ nur mit geringer Intensität (5 %), und es läßt sich nur ein Fragment bei $m/z = 230$ ($M^+ - t\text{-Butyl}$, 4 %) zuordnen.

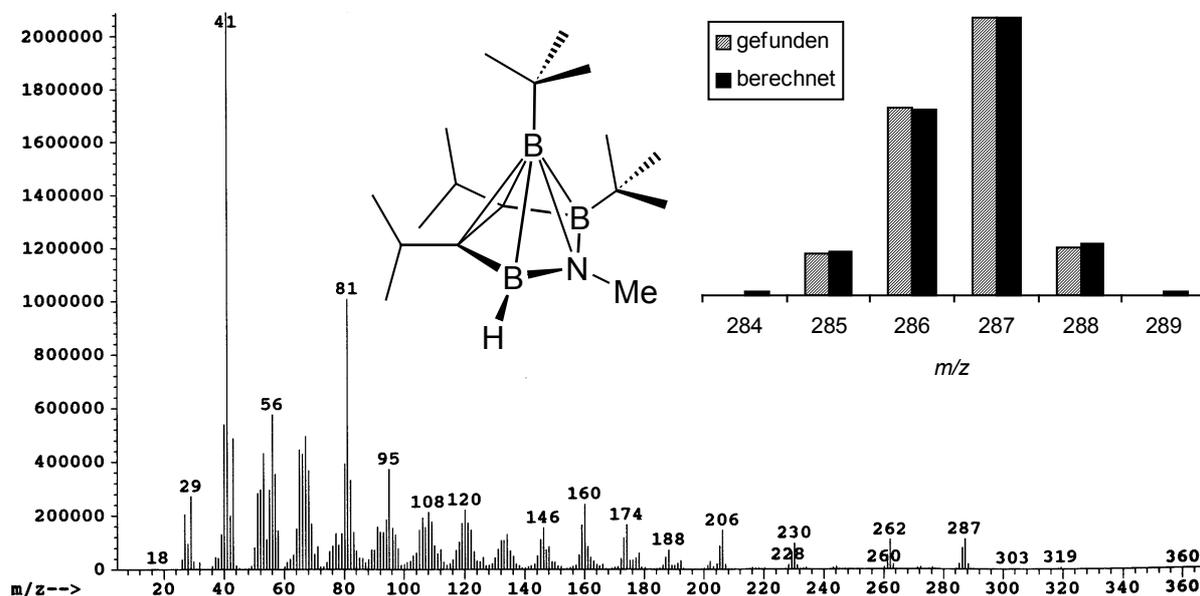
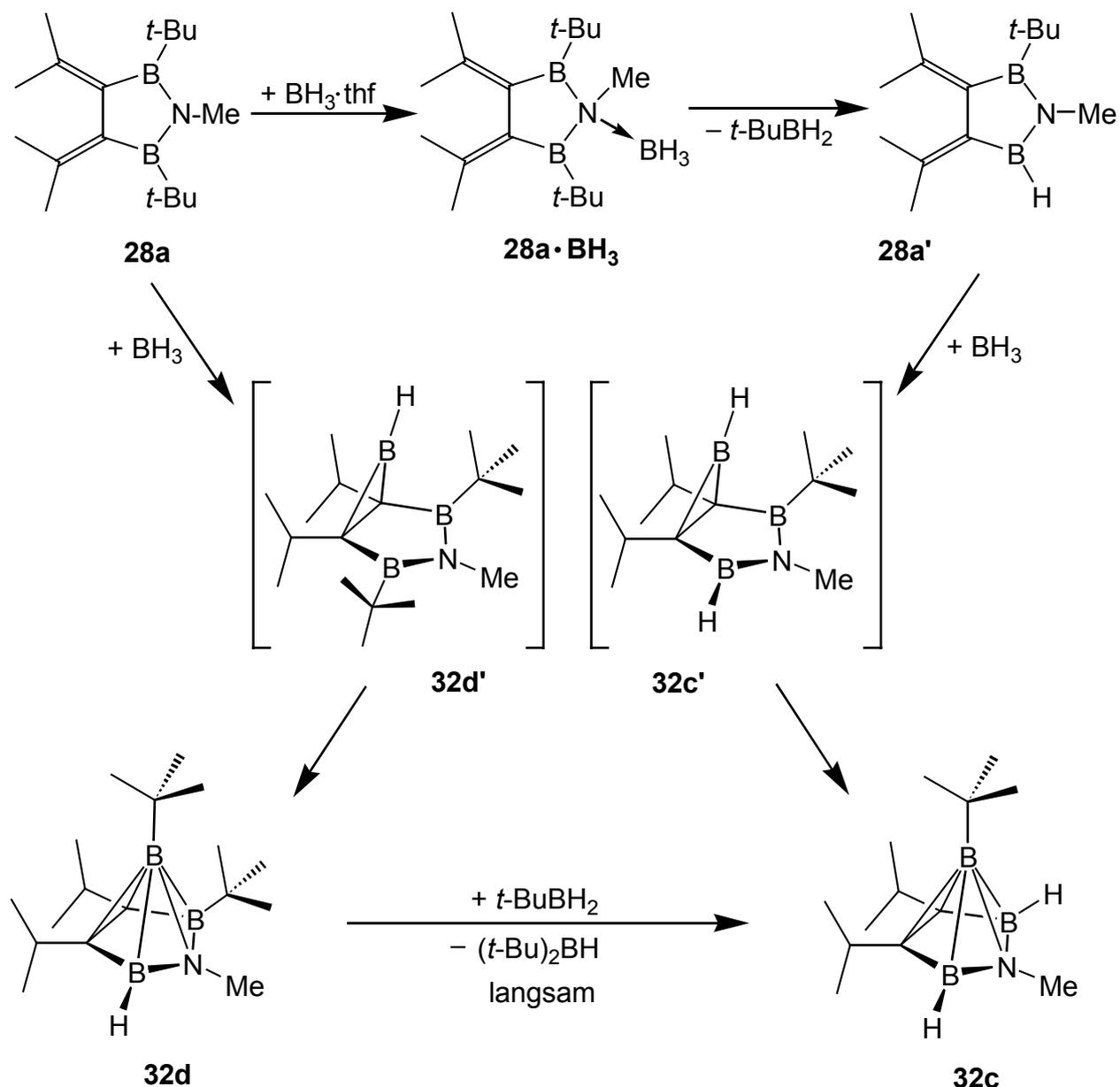


Abbildung 24. EI-Massenspektrum von **32d**.

Wird die Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ durchgeführt, ist das Produktverhältnis nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur ebenfalls etwa 1:2,5; aber im Gegensatz zur äquimolaren Umsetzung ist nur noch wenig Edukt vorhanden. Es entstehen jedoch vermehrt nicht identifizierte Nebenprodukte. Setzt man das Rohprodukt mit einem Überschuß an $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ um, kommt es zur Zersetzung der Azacarborane.

Die Trübung zu Anfang der Reaktion deutet auf die Bildung eines Adduktes von BH_3 an **28a** hin. In diesem Addukt sind die Boratome elektronisch weniger abgesättigt und es können leicht Alkylreste unter BH -Katalyse ausgetauscht werden.^[53] Dabei entsteht $t\text{-BuBH}_2$, das sich dimerisiert, und **28a'**, das mit BH_3 zu **32c** reagieren kann. Die Hauptreaktion ist jedoch die direkte Hydroborierung von **28a** oder **28a**· BH_3 durch BH_3 ohne daß ein Austausch stattfindet, wobei **32d** als Hauptprodukt gebildet wird. Da $(t\text{-BuBH}_2)_2$ in der Reaktionslösung neben Edukt und **28a'** nachgewiesen wird, ist ausgeschlossen, daß die Azacarborane **32c,d** aus einer Hydroborierung von **28a'** oder eines hypothetischen zweifach H-substituierten Azadiborolans mit dem dimeren $(t\text{-BuBH}_2)_2$ hervorgehen. Es ist im Gegensatz zum monomeren $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ sehr viel weniger reaktiv. Trotz Abwesenheit von BH_3 entsteht beim Erhitzen der Lösung

weiteres **32c**. Dabei können in der Lösung verschiedene Reaktionen ablaufen. Aus $t\text{-BuBH}_2$ kann vermehrt $(t\text{-Bu})_2\text{BH}$ und BH_3 entstehen, das dann mit **28a** wie oben beschrieben reagiert. Die Zunahme der Konzentration von **32c** läßt sich jedoch nur erklären, wenn $t\text{-BuBH}_2$ ein H-Atom auf das Azacarboran **32d** unter Bildung von $(t\text{-Bu})_2\text{BH}$ überträgt. Dieser zweite Austauschprozeß scheint relativ langsam zu sein, es wird auch nach Stunden kein vollständiger Umsatz gefunden. Ein Carboran mit drei t -Butylgruppen, das bei einer Reaktion von **28a** mit $(t\text{-BuBH}_2)_2$ entstehen könnte, wird nicht beobachtet. Das ist ein weiteres Indiz dafür, daß t -Butylboran in diesem System nicht im Sinne einer Hydroborierung aktiv ist.



Schema 18. Postulierter Reaktionsablauf bei der Hydroborierung von **28a**.

Infolge des sterischen Drucks zwischen den Isopropyl-, Tertbutyl- und Methyl-Substituenten in den postulierten Organoazaboran-Intermediaten **32d'** und **32c'** wandert eine B-*t*-Bu-Gruppe bei der Bildung der Azacarborangerüste in die *apex*-Position. Eine solche Umlagerung wird bei der Bildung der durylsubstituierten Heterocarborane **32a** und **36** (Kapitel 3.3.1.8, Seite 60) nicht beobachtet, weil der sehr sperrige Durylrest in der apicalen Position nicht genügend Platz hätte. Der postulierte Reaktionsablauf ist in Schema 18 aufgeführt.

Tabelle 24 enthält die ^{11}B -NMR-Daten der neuen Azacarborane. Die ^1H -NMR-Spektren der Mischung sind nicht interpretierbar.

Tabelle 24. ^{11}B -NMR-Daten [ppm] von **32c** und **32d** in C_6D_6 .

	32c	32d
<i>t</i> -BuB _{apical}	-34.2 (s, 1 B)	-32.3 (s, 1 B)
<i>t</i> -BuB _{basal}		30.1 (s, 1 B)
HB _{basal}	15.9 (d, 2 B, $^1J_{\text{BH}} \approx 160$ Hz)	15.9 (d, 1 B, $^1J_{\text{BH}} \approx 160$ Hz)

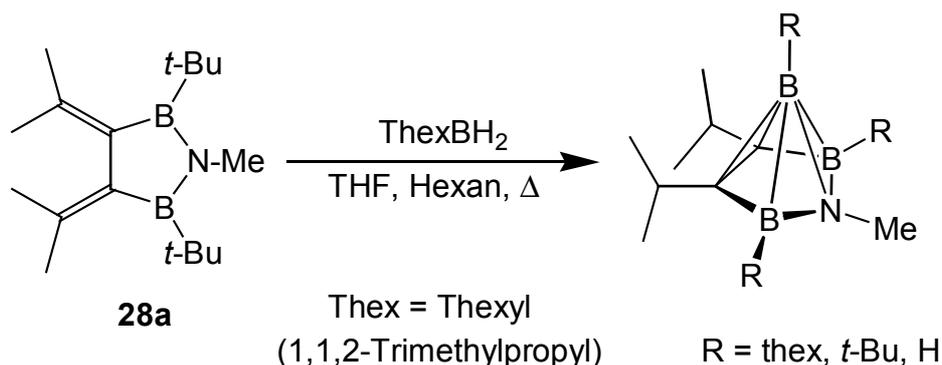
3.3.1.7 Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di-*t*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (**28a**) mit Thexylboran

Durch die Verwendung von Dithexyldiboran(6) als Hydroborierungsreagens soll der im vorherigen Kapitel vorgeschlagene Reaktionsablauf, bei dem *t*-Butylboran als unreaktiv eingestuft wird, überprüft werden. Danach sollte Thexylboran bei Raumtemperatur nicht reagieren und auch bei hohen Temperaturen nur eine geringe Bereitschaft zur Hydroborierung zeigen.

Bei Raumtemperatur werden das Azadiborolan **28a** und $(\text{thexBH}_2)_2$ in Hexan gelöst und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die ^{11}B -NMR-Untersuchung der Lösung läßt keine Reaktion erkennen. Nach zweistündigem Erhitzen auf 68 °C erscheinen zwei neue kleine Signale bei -33.9 und 15.5, die auf eine Reaktion schließen lassen. Nach sechsständigem Refluxieren sind die Signale intensiver geworden und man erkennt im ^{11}B -NMR-Spektrum neben viel Edukt und Thexylboran zwei Dubletts bei 15.5 und -10.5, ein sehr breites Signal bei 32 bis 34 ppm sowie ein Singulett

bei -33.9 ppm. Das Eduktsignal ist unsymmetrisch und zeigt auf der Hochfeldseite eine Schulter und ein weiteres wenig intensives Dublett, das von **28a'** stammt.

Erhitzt man die Lösung für weitere drei Tage unter Rückfluß und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im HV, kann man im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Dublett bei -10.5 ppm und kein Signal für Thexylboran mehr finden. Bei 24 ppm erkennt man nun ein weiteres Singulett, das vorher vom Thexylboransignal überlagert wurde.



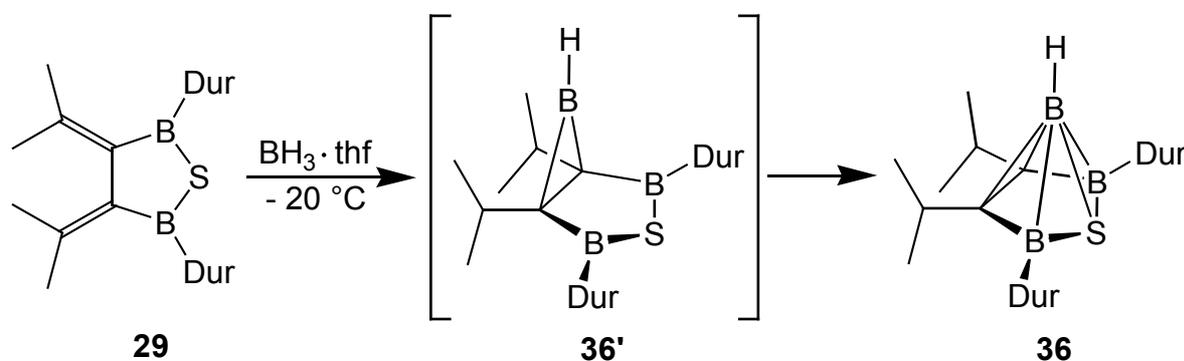
Schema 19. Reaktion von **28a** mit Thexylboran.

Die Resonanz im Eduktbereich ist jetzt symmetrisch und liegt bei 54 ppm, was auf einen Alkyltausch *t*-Butyl gegen Thexyl hinweist. Das Auftreten von Verbindung **28a'** und eines Dubletts bei 15.5 ppm zeigen, daß ein H-Alkyl-Austausch stattfindet und basal wasserstoffsubstituierte Azacarborane entstanden sind. Die relativ große Breite der Resonanz bei -33.9 ppm wird vermutlich von einer Mischung aus apical *t*-Butyl- und Thexyl-substituierten Verbindungen verursacht. GC/MS-Untersuchungen und ein CI-Massenspektrum bringen leider keinen Aufschluß darüber, welche Derivate entstehen und ob auch vollständig alkylsubstituierte Azacarborane darunter sind. Die Reaktion von **28a** mit Thexylboran bestätigt, daß die dimeren Dialkyldiboran(6)-Derivate nicht sehr reaktiv sind. Um eine Hydroborierungsreaktion eingehen zu können, müssen sie zuerst in die monomeren Einheiten gespalten werden. Dies ist erst bei erhöhten Temperaturen günstig und wird von H- und Alkyltauschreaktionen begleitet. Ein Beweis für eine Hydroborierung von **28a** durch ein AlkylBH_2 -Teilchen konnte weder für $t\text{-BuBH}_2$ noch für ThexBH_2 gefunden werden. Alle Hinweise sprechen für BH_3 als reaktive Spezies.

3.3.1.8 *Nido*-4,5-Diisopropyl-3,6-diduryl-2-thia-4,5-dicarbahexaboran(5) (**36**)

Die von V. Beez synthetisierten Thiadicarbahexaboran-Derivate^[19] sind die bisher einzigen Vertreter der kleinen Thiacarborane. Über andere Verbindungen dieses Typs mit $n \leq 7$ wird in der Literatur nicht berichtet. Es ist deshalb von Interesse, neue Thiacarboranderivate herzustellen und analytisch zu untersuchen.

29 wird in Hexan gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ versetzt. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in reichlich Hexan aufgenommen und filtriert. Die Lösung wird eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. **36** fällt in 60 % Ausbeute als übelriechender, farbloser, in Hexan schwerlöslicher Feststoff an. Hinweise auf die Bildung eines Thiadihydrodiborols wie bei der Darstellung des Azacarborans **32a** werden auch bei der Verwendung eines Überschusses an $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ nicht gefunden. Stattdessen kann in diesem Fall als Nebenprodukt Diduryldiboran(6) isoliert werden. Wie für die Azacarborane **32a-d** ist für das Thiacarboran **36** mit 16 Gerüstelektronen eine *nido*-Struktur zu erwarten.



Schema 20. Darstellung des Thiacarborans **36**.

Die NMR-Spektren ähneln denen des Azacarborans **32a**. Im Protonenresonanzspektrum einer C_6D_6 -Lösung sieht man ein Singulett für die aromatischen Durylwasserstoffatome, ein Septett und zwei Dubletts für die Isopropylgruppen, wobei das Septett teilweise von den vier Singulett für die Durylmethylgruppen verdeckt wird. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt fünf Signale im Aromatenbereich, drei Signale für die Isopropylgruppen und vier Resonanzen für die Methylgruppen der Durylsubstituenten. Im ^1H -NMR-Spektrum einer CDCl_3 -Lösung ist das Septett vollständig zu sehen, zwei der vier Singulett für die Duryl-Methylgruppen fallen zu einem leicht

verbreiterten Signal zusammen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man nur noch ein Signal für Isopropyl- CH_3 erkennen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum enthält zwei Resonanzen: ein Singulett für die basalen Boratome bei 28.5 und ein Dublett für die apicale BH-Gruppe bei -35.2 ppm. Die B-H-Kopplung liegt bei 216 Hz und hat damit etwa den Wert des Azacarborans **32a**. Tabelle 25 zeigt die NMR-Daten des Thiacarborans **36**.

Tabelle 25. NMR-Daten [ppm] von **36** in C_6D_6 .

	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{11}B -NMR
Duryl- H	6.95 (s, 2 H)		
<i>o</i> -Duryl- CH₃	2.50 (s, 6 H)	21.1*	
	2.33 (s, 6 H)	20.7*	
<i>m</i> -Duryl- CH₃	2.16 (s, 6 H)	20.5*	
	2.14 (s, 6 H)	20.0*	
CH(CH₃) ₂	1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H)	23.28	
	1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H)	23.23	
CH (CH ₃) ₂	2.53 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2 H)	28.6	
C -CH(CH ₃) ₂		n. b.	
B- C_{Aryl}		n. b.	
C_{Aryl}		138.0, 134.9, 133.62, 133.57, 132.3	
BH_{apical}	n. b.		-35.2 (d, $^1J_{\text{BH}} = 216 \pm 3$ Hz)
B_{basal}			28.5

* untereinander nicht abgesichert

Der Unterschied der Verschiebungen der basalen Boratome in den Azacarboranen des Typs **32** und im Thiacarboran **36** ist mit 5.3 ppm viel geringer als in den entsprechenden Diborolanen ($\Delta\delta = 18$ ppm). Die Heteroatome darin sind sp^2 -hybridisiert und das freie Elektronenpaar im p-Orbital am O, N, P oder S tritt in Wechselwirkung mit den leeren p-Orbitalen an den benachbarten Boratomen. Im Oxa- und im Azadiborolan können die Orbitale sehr gut überlappen, denn es handelt sich

ausschließlich um 2p-Orbitale. Das führt zu einer starken elektronischen Absättigung der Boratome und macht sich durch eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bemerkbar. Das in Frage kommende freie Elektronenpaar am S- oder P-Atom des Thia- oder Phosphadiborolans befindet sich in einem 3p-Orbital. Seine diffusere Gestalt ermöglicht nur eine mäßige Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit den 2p-Orbitalen der Boratome. Die ^{11}B -NMR-Resonanz erscheint folglich bei entsprechend tieferem Feld. In den Heterocarboranen gibt es für die Heteroatome eine zusätzliche Bindung zum apicalen Boratom. Um in diesem Fall eine optimale Überlappung mit allen Boratomen zu erreichen, ist einerseits eine Abwinkelung des basalen Fünfringes entlang des B-B-Vektors erforderlich, andererseits erfolgt auch eine geringe Umhybridisierung am Heteroatom. In der Kristallstruktur des Azacarborans **32a** (Kapitel 3.3.1.2) liegen die Atome B1, B2, N1 und C3 nicht mehr in einer Ebene. Der Methyl-N-Vektor weicht um 10.5° davon ab und der s-Anteil der Orbitale am N, die mit B1, B2 und C3 wechselwirken, steigt. Der Orbitallappen am N, der von der apicalen Seite wegweist und zu keiner Überlappung fähig ist, wird kleiner, derjenige, der zum Gerüst hinweist, wächst entsprechend, was bei der Geometrie im *nido*-Cluster für die stärkste Wechselwirkung sorgt. Durch die Ausbildung von delokalisierten Molekülorbitalen in den Carboranen – man spricht auch von dreidimensionaler Aromatizität^[54] – verteilt sich die vom Heteroatom beige-steuerte Elektronendichte über das ganze Gerüst. Die Folge ist ein kleinerer Unterschied bei den chemischen Verschiebungen der Boratome verglichen mit den Diborolanen und eine Aufweitung der B-N- bzw. B-S-Abstände. Die Tendenz, daß das Schwefelatom nur zu einer geringeren elektronischen Absättigung bzw. Überlappung fähig ist, bleibt jedoch in abgeschwächter Form erhalten und kann auch in den Verschiebungen der apicalen Boratome abgelesen werden.

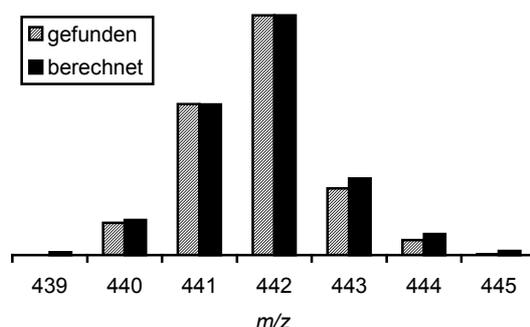


Abbildung 25. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **36**.

Im EI-Massenspektrum von **36** erkennt man den Molekülionenpeak bei $m/z = 442$ als Basispeak. Bei $m/z = 399$ findet man das Fragment $M^+ - i\text{-Pr}$ mit 21 % Intensität, bei $m/z = 266$ $M^+ - i\text{-Pr} - \text{Dur}$ (46 %) und bei $m/z = 223$ $M^+ - i\text{-Pr}_2 - \text{Dur}$ (30 %).

3.3.1.9 Kristallstrukturanalyse von **36**

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Hexanlösung erhalten. Das Thiacarboran **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 23.9309(5)\text{ \AA}$, $b = 7.4024(2)\text{ \AA}$, $c = 15.7655(4)\text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 102.265(2)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 2729.05\text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die wichtigsten Daten zur Struktur sind in Tabelle 26 und Tabelle 27 zusammengetragen.

Wie beim Azadicarbahexaboran **32a** tritt auch bei **36** im Kristall eine Fehlordnung der Isopropylgruppen und des Heteroatoms zusammen mit der apicalen Einheit auf. Sie erzeugt eine kristallographische C_2 -Symmetrie in dem (fehlgeordneten) System.

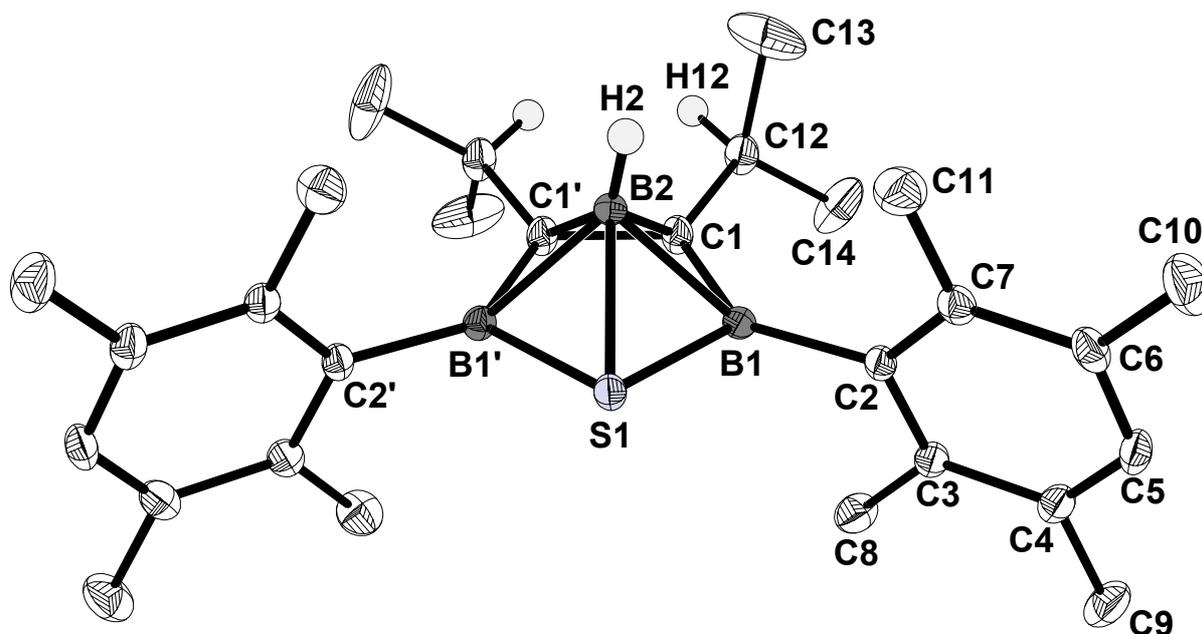


Abbildung 26. Struktur von **36** im Kristall.

Tabelle 26. Ausgewählte Bindungsabstände in **36**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
S1-B1	1.881(3)	B2-H2	1.014(34)
S1-B1'	1.860(4)	B1-C2	1.577(3)
S1-B2	1.989(4)	C2-C3	1.412(3)
C1-B1	1.493(3)	C3-C8	1.510(3)
C1-C1'	1.508(4)	C3-C4	1.403(3)
C1-B2	1.632(5)	C4-C5	1.378(3)
C1-C12	1.526(3)	C4-C9	1.512(3)
C12-C14	1.466(8)	C5-C6	1.385(3)
C12-C13	1.550(8)	C6-C7	1.407(3)
C12-H12	0.964(31)	C6-C10	1.510(3)
B1-B2	1.917(5)	C7-C2	1.413(3)
B1'-B2	1.892(5)	C7-C11	1.505(3)

Tabelle 27. Ausgewählte Bindungs- und Ebenenwinkel in **36**.

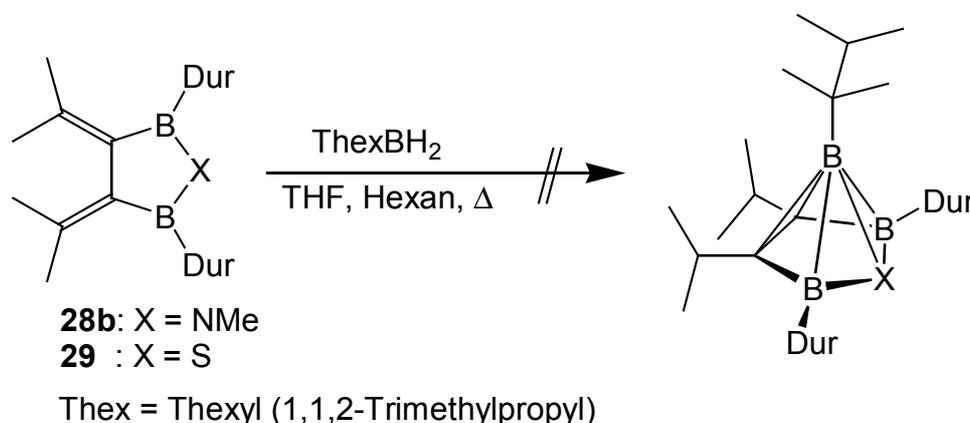
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
S1-B2-B1'	58.75(14)	C1-B1-S1	105.59(15)
B1'-B2-C1'	75.13(18)	C12-C1-B2	132.96(22)
C1'-B2-C1	61.37(18)	C2-B1-B2	141.40(20)
C1-B2-B1	75.51(18)	C12-C1-B1	124.12(16)
B1-B2-S1	59.30(15)	C12-C1-C1'	120.58(11)
B1-S1-B1'	96.17(12)	C13-C12-C1	110.15(34)
S1-B1-C2	117.21(15)	C14-C12-C1	112.0(5)
C2-B1-C1	136.72(16)	C13-C12-C14	110.3(7)
B1-S1-B1'	96.17(12)	H12-C12-C13	111.7(18)
C1'-C1-B1	115.30(10)	H12-C12-C14	97.1(19)
Ebenen	Winkel [°]	Ebenen	Winkel [°]
[C1'-B2-C1]/[B1'-C1'-C1-B1]	55.57	[B1-S1-B1']/[B1-C1-C1'-B1']	11.96
Durylring/[B1'-C1'-C1-B1]	89.67		

Die gefundene Struktur bestätigt die *nido*-Anordnung der Gerüstatome. Analog zu den entsprechenden Stickstoffverbindungen sind die B-S-Abstände gegenüber dem Thiadiborolan deutlich aufgeweitet, die B-C-Bindungen im basalen Fünfring verkürzt. Die vier Atome B1, C1, C1', und B1' liegen in einer Ebene, das Schwefelatom ist um ca. 12° aus dieser Ebene zum apicalen Boratom hin abgewinkelt. Der Winkel zwischen dem Dreiring C1-C1'-B2 und der Ebene B1-C1-C1'-B1' beträgt 55.6°. Die Durylringe stehen senkrecht dazu.

3.3.1.10 Umsetzungen der Heterodiborolane **28b** und **29** mit Thexylboran

Lösungen des Aza- und des Thiadiborolans in Hexan werden bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent einer Lösung von Thexylboran in THF versetzt. Nach 15-stündigem Rühren zeigen die ¹¹B-NMR-Spektren der Lösungen nur die Signale der Edukte. Auch nach zweistündigem Refluxieren kann keine Reaktion beobachtet werden; die NMR- und Massenspektren zeigen nur Edukt.

Als Gründe für die nicht eingetretene Hydroborierung mit Thexylboran sind die dimere Struktur und der große Raumanpruch der Thexylgruppe zu nennen. Die Abschirmung der Doppelbindungen in den Diborolanen durch die Durylgruppen ist offensichtlich noch effektiver als in der *t*-Bu-substituierten Verbindung **28a**, so daß hier sowohl eine Hydroborierung als auch ein Ligandenaustausch verhindert wird.



Schema 21. Umsetzung der Heterodiborolane **28b** und **29** mit Thexylboran.

3.3.1.11 Umsetzung des Oxadiborolans 26 mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$

Eine Hydroborierung des Oxadiborolans analog den Darstellungen der Heterodicarbahexaborane würde zu einem sehr interessanten Molekülsystem führen. Wie Rechnungen von P. v. R. Schleyer et al. zeigen^[12], käme es zu einer Konkurrenz um die elektronische Absättigung der Boratome. Zwei Geometrien sind möglich: In einer klassischen Organoboranstruktur sättigt der Sauerstoff die benachbarten Boratome im Fünfring relativ stark elektronisch ab, das Boratom des Dreirings geht keine weiteren Wechselwirkungen ein. Im Gegensatz dazu erhält eine polyedrische Carboranstruktur ihren Energiegewinn durch die Ausbildung einer dreidimensionalen sechs-Elektronen-Aromatizität infolge von Mehrzentrenbindungen. Voraussetzung dafür ist, daß der Sauerstoff zwei Elektronen für das aromatische System zur Verfügung stellt. Das Gleichgewicht zwischen beiden Formen wird durch die borständigen Substituenten beeinflusst. Je mehr sie in der Lage sind, Elektronendichte zur Verfügung zu stellen, um so stärker wird die Organoboranstruktur bevorzugt. Bei der Bildung der Heterodicarbahexaborane **32a-d** und **36** wird sie als Übergangszustand formuliert.

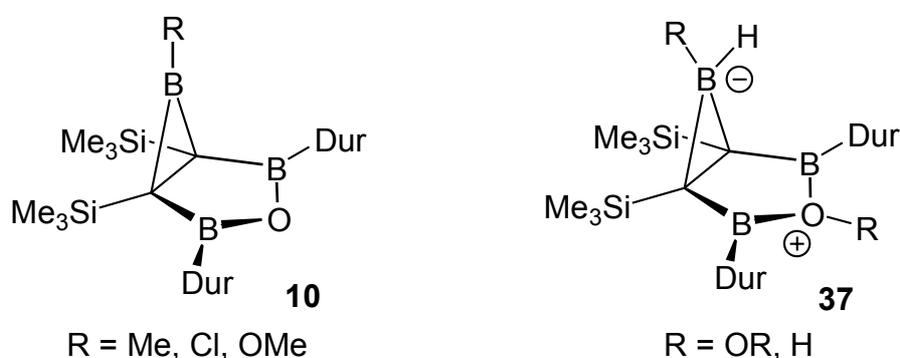
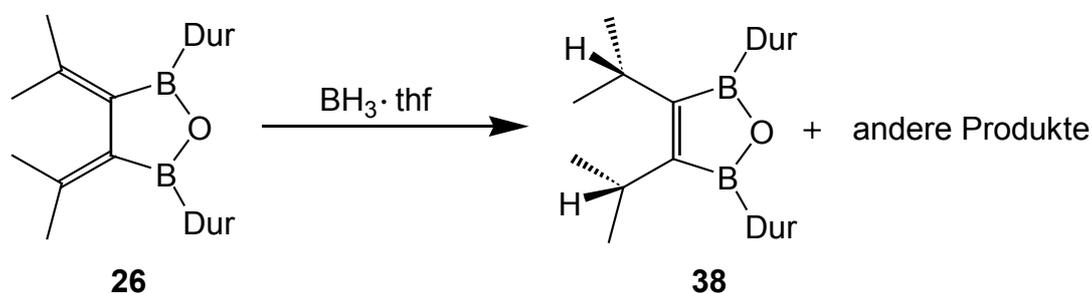


Abbildung 27. Bicyclische Oxaborane.^[12]

A. Berndt et al. konnten eine Reihe von Verbindungen mit bicyclischer Geometrie herstellen.^[12] Bei den zwitterionischen Verbindungen vom Typ **37** wird diese Struktur durch eine Hyperkonjugation mit den endocyclischen C-B-Bindungen als Folge der erhöhten Elektropositivität des Dreiringboratoms und des nur schwachen elektronischen Einflusses des positiv geladenen Sauerstoffatoms stabilisiert. In den Verbindungen der Art **10** gibt der Sauerstoff Elektronendichte an die

Nachbarboratome ab, das Boratom des Dreirings ist weniger elektropositiv als in **37** und Hyperkonjugation spielt nur noch eine untergeordnete Rolle. In diesen Verbindungen sind die stabilisierenden Effekte der Substituenten und des Sauerstoffatoms größer als der Energiegewinn durch die Ausbildung einer Clusterstruktur mit einem dreidimensionalen aromatischen System. Sauerstoffatome stellen offensichtlich viel weniger leicht zwei Elektronen zur Verfügung als z. B. Schwefel oder Stickstoff. Es ist also auch nicht verwunderlich, daß es bis heute nur sehr wenige Berichte über die Darstellung von polyedrischen Oxaboranen gibt, in denen der Sauerstoff Teil des Clusters ist. Bei den bekannten Verbindungen handelt es sich um große Oxaborate^[55] und ein Oxaplatinadecaboran^[56]. Über Oxacarborane ist bisher nicht berichtet worden. Die hier erwähnten Rechnungen von Schleyer et al.^[12] geben aber einen Hinweis darauf, daß ein vollständig mit Wasserstoff substituiertes bzw. in apicaler Position methyliertes *nido*-Oxadicaheptaboran(5), in denen die Substituenteneinflüsse weitgehend minimiert sind, stabil sein sollte (siehe hierzu auch das nächste Kapitel).

Setzt man das Oxadiborolan **26** in Hexan bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ um, kann man nach 10 bis 15 Stunden den Großteil des Eduktes durch Kristallisation zurückgewinnen. Im Massenspektrum der Mutterlauge findet sich ein Peak bei $m/z = 414$, den man dem Oxadihydrodiborol **38** zuordnen kann. Läßt man länger rühren oder erhitzt die Lösung, entsteht eine Mischung von Produkten, die nicht identifiziert werden konnten. Bei einigen Umsetzungen treten im ^{11}B -NMR-Spektrum relativ breite Resonanzen bei etwa -19 und 30 ppm auf.



Schema 22. Umsetzung des Oxadiborolans mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$.

Die Reaktion des Oxadiborolans mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ scheint sehr viel komplexer zu sein als die Hydroborierungen der Aza- und Thiadiborolane. Möglicherweise entsteht zunächst ein Produkt mit der oben erwähnten bicyclischen Organoboranzstruktur, welches dann aber reaktiv genug ist, selbst weitere (Hydroborierungs- oder Ringöffnungs-)Reaktionen einzugehen. Eine Stabilisierung zum Oxacarboran findet nicht statt.

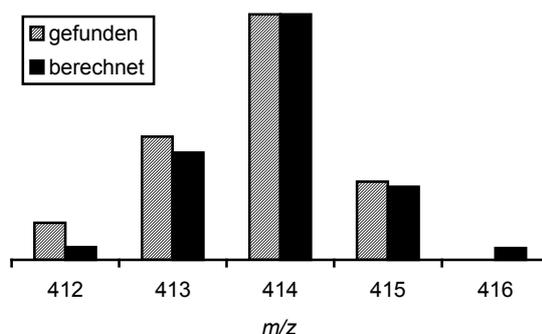


Abbildung 28. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von **38**.

3.3.1.12 Diskussion des Reaktionsablaufs bei der Hydroborierung von Diborolanen

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welche thermodynamischen und kinetischen Faktoren Heterodicarbahexaborane stabilisieren oder destabilisieren und welchen Einfluß sie auf die Hydroborierungsreaktionen haben, die zu den Heterocarboranen führen. Für vier vollständig wasserstoffsubstituierte Modellsysteme, die sich nur durch die Gruppen NH, PH, O und S unterscheiden, ist in Abbildung 29 der Energieunterschied zwischen der klassischen bicyclischen Organoboranzstruktur und der nichtklassischen *nido*-Carboranzstruktur aufgeführt. Die MP2(fc)/6-31+G* Rechnungen von M. Hofmann^[57] zeigen, daß für alle Systeme die Bildung einer Heterocarboranzstruktur günstig sein sollte. Für das Sauerstoffsystem findet man aber nur eine sehr geringe Stabilisierungsenergie, und durch die Anwesenheit von Substituenten mit positiven induktiven oder mesomeren Effekten würde die bicyclische Struktur bevorzugt werden.

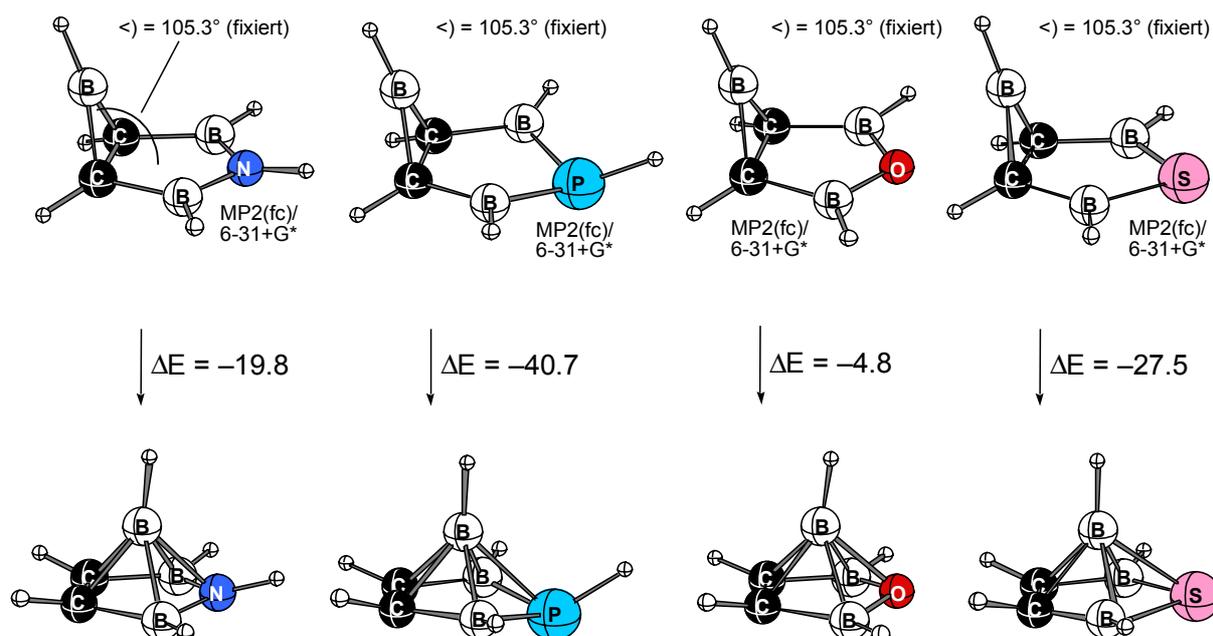
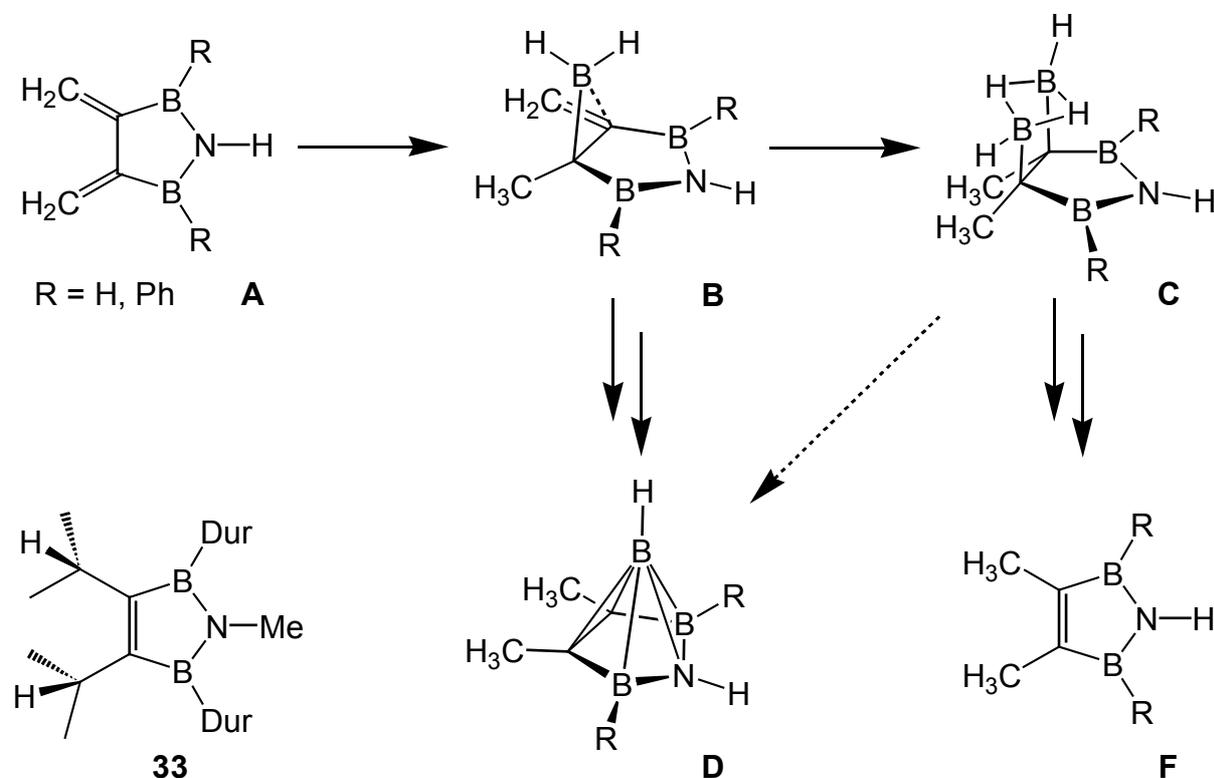


Abbildung 29: Abschätzung von ΔE (kcal/mol) für den Übergang Bicyclus \rightarrow nido-Cluster.

Weitere Rechnungen zeigen, daß eine Methylgruppe in der apicalen Position das *nido*-Gerüst nicht destabilisiert, daß aber schon zwei Methylgruppen an den C-Atomen der basalen Ebene zu einer klassischen Struktur führen.^[12] Die in Kapitel 3.3.1.11 beschriebene Umsetzung des durylsubstituierten Oxadiborolans **26** sollte demnach also ein Organoboran des Typs **10** und kein Oxacarboran ergeben. Die Stabilisierungsenergie für das Azacarboran ist etwa fünfmal so groß wie für die Sauerstoffverbindung. Daß der *nido*-Cluster trotzdem noch reaktiv ist, zeigt die Beobachtung, daß die *t*-Butyl-substituierten Azacarborane **32c,d** durch die Anwesenheit von überschüssigem $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ zersetzt werden. Für die Systeme der schwereren Homologen Phosphor und Schwefel werden die größten Energiegewinne für eine Clusterbildung berechnet. Diese Elemente stellen wegen ihrer geringeren Elektronegativität leichter zwei Elektronen für den Aufbau eines *nido*-Gerüsts zur Verfügung und können auf Grund ihrer diffuseren Orbitale die benachbarten Boratome nicht so stark elektronisch absättigen, was ebenfalls die polyedrische Struktur begünstigt.

Weitere *ab initio* Rechnungen von M. Hofmann zum Reaktionsablauf der Hydroborierung sollen zeigen, welche Übergangszustände und Zwischenprodukte bei der Bildung der Heterocarborane durchlaufen werden und eine Erklärung für die Entstehung des Azadihydrodiborols **33** bei der Anwesenheit eines Überschusses an

$\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ liefern. Als Ausgangsverbindungen wurden 3,4-Dimethylen-1-aza-2,5-diborolan und das B-phenylsubstituierte Derivat gewählt (**A**), aus denen über **B** und **C** die Produkte **D** und **F** entstehen.



Schema 23. Edukte (**A**), Zwischenprodukte (**B**, **C**) und Produkte (**D**, **F**) der Hydroborierungsreaktion.

In Schema 23 und Abbildung 30 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Startpunkt der Reaktion sind die Azadiborolane **A** und drei Teilchen $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$. Der Übergangszustand (**A/B**) der ersten Hydroborierung ist ein Addukt von BH_3 an eine der Doppelbindungen. Es resultiert Verbindung **B**, in der die Lewis-acide BH_2 -Gruppe mit dem benachbarten sp^2 -C-Atom wechselwirkt. Die zweite Hydroborierung kann entweder intramolekular stattfinden, wobei über **B/D** und einen niedriger liegenden bicyclischen Übergangszustand (nur für das Phenylderivat stabil) das Azacarboran **D** entsteht, oder es erfolgt ein Angriff eines zweiten Teilchens $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ auf die Doppelbindung und es entsteht das BHB-verbrückte **C**. Der Übergangszustand **B/C** dieser Reaktion liegt deutlich tiefer als der für die intramolekulare Reaktion.

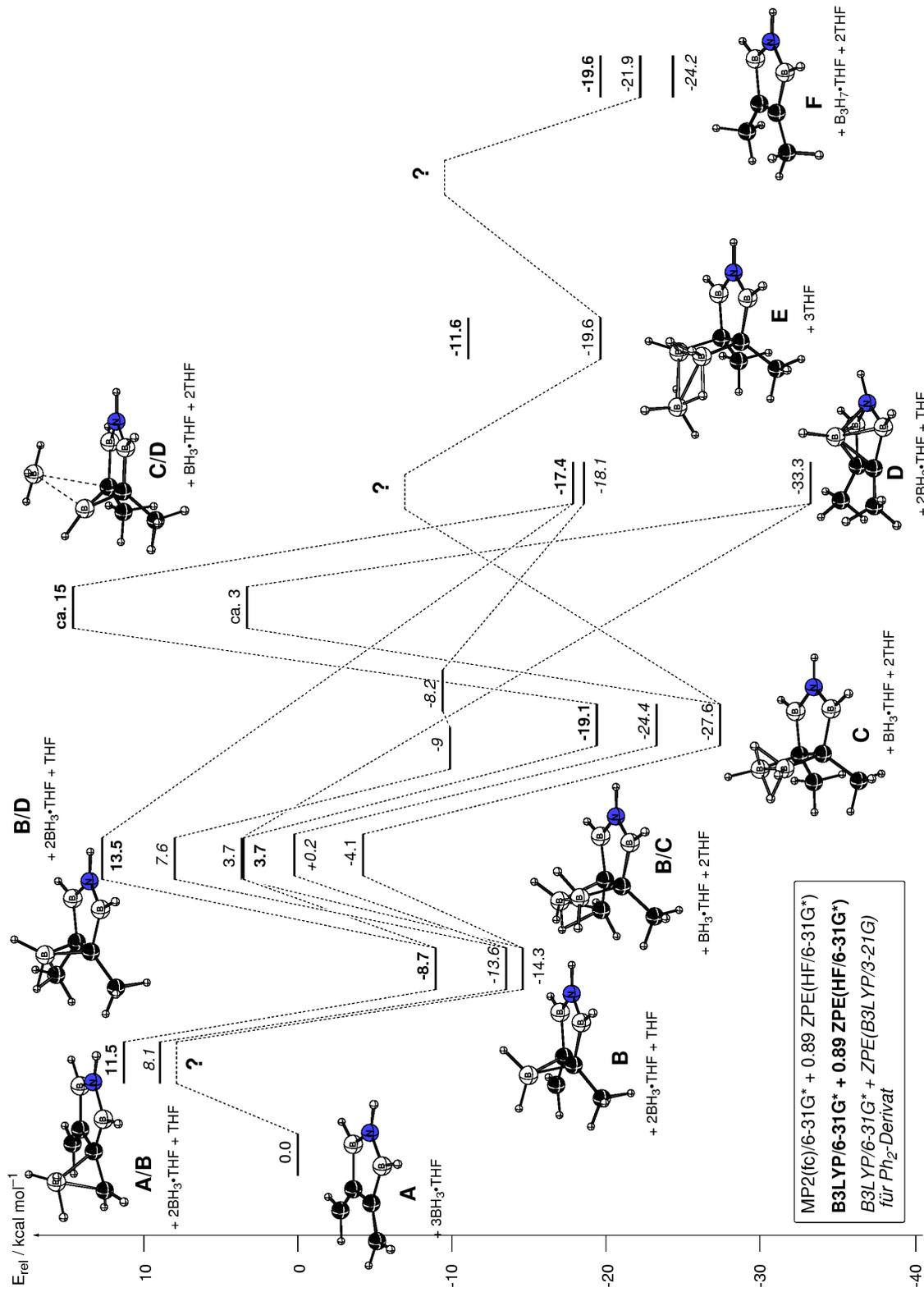


Abbildung 30. Berechneter Reaktionsverlauf der Hydroborierung von A.

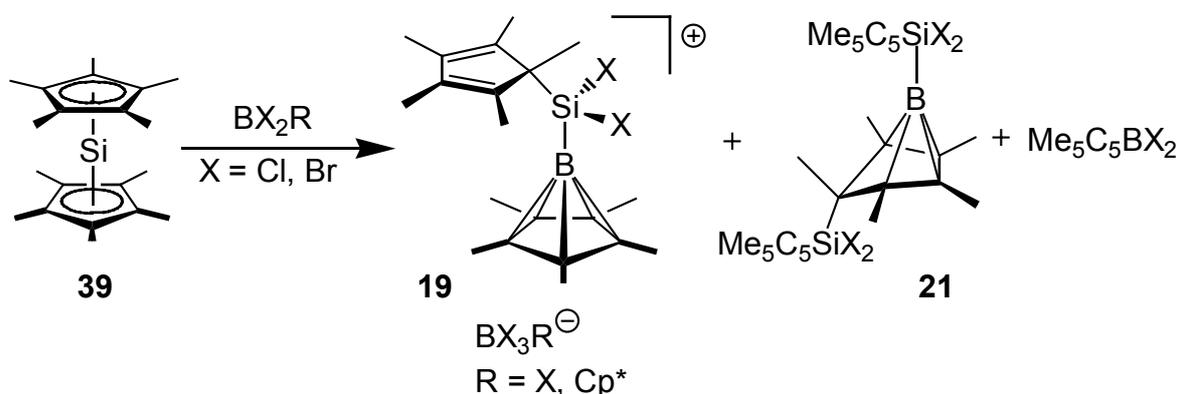
Daher kann man annehmen, daß mit einem Überschuß BH_3 , geeignete Bedingungen vorausgesetzt, bevorzugt **C** entsteht. Durch Abspaltung von BH_3 aus **C** kann im Prinzip ebenfalls direkt das Azacarboran **D** gebildet werden, der Übergangszustand **C/D** liegt jedoch relativ hoch und macht diesen Reaktionsweg damit unwahrscheinlich. Günstiger ist hier die Rückreaktion (Dehydroborierung). Eine Verbindung vom Typ **C** kann bei der Reaktion von $\text{Li}[\text{BH}_4]$ mit dem chloresubstituierten Azadiborolan **17** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Sie spaltet bei der GC/MS-Messung mit einer Injektortemperatur von $130\text{ }^\circ\text{C}$ kein BH_3 unter Bildung des Azacarborans ab, sondern fragmentiert erst im Massenspektrometer. In Kapitel 3.3.1.1 (Seite 39) wird eine solche Verbindung als Vorstufe des durylsubstituierten Azadihydrodiborols **33** postuliert. Um zum Azadiborol zu gelangen, müßte aus **C** formal das sehr instabile und energiereiche B_2H_4 (oder sein THF-Addukt) abgespalten werden, das sich danach mit einem weiteren Teilchen $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ zu $\text{B}_3\text{H}_7\cdot\text{thf}$ stabilisieren kann. Wahrscheinlicher ist, daß sich zuerst $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ an **C** anlagert und dann $\text{B}_3\text{H}_7\cdot\text{thf}$ aus dem Molekül austritt. Die zugehörigen Übergangszustände **C/E** und **E/F** für dieses Szenario konnten nicht gefunden werden, der Übergangszustand **C/E** für die Anlagerung von $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ sollte aber nicht besonders hoch liegen. Somit bleibt die Abspaltung von $\text{B}_3\text{H}_7\cdot\text{thf}$ der kritische Punkt bei der Bildung des Azadihydrodiborols. In **E** ist die Struktur von B_3H_7 schon vorgebildet, es müssen lediglich zwei verbrückende Wasserstoffatome in eine terminale Position wechseln und die B-C-Bindungen gespalten werden, was durch ein eintretendes THF-Molekül initiiert werden könnte. Die Systeme **C** + $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ + 2 THF und **F** + $\text{B}_3\text{H}_7\cdot\text{thf}$ + 2 THF liegen energetisch auf etwa gleichem Niveau, das Azacarboran **D** + 2 $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ + THF etwas höher (der Wert $-33.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die MP2-Rechnung entsteht durch eine methodenbedingte Überbewertung der Elektronenkorrelation, die bei einer Azacarboranstruktur mit ihren hohen π -Bindungsanteilen stärker in Erscheinung tritt). Der elektronische Einfluß von borständigen Phenylsubstituenten ist gering. Die relativen Energien bezüglich **A** werden für alle Punkte der Reaktionskoordinate der B-phenylsubstituierten Derivate leicht abgesenkt, die gesamte Reaktionssequenz ändert sich dadurch aber kaum. Bei dem in dieser Arbeit schon besprochenem realen System könnte jedoch der sterische Anspruch der *ortho*-Methylgruppen der Durylreste von Bedeutung sein und das Diborol begünstigen. Eine durylsubstituierte Verbindung vom Typ **C** kann jedenfalls nicht nachgewiesen werden, wohl aber eine mit Wasserstoffsubstituenten (**35**), (S. 52).

Für Hydroborierungsreaktionen der verschiedenen Heterodiborolane gilt unter Berücksichtigung aller in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse, daß die Verwendung der sterisch stark abschirmenden Durylgruppen die einfache Synthese und Isolierung der *nido*-Heterodicarbahexaborane **32a** und **36** ermöglicht. Je kleiner die borständigen Reste werden, um so mehr Nebenprodukte entstehen bei der Hydroborierung. So wird die Reaktion des *t*-Butyl-substituierten Azadiborolans von einem Substituentenaustausch begleitet, und es entstehen zwei Azacarboranderivate, die sich nicht voneinander bzw. vom Edukt trennen lassen. Ein Überschuß an $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ führt zu weiteren Reaktionen. Sind die Boratome wasserstoffsubstituiert, ergibt die Hydroborierung eine komplizierte Mischung von Boranen, die das *nido*-Azadicarbahexaboran nur als Nebenprodukt enthält. Alkylborane hydroborieren die Azadiborolane **28a,b** entweder gar nicht oder nur sehr langsam bei erhöhten Temperaturen, wobei dann auch Nebenreaktionen auftreten. Diese Ergebnisse verdeutlichen die hohe Reaktivität des $\text{C}_2\text{B}_3\text{N}$ -Gerüsts, wenn die Borzentren sterisch nicht abgeschirmt sind. Der berechnete Energiegewinn für den Übergang von der bicyclischen zur Azacarboranstruktur (Abbildung 29) ist für das Azacarboran relativ gering, während insbesondere für ein bislang noch nicht synthetisiertes *nido*-Phosphadicarbahexaboran ein sehr stabiles System vorrausgesagt wird. Ein mehrfach alkylsubstituiertes Oxadicarbahexaboran sollte nach diesen Rechnungen nicht stabil sein und wird bei der Hydroborierung des Oxadiborolans **26** auch nicht beobachtet.

3.3.2 *Nido*-2,3,4,5,6-Pentacarbahexaborane(6)

Borverbindungen lassen sich oxidativ an elektronenarme Übergangsmetallzentren addieren. Dabei können sowohl B-B-Bindungen von Diboran(4)-Derivaten^[58] als auch B-Halogen^[59] und B-H-Bindungen^[60] gespalten werden, um Bor-Metall-Bindungen zu knüpfen. Erste Versuche, dieses Reaktionsprinzip auf das Hauptgruppenelement Silicium zu übertragen, wurden kürzlich von P. Jutzi et. al. durchgeführt.^[25] Decamethylsilicocen (**39**),^[61] eine stabile zweiwertige Siliciumverbindung,^[62] wurde mit verschiedenen Bor-Halogen-Verbindungen umgesetzt. Im ersten Schritt findet eine Insertion des Siliciums in eine Bor-Halogen-Bindung statt, gefolgt von einer

Übertragung eines Cp*-Restes vom Silicium zum Bor und eines Cl-Atoms vom Bor auf das Siliciumatom. Abstraktion eines Halogenid-Ions durch ein weiteres Molekül des Borhalogenids führt schließlich zur Bildung neuer Derivate der polyedrischen *nido*-Pentacarbahexaboran-Kationen (**19**). Einige wenige Beispiele dieser Verbindungsklasse sind schon länger bekannt.^[24] Mit der Bor-Komponente BCl₃ oder BBr₃ entstehen außerdem noch die interessanten neutralen Verbindungen vom Typ **21**, die sich als die ersten Vertreter der *arachno*-Tetracarbapentaborane beschreiben lassen.^[25]



Schema 24. Reaktion von Cp^*_2Si mit BX_2R .

Es soll untersucht werden, wie Diboran(4)-Derivate mit Decamethylsilicocen reagieren, und ob sich das Reaktionsverhalten auch auf die einwertige Galliumverbindung Cp^*Ga übertragen läßt. Der Einsatz von Diboran(4)-Verbindungen bietet prinzipiell die Möglichkeit, daß auch borreichere Gerüste als C_5B und C_4B entstehen. Über die Reaktivität von Cp^*Ga gegenüber Borhalogeniden ist bisher nichts bekannt.

3.3.2.1 Reaktion von Cp^*_2Si (**39**) mit B_2Cl_4

Zu einer Lösung von Decamethylsilicocen in Pentan wird bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ein Äquivalent B_2Cl_4 kondensiert. Es entsteht sofort eine rot-braune Suspension. Nach dem langsamen Auftauen auf Raumtemperatur resultiert eine gelbe Lösung, aus der sich ein farbloser Feststoff absetzt, der sich bereits mit geringsten Spuren Sauerstoff violett verfärbt. Die NMR-Spektren des Feststoffes in d_8 -THF zeigen drei schlanke

^1H -Resonanzen bei 2.25, 2.23 und 2.18 ppm, fünf verbreiterte Signale zwischen 1.88 und 1.25 ppm und drei ^{11}B -Resonanzen bei -3 , -18 und -48 ppm. Im EI-Massenspektrum sind zwei Produkte zu erkennen.

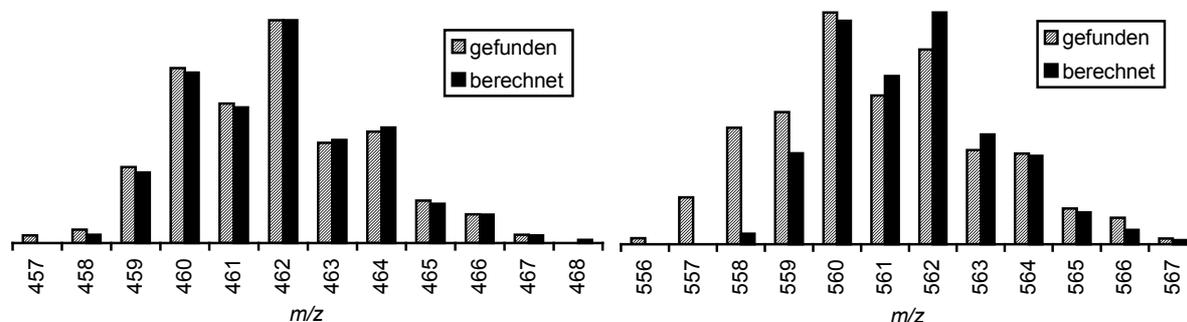
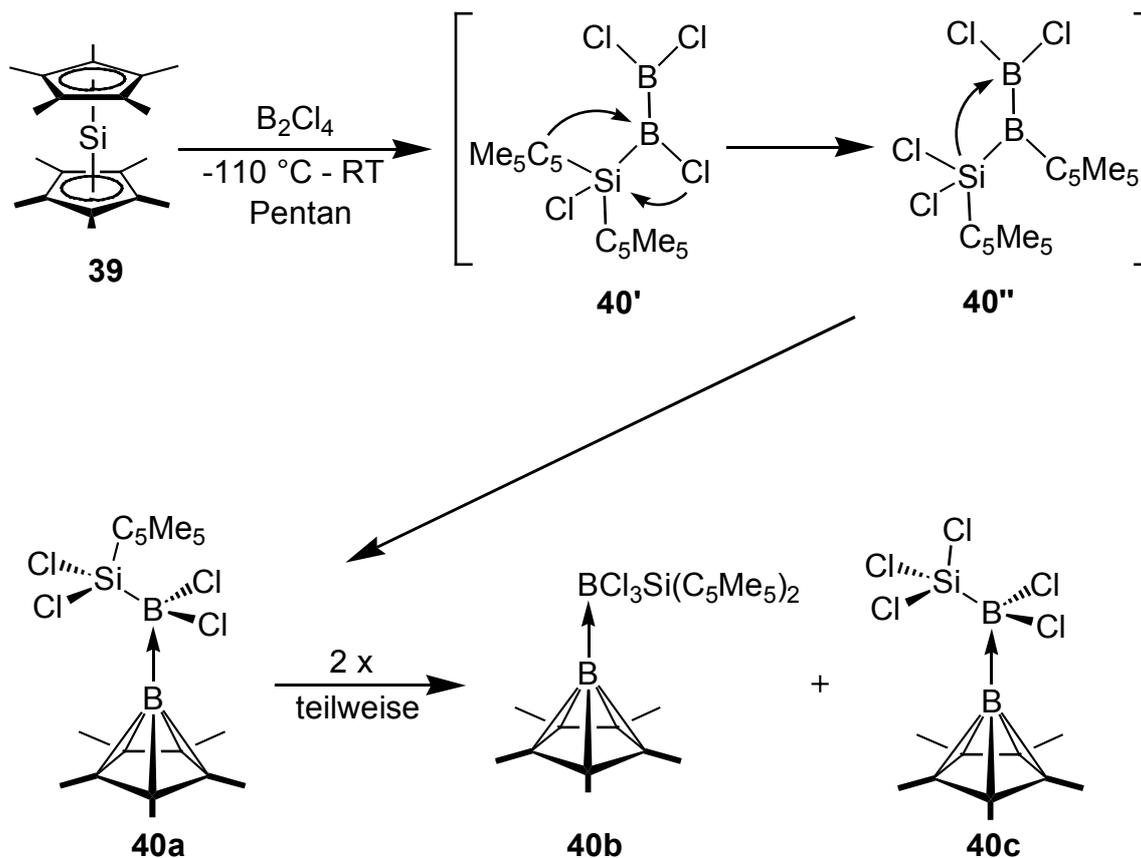


Abbildung 31. Berechnete und gefundene Isotopenmuster von **40a** und **40b**.

Zu $m/z = 560$ gehört eine Verbindung mit der Summenformel $\text{B}_2\text{Cl}_3\text{SiCp}^*_3$ (**40b**), und für $m/z = 462$ ergibt sich die Summenformel $\text{B}_2\text{Cl}_4\text{SiCp}^*_2$ (**40a**). Außerdem sind noch diverse Fragmente beider Verbindungen zu sehen; Basispeak ist $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Cp}^{*+}$. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus heißem Toluol erhält man violette Kristalle, die als $\text{Cp}^*\text{B-BCl}_2\text{SiCl}_3$ (**40c**) identifiziert werden.^[63] Die Farbe der Kristalle wird vermutlich durch eine nicht identifizierte Verunreinigung verursacht. Das Fragment $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Cp}^{*+}$, das den Basispeak bildet, kann aus allen drei Verbindungen entstehen. Die bei tiefen Temperaturen beobachtete dunkle Farbe weist auf die Bildung eines Adduktes von Silicocen an B_2Cl_4 hin. Erst bei höheren Temperaturen erfolgt dann die Insertion des Siliciums in die B-Cl-Bindung zu **40'**, gefolgt von einem Tausch eines Chloratoms vom benachbarten Bor mit einer Cp^* -Gruppe am Silicium. Das so entstandene Silaboran **40''** stabilisiert sich weiter durch eine Wanderung der Silylgruppe zum anderen Borzentrum. Durch Erhöhung der Haptizität des Cp^* -Restes von η^1 auf η^5 entsteht schließlich **40a**. Die Verbindungen **40b** und **40c** können daraus durch einen intermolekularen Ligandenaustausch gebildet werden. Als alternativer Mechanismus kommt auch eine 1,3-Verschiebung von Cp^* und Cl in **40'** mit einer anschließenden Wanderung eines Cl-Atoms an das Nachbarboratom in Frage. Eine ähnliche Umlagerung wird bei der Bildung der inzwischen ebenfalls dargestellten Verbindung $\eta^5\text{-Cp}^*\text{B-BCl}_3$ postuliert, die bei der Reaktion von B_2Cl_4 mit Cp^*SiMe_3 entsteht.^[63]



Schema 25. Reaktion von B₂Cl₄ mit Cp*₂Si.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **40c** ist nur eine Resonanz bei 2.25 ppm für die Methylgruppen des C₅B-Clusters zu sehen. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt je ein Signal bei 113.1 ppm für die Ringkohlenstoffatome und bei 9.2 ppm für die Methylkohlenstoffatome der Cp*-Gruppe. Im ¹¹B-NMR-Spektrum liegt die Resonanz des quarternisierten Boratoms bei -6.2 ppm und die des apicalen Boratoms bei -51.7 ppm. Letztere liegt im typischen Bereich für durch Cp* pentahapto koordinierte Borkerne.^[24a,25] Für beide Signale ist außerdem als Folge einer Kopplung mit dem jeweils benachbarten ¹¹Bor-Kern eine Aufspaltung zu beobachten, die bei Raumtemperatur als Dublett erscheint. Bei 55 °C kann man auf Grund der langsameren Spingitter-Relaxation, die zu einer Verringerung der Linienbreite führt, bei jedem der beiden Signale auf der Tief- und Hochfeldseite jeweils eine Schulter erkennen. Das Aufspaltungsmuster entspricht dem eines teilweise kollabierten 1:1:1:1 Quartetts, wie man es bei einer Kopplung zu einem Spin-3/2 Kern erwarten würde. Die gemessene

Kopplungskonstante für die Resonanz bei -6.2 ppm ist mit 114 Hz etwas geringer als die für das andere Signal (125 Hz). Eine Erklärung ist, daß das Signal bei -51.7 ppm etwas weniger stark kollabiert ist. In der Literatur findet man für eine Kopplung zwischen einem apicalen *endo*-Clusterboratom und einem *exo*-Clusterboratom ähnliche Werte ($^1J_{\text{BB}} = 114 - 127$ Hz).^[64] Die Größe einer Kopplungskonstante ist abhängig vom s-Charakter der Bindung zwischen den koppelnden Kernen.^[65] Je höher der s-Anteil, um so größer ist die Kopplungskonstante. Die größten Werte werden demnach zwischen zwei apicalen, sp-hybridisierten Boratomen in *conjuncto*-Clustern mit bis zu 150 Hz gemessen, die kleinsten innerhalb eines polyedrischen Gerüsts bei basal-apical-Wechselwirkungen ($10 - 20$ Hz).^[66] In **40c** ist der s-Anteil der B-B-Bindung auf Grund der starken Kopplung als hoch zu bewerten. Das steht im Einklang mit dem gängigen Modell der sp-Hybridisierung für apicale Clusteratome.

Tabelle 28. NMR-Werte [ppm] von **40c** in CDCl_3 .

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{11}\text{B-NMR}$
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	2.25 (s, 15 H)	9.2	
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$		113.1	
B_{apical}			-6.2 („d“, $^1J_{\text{BB}} = 114 \pm 3$ Hz)
BCl_2Si			-51.7 („d“, $^1J_{\text{BB}} = 125 \pm 3$ Hz)

Weder im EI- noch im CI-Massenspektrum von **40c** ist ein Molekülpeak zu erkennen. Der Basispeak im CI-Spektrum bei $m/z = 327$ kann $\text{M}^+\text{-Cl}$ zugeordnet werden, und als einziges Fragment tritt bei $m/z = 227$ $\text{SiB}_2\text{Cl}_5^+$ auf. Interessanterweise kann bei $m/z = 689$ ein Kation detektiert werden, dessen Masse/Ladungs-Verhältnis größer als das von **40c** ist. Die Intensität des Signals ist so gering, das es fast im Grundrauschen verschwindet. Trotzdem kann es eindeutig als ein Dimeres von **40c** identifiziert werden, das ein Chlorid-Ion verloren hat. Solche komplexen Kationen können in CI-Massenspektren gelegentlich beobachtet werden. Sie entstehen durch den im Vergleich zur EI-Methode höheren Druck in der Quelle, wobei sich ein schon ionisiertes Molekül an ein noch nicht ionisiertes assoziiert. Die gefundenen Isotopenmuster der Fragmente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten.

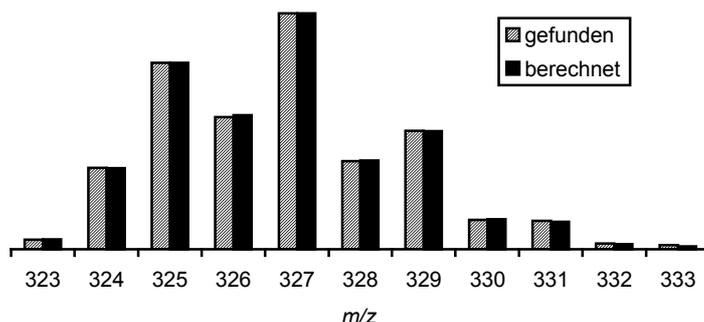


Abbildung 32. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von $(40c-Cl)^+$.

3.3.2.2 Kristallstrukturanalyse von 40c

Für eine Strukturbestimmung geeignete Kristalle wurden bei -30 °C aus einer Toluollösung erhalten. Das Pentacarbahexaboran **40c** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ zusammen mit einem Äquivalent Toluol. Die Elementarzelle hat die Parameter $a = 26.863(2)\text{ Å}$, $b = 9.0991(7)\text{ Å}$, $c = 9.0991(7)\text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$, $V = 2224.09\text{ Å}^3$ und $Z = 4$. Die Achsen b und c sind praktisch gleich, und die Verbindung kristallisiert verzwilligt mit tetragonaler Symmetrie.

Das Boratom B1 überkappt den Cp*-Ring mit einem mittleren B-C-Abstand von 1.76 Å . Vergleichbare Werte liegen im Kation $Cp^*BSiCl_2Cp^{*+}$ (**19**, $X = Cl$, $R = Cp^*$) mit 1.75 Å , in $[Cp^*BBr][AlBr_4]^{[67]}$ mit 1.68 Å und in $(CO)_4FeBCp^{*[26]}$ mit 1.81 Å vor. **40c** ist erst die vierte strukturell charakterisierte Verbindung mit einer η^5 -Cp*-B-Einheit. Der Winkel Cp*(Zentrum)-B1-B2 beträgt 176.5° . Die geringe Abweichung von der erwarteten Linearität wird von der $SiCl_3$ -Gruppe verursacht, deren Atome Cl3 und Cl5 mit C7 sterisch in Wechselwirkung treten. Blickt man entlang der B2-B1-Achse auf das Molekül, erkennt man, daß der Cp*-Ring bezüglich dieser Atome in einer gestaffelten Konformation vorliegt.

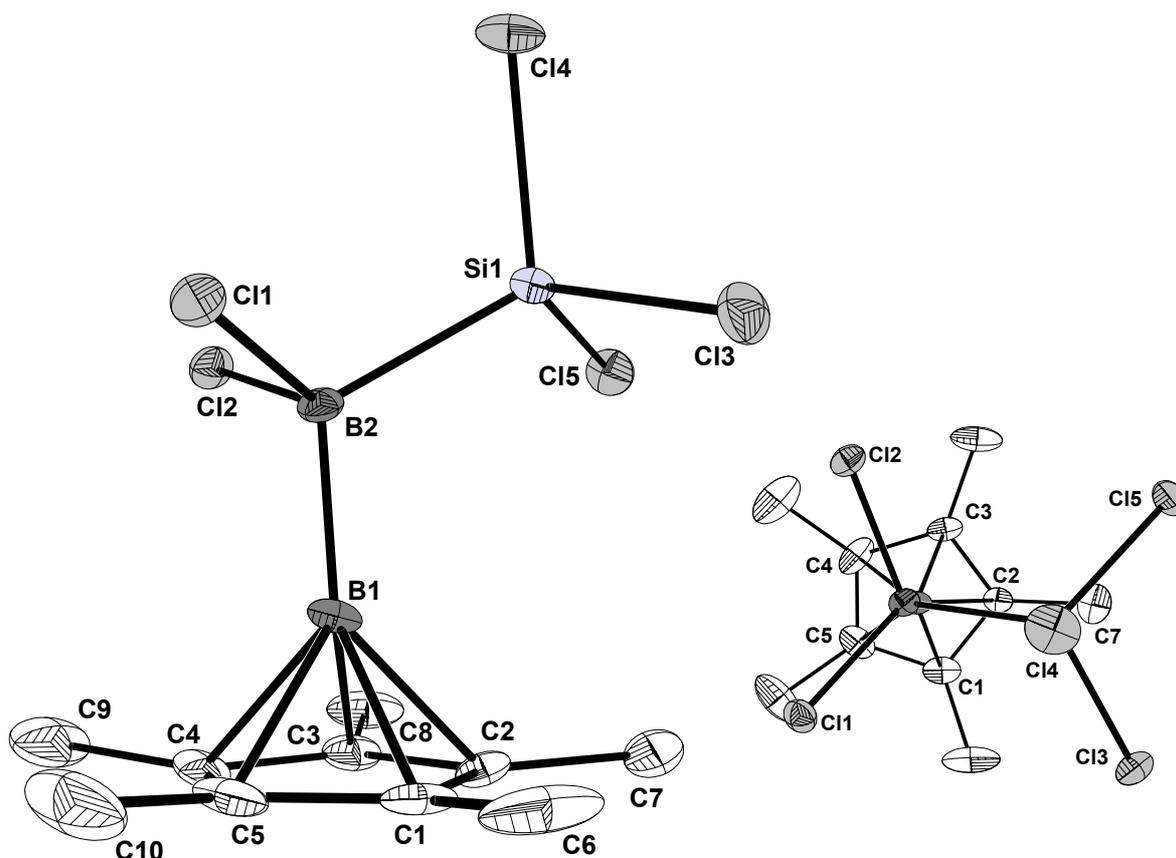


Abbildung 33. Struktur von **40c** im Kristall.

Die Methylgruppen sind von der Ebene des Cp*-Ringes zum apicalen Boratom hin um im Mittel 4.5° abgewinkelt. Solch ein Verhalten ist bei Hauptgruppenverbindungen bisher nur für $[\text{Cp}^*\text{BBr}][\text{AlBr}_4]$ (3.9°)^[67] und $[\text{Cp}^*\text{BSiCl}_2\text{Cp}^*][\text{BCl}_3\text{Cp}^*]$ (4.2°)^[25] beschrieben worden. Der Abstand B2-Si1 beträgt 1.982 Å. Das ist etwas kürzer als die literaturbekannten Werte 2.02 Å in $\text{C}_3\text{P-BH}_2\text{-SiMe}_3$ ^[68] und 2.007 Å in $\text{Cp}_2\text{Ta}(\eta^2\text{-BH}_3(\text{Si}(t\text{-Bu})_2\text{H}))$ ^[69]. Die B-Cl-Abstände liegen etwa 0.06 Å über dem Durchschnittswert,^[28] und mit 1.686 Å hat die B-B-Bindung die Länge einer normalen Einfachbindung zwischen einem *endo*- und einem *exo*-Clusterboratom. Für vergleichbare Bindungssituationen findet man Werte von 1.681 Å in $(\text{tmp})(t\text{-BuNH})\text{B-B}_{10}\text{H}_{13}$ ^[70] und 1.69 Å in *nido*- $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{OsB}_4\text{H}_7]\text{-}(\text{BH}_2\text{-PMePh}_2)$ ^[71]. In Tabelle 29 und Tabelle 30 sind wichtige Strukturparameter zusammengefasst.

Tabelle 29. Ausgewählte Bindungsabstände in **40c**.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Si1-B2	1.982(5)	C1-C5	1.403(9)
Si1-CI3	2.061(2)	C1-C2	1.419(8)
Si1-CI4	2.040(2)	C1-C6	1.512(9)
Si1-CI5	2.069(2)	C2-C3	1.417(8)
B2-CI1	1.890(6)	C2-C7	1.470(8)
B2-CI2	1.905(6)	C3-C4	1.437(10)
B1-B2	1.686(7)	C3-C8	1.490(9)
B1-C1	1.773(8)	C4-C5	1.390(10)
B1-C2	1.766(7)	C4-C9	1.501(10)
B1-C3	1.764(7)	C5-C10	1.520(9)
B1-C4	1.752(7)	C ₅ (Ringebe)-B1	1.289(6)
B1-C5	1.759(8)	B1-C _{Ring} (Ø)	1.762

Tabelle 30. Ausgewählte Bindungswinkel in **40c**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
CI3-Si1-CI4	105.01(8)	Si1-B2-B1	116.12(33)
CI3-Si1-CI5	104.97(8)	Si1-B2-CI1	107.25(24)
CI4-Si1-CI5	105.99(9)	Si1-B2-CI2	104.66(28)
CI3-Si1-B2	112.89(19)	C _{Ring} -B1-B2 (Ø)	136.94
CI4-Si1-B2	114.89(15)	C _{Ring} -B1-C _{Ring} (Ø)	47.26
CI5-Si1-B2	112.27(17)	B2-B1-Cp*(Zentrum)	176.45
CI1-B2-CI2	110.43(25)	C ₅ (Ringebe)-	3.26 - 5.15;
CI1-B2-B1	110.14(38)	C _{Methyl}	Ø = 4.45 (zu B1
CI2-B2-B1	108.07(33)		hin)

3.3.2.3 Diskussion der Bindungsverhältnisse in 40c

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Bor}$ -Systeme sind *nido*-Cluster, die nach den Wade-Mingos-Regeln $2n + 4 = 16$ Gerüstelektronen besitzen. Die Pentacarbahexaboran-Kationen von P. Jutzi et al. erfüllen diese Regel, denn die apicale B-R-Einheit, entstanden durch Halogenidabstraktion, trägt nur ein Elektron zur Gesamtzahl bei. In dem Eisenkomplex $(\text{CO})_4\text{FeBCp}^{*26]}$ wird diese Regel ebenfalls erfüllt. Die Autoren beschreiben die Verbindung als Addukt des Borylens Cp^*B : an Eisen, wo es formal ein CO in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ersetzt. Da ein freies Elektronenpaar im hypothetischen freien Borylen radial nach außen zeigt, bleibt nur ein Elektron für die endohedralen Clusterbindungen übrig. Die kationischen C_5B -Systeme und die neutrale Verbindung $(\text{CO})_4\text{FeBCp}^*$ repräsentieren damit die beiden prinzipiellen Möglichkeiten zur Stabilisierung eines *nido*- C_5B -Gerüstes.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **40a-c** kann man sich formal ebenfalls durch eine Halogenidabstraktion entstanden vorstellen. Das Chlorid-Ion verbleibt jedoch im Molekül, es wandert lediglich zum benachbarten Boratom. Dieses ist nun vierfach koordiniert, so daß es eine negative (Teil-)Ladung trägt. Für das apicale Boratom bzw. das gesamte Gerüst des Carborans bleibt eine positive (Teil-)Ladung übrig, was **40c** somit zu einem Vertreter der Klasse der kationischen C_5B -Systeme macht. Mit gleicher Berechtigung kann **40c** als das Addukt der Lewis-Base Cp^*B : an die Lewis-Säure $\text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$ beschrieben werden. Nach dieser Betrachtungsweise ist es eher verwandt mit $(\text{CO})_4\text{FeBCp}^*$. In jedem Fall hat **40c** 16 Gerüstelektronen und liegt im Einklang mit den Wade-Mingos-Regeln als *nido*-Carboran vor. Die Triebkraft für die Entstehung des *nido*-Gerüstes scheint die Maximierung der Koordinationszahlen an den Boratomen zu sein, ist also letztlich eine Konsequenz der Elektronenarmut der Verbindung.

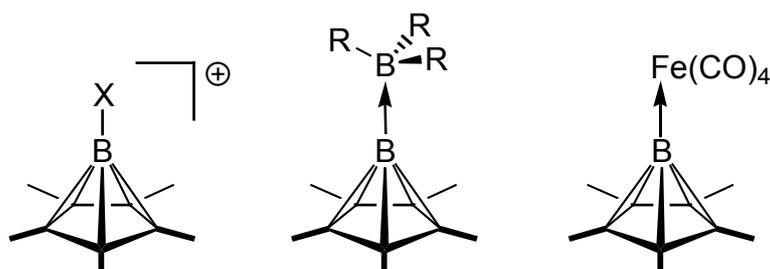


Abbildung 34. Die unterschiedlichen Stabilisierungsarten für C_5B -Cluster.

In der Molekülstruktur von **40c** wird beobachtet, daß die Methylgruppen des Cp*-Ringes zur apicalen Position hin aus der Ringebene abgewinkelt sind. Theoretische Betrachtungen^[54] führen dies auf eine Umorientierung der π -Orbitale des Ringes zurück. Sie ist notwendig, um eine maximale Überlappung mit den passenden Orbitalen des Boratoms zu erreichen. Die Abwinkelung zur Kappe hin zeigt demnach an, daß das Boratom für eine ideale Bindungssituation etwas zu „klein“ ist und sich zu dicht über dem Ring befindet. Eine optimale Kombination aus Ringgröße und überkappendem Atom sollte zu keiner Auslenkung der Ringsubstituenten führen, bei einer zu großen Kappe würden sie von ihr weg zeigen.

Um einen näheren Einblick in die Bindungssituation in **40c** zu erhalten, wurden *ab initio* Rechnungen^[72] an Cp*Bor, **40c** und verschiedenen Modellsystemen durchgeführt. Zur Bindung zwischen einem Cp*-Fragment und einem Boratom tragen die drei niedrigsten π -Orbitale des Cp*-Ringes und die p_x - und p_y -Orbitale und ein Hybridorbital des Boratoms bei. Abbildung 35 zeigt das Molekülorbitalschema für Cp*B:, formal gebildet aus den Radikalen Cp* und B in der Geometrie bzw. Hybridisierung, wie sie im Produkt gefunden wird. Die Radikale wurden nach dem Restricted-Open-Shell Modell berechnet, die Struktur von Cp*B: auf B3LYP/6-31G(d) Niveau optimiert. Man erkennt, daß das HOMO ein energetisch relativ hochliegendes, größtenteils am Boratom lokalisiertes Orbital ist. Die NBO-Analyse^[73] ergibt, daß es zu 85 % s-Charakter hat. Die π^* -Orbitale liegen ebenfalls relativ hoch, was sie zu schlechten Akzeptoren macht.

Die durch eine NBO-Analyse berechnete Population der Orbitale p_x und p_y am Boratom, die durch die Wechselwirkung mit den symmetriegleichen π -Orbitalen des Cp*-Ringes verursacht wird, kann als Maß für die Stärke der Bindung zwischen Cp* und Bor dienen.

In einer kürzlich erschienenen theoretischen Studie von A. H. Cowley und C. L. B. Macdonald^[74] werden die Verbindungen CpB:, Cp*B: und CpB-Fe(CO)₄ mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht und verglichen. Sie finden für den Eisenkomplex eine höhere Population der p-Orbitale am Bor als im freien CpB:, führen dies jedoch nicht auf eine denkbare Rückbindung vom Eisen zurück, sondern allein auf eine stärkere Cp-B-Wechselwirkung.

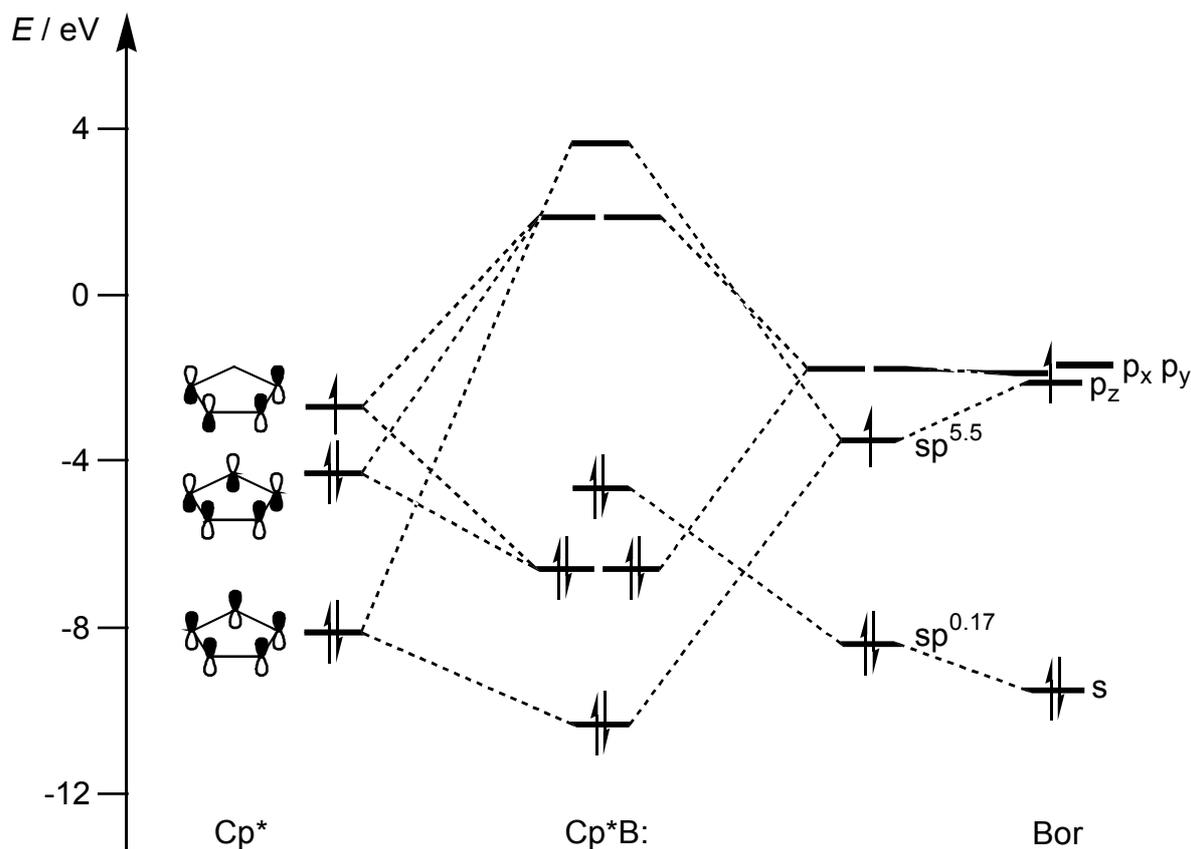


Abbildung 35. Vereinfachtes MO-Schema für Cp^*B : (B3LYP/6-31G(d)).

Da die Komplexierung mit einem Elektronendichtetransfer vom Liganden auf das Metallatom verbunden ist, erhöht sich die positive Teilladung am Bor, was zu einer stärkeren Bindung zum Cp-Ring und kürzeren C-B-Abständen führt. Zusätzlich werden die leicht antibindenden Eigenschaften zwischen Bor und dem Ring im ehemaligen HOMO durch die Wechselwirkung mit dem LUMO des Eisenkomplexfragmentes stark reduziert. CpB: fungiert in $\text{CpFe}(\text{CO})_4$ also als reiner σ -Donor. Im folgenden wird untersucht, ob sich die Bindungsverhältnisse in Verbindung **40c** mit diesen Ergebnissen vergleichen lassen. Die im nächsten Abschnitt angegebenen Werte beziehen sich auf HF/6-31G(d) Rechnungen, in Klammern stehen soweit verfügbar die Ergebnisse für B3LYP/6-31G(d). Angaben zu **40c** beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf Rechnungen zur experimentell bestimmten Struktur.

Führt man für die durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmte Geometrie von **40c** eine NBO-Analyse durch, findet man, daß B1 für die B-B-Bindung angenähert ein sp-Orbital benutzt. B2 stellt dafür ein sp^2 -Orbital zur Verfügung. Die Bindung ist trotz der Ladungsunterschiede mit einem Anteil von 54 % am apicalen Boratom nur wenig

polarisiert. Für die Si-B-Bindung benutzt B2 ein sp^3 -Hybridorbital. Dementsprechend bleiben für die Bindungen zu den Chloratomen nur noch Orbitale mit hohem p-Anteil, in etwa sp^4 -Hybride, übrig. Diese Bindungssituation kommt in der Struktur durch die selbst für vierfach koordiniertes Bor relativ langen B-Cl-Abstände zum Ausdruck. Die π -Orbitale des Cp*-Ringes werden nicht durch reine p-Orbitale gebildet, sondern durch Hybridorbitale mit 10 % s-Anteil. Die dadurch verursachte Polarisierung ermöglicht eine bessere Überlappung. Die Besetzung des p_x - und p_y -Orbitals am Bor nimmt durch die Komplexierung an das Boran $BCl_2(SiCl_3)$ von 0.28 auf 0.47 zu, die mittleren B-C-Abstände schrumpfen von 1.919 (1.960) auf 1.766 Å für die HF-optimierte Struktur (1.762 Å in der gemessenen Struktur). Die NBO-Ladung an B1 steigt von +0.18 (+0.18) auf +0.52 (+0.53) – und +0.52 für die HF-optimierte Struktur – an. Für B2 wird eine Ladung von –0.49 (–0.54) – bzw. –0.44 für die HF-optimierte Struktur – berechnet. Die NBO-Analyse liefert keine Hinweise, die auf eine ausgeprägte Hyperkonjugation der B-Si- oder B-Cl-Bindungen bzw. der freien Elektronenpaare an den Chloratomen mit den p-Orbitalen des apicalen B1 schließen lassen. Es werden lediglich die üblichen kleinen Effekte gefunden, die nur zu einem verschwindend geringen Teil zu der beobachteten höheren Population der p-Orbitale beitragen, die deshalb allein mit der stärkeren Cp*-Bor-Wechselwirkung, hervorgerufen durch den Ladungstransfer auf das Boran, erklärt werden kann.

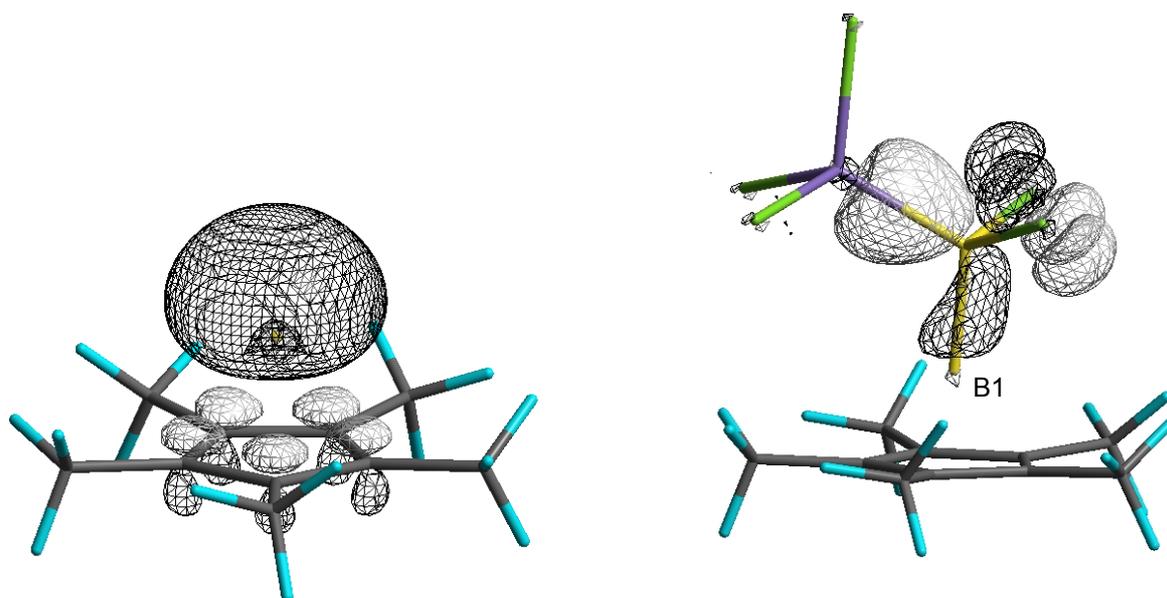


Abbildung 36. HOMO in Cp^*B : und $Cp^*B-BCl_2SiCl_3$ (**40c**) (HF/6-31G(d)).

Im Vergleich mit den Ergebnissen von A. H. Cowley und C. L. B. Macdonald läßt sich feststellen, daß sich das Fragment Cp*B: in **40c** ebenfalls als reiner σ -Elektronendonator verhält, wenn man die Besetzungszahlen der p-Orbitale, die praktisch identisch sind, als Kriterium nimmt. Dennoch gibt es klare Unterschiede. Die Ladung des apicalen Boratoms ist in **40c** etwas größer und auch der Cp*-Ring ist stärker positiv geladen, was wohl der Grund für den kürzeren mittleren B-C-Abstand sein dürfte. Die geringe Polarität der B-B-Bindung in **40c** und ihre Zusammensetzung aus einem sp- und einem sp²-Hybrid machen deutlich, daß der „lone-pair“-Charakter des HOMOs im Borylen durch die Komplexbildung verloren geht. Die entsprechenden Orbitale sind in Abbildung 36 dargestellt. In Tabelle 31 sind die wichtigsten Daten zu den Fragmenten und Verbindungen CpB:, Cp*B:, **40c** und CpB-Fe(CO)₄ zusammengefaßt.

Tabelle 31. Daten zu Cp*B: und Cp*B-BCl₂(SiCl₃) (**40c**).

	40c HF (B3LYP) /6-31G(d)	Cp*B: HF (B3LYP) /6-31G(d)	CpB: ^b	CpB-Fe(CO) ₄ ^b
Population p _{x/y}	0.47 (0.47) 0.46 ^a	0.277 (0.283) [0.315; 0.248] ^b	0.304; 0.256	0.500; 0.483
NBO-Ladung apicales Bor	+0.522 (+0.533) +0.518 ^a	+0.177 (+0.18) [+0.077; +0.301] ^b	+0.099; +0.289	+0.291; +0.550
NBO-Ladung Cp*/Cp-Ring	+0.339 (+0.313) +0.330 ^a	-0.177 (-0.18) [-0.077; -0.301] ^b	-0.099; -0.289	+0.185; +0.176
Abstand B-C [Å] (Durchschnitt)	1.762 1.766 ^a	1.919 (1.960) [1.925; 2.041] ^b	1.977; 2.080	1.835; 1.863; 1.814 ^c
Komplexierungs- energie [kJ/mol]	-285.92			-300.41

^a optimiert, HF/6-31G(d); ^b Cowley u. Macdonald, Werte für versch. Basissätze^[74]; ^c experimentell in Cp*BFe(CO)₄

Aufgrund ihres energiereichen freien Elektronenpaares sind CpB: und Cp*B: als starke σ -Donorliganden einzustufen.^[74] Um die Donoreigenschaften näher einordnen zu können, wurden die Komplexierungsenergien $\text{Do:} + \text{BCl}_2(\text{SiCl}_3) = \text{Do} \rightarrow \text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$ für verschiedene Donoren (Do:) berechnet, für Cp*B: außerdem noch für die Komplexe mit BCl_3 , BF_3 und BH_3 . Sie ergibt sich als Differenz der Energie der optimierten Geometrie des jeweiligen Komplexes minus der Energien der optimierten Strukturen der freien Teilchen unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergien (ZPE).

Tabelle 32. *Energien verschiedener Addukte von $\text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$ und Cp*B.*

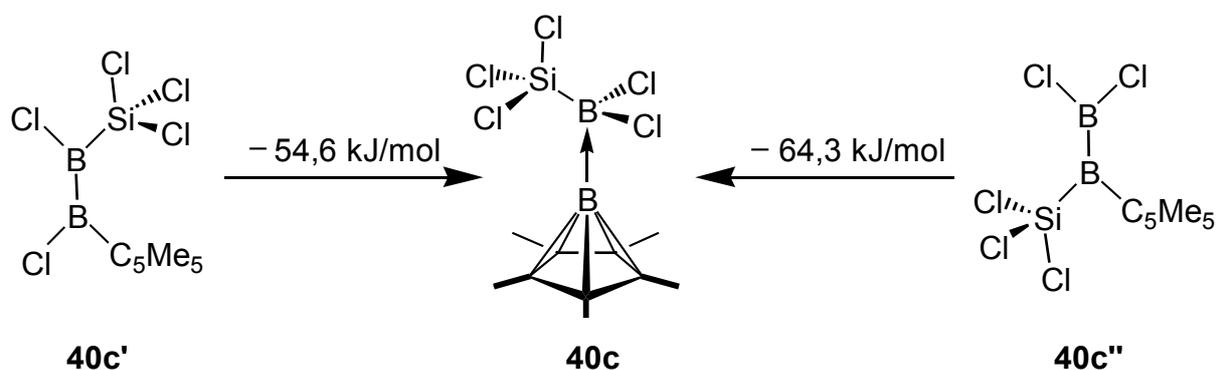
Donor	E + ZPE	Σ (E + ZPE der freien Teilchen)	E + ZPE Komplex Donor- $\text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$	Komplexierungsenergie
CO	-112,73232	-2723,96423	-2723,94996	+0,01427 (+37,5)
PH ₃	-342,42177	-2953,65368	-2953,65825	-0,00457 (-12,0)
CH ₃ CN	-131,87864	-2743,11055	-2743,12582	-0,01527 (-40,1)
CH ₃ NC	-131,84565	-2743,07756	-2743,10393	-0,02637 (-69,2)
NMe ₃	-173,13980	-2784,37171	-2784,40381	-0,03210 (-84,3)
NH ₃	-56,14735	-2667,37926	-2667,42003	-0,04077 (-107,0)
Cp*B	-411,75437	-3022,98628	-3023,09515	-0,10887 (-285,8)
F ⁻	-99,35048	-2710,58239	-2710,81376	-0,23137 (-607,5)
Komplex mit $\text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$	-2611,23191			
Akzeptor	E + ZPE	Σ (E + ZPE der freien Teilchen)	E + ZPE Komplex Cp*B-Akzeptor	Komplexierungsenergie
BF ₃	-323,17875	-734,93312	-734,99393*	-0,06081 (-159,7)
BH ₃	-26,36232	-438,11669	-438,18831	-0,07162 (-188,0)
BCl ₃	-1403,24624	-1815,00061	-1815,09411	-0,09350 (-245,5)
Komplex mit Cp*B	-411,75437			

Energien (HF/6-31G(d)) in Hartree (a.u.), in Klammern kJ/mol; * zwei imag. Frequ. (-60,8 und -22,7)

Dabei stellt man fest, daß die Komplexierungsenergie von Cp*B: an die Lewis-Säure $\text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$ mit -285,8 kJ/mol mehr als doppelt so groß ist wie die nächst kleinere für

NH_3 ($-107,0$). Die Abfolge der Komplexierungsenergien der anderen neutralen Donoren ist dann wie erwartet mit PH_3 am unteren Ende. Für CO wird die Komplexbildung als endotherm berechnet. Ein besserer Donor (in der Gasphase) für das Boran $\text{BCl}_2(\text{SiCl}_3)$ als Cp^*B : ist aber das Fluorid-Ion mit einer Komplexierungsenergie von über 607 kJ/mol, was mehr als das Zweifache des Wertes für das Borylen ist. Möglicherweise ließe sich durch den Zusatz von Fluorid-Ionen zu einer Lösung von **40c** das Borylen unter Bildung von $\text{BCl}_2\text{FSiCl}_3^-$ freisetzen oder in Gegenwart geeigneter Reagentien abfangen. Tauscht man in **40c** die Akzeptoreinheit gegen BH_3 , sinkt die Komplexierungsenergie um fast 100 auf $-188,0$ kJ/mol, mit BF_3 als Lewis-Säure sogar um weitere 28 auf $-159,7$ kJ/mol. Der Komplex mit BCl_3 ist etwa 40 kJ/mol weniger stabil als **40c**.

Verbindung **40c** entsteht wie in Schema 25 (S. 76) beschrieben aus **40''** und nachfolgendem intermolekularem Ligandenaustausch. Der postulierte Reaktionsablauf beruht auf der Annahme, daß eine Silylgruppe leichter wandert als ein Cl-Atom und 1,2-Verschiebungen wahrscheinlicher als 1,3-Wanderungen sind. Demnach steht **40c** potentiell in einem Gleichgewicht mit den beiden Strukturisomeren **40c'** und **40c''**, in denen eine klassische Organoboranstruktur mit η^1 -gebundenem Cp^* vorliegt. Quantenmechanische Rechnungen können den Energiegewinn durch die Ausbildung der gefundenen Clusterstruktur abschätzen. Die nichtklassische Struktur ist gegenüber den beiden klassischen um 55 bzw. 64 kJ/mol günstiger, und das „Gleichgewicht“ liegt bei Standardbedingungen vollständig auf der Seite des Clusters. Die Rechnungen wurden auf Hartree-Fock Niveau durchgeführt, bei dem eine Korrelation der Elektronenbewegungen nicht berücksichtigt wird. Da sie aber bei Clusterstrukturen mit hohen π -Bindungsanteilen eine größere Rolle spielt als in klassischen Systemen, ist zu erwarten, daß die Energiedifferenz unterschätzt wird.

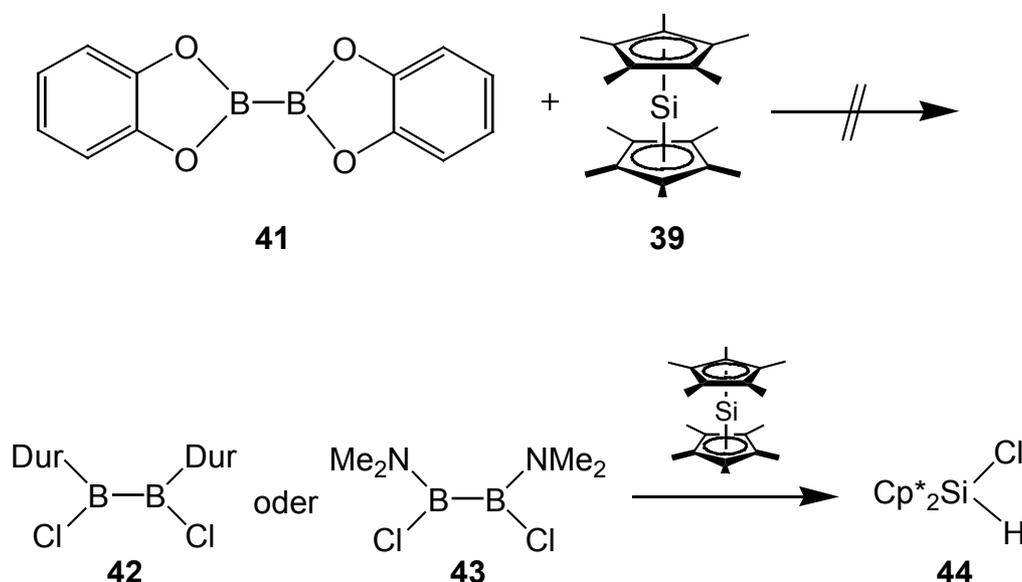


Schema 26. Vergleich von **40c** mit seinen Strukturisomeren **40c'**, **40c''** (HF/6-31G(d)).

3.3.2.4 Reaktion von Cp^*_2Si (**39**) mit anderen Diboran(4)-Derivaten

Da bei der Reaktion mit Dibortetrachlorid eine Insertion des Siliciums in eine Chlor-Bor-Bindung beobachtet wurde, sollte außerdem die Reaktivität von Decamethylsilicocen mit den Diboran(4)-Verbindungen Dikatecholyldiboran(4), 1,2-Diduryl-1,2-dichlordiboran(4) und 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlordiboran(4) untersucht werden.

Dikatecholyldiboran(4) (**41**) wird mit Cp^*_2Si vier Stunden in Toluol unter Rückfluß gehalten und der Rückstand anschließend untersucht. In den NMR-Spektren werden nur Signale für die Edukte und Cp^*H als Zersetzungsprodukt gefunden. Es findet also keine Insertion von Silicium in die B-B-Bindung oder eine B-O-Bindung statt.



Schema 27. Reaktion von Cp^*_2Si mit Diboran(4)-Derivaten.

Bei den Umsetzungen mit 1,2-Diduryl-1,2-dichlordiboran(4) (**42**) und 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlordiboran(4) (**43**) kann nur $\text{Cp}^*_2\text{SiHCl}$ (**44**) als Produkt isoliert werden. Woher der Wasserstoff stammt und welche die borhaltigen Produkte der Reaktion sind, konnte nicht geklärt werden. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß zunächst eine Addition einer B-Cl-Bindung an das Silicium stattfindet. Danach kann aber nicht wie in Schema 24 und Schema 25 formuliert ein 1,2-Austausch Cl gegen Cp^* stattfinden, denn am benachbarten Boratom befindet sich nur eine Amino- oder

Durylgruppe. Die Aminosubstituenten setzen die Lewis-Acidität der Boratome stark herab und der sterisch sehr anspruchsvolle Durylrest verhindert ebenfalls eine Wanderung, bei der im Übergangszustand, einen konzertierten Mechanismus vorausgesetzt, eine höhere Koordination an den beteiligten Atomen vorliegen würde. Somit kann die Reaktion nach dem ersten Schritt nicht mehr in die erwartete Richtung laufen; stattdessen entsteht aus noch ungeklärten Gründen $\text{Cp}^*_2\text{SiHCl}$.

3.3.2.5 Reaktion von Cp^*Ga mit B_2Cl_4

Man legt $\text{Cp}^*\text{Ga}^{[80]}$ in Pentan bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ vor und kondensiert unter Rühren ein halbes Äquivalent Dibortetrachlorid hinzu. Die Lösung färbt sich gelb-orange und wird trübe. Nach dem Auftauen und Filtrieren der Suspension wird ein farbloses Pulver isoliert. Aus dem Gewicht dieses Rohproduktes kann man schließen, daß die Reaktion Cp^*Ga mit B_2Cl_4 etwa im Verhältnis 2:1 verläuft. Führt man die Reaktion im Verhältnis 1:1 durch, so läßt sich auf das Cp^*Ga bezogen etwa dieselbe Menge Produkt isolieren. Im Cl-Massenspektrum des Rohproduktes der 2:1-Umsetzung sind nur zwei Peaks zu sehen. Bei $m/z = 287$ mit 100 % Intensität erscheint das Signal für $\text{Cp}^*\text{BGaCl}_2^+$, ein Peak bei 137 (33 % Intensität) läßt sich nicht zuordnen.

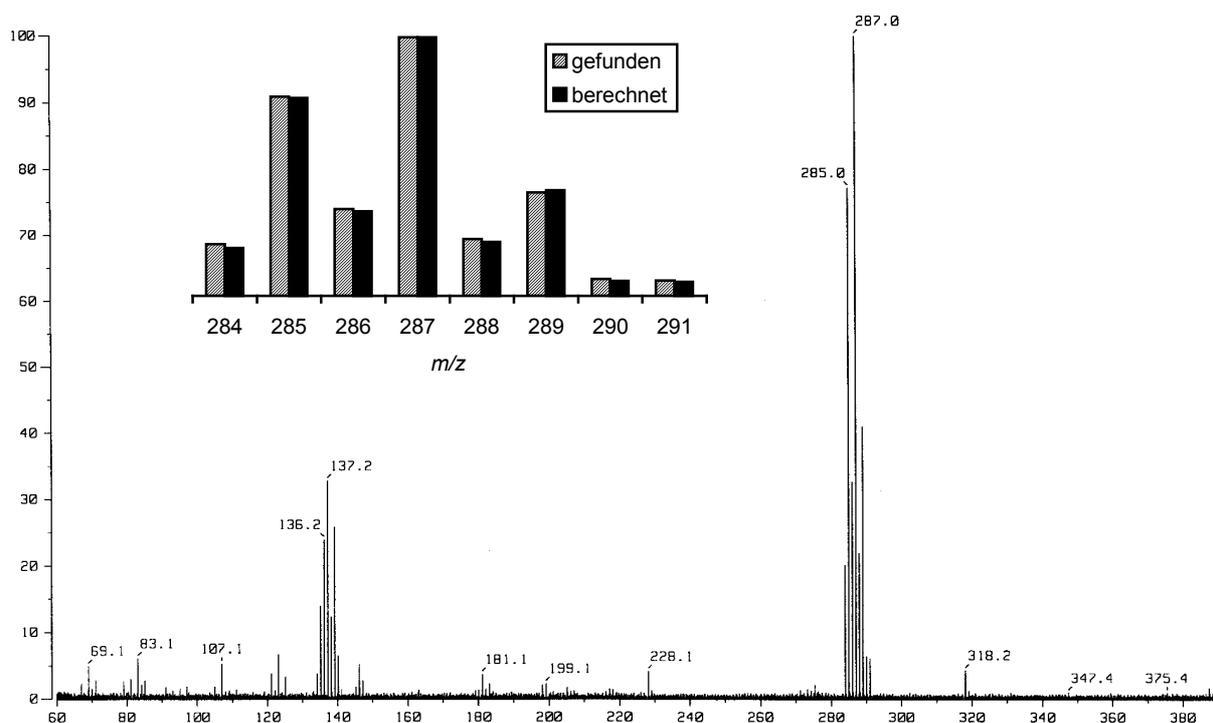
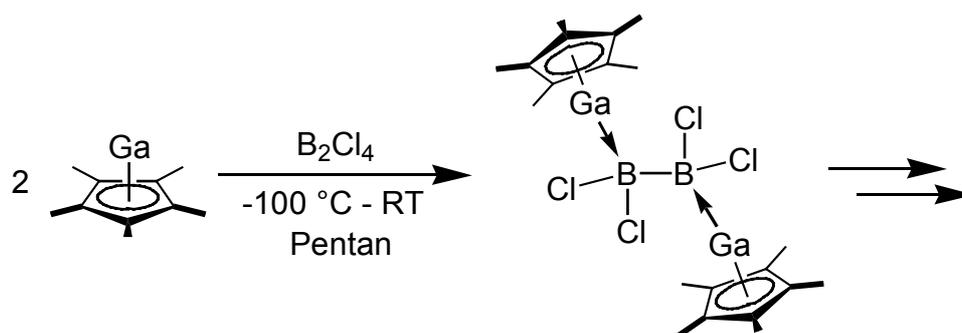


Abbildung 37. Cl-Massenspektrum der Rohsubstanz.

Die weitere Analytik wird erschwert durch die Unlöslichkeit des farblosen Pulvers in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan oder Toluol. Mit Chloroform, Nitrobenzol, Nitromethan und DMSO erfolgt eine teilweise heftige Reaktion mit Gasentwicklung, THF wird polymerisiert. Mit Acetonitril entsteht zunächst eine klare gelbe Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff absetzt. In Dichlormethan löst sich ein Teil des Rohproduktes; die nach dem Filtrieren erhaltene klare Dichlormethanolösung trübt sich bei Raumtemperatur aber schon nach wenigen Minuten, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die NMR-Spektren dieser Fraktion in CD_2Cl_2 zeigen eine weniger intensive ^1H -Resonanz bei 2.21 und ein intensives Signal bei 2.18 und zwei ^{11}B -Resonanzen bei -51 und 3 ppm im ungefähren Verhältnis von 1:1,5. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man zwei Sätze von Cp^* -Signalen bei 113.5 und 9.3 und bei 113.0 und 9.0, letztere sind intensiver. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen sind typisch für eine $\eta^5\text{-Cp}^*$ -Bor-Einheit und ein vierfach-koordiniertes Boratom. Das EI-Massenspektrum zeigt den schon oben genannten Peak bei $m/z = 287$ mit 100 % Intensität. Der in Dichlormethan unlösliche Teil des Rohproduktes löst sich mäßig gut in Acetonitril oder Pyridin, wobei sich gelbe Lösungen bilden, die im ^{11}B -NMR Resonanzen bei -51 , -48 und -42 ppm liefern. Im EI-Massenspektrum ist $m/z = 137$ der Basispeak, ein Peak bei $m/z = 227$ (19 %) kann $\text{Cp}^*\text{B}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2^+$ zugeordnet werden.



Schema 28. Reaktion von Cp^*Ga mit B_2Cl_4 .

Da der schwerlösliche Feststoff im Prinzip auch erst durch eine Reaktion mit Dichlormethan entstanden sein könnte, wurde ein Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum der Rohsubstanz aufgenommen. Darin findet man ein leicht unsymmetrisches Signal bei 10.3 ppm für die Methylgruppen von Cp^* und zwei weitere Signale bei 113.1 und 114.4 ppm für die Ringkohlenstoffatome. Daraus kann man schließen, daß es sich

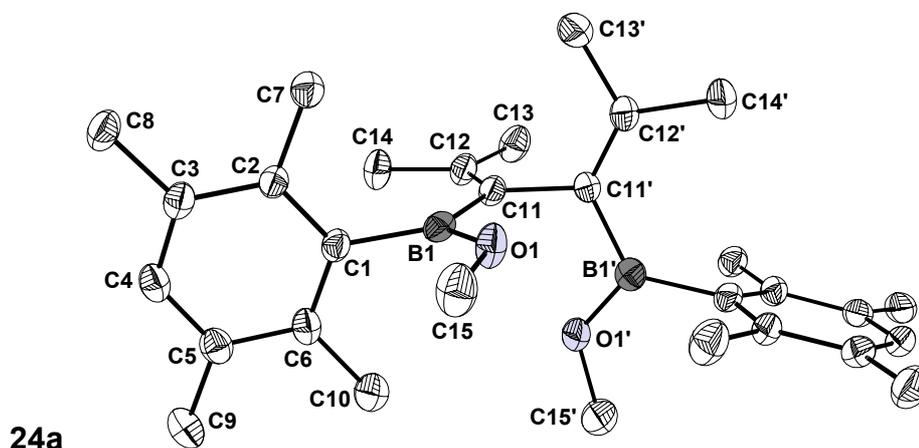
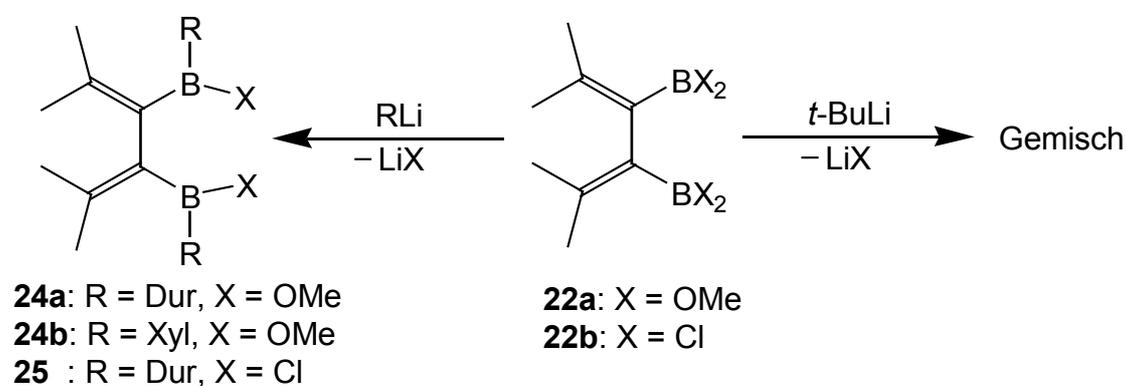
um ein Gemisch aus mindestens zwei Verbindungen handelt, in denen Cp* ausschließlich η^5 -gebunden ist. Die ^{11}B -NMR-Spektren sprechen für eine Koordination an Bor, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß auch η^5 -Cp*Ga Einheiten vorliegen, da die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen für solche Substanzen denen der Cp*Bor-Verbindungen sehr ähnlich sind. Die ^{13}C -Resonanzen von an Übergangsmetallzentren komplexiertes Cp*Ga liegen zwischen 115.2 und 119.2; ein an ein Boran koordiniertes Cp*Ga sollte ähnliche Verschiebungen ergeben.^[80] So liegen die ^{13}C -NMR-Werte in Cp*BBCl₂(SiCl₃) (**40c**) bei 113.1, in Cp*BF₂(CO)₄ bei 114.5 und in Cp*GaFe(CO)₄ bei 115.4 ppm^[80].

Die Tatsache, daß die Reaktion im Verhältnis 2:1 erfolgt, führt zu der Vermutung, daß zunächst ein doppeltes Addukt von zwei Cp*Ga an B₂Cl₄ entsteht, das dann weiter umlagern kann. Welche Verbindungen bei der Reaktion letztlich entstanden sind, kann nicht geklärt werden. Die Massenspektren liefern zusammen mit den ^{13}C -NMR-Spektren lediglich den Anhaltspunkt, daß die Fragmente Cp*BGaCl₂ und Cp*BBCl₂ darin enthalten sein müssen.

4 Zusammenfassung

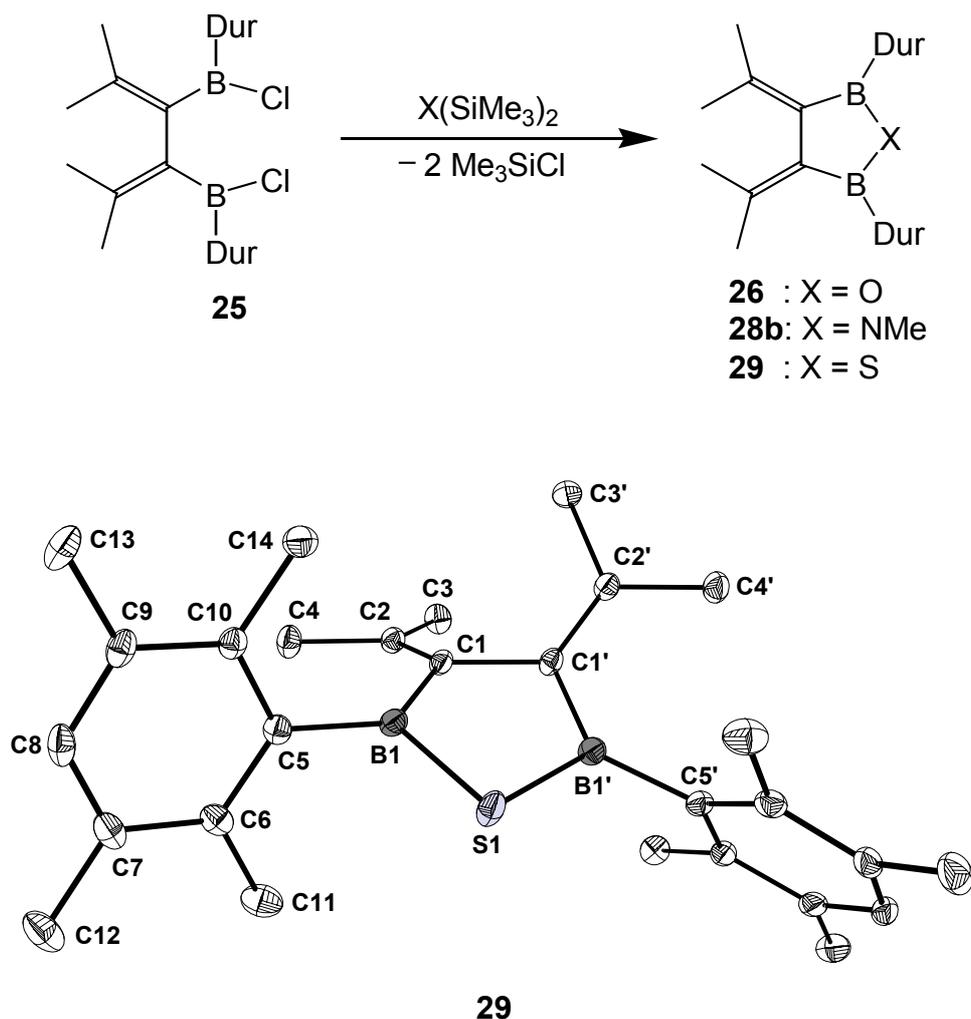
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von *nido*-Hexaboranen mit den Gerüstatomen C_2B_3N , C_2B_3S und C_5B . Der Zugang zur Gruppe der Heterocarborane soll durch die Hydroborierung von exocyclisch ungesättigten Heterodiborolanen erfolgen. Durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Bor werden zwei Ziele verfolgt: Die Herabsetzung der Reaktivität und die Entstehung von kristallinen, für Strukturuntersuchungen geeignete Verbindungen. *Nido*-Pentacarbahexaborane sollen durch die Reaktion der niedrigvalenten Verbindungen Cp^*_2Si und Cp^*_2Ga mit Diboran(4)-Derivaten durch Insertionsreaktionen hergestellt werden.

Die Monosubstitution an den Borylgruppen der Hexadiene **22a** und **22b** gelingt nur durch die Einführung von sterisch stark abschirmenden Substituenten mit Duryllithium und Xylyllithium, wobei die Verbindungen **24a,b** und **25** entstehen. Mit *t*-Butyllithium bilden sich Mischungen von Produkten mit unterschiedlichen Substitutionsmustern.

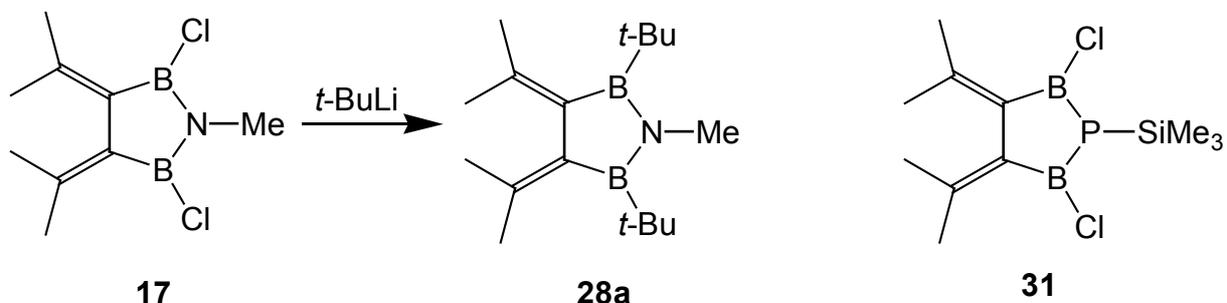


Die ^1H -NMR-Spektren von **24a,b** und **25** zeigen für die Arylgruppen am Bor eine eingeschränkte Rotation. Die Kristallstrukturen von **24a** und **25** verdeutlichen dieses Verhalten. Man erkennt, daß für die Rotation einer Durylgruppe ein Ausweichen der entsprechenden Isopropylidengruppe notwendig ist.

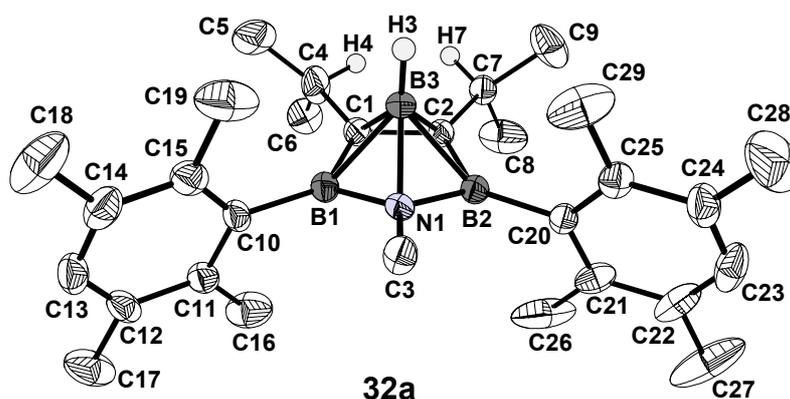
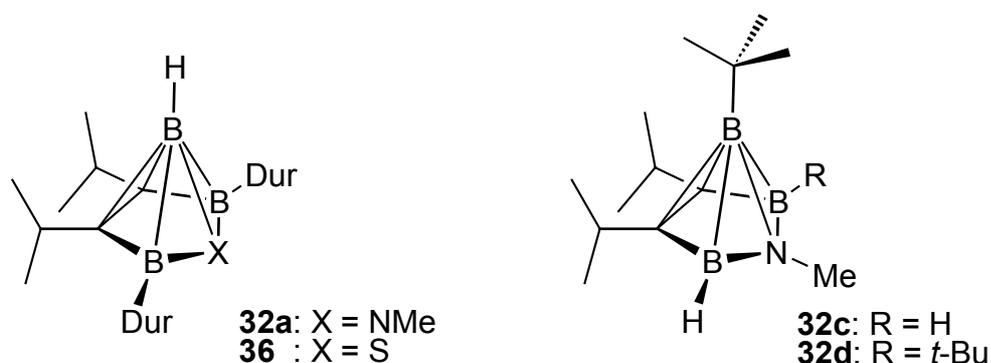
In glatter Reaktion sind aus **25** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ die Heterodiborolane **28b**, **26** und **29** zugänglich. Die beiden letztgenannten Reagentien verlangen dabei relativ drastische Bedingungen. Die Kristallstrukturanalysen zeigen für die drei Verbindungen dieselbe Geometrie: Infolge der vicinalen Isopropylidengruppen tritt eine Verdrillung des Fünfrings um die C-C-Achse auf. Die Durylgruppen stehen jeweils senkrecht zur Ebene C1-C5-B1-X (X = O, NMe, S). In der Schwefelverbindung **29** ist die Rotation der Arylsubstituenten auf der NMR-Zeitskala so langsam, daß die Methylgruppen unterschieden werden können.



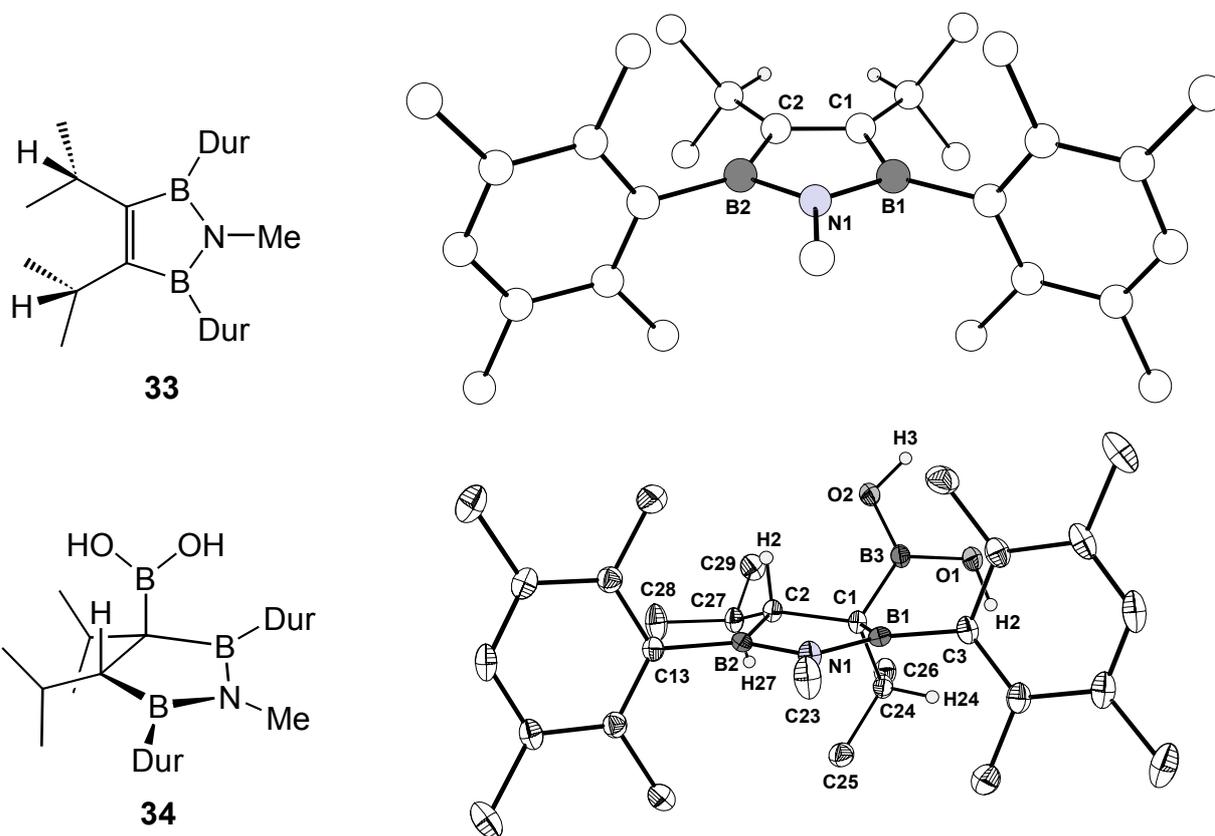
Das thermisch im Vergleich zu **28b** deutlich weniger stabile Di-*t*-butylazadiborolan **28a** lässt sich durch eine Reaktion des Dichlorazadiborolans **17** mit *t*-BuLi herstellen. Bei einer Umsetzung des Bis(dichlorboryl)hexadiens **22b** mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ entstand das zu **17** analoge thermolabile Phosphadiborolan **31**. Es konnte jedoch trotz Variation der Bedingungen nicht reproduziert werden.



Die Aza- und Thiadiborolane **28a,b** und **29** werden mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ zu *nido*-Heterodihydrocarboranen hydroboriert. Aus den Durylverbindungen bilden sich die Heterocarborane **32a** und **36** mit einem apicalen H-Substituenten. Ihre Kristallinität ermöglichte erstmals die vollständige strukturelle Charakterisierung zweier Vertreter dieser Substanzklasse. Überraschenderweise führt die Hydroborierung der *t*-Butylverbindung **28a** zu einer Mischung aus zwei Verbindungen (**32c,d**). Beide tragen einen Alkylsubstituenten in der apicalen Position, **32b** einen zweiten in der basalen Ebene.

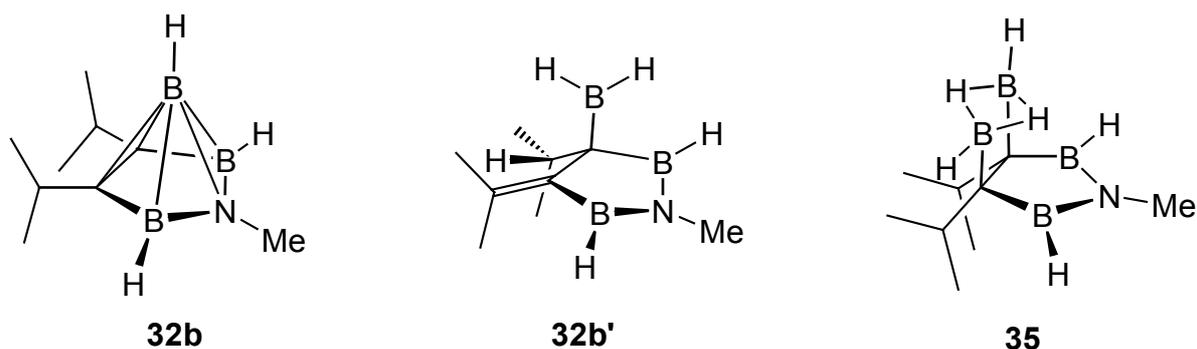


Ein Überschuß an $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ reagiert mit **28b** nicht zu dem Azacarboran **32a** sondern liefert unerwartet das strukturell abgesicherte Azadihydrodiborol **33** als Hauptprodukt. *Ab initio* Rechnungen zum Reaktionsablauf unterstützen die Hypothese, daß es durch eine Hydroborierung mit zwei Molekülen BH_3 , gefolgt von einer Anlagerung von $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ und anschließende Abspaltung von $\text{B}_3\text{H}_7\cdot\text{thf}$ gebildet wird.

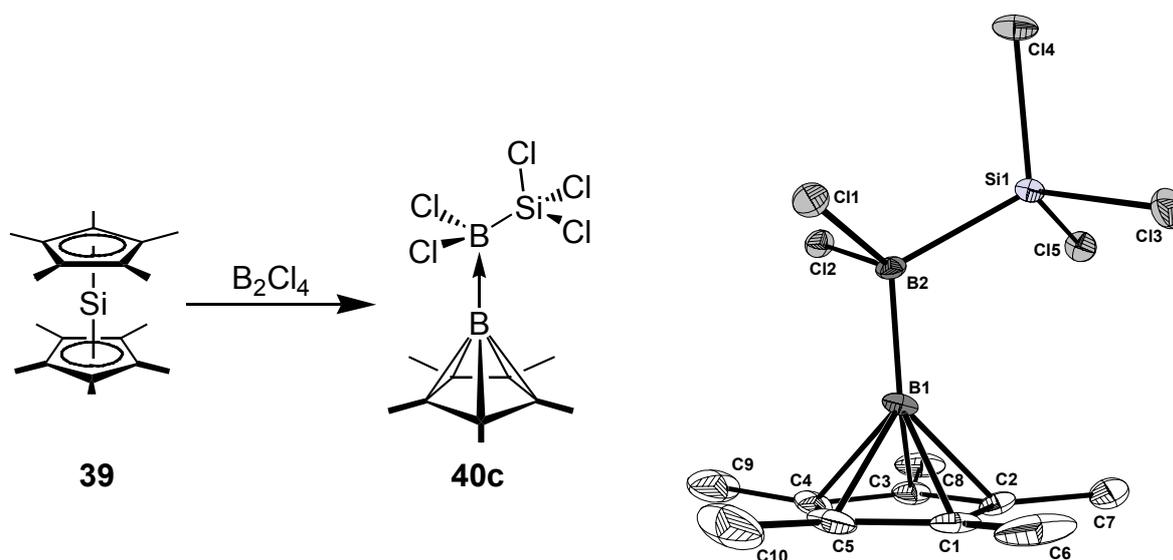


Die Reaktion des Azacarborans **32a** mit zwei Molekülen Wasser führt unter Wasserstoffbildung und Spaltung einer B-C-Bindung zu dem Dihydroxyboryl-substituierten Azadiborolan **34**, das ebenfalls strukturanalytisch charakterisiert wurde.

Das Dichlorazadiborolan **17** ergibt mit $\text{Li}[\text{BH}_4]$ in einer kombinierten Substitutions-Hydroborierungsreaktion eine Mischung verschiedener BH-substituierter Verbindungen, von denen sich das Azadicarbahexaboran **32b** eindeutig nachweisen läßt. GC/MS-Untersuchungen liefern Hinweise auf zwei weitere Substanzen: **35**, das mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{BH}_4]$ entsteht und eine Verbindung mit der doppelten Masse des Azacarborans **32b** mit unbekannter Struktur. Sie bildet sich vermutlich durch Dimerisierung der Organoboranzstufe **32b'** des Carborans **32b**.



Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität von Cp^*_2Si und Cp^*Ga gegenüber verschiedenen Dichlordiboran(4)-Verbindungen untersucht. Bei der Umsetzung von Decamethylsilicocen mit B_2Cl_4 insertiert das Siliciumatom in eine B-Cl-Bindung. Durch intra- und intermolekularen Substituentenaustausch entstehen drei neutrale Derivate eines *nido*-Pentacarbahexaborans, von denen **40c** vollständig charakterisiert wurde. *Ab initio* Rechnungen dazu liefern einen Einblick in die Bindungssituation und rechtfertigen die Beschreibung der neuen Verbindungsklasse als Boran-stabilisierte Borylene, in denen eine $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{B}$ -Einheit als Zweielektronen- σ -Donor an die Lewis-Säure $\text{Cl}_2\text{B-SiCl}_3$ koordiniert ist. Bei der Umsetzung von Cp^*Ga mit B_2Cl_4 entstehen mehrere Verbindungen, deren ^{11}B -NMR-Spektren auf eine C_5B -Substruktur hinweisen. Sie konnten jedoch nicht näher identifiziert werden.



5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

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

Instrumentelle Analytik:

Die NMR-Proben wurden unter Inertgas abgefüllt, die deuterierten Lösungsmittel getrocknet und inertgasgesättigt in einem Schlenkgefäß mit Teflonhahn aufbewahrt. Als externer Standard für die ^1H -, ^{13}C -, und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie diente Tetramethylsilan (TMS). Die ^1H - und ^{13}C -Spektren sind anhand der Lösungsmittelsignale, die relativ zu TMS umgerechnet wurden, referenziert worden. Als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren diente $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, für ^{31}P -Spektren wurde 30 %ige H_3PO_4 verwendet. Die Referenzsubstanz für die Festkörper-NMR-Spektren war Adamantan. Folgende NMR-Geräte wurden benutzt:

NMR-Gerät	Kern	Frequenz	Operator
Jeol FX-90 Q	^{31}P	36,27	Frau B. Termin
	^{29}Si	17,8	Frau D. Gutruf
Bruker AC 200	^1H	200,13 MHz	Herr Dr. J. Faderl Herr Dr. R. Rudolph
	^{11}B	64,21 MHz	Herr Dr. M. Bluhm Herr Dr. T. Müller
	^{13}C	50,32 MHz	Herr J. Groenewold Frau A. Bethäuser
Bruker DRX 200	^1H	200,13 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	64,21 MHz	Frau D. Gutruf
	^{13}C	50,32 MHz	Herr J. Groenewold
Bruker DSX 400	^1H -MAS	400,13 MHz	Frau S. Haubrich
	^{13}C -MAS	100,62 MHz	

Für massenspektrometrische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

Massenspektrometer	Methode	Operator
Varian MAT CH-7	EI	Frau B. Termin Frau D. Gutruf
Finnigan MAT 8230	EI	Herr T. Jannack
ZAB-2F VH Micromass CTD	EI	Herr Dr. J. Gross
Jeol MS Station JMS 700	EI, HR-EI, CI, LT-FAB	Frau A. Seith Herr N. Nieth

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

GC-gekoppelte Massenspektren wurden mit einem HP 5840 II-Gaschromatographen (Säule HP-5, Methylsilicon mit 5 % Phenylsilicon, 10 m x 0.25 mm x 0.25 µm) und einem HP 5971 MSD Massendetektor aufgenommen.

Die Kristallstrukturanalysen sind von Herrn Dr. H. Pritzkow mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens Stoe AED2 und einem Bruker AXS Smart CCD (Mo-K_α-Strahlung, ω-Scans, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) durchgeführt worden. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe gegen F² verfeinert (SHELXL-93, SHELXL-97 und SHELXTL NT5.1).^[75] Einzelheiten zu den Kristallstrukturen finden sich im Anhang.

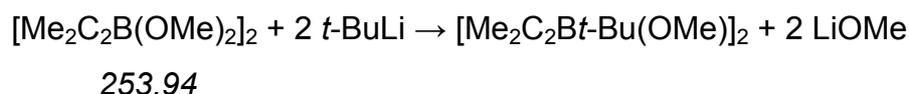
Ausgangsverbindungen:

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

$[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}(\text{OMe})_2]_2$ (22a) ^{a,[76]}	$(\text{ThexBH}_2)_2$ ^[77]
$(\text{Me}_2\text{C}_2\text{BCl}_2)_2$ (22b) ^[78]	B_2Cl_4 ^[79]
$\text{DurLi}\cdot\text{OEt}_2$ ^{a,[81c]}	Cp^*Ga ^{a,[80]}
DurLi/LiBr ^[81b]	SiCp^*_2 (39) ^{a,[61]}
XylLi ^{a,[81a]}	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ^{a,[82]}
$(\text{Me}_2\text{C}_2)_2\text{B}_2\text{Cl}_2\text{NMe}$ (17) ^[17]	

5.2 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von 3,4-Bis(dimethoxyboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**22a**) mit *t*-Butyllithium



Ansatz 1:	10.4 ml	16.2 mmol	<i>t</i> -Butyllithium, 1.5 M in Pentan
	2.06 g	8.1 mmol	22a
	LM	40 ml <i>n</i> -Hexan	

22a wird in Hexan bei 0 °C vorgelegt und die Hälfte des *t*-BuLi zugetropft. Da bei Raumtemperatur keine Trübung als Zeichen einer Reaktion eintritt, wird 3 h refluxiert, wobei LiOMe ausfällt. Danach wird wieder auf 0 °C abgekühlt, der Rest *t*-BuLi zugegeben und erneut 4 h refluxiert. Vom Niederschlag wird abfiltriert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Alle Fraktionen sind Gemische.

Ansatz 2:	5.8 ml	8.7 mmol	<i>t</i> -Butyllithium, 1.5 M in Pentan
	1.1 g	4.3 mmol	22a
	LM	20 ml <i>n</i> -Hexan	

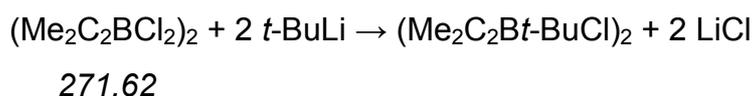
22a wird in Hexan gelöst und auf –78 °C gekühlt. Das *t*-BuLi wird zugegeben, wobei sich ein Niederschlag bildet, der sich bei –40 °C wieder auflöst. Man hält diese

Temperatur für 1 h, läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt 15 h. Es bildet sich ein oranger Niederschlag, der abfiltriert wird. Die Analytik zeigt dieselben Ergebnisse wie bei Ansatz 1.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 87, 52, 30$

Ergebnis: Bei der Reaktion von **22a** mit *t*-BuLi entsteht ein Gemisch verschieden B-alkylierter Produkte, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

Versuch 2: Umsetzung von 3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (22b) mit *t*-Butyllithium



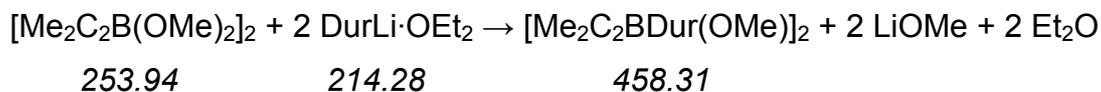
Ansatz:	3.7 ml	5.52 mmol	<i>t</i> -Butyllithium, 1.5 M in Pentan
	750 mg	2.76 mmol	22b
	LM	12 ml	<i>n</i> -Hexan

Das *t*-BuLi wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zur Hexanlösung von **22b** getropft. Man läßt 15 h bei Raumtemperatur rühren und filtriert vom Niederschlag ab. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist neben vielen anderen Signalen ein Multiplett bei 2.07 ppm zu erkennen

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 85, 51$

Ergebnis: Bei der Reaktion von **22b** mit *t*-BuLi entsteht ein Produktgemisch u. a. auch durch Umlagerung der *t*-Bu-Gruppe.

Versuch 3: Darstellung von 3,4-Bis[(duryl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (24a)



Ansatz:	710 mg	3.32 mmol	Duryllithium-Etherat
	420 mg	1.66 mmol	22a
	LM	70 ml	<i>n</i> -Hexan

Man suspendiert das Duryllithium-Diethylether-Addukt in Hexan, tropft bei Raumtemperatur **22a** zu und erhitzt für 1,5 h unter Rückfluß. Vom Niederschlag wird abfiltriert und das erhaltene gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Zurück bleibt ein gelbes Harz, aus dem bei 135 °C im HV zuerst Durol und ein nicht identifiziertes farbloses Öl, danach eine geringe Menge **24a** als ebenfalls farbloses Öl destilliert. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur kristallisiert **24a** aus.

Ausbeute: 100 mg (0.22 mmol, 13 %)

Sdp.: 135 °C / 10⁻³ mbar

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.90 (s, 2 H, Duryl), 3.32 (s, 6 H, O-CH₃), 2.22 (s, breit, 12 H, *o*-Methyl), 2.17 (s, 12 H, *m*-Methyl), 1.86, 1.84 (zwei s, 2x6 H, (CH₃)₂C)

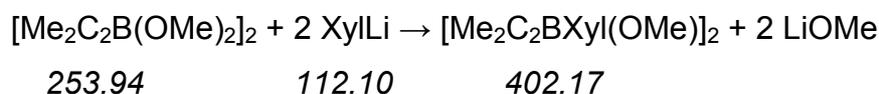
¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 49

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 147.6 (C(CH₃)₂), 133.7, 133.3, 131.1 (C_{Aryl}), 53.4 (O-CH₃), 24.4, 22.7 (C(CH₃)₂), 19.6, 18.3 (C_{Aryl}-CH₃)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 458 (M⁺, 12), 325 (M⁺-Duryl, 9), 309 (4), 252 (M⁺-DurB(OMe)₂, 37), 237 (31), 175 (DurB(OMe)⁺, 100)

Ergebnis: **24a** lässt sich nur in schlechter Ausbeute isolieren.

Versuch 4: Darstellung von 3,4-Bis[(2,6-dimethylphenyl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (24b)



Ansatz:	628 mg	5.60 mmol	Xylyllithium
	710 mg	2.80 mmol	22a
	LM	40 ml	<i>n</i> -Hexan

22a wird bei -50 °C zu einer Suspension von 2,6-Dimethylphenyllithium in Hexan getropft. Die Mischung wird aufgetaut und 4 h auf 65 °C erhitzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Man filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im HV. Die erste Fraktion bis 120 °C / 10⁻² mbar wird verworfen, danach geht **24b** als blaßgelbes Öl über, das bei RT glasartig erstarrt.

Ausbeute: 790 mg (2 mmol, 70 %)

Sdp.: 130 °C / 10⁻² mbar

Eigenschaften: farbloses, sehr zähes Harz

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, Aryl), 6.91 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, Aryl), 3.38 (O-CH₃), 2.15 (s, breit, 12 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.69, 1.65 (zwei s, 12 H, C(CH₃)₂)

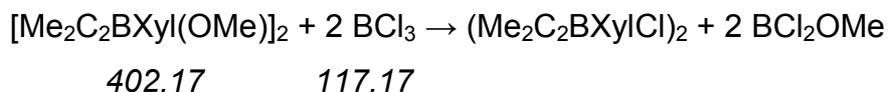
$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = 47$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 147.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 142.9, 140.5 (br, $\text{BC-C}(\text{CH}_3)_2$ und BC_{Aryl}), 137.9, 127.1, 126.1 (C_{Aryl}), 53.5 (O-CH_3), 24.0, 22.4, ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 21.3 ($\text{C}_{\text{Aryl-CH}_3}$)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 402 (M^+ , 22), 298 ($\text{M}^+ - \text{Xyllyl}$, 8), 224 ($\text{M}^+ - \text{BXylOMe-OMe}$, 66), 209 ($\text{M}^+ - \text{BXylOMe-OMe-Me}$, 58), 147 (XylBOMe^+ , 100)

Ergebnis: **24b** läßt sich in guten Ausbeuten darstellen.

Versuch 5: Umsetzung von 3,4-Bis[(2,6-dimethylphenyl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (24b) mit BCl_3

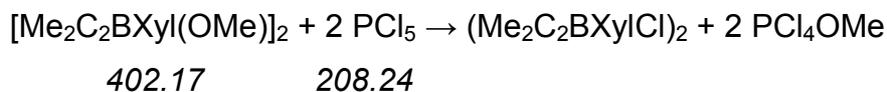


Ansatz:	250 mg	0.62 mmol	24b
	4.5 ml	Überschuß	BCl_3
	LM	10 ml <i>n</i> -Hexan	

Das BCl_3 wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zur Lösung von **24b** in Hexan gegeben. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Lösungsmittel. Zurück bleibt ein braunes Öl.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 65, 40, 17, 7$ (schlankes Signal)

Ergebnis: Die Reaktion von **24b** mit BCl_3 führt zu einem Produktgemisch.

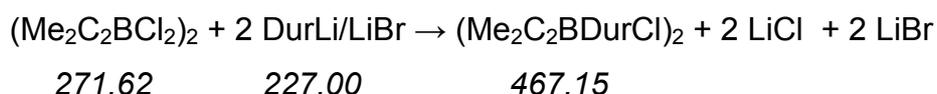
Versuch 6: Umsetzung von 3,4-Bis[(2,6-dimethylphenyl)methoxyboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (24b) mit PCl_5 

Ansatz:	270 mg	0.67 mmol	24b
	280 mg	1.34 mmol	PCl_5
	LM	10 ml	<i>n</i> -Hexan

Das PCl_5 und **24b** werden bei Raumtemperatur in Hexan gelöst und für 3 h refluxiert. Nach Filtrieren und dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelber Feststoff zurück.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 46, 40$

Ergebnis: Es können nur Edukt und eine teilweise Zersetzung nachgewiesen werden.

Versuch 7: Darstellung von 3,4-Bis[(chlor)durylboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (25)

Ansatz:	5.63 g	24.8 mmol	Duryllithium/LiBr
	3.35 g	12.4 mmol	22b
	LM	150 ml	<i>n</i> -Hexan

Das Duryllithium/LiBr Gemisch wird in 150 ml Hexan suspendiert. Man kühlt auf 0 °C und tropft **22b** in 20 ml Hexan zu. Es wird auf Raumtemperatur aufgetaut und für 2,5 h auf 60 °C erhitzt. Die Suspension wird filtriert, der Rückstand mit zwei Mal 20 ml Hexan gewaschen und die vereinigten Filtrate eingeeengt. Bei -30 °C fällt **25** in Form farbloser Kristalle aus. Als Nebenprodukt ist das Oxadiborolan **26** enthalten. Es

läßt sich durch mehrfaches vorsichtiges Umkristallisieren größtenteils entfernen. Statt DurLi/LiBr kann auch DurLi·OEt₂ verwendet werden.

Ausbeute: 2.31 g (5 mmol, 40 %)

Smp.: 130 °C (Zers.)

Eigenschaften: farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.88 (s, 2 H, Aryl), 2.42, 2.24, 2.10, 2.09 (4 s, 4x6 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.82, 1.77 (2 s, 2x6 H, (CH₃)₂C)

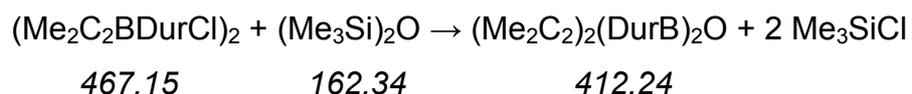
¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 61

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 164.1 (C(CH₃)₂), 146.7, 144.8 (beide breit, BC-C(CH₃)₂ und BC_{Aryl}), 134.2, 133.8, 132.5, 131.8, 131.5 (5xC_{Aryl}), 26.7, 23.7 (C(CH₃)₂), 19.4 (C_{Aryl}-CH₃)

EI⁺-MS: *m/z* (rel. Int. %) = 466.9 (M⁺, 19), 432 (M⁺-Cl, 100), 413 (71), 332 (M⁺-Dur, 23)

Ergebnis: **25** läßt sich in mäßiger Ausbeute darstellen.

Versuch 8: Darstellung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-oxa-2,5-diborolan (26)



Ansatz: 400 mg 0.86 mmol **25**
 10 ml Überschuß Hexamethyldisiloxan

25 wird für 6 h in 10 ml Hexamethyldisiloxan auf 115 °C erhitzt, wobei alles **25** in Lösung gehen muß. An der Kolbenwand oberhalb der Lösung auskristallisierendes Edukt muß hin und wieder zurück in die Lösung gespült werden. Die Reaktion ist beendet, wenn sich kein Edukt mehr aus der Lösung abscheidet. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile verbleibt quantitativ das Oxadiborolan **26**, das noch mit wenig kaltem Hexan gewaschen werden kann.

Ausbeute: 354 mg (0,86 mmol, 100%)

Smp.: 190 °C (Zers.)

Eigenschaften: farblose, wenig empfindliche Kristalle bzw. Pulver

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.94 (s, 2 H, Duryl), 2.33, 2.12 (zwei s, 2x12 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.86, 1.69 (zwei s, 2x6 H, (CH₃)₂C)

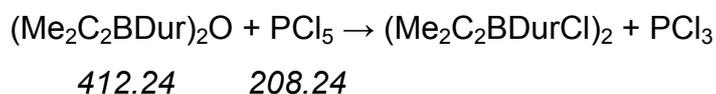
¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 54

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 147.5 (C(CH₃)₂), 143.2 (br, B-C_{Aryl}), 141.9 (br, BC-C(CH₃)₂), 134.5, 133.5, 132.1 (C_{Aryl}H), 25.6, 23.5 (C(CH₃)₂), 19.5, 19.3 (C_{Aryl}-CH₃)

EI⁺-MS: *m/z* (rel. Int. %) = 412 (M⁺, 100), 278 (M⁺-Dur, 25), 252 (M⁺-DurBO, 38)

Ergebnis: **26** läßt sich aus **25** in quantitativer Ausbeute darstellen.

Versuch 9: Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-oxa-2,5-diborolan (26) mit PCI₅



Ansatz:	200 mg	0.49 mmol	26
	101 mg	0.49 mmol	PCl ₅
	LM	15 ml	<i>n</i> -Hexan

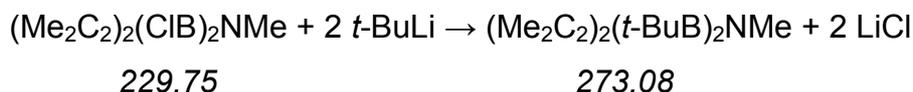
Man rührt **26** und PCl₅ in Hexan bei Raumtemperatur für 48 h. Aus der anfangs trüben Suspension entsteht dabei eine größtenteils klare, gelbe Lösung. Vom Unlöslichen wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Zurück bleibt ein gelber, öliger Feststoff.

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 40

³¹P-NMR (Hexan, 36 MHz): δ = 219.7 (PCl₃), 4.1 (POCl₃), -81.4 (PCl₅)

Ergebnis: Das gewünschte Produkt entsteht nicht.

Versuch 10: Darstellung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di-*t*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28a)



Ansatz:	2.74 g	12 mmol	17
	14.1 ml	24 mmol	<i>t</i> -BuLi, 1.7 M in Pentan
	LM	25 ml	<i>n</i> -Hexan

Bei -50 °C tropft man *t*-BuLi zur Lösung von **17** in Hexan, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 15 h. Die nun orange Lösung wird vom ausgefallenen Niederschlag getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im HV bei 50 - 90 °C Badtemperatur in einen Säbelkolben destilliert. Die relativ große Menge Destillationsrückstand deutet auf eine teilweise Zersetzung bei höheren Temperaturen hin.

Ausbeute: 2.06 g (7.5 mmol, 63%)

Eigenschaften: farbloses, temperatur- und luftempfindliches Öl

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2.88 (s, 3 H, N-CH₃), 1.82, 1.66 (2 s, 2x6 H, (CH₃)₂C), 1.19 (s, 18 H, *t*-Bu)

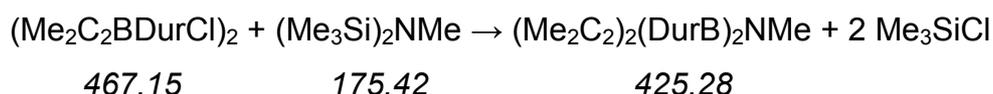
¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 58

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 149.6 (br, BC-C(CH₃)₂), 126.0 (C(CH₃)₂), 32.9 (N-CH₃), 28.6 (C(CH₃)₃), 26.9, 22.9 (C(CH₃)₂), 21.4 (C(CH₃)₂)

EI⁺-MS: *m/z* (rel. Int. %) = 273 (M⁺, 28), 216 (M⁺-*t*-Bu, 24), 174 (M⁺-C(CH₃)₂, 10), 160 (16), 41 (100)

Ergebnis: **28a** läßt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 11: Darstellung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28b)



Ansatz:	650 mg	1.4 mmol	25
	325 mg	Überschuß	Heptamethyldisilazan
	LM	25 ml	<i>n</i> -Hexan

Zu einer Lösung von **25** in Hexan tropft man bei Raumtemperatur Heptamethyldisilazan. Man läßt über Nacht rühren, entfernt alle flüchtigen Bestandteile und nimmt den Rückstand in Hexan auf. Nach Filtrieren wird die Lösung eingeeengt und das Produkt bei -80 °C ausgefällt.

Ausbeute: 425 mg (1 mmol, 70%)

Eigenschaften: farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 6.94$ (s, 2 H, Duryl), 2.56 (N-CH₃), 2.26, 2.16 (2 s, 2x12 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.84, 1.81 (2 s, 2x6 H, (CH₃)₂C)

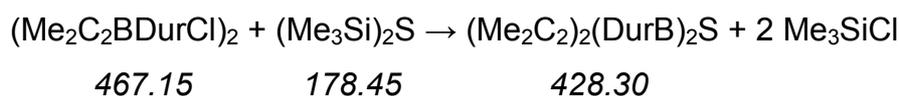
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 55$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 144.4$, 143.2 (beide breit, BC-C(CH₃)₂ und BC_{Aryl}), 142.5 (C(CH₃)₂), 133.5 (C_{Aryl}H), 131.3 (C_{Aryl}), 31.6 (N-CH₃), 25.9, 23.2 (C(CH₃)₂), 19.6, 19.0 (C_{Aryl}-CH₃)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 425 (M⁺, 100), 382 (M⁺-C(CH₃)₂, 17), 356 (12), 291 (M⁺-Dur, 17)

Ergebnis: **28b** läßt sich in guten Ausbeuten darstellen.

Versuch 12: Darstellung von **3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-thia-2,5-diborolan (29)**



Ansatz: 800 mg 1.71 mmol **25**
 5 ml Überschuß Hexamethyldisilthian

25 wird in 5 ml Hexamethyldisilthian suspendiert und für 4 h auf 120 °C erhitzt. Dabei entsteht eine klare gelbe Lösung. Das beim Abkühlen als farbloses Pulver oder Kristalle ausfallende Produkt wird abgetrennt. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im HV und wäscht den Rückstand mit Hexan. Das Produkt enthielt ca. **9 %** Oxadiborolan **26**.

Ausbeute: 610 mg (1.42 mmol, 83 %)

Eigenschaften: farblose Kristalle, schwerlöslich in Hexan

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.92 (s, 2 H, Duryl), 2.21 (s, 18 H, C_{Aryl}-CH₃), 2.07 (s, 6 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.82, 1.77 (2 s, 2x6 H, (CH₃)₂C)

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.92 (s, 2 H, Duryl), 2.37, 2.18 (2 s, 2x6 H, C_{Aryl}-CH₃), 2.11 (s, 12 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.85, 1.70 (2 s, 2x6 H, (CH₃)₂C)

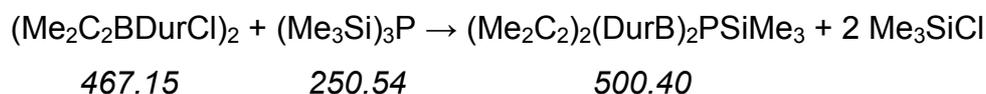
¹¹B-NMR (CDCl₃, 64 MHz): δ = 72

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 148.3 (br, BC-C(CH₃)₂ oder BC_{Aryl}), 145.5 (C(CH₃)₂), 144.5 (br, BC-C(CH₃)₂ oder BC_{Aryl}), 133.5, 133.1, 132.5, 132.3, 131.2 (C_{Aryl}), 25.4, 22.8 (C(CH₃)₂), 19.8, 19.5, 19.3, 18.9 (C_{Aryl}-CH₃)

EI⁺-MS: *m/z* (rel. Int. %) = 428 (M⁺, 100), 294 (M⁺-Dur, 20), 253 (M⁺-*i*-Propyliden-Dur, 69)

Ergebnis: **29** wird in guten Ausbeuten erhalten.

Versuch 13: Umsetzung von 3,4-Bis[(chlor)durylboryl]-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (25**) mit P(SiMe₃)₃**

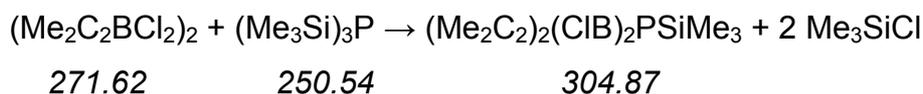


Ansatz: 110 mg 0.24 mmol **25**
3 ml Überschuß Tris(trimethylsilyl)phosphan

25 und das Phosphan werden für 4½ h bei 125 °C unter Rückfluß erhitzt und danach die flüchtigen Bestandteile bei 50 °C abdestilliert. Zurück bleibt ein öliger Feststoff, der kein gewünschtes Produkt, sondern nur **25** und **26** enthält.

Ergebnis: Es findet keine Reaktion von **25** mit dem Phosphan statt.

Versuch 14: Umsetzung von 3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (22b) mit P(SiMe₃)₃



Ansatz: 200 mg 0.24 mmol **22b**
0.5 ml Überschuß Tris(trimethylsilyl)phosphan

Bei 0 °C gibt man unter Rühren das Phosphan zu **22b** und läßt auf RT erwärmen. Das Gemisch färbt sich innerhalb von 30 min über gelb zu tief rotorange. Nach drei Tagen entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Es bleibt ein viskoses dunkelrotes Öl zurück. Beim Versuch, bei 40 - 50 °C das überschüssige Phosphan zu entfernen, trat eine Oligomerisierung ein.

Eigenschaften: viskoses, dunkelrotes, luftempfindliches Öl

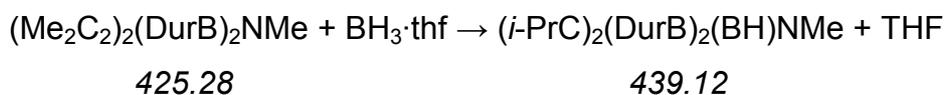
¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.86 (s, 3 H), 1.71 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H), 0.36 (d, ³J_{PH} = 5.5 Hz, 9 H), 0.29 (d, P(SiMe₃)₃), 0.17 (s, Me₃SiCl)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 71 (**31**), -17 (br, wenig intensiv), -3 (br, wenig intensiv)

³¹P-NMR (C₆D₆, 36 MHz): δ = -31 (verbreitert, P(BR₂)₃ in Nebenprodukten), -133 (leicht verbreitert, Me₃SiP in **31**), -252 [P(SiMe₃)₃]

Ergebnis: Die Umsetzung ergab **31** als Hauptprodukt. Es ließ sich nicht vom überschüssigen P(SiMe₃)₃ trennen, ab 40 °C tritt Oligomerisierung ein. Das Ergebnis ließ sich nicht reproduzieren.

Versuch 15: Darstellung von *nido*-4,5-Diisopropyl-3,6-diduryl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarbahehexaboran(6) (**32a**)



Ansatz:	330 mg	0.78 mmol	28b
	0.78 ml	0.78 mmol	BH ₃ ·thf, 1 M in THF
	LM	25 ml	<i>n</i> -Hexan

28b wird in Hexan auf –25 °C gekühlt. Zu der klaren Lösung tropft man langsam BH₃·thf, rührt bei dieser Temperatur 15 min und läßt über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Aus der eingeeengten Lösung fällt bei –30 °C **32a** in Form farbloser Kristalle aus.

Ausbeute: 255 mg (0.58 mmol, 74 %)

Eigenschaften: farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.97 (s, 2 H, Duryl), 2.53 (N-CH₃), 2.44 (sept, ³J_{HH} = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 2.34, 2.21, 2.18, 2.16 (4 s, 4x6 H, C_{Aryl}-CH₃), 1.22 (t, 12 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH(CH₃)₂)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 23.2 (B_{basal}), –38.2 (d, B_{apical}, ¹J_{BH} = 202 ± 3 Hz)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 138.0, 135.4, 133.5, 133.3, 132.1 (C_{Aryl}), 90.1 (br, BC-CH(CH₃)₂), 31.8 (N-CH₃), 25.5 (CH(CH₃)₂), 24.5, 24.2 (CH(CH₃)₂), 21.4, 20.5, 20.0, 19.8 (C_{Aryl}-CH₃)

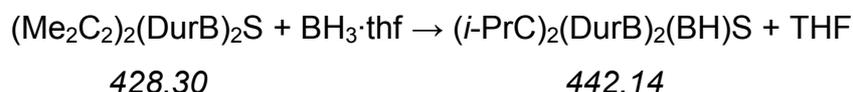
CI⁺-MS (*i*-Butan): *m/z* (rel. Int. %) = 440 (M⁺+H, 100), 428 (M⁺–B, 46), 296 (M⁺+H–BDur, 29)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 439 (M⁺, 98), 427 (M⁺-BH, 81), 396 (M⁺-*i*-Pr, 100), 384 (72)

HR-EI⁺-MS: 439.3757 (gefunden), 439.3753 (berechnet für ¹²C₂₉¹H₄₄¹⁴N¹¹B₃), Δmmu = +0.4 (Toleranz = 8 mmu)

Ergebnis: **32a** läßt sich in guter Ausbeute herstellen.

Versuch 16: Darstellung von *nido*-4,5-Diisopropyl-3,6-diduryl-2-thia-4,5-dicarba-hexaboran(5) (36**)**



Ansatz:	120 mg	0.28 mmol	29
	0.28 ml	0.28 mmol	BH ₃ ·thf, 1 M in THF
	LM	35 ml	<i>n</i> -Hexan

29 wird in Hexan gelöst und auf -20 °C gekühlt. Zu der Lösung tropft man eine 1 molare Lösung von BH₃ in THF und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 15 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 40 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Aus der eingeeengten Lösung fallen bei -30 °C farblose Kristalle (**36**) aus. Wird ein Überschuß an BH₃·thf verwendet, fällt als erstes Produkt 1,2-Diduryldiboran(6) aus der Lösung aus.

Ausbeute: 74 mg (0,17 mmol, 60 %)

Eigenschaften: farblose, in Hexan schwerlösliche Kristalle

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 6.95 (s, 2 H, Duryl), 2.53 (sept, ³J_{HH} = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 2.50, 2.33, 2.16, 2.14 (4 s, 4x6 H, C_{Ar}yl-CH₃), 1.20, 1.12 (zwei d, 2x6 H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH(CH₃)₂)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 28.5$ (B_{basal}), -35.2 (d, B_{apical} , $^1J_{\text{BH}} = 216 \pm 3$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 138.0, 134.9, 133.62, 133.57, 132.3$ (C_{Aryl}), 28.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $23.28, 23.23$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $21.1, 20.7, 20.5, 20.0$ ($\text{C}_{\text{Aryl-CH}_3}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 6.97$ (s, 2 H, Duryl), 2.57 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $2.36, 2.24, 2.22$ (3 s, 2x6, 1x12 H, $\text{C}_{\text{Aryl-CH}_3}$), $1.12, 1.03$ (zwei d, 2x6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

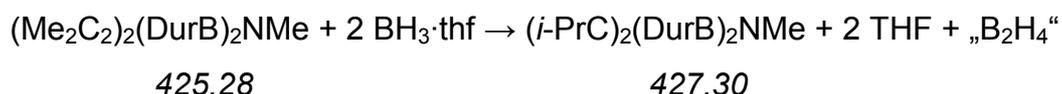
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 138.0, 134.9, 133.29, 133.27, 131.6$ (C_{Aryl}), 28.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $20.7, 20.38, 20.35, 19.9$ ($\text{C}_{\text{Aryl-CH}_3}$)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 442 (M^+ , 100), 399 ($\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 21), 266 ($\text{M}^+ - i\text{-Pr} - \text{Dur}$, 46), 223 ($\text{M}^+ - i\text{-Pr}_2 - \text{Dur}$, 30)

HR-EI⁺-MS: 442.32037 (gefunden), 442.32080 (berechnet für $^{12}\text{C}_{28}^{1}\text{H}_{41}^{11}\text{B}_3^{32}\text{S}$), $\Delta\text{mmu} = 0.4$ (Toleranz = 10 mmu)

Ergebnis: **36** entsteht in guter Ausbeute.

Versuch 17: Darstellung von 3,4-Diisopropyl-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-1,2-dihydro-2,5-diborol (33)



Ansatz:	80 mg	0.19 mmol	28b
	0.5 ml	0.5 mmol	$\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$, 1 M in THF
	LM	5 ml	<i>n</i> -Hexan

Bei Raumtemperatur gibt man zum Azadiborolan **28b** in Hexan 0,5 ml $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ Lösung und läßt 15 h rühren. Danach wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 6 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ fällt ein farbloser Feststoff (**33**) aus. Als Nebenprodukt läßt sich auch das Carboran **32a** nachweisen.

Ausbeute: ca. 50 %

Eigenschaften: farbloser, luftstabiler kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 6.92$ (s, 2 H, Duryl), 3.01 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.34 (s, 3 H, N- CH_3), 2.27 , 2.14 (2 s, 2×12 H, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-CH}_3$), 1.11 , 1.07 (d, 2×6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

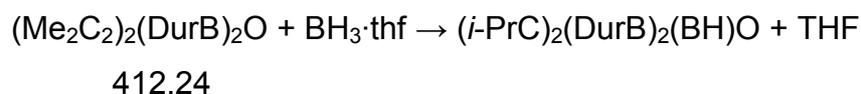
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 54$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 141.6$ (br, BC- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 142.6 (B- C_{Aryl}), 133.5 , 133.2 , 131.4 (C_{Aryl}), 31.9 (N- CH_3), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 , 19.3 ($\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-CH}_3$)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 427 (M^+ , 100), 384 ($\text{M}^+ - i\text{-Pr}$, 62), 293 ($\text{M}^+ - \text{DurylH}$, 30)

Ergebnis: Mit einem Überschuß $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ entsteht als Hauptprodukt nicht das Azacboran **32a** sondern das Azadiborol **33**.

Versuch 18: Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-oxa-2,5-diborolan (26) mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$

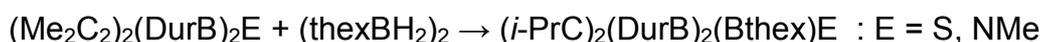


Ansatz: verschiedene Ansatzgrößen bis 500 mg **26**, 1 - 5 Äquivalente $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$

Die Edukte wurden in Hexan bei verschiedenen Temperaturen zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur zusammengegeben. Teilweise wurde anschließend noch für einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung liefert entweder fast nur die Sauerstoffverbindung **26** zurück (kurze Reaktionszeiten, niedrige Temperaturen), oder es erfolgt Zersetzung zu nicht identifizierten Substanzen (viel $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ oder/und hohe Temperaturen). In einigen Fällen (Umsetzung 1:1, Raumtemperatur, Reaktionszeit bis 6 d) können bei der umkristallisierten Fraktion ^{11}B -NMR-Werte bei 30 und -19 ppm beobachtet werden. Im Massenspektrum der eingedampften Mutterlauge findet man Peaks für das Oxadihydrodiborol **38**.

Ergebnis: Bei der Hydroborierung von **26** entsteht kein gewünschtes Produkt. Das Oxadihydrodiborol **38** kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Versuch 19: Umsetzungen von 3,4-Diisopropyliden-2,5-diduryl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28b) und -thia-2,5-diborolan (29) mit Dithexyldiboran(6)



Ansatz 1:	370 mg	0.86 mmol	$(\text{Me}_2\text{C}_2)_2(\text{DurB})_2\text{S}$ (29)
	3.8 ml	0.86 mmol	$(\text{thexBH}_2)_2$, 0.23 M in THF
	LM	35 ml	<i>n</i> -Hexan

Die Schwefelverbindung wird in Hexan gelöst und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Thexylboranlösung versetzt. Man läßt 15 h bei Raumtemperatur rühren, entfernt das Lösungsmittel, nimmt in 40 ml Hexan auf und filtriert vom Unlöslichen ab. Die Spektren zeigen nur Signale für das Edukt **29**.

Ergebnis: Das Thiadiborolan reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit Thexylboran.

Ansatz 2:	230 mg	0.54 mmol	(Me ₂ C ₂) ₂ (DurB) ₂ NMe (28b)
	2.36 ml	0.54 mmol	(thexBH ₂) ₂ , 0.23 M in THF
	LM	20 ml	<i>n</i> -Hexan

Die Edukte werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und 3 d gerührt. Die ¹¹B-NMR-Spektren zeigen keine Umsetzung an. Danach wird 2 h refluxiert. Auch dabei erfolgt keine Reaktion.

Ergebnis: Das Azadiborolan reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit Thexylboran.

Versuch 20: Darstellung von *nido*-4,5-Diisopropyl-2-methyl-2-aza-4,5-dicarba-hexaboran(6) (32b**)**



Ansatz:	660 mg	2.88 mmol	(Me ₂ C ₂) ₂ (BCl) ₂ NMe
	155 mg	5.75 mmol	Li[BH ₄]
	LM	50 ml	<i>n</i> -Hexan

Das Li[BH₄] wird in Hexan suspendiert und **32b** bei Raumtemperatur zugetropft. Die Suspension wird fünf Stunden bei 40 °C gerührt, das Lösungsmittel bis ca. 1 Torr entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur fraktioniert umkondensiert. Man erhält Mischungen, in denen das Azacarboran **32b** bis zu ca. 20 % enthalten ist.

Eigenschaften: luftempfindliches farbloses Öl

GC/MS (Injektor 130 °C): 4 Peaks: 3.5 min (*m/z* = 175), 4.9 min (*m/z* = 189), 8.2 min (*m/z* = 253), 13.4 min (*m/z* = 349)

EI⁺-MS (32b**):** *m/z* (rel. Int. %) = 175 (M⁺, 22), 160 (M⁺-Me, 10), 146 (M⁺-NMe, 11), 132 (M⁺-*i*-Pr, 45), 41 (100)

EI⁺-MS (35): m/z (rel. Int. %) = 189 (M⁺, 2), 175 (M⁺-BH₃, 42), 160 (M⁺-BH₃-Me, 17), 146 (M⁺-BH₃-NMe, 19), 132 (M⁺-BH₃-*i*-Pr, 70), 118 (100)

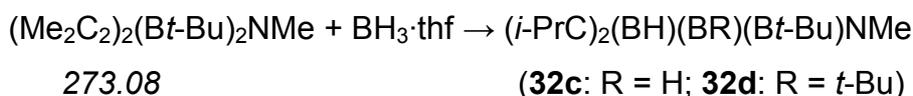
EI⁺-MS [(32b)₂]: m/z (rel. Int. %) = 349 (M⁺, 19), 306 (M⁺-*i*-Pr, 13), 292 (M⁺-*i*-Pr-BH₃, 11), 41 (100)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 60.5 (d, ¹J_{BH} = 110 Hz), 44.9 (d, ¹J_{BH} = 130 Hz), 19.9 (d, ¹J_{BH} = 146 Hz), 13.6* (d, ¹J_{BH} = 155 Hz), 8.4 (dd, ¹J_{BH} = 52 und 164 Hz), -5.3 (d), -6.3 (dq, ¹J_{BH} = 42 und 148 Hz), -11.0 (d, ¹J_{BH} = 137 Hz), -21.9 (q, ¹J_{BH} = 91 Hz), -45.2* (d, ¹J_{BH} = 202 Hz)

*: Signale von **32b**

Ergebnis: Bei der Reaktion entsteht ein Gemisch BH-substituierter Verbindungen. **32b** kann eindeutig in den NMR- und GC/MS-Spektren, **35** nur im GC/MS nachgewiesen werden.

Versuch 21: Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di-*t*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28a) mit BH₃·thf. Bildung von 32c und 32d.



Ansatz:	560 mg	2.05 mmol	(Me ₂ C ₂) ₂ (B <i>t</i> -Bu) ₂ NMe (28a)
	2.1 ml	2.1 mmol	BH ₃ ·thf, 1 M in THF
	LM	25 ml	<i>n</i> -Hexan

Zur Lösung von **28a** in Hexan wird bei -60 °C BH₃·thf getropft. Dabei ist anfänglich eine leichte Trübung zu beobachten, die bei -45 °C verschwindet. Man lässt langsam auf RT erwärmen, rührt 15 h und refluxiert die Lösung für 6 h. Nach dem vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein farbloses Öl zurück. Die bei

Raumtemperatur im HV abkondensierbare Fraktion enthält kein **32d**, sondern nur **32c** und Nebenprodukte.

Alternativ wird das $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ auch direkt in der Siedehitze zu einer Lösung von **28a** in Hexan getropft. Es ergibt sich eine fast identische Produktverteilung.

Eigenschaften: farblose, wenig empfindliche Flüssigkeit

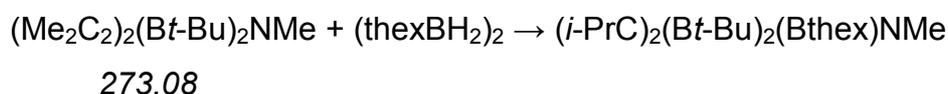
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = -34.2$ (s, **32c**), -32.3 (s, **32d**), 15.9 (d, $^1J_{\text{BH}} \approx 160$ Hz, **32c,d**), 30 (s, **32d**), 57 (s, Edukt)

EI⁺-MS (32c): m/z (rel. Int. %) = 231 (M^+ , 27), 216 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 4), 188 ($\text{M}^+ - i\text{-Pr}$, 23), 174 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$, 13), 41 (100)

EI⁺-MS (32d): m/z (rel. Int. %) = 287 (M^+ , 5), 230 ($\text{M}^+ - (t\text{-Bu})$, 4), 41 (100)

Ergebnis: **28a** reagiert mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ zu den Carboranen **32c,d**. Die Entstehung nicht abtrennbarer Nebenprodukte, besonders mit einem Überschuß $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$, verhindert die vollständige Charakterisierung.

Versuch 22: Umsetzung von 3,4-Diisopropyliden-2,5-di-*t*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-diborolan (28a) mit Thexylboran



Ansatz:	325 mg	1.19 mmol	$(\text{Me}_2\text{C}_2)_2(\text{B}t\text{-Bu})_2\text{NMe}$ (28a)
	5.2 ml	1.19 mmol	thexBH ₂ , 0.23 M in THF
	LM	15 ml	<i>n</i> -Hexan

Die Edukte werden in Hexan gelöst und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die ^{11}B -NMR-Untersuchung zeigt keine Reaktion an. Nach 2½ h Erhitzen unter Rückfluß sind neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum zu erkennen, die nach insgesamt dreitägigem Refluxieren intensiver werden. Die flüchtigen Komponenten werden im HV entfernt, zurück bleibt ein farbloses Öl.

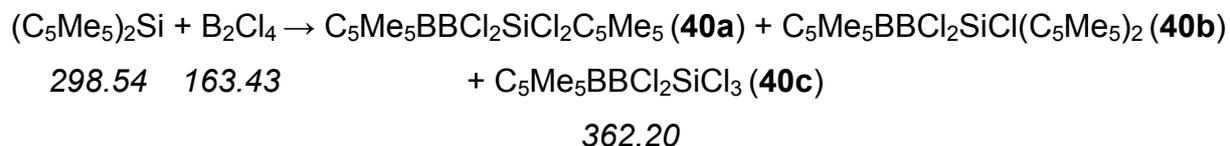
Eigenschaften: farbloses, wenig empfindliches Öl

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = -33.9$ (s), 15.5 (d, $^1J_{\text{BH}} \approx 155$ Hz), 24 (s), 32-34 (s, breit), 54 (s)

CI⁺-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 406 (100), viele Peaks bis $m/z = 800$ (Abstand 14/15 Einheiten) deuten auf Oligomere hin.

Ergebnis: Thexylboran reagiert nur sehr langsam mit **28a**. Es entsteht ein Gemisch von apical alkylsubstituierten Carboranen, deren basale Boratome teilweise H-substituiert sind. GC/MS- und CI-Massenspektren können nicht zugeordnet werden.

Versuch 23: Darstellung von *nido*-1-(Trichlorsilyl)dichlorboran-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarbahexaboran(6) (**40c**), (**40a**) und (**40b**)



Ansatz 1:	1.19 g	3.97 mmol	Decamethylsilicocen
	650 mg	3.97 mmol	B_2Cl_4
	LM	50 ml	<i>n</i> -Pentan

Das Silicocen wird in Pentan gelöst und auf -110 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das B_2Cl_4 unter Rühren zur Lösung hinzukondensiert. Die Farbe wechselt zu

Rotbraun und es fällt ein Feststoff aus. Man lässt innerhalb von einer Stunde auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen und entfernt die Kühlung dann ganz. Die Suspension hat jetzt eine rostrote Farbe. Bei Raumtemperatur schließlich erhält man einen farblosen Feststoff in einer gelben Lösung. Der Feststoff wird mittels einer Fritte von der Lösung getrennt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Bei Raumtemperatur färbt sich die Substanz (1.55 g) innerhalb von wenigen Tagen – bei Kontakt mit Spuren Sauerstoff sofort – violett.

Ein Teil (ca. 80 mg) des Feststoffs wird in Toluol kurz erhitzt und warm filtriert. Aus der (violetten) Lösung kristallisieren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ violette Kristalle (**40c**) aus. Die Farbe ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen (vgl. ^{11}B -NMR-Wert -43.9 ppm).

Ausbeute: 25 mg

Eigenschaften: relativ wenig luft- und feuchtigkeitsempfindliche violette Kristalle

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 2.25$ (s, 15 H)

^{11}B -NMR (CDCl_3 , 64 MHz): $\delta = -6.2$ („d“, $^1J_{\text{BB}} = 114 \pm 3\text{ Hz}$, quart. B), -51.7 („d“, $^1J_{\text{BB}} = 125 \pm 3\text{ Hz}$, B-Cp*), -43.9 (s, schlank, Verunreinigung ca. 5 %)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 113.1$ (C_5Me_5), 9.2 (C_5Me_5)

CI⁺-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 689 ($\text{M}_2^+ - \text{Cl}$, 1.3), 327 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 227 ($\text{B}_2\text{SiCl}_5^+$, 20)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 327 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 3), 227 ($\text{B}_2\text{SiCl}_5^+$, 100)

Ergebnis: Silicocen reagiert mit B_2Cl_4 im Verhältnis 1:1. Das Si-Atom insertiert in eine B-Cl-Bindung. Durch Wanderung und Austausch von Liganden entstehen neben **40c** noch zwei andere Verbindungen (**40a**, **b**).

Das Rohprodukt hat folgende spektroskopische Eigenschaften:

In C₆D₆ (nur unvollständig gelöst):

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2.33 (br), 2.26 (br), 2.09 (br), 1.86 (br), 1.70, 1.64, 1.58, 1.55

In d₈-THF (vollständig gelöst):

¹H-NMR (d₈-THF, 200 MHz): δ = 2.25, 2.23, 2.18, 1.97 (br) 1.88 (br), 1.78 (br), 1.71 (br), 1.25 (br)

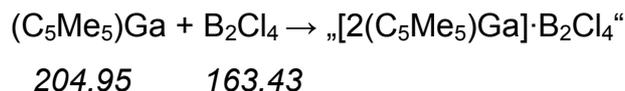
¹¹B-NMR (d₈-THF, 64 MHz): δ = -3, -18 und -48

EI⁺-MS: *m/z* (rel. Int. %) = 560 (B₂Cl₃SiCp*₃⁺, 3.9), 525 (B₂Cl₂SiCp*₃⁺), 462 (B₂Cl₄SiCp*₂⁺, 3.2), 425 (B₂Cl₃SiCp*₂⁺, 9), 391 (B₂Cl₂SiCp*₂⁺), 327 (B₂Cl₄SiCp*⁺, 26), 227 (B₂Cl₂Cp*⁺, 100)

Ansatz 2:	1.28 g	4.29 mmol	Decamethylsilicocen
	350 mg	2.14 mmol	B ₂ Cl ₄
	LM	40 ml	<i>n</i> -Pentan

Durchführung wie bei Ansatz 1. Die NMR- und Massenspektren sind identisch, ein Teil des Silicocens reagiert nicht und verbleibt in der Pentan-Phase.

Versuch 24: Umsetzung von Cp*Ga mit B₂Cl₄



Ansatz 1:	450 mg	2.2 mmol	Pentamethylcyclopentadienylgallium
	360 mg	2.2 mmol	B ₂ Cl ₄
	LM	10 ml	<i>n</i> -Pentan

Das Cp*Ga wird in Pentan gelöst, entgast und auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das B₂Cl₄ wird unter Rühren hinzukondensiert. Die Lösung färbt sich gelb und wird trübe. Über 1h wird langsam auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1h gibt man 10 ml Pentan hinzu, und die Suspension wird filtriert. Der farblose Rückstand auf der Fritte wird mit 10 ml Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 620 mg

Eigenschaften: farbloses Pulver, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und teilweise löslich in Dichlormethan

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): $\delta = 2.21, 2.20, 2.19, 2.16$ (4xCp*, Rohprodukt)

¹¹B-NMR (CD₃CN, 64 MHz): $\delta = -37, -47$ (Rohprodukt)

EI⁺-MS: m/z (rel. Int. %) = 287 (Cp*BGaCl₂, 46), 181 (Cp*BCl, 38), 121 (100)

CI⁺-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 331 (19), 287 (Cp*BGaCl₂, 100), 216 (Cp*BCl₂, 19), 181 (Cp*BCl, 17), 136 (39)

Ansatz 2:	450 mg	2.2 mmol	Pentamethylcyclopentadienylgallium
	240 mg	1.47 mmol	B ₂ Cl ₄
	LM	10 ml	<i>n</i> -Pentan

Durchführung wie Ansatz 1.

Ausbeute: 670 mg

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): $\delta = 2.18, 2.21$ (2xCp*)

¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, 64 MHz): $\delta = 3, -51$

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz): $\delta = 113.5, 113.0$ (C₅Me₅), 9.3, 9.0 (C₅Me₅)

^{13}C -MAS-NMR (100 MHz): $\delta = 113.1, 114.4$ (C_5Me_5), 10.28 (C_5Me_5), Rohprodukt

CI⁺-MS (*i*-Butan): m/z (rel. Int. %) = 287 ($\text{Cp}^*\text{BGaCl}_2^+$, 100), 137 (33)

EI⁺-MS (CH_2Cl_2 -Fraktion): m/z (rel. Int. %) = 287 ($\text{Cp}^*\text{BGaCl}_2^+$, 100), 146 (93)

EI⁺-MS (CH_2Cl_2 -unlös.): m/z (rel. Int. %) = 227 ($\text{Cp}^*\text{BBCl}_2^+$, 19), 137 (100)

Ergebnis: Bei der Umsetzung erhält man ein Substanzgemisch, dessen Menge auf eine Reaktion $2 \text{Cp}^*\text{Ga} + 1 \text{B}_2\text{Cl}_4$ schließen läßt. Die Analytik gibt Hinweise auf $\text{Cp}^*\text{BGaCl}_2$ - und Cp^*BBCl_2 -Substrukturen.

Versuch 25: Umsetzung von Cp^*_2Si mit Diboran(4)-Derivaten

Ansatz: Es wurden verschiedene Ansätze mit 100 - 200 mg Silicocen, jeweils 1:1, durchgeführt. Lösungsmittel war Hexan, bei Cat_2B_2 Toluol. Reaktionspartner waren Cat_2B_2 , $(\text{Me}_2\text{NBCl})_2$ und $(\text{Dur}_2\text{BCl})_2$.

Die Edukte werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und ein bis vier Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende wachsartige Feststoff untersucht. Mit Cat_2B_2 erfolgt keine Reaktion, mit den Chlorverbindungen entstehen Cp^*SiHCl und andere nicht identifizierte Produkte. Die analytischen Daten des Rohproduktes aus der Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{NBCl})_2$ sind unten beschrieben.

^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 4.95^*$ (s), 2.73^* (s), 2.60 (s), 2.54 (s), 2.44 (s), 1.87 (s), 1.63^* (s)

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $37.9, 34.2$

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 17.8 MHz): 14.8 (d, $^1J_{\text{SiH}} = 225 \text{ Hz}$)*, -22.7

*: Signale von $\text{Cp}^*_2\text{SiHCl}$

6 Liste der verwendeten Abkürzungen

2z-2e	Zweizentren-Zweielektronen
δ	chemische Verschiebung
a.u.	atomic units
br	breit
cat	katecholyl
CI	chemische Ionisierung
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tag(e)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Do	Donor
Dur	Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
Durol	1,2,4,5-Tetramethylbenzol
EI	Electron Impact
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
GC	Gaschromatogramm
GC/MS	gaschromatographisch gekoppeltes Massenspektrum
h	Stunde(n)
HF	Hartree-Fock
HR-MS	High Resolution, Hochauflösung bei MS
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum, 10^{-3} mbar
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	molar, mol/l
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
M ⁺	Molekülionenpeak
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl

6 Liste der verwendeten Abkürzungen

Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
MHz; Hz	Megahertz; Hertz
ml	Milliliter
mmol; mol	Millimol; Mol = $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
mmu	10^{-3} molekulare Masseneinheiten
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung
MS	Massenspektrum
n. b.	nicht beobachtet
NMR	Kernmagnetische Resonanz s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett J = Kopplungskonstante
ppm	parts per million, millionster Teil
rel. Int.	relative Intensität
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SF	Schliffett
Smp.	Schmelzpunkt
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
thex; Thexyl	<i>tertiär</i> -Hexyl = 1,1,2-Trimethylpropyl
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
THF	Tetrahydrofuran als Lösungsmittel
V	Volumen
Xyl	Xylyl = 2,6-Dimethylphenyl
Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
Zers.	Zersetzung
ZPE	zero point energy, Nullpunktschwingungsenergie

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Stock, C. Massenez, *Ber.* **1912**, *45*, 3539; A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1933**; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**, 155.
- [2] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin Press, New York, **1963**; E. L. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, **1975**.
- [3] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [4] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250.
- [5] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975-976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969.
- [6] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585-4589;
b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.*, **1973**, *6*, 118;
c) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, L. M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron*, **1984**, *3*, 271-280.
- [7] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 292.
- [8] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781.
- [9] M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 606.
- [10] J. Hauß, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1677.
- [11] H. Michel, D. Steiner, S. Wočadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 629-632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 607-610.
- [12] A. Berndt, T. Happel, Y. Sahin, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *International Meeting on Boron Chemistry IMEBORON X 1999*, Durham, England.
- [13] C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2306.
- [14] A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2205-2210.
- [15] R. N. Grimes, C. L. Bramlett, R. L. Vance, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1066.

- [16] B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2296.
- [17] V. Beez, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1997**.
- [18] M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2298.
- [19] V. Beez, P. Greiwe, H. Pritzkow, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1775-1779.
- [20] H. Stock, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1996**.
- [21] a) P. Frankhauser, M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 329-331;
b) M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 789-790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 781.
- [22] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675-2680; B. Wrackmeyer, G. Kehr, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 87-93.
- [23] P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2481-2487; P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 44-45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 41; P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 565-574.
- [24] a) P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C5-C7;
b) P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2488-2493;
c) P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 330.
- [25] a) T. Kühler, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2000**;
b) U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kühler, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531-5538.
- [26] A. H. Cowley, V. Lomelf, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6401-6402.
- [27] V. Beez, persönliche Mitteilung.
- [28] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [29] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *24*, 571.
- [30] R. Hettrich, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1989**.
- [31] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 84; W. Siebert, R. Hettrich, H. Pritzkow,

- Angew. Chem.* **1994**, *106*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 203; M. Enders, B. Gangnus, R. Hettrich, Z. Magos-Martin, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2197.
- [32] W. Siebert, H. Schmidt, R. Full, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 873-81.
- [33] a) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 823;
b) W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3352-3356.
- [34] U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 971; J. Edwin, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 297-304; W. Siebert, M. E.-D. M. El-Essawi, R. Full, J. Heck, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 458.
- [35] W. Haubold, U. Kraatz, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1083.
- [36] F. Zettler, H. Hess, W. Siebert, R. Full, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *420*, 285-91; W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 1-22.
- [37] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2159-2165; P. Frankhauser, M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1341.
- [38] R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1351-62.
- [39] W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Organometallics* **1997**, *16*, 2276.
- [40] a) M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *31*, 217;
b) M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1497-1503;
c) M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1341-1350.
- [41] P. Paetzold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *2*, 143-153; U. Dorfler, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *15*, 2547-2550; R. W. McGaff, D. F. Gaines, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 227-239; P. Paetzold, J. Müller, F. Meyer, H.-P. Hansen, L. Schneider, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 255-62; P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345-50.
- [42] B. Stibr, K. Base, J. Plesek, S. Hermanek, J. Dolansky, Z. Janousek, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 803-11; W. Einholz, R. Schäfer, W. Keller, B. Vogler, *Z. Naturforsch., B*, **1997**, *52*, 221-226; B. Stibr, J. Holub, T. Jelinek, X. Fontaine, J. Fusek, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *8*, 1741-51; L. J. Todd, A. Arafat, J. Baer, J. C. Huffman, *Mol. Struct. Energ.* **1998**,

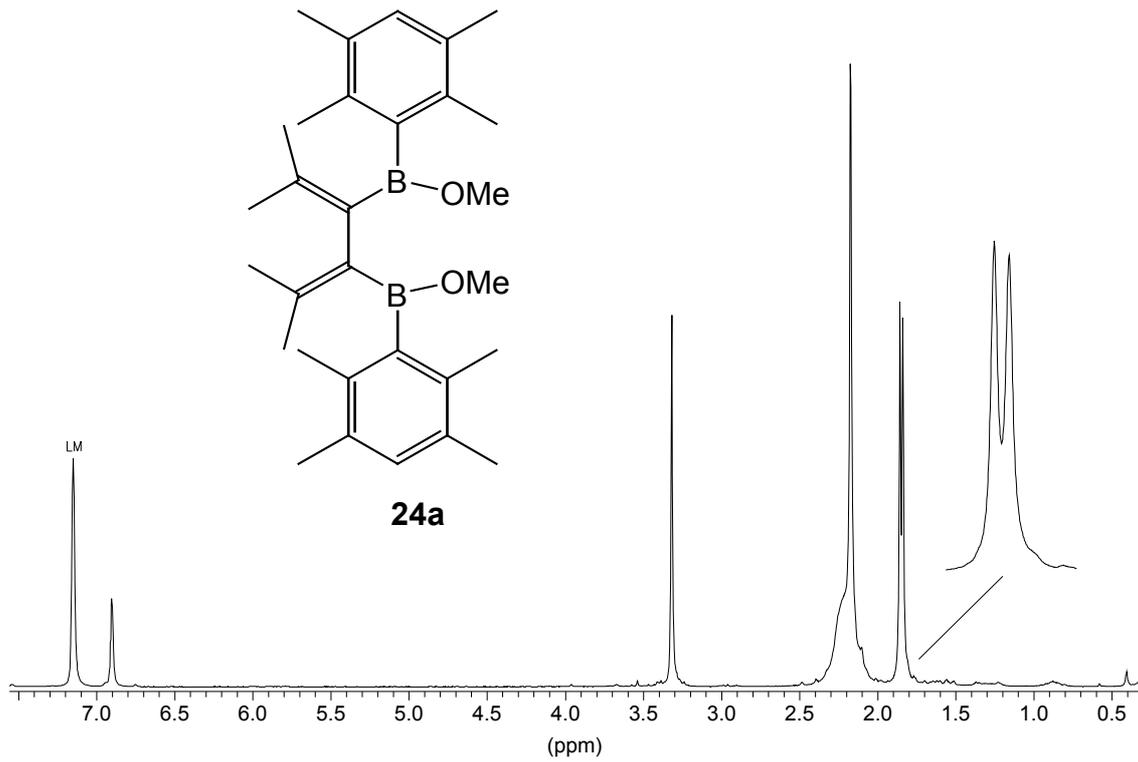
- 5 (Adv. Boron Boranes), 287-95; K. Base, S. Hermanek, V. Gregor, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 21, 743-4.
- [43] A. E. Wille, Kai Su, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6407-6421.
- [44] A. Arafat, G. D. Friesen, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3721-4; Z. Janousek, J. Plesek, Z. Plzak, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1979**, 44, 2904-7; V. A. Brattsev, S. P. Knyazev, G. N. Danilova, V. I. Stanko, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, 45, 1393-4.
- [45] P. Paetzold, S. Küpper, *Chem. Ber.* **1989**, 112, 479-480.
- [46] M. Müller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1-10; S. Küpper, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1787-90.
- [47] H. Binder, A. Ziegler, R. Ahlrichs, H. Schiffer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1545.
- [48] J. Holub, T. Jelinek, B. Stibr, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *R. Soc. Chem., Current Topics in the Chemistry of Boron* **1994**, 143, 359-62.
- [49] T. Jelinek, J. D. Kennedy, B. Stibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 21, 1628-9.
- [50] W. R. Pretzer, R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1779-83; W. R. Pretzer, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1441-7.
- [51] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1; D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.*, **1977**, 15, 1; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding*, **1987**, 68, 29.
- [52] R. Hettrich, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1992**.
- [53] R. Köster, G. Bruno, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 89; R. Köster, G. Schomburg, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 567.
- [54] E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4781-4788.
- [55] A. Ouassas, B. Fenet, H. Mongeot, B. Gautheron, E. Barday, B. Frange, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 16, 1663; T. Jelinek, J. D. Kennedy, B. Stibr, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 16, 1665; C. Serrar, A. Ouassas, A. Boutalib, E. Barday, B. Gautheron, B. Hanquet, B. Frange, *Main Group Met. Chem.* **1997**, 20, 247-253.
- [56] Y.-H. Kim, A. Brownless, P. A. Cooke, R. Greatrex, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 19-22.
- [57] M. Hofmann, persönliche Mitteilung **1999**.

- [58] C.N. Iverson, M. R. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403-4404; G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137; C. N. Iverson, M. R. Smith III, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5155; P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Picket, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623.
- [59] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183-92.
- [60] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179-1191; K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350-9359.
- [61] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629-1639.
- [62] Es gibt nur wenige Si(II)- π -Komplexe. Siehe auch N. S. Hosmane, P. de Meester, U. Siriwardane, M. S. Islam, S. S. C. Chu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *18*, 1421-22; zu Silylenen siehe zit. Literatur in Lit. 25b.
- [63] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, W. Siebert, T. Kühler, P. Jutzi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Druck.
- [64] D. F. Gaines, J.-A. Heppert, D. E. Coons, M. W. Jorgenson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3662; D. A. Saulys, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4174-4179.
- [65] J. Kroner, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 2263.
- [66] A. R. Siedle, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 205.
- [67] C. Dohmeier, R. Köppe, C. Robl, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 127-130.
- [68] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107-110.
- [69] Q. Jiang, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1993**, *12*, 177-183.
- [70] G. Geisberger, G. Linti, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2691-2699.
- [71] L. Barton, J. Bould, H. Fang, K. Hupp, N. P. Rath, C. Gloeckner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 631-32.
- [72] Gaussian 98W (Revision A.6 und A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A.

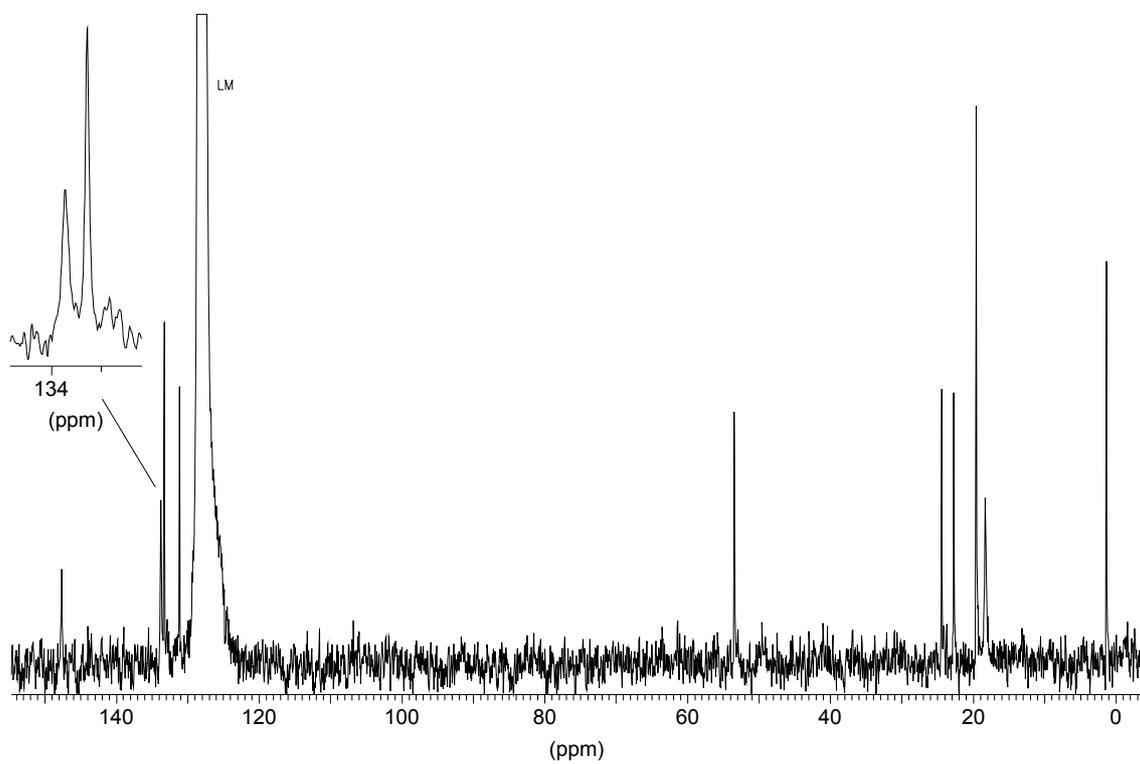
- Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [73] NBO Version 3.1 (als Teil von Gaussian 98W), E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.
- [74] C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113.
- [75] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, *SHELXL-93*, *SHELXL-97*, Universität Göttingen; G. M. Sheldrick, *SHELXTL NT5.1*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin **1999**.
- [76] A. Krämer, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1989**.
- [77] H. C. Brown, P. Heim, N. M. Yoon, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2942.
- [78] J. K. Uhm, D. Hu, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 490.
- [79] P. L. Timms, *J. C. S. Dalton Transact.* **1972**, 830; H. Schulz, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1988**.
- [80] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [81] a) E. Wehman, J. T. B. H. Jastrzebski, J.-M. Ernsting, D. M. Grove, G. v. Koten, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 133-143;
b) wie in a) beschrieben, jedoch aus dem Arylbromid unter Refluxbedingungen. Dabei entsteht auch LiBr.
c) wie in a) beschrieben, jedoch aus dem Arylbromid mit Diethylether als Lösungsmittel.
- [82] H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, *Synth. Methods Organomet. Inorg. Chem.*, Thieme, Stuttgart, **1996**, H. H. Karsch (Editor).

8 Spektrenanhang

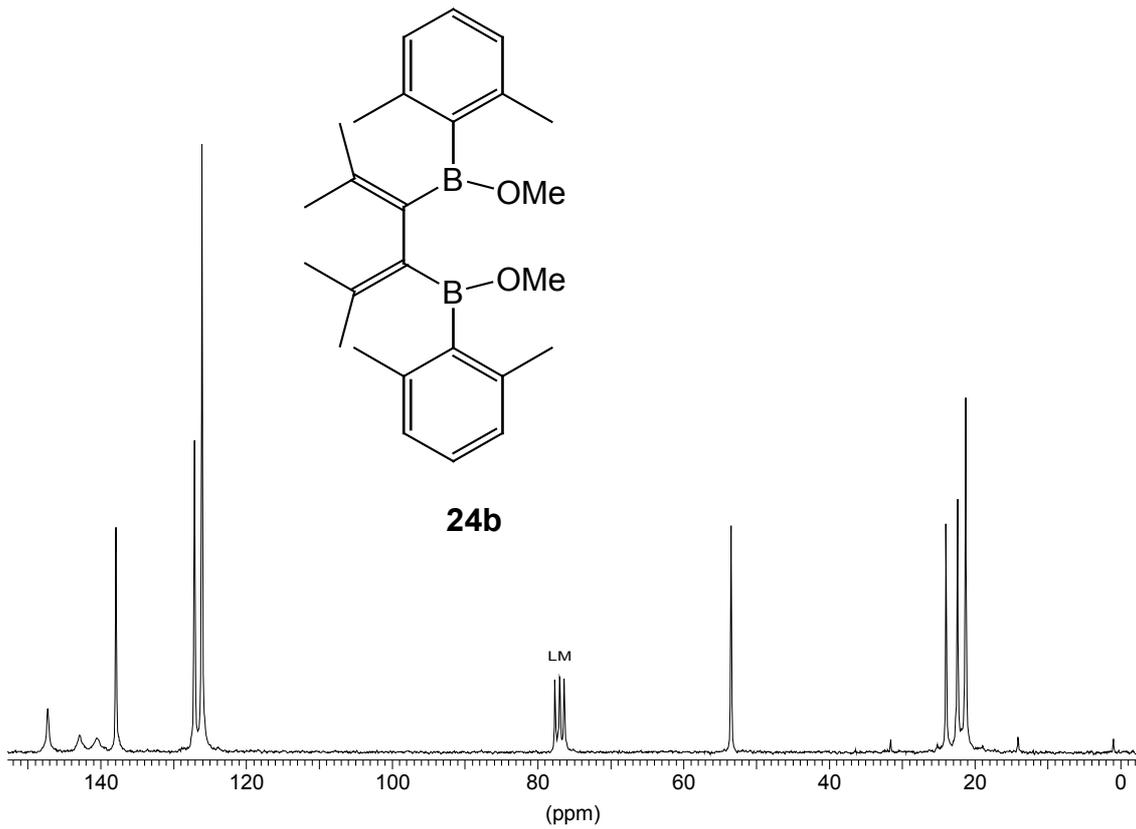
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 24a	S. 134
^1H -NMR-Spektrum von 24b	S. 10
^{13}C -NMR-Spektrum von 24b	S. 135
^1H -NMR-Spektrum von 25	S. 16
^{13}C -NMR-Spektrum von 25	S. 135
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 26	S. 136
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 28a	S. 137
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 28b	S. 138
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 29	S. 139
^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum von 31	S. 140
^{31}P -NMR-Spektrum von 31	S. 141
^1H -NMR-Spektrum von 32a	S. 141
^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektrum von 32a	S. 142
EI-Massenspektrum von 32b	S. 52
EI-Massenspektrum von 32c	S. 55
^{11}B -NMR-Spektrum von 32c,d	S. 55
EI-Massenspektrum von 32d	S. 56
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 33	S. 143
EI-Massenspektrum von 35	S. 52
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 36	S. 144
^{11}B -NMR-Spektrum von 36	S. 145
^1H -NMR-Spektrum von 40c	S. 145
^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektrum von 40c	S. 146



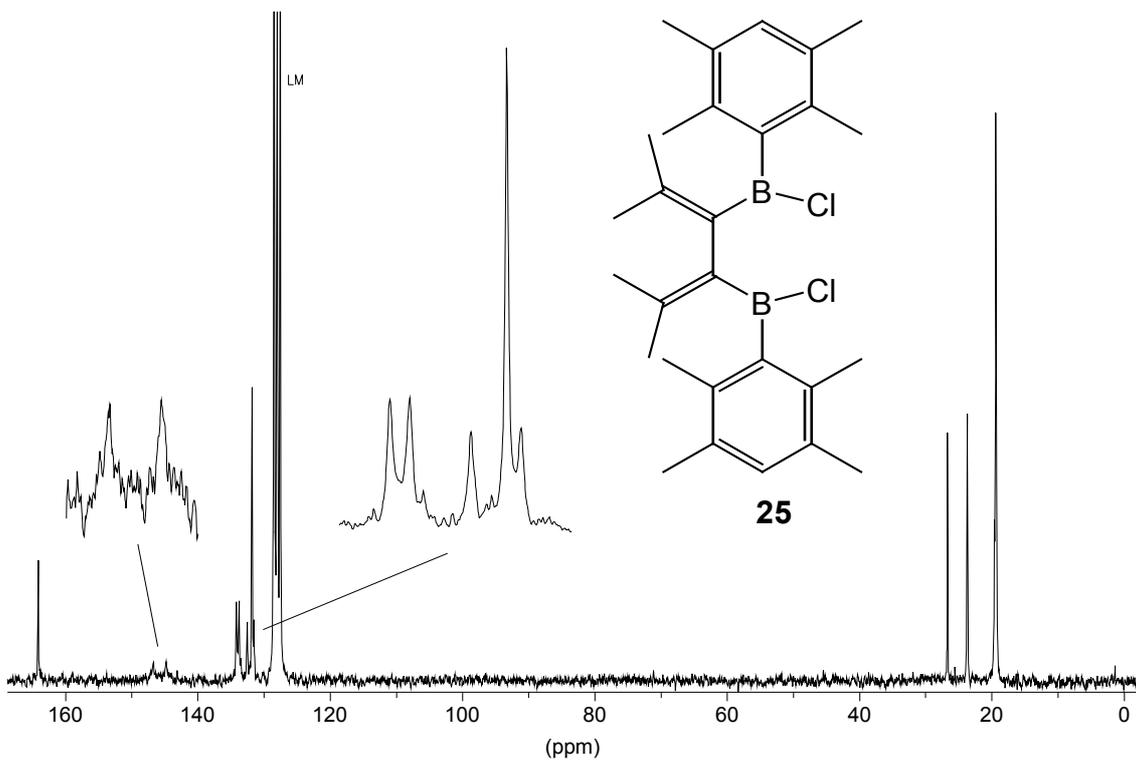
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **24a** in C_6D_6 .



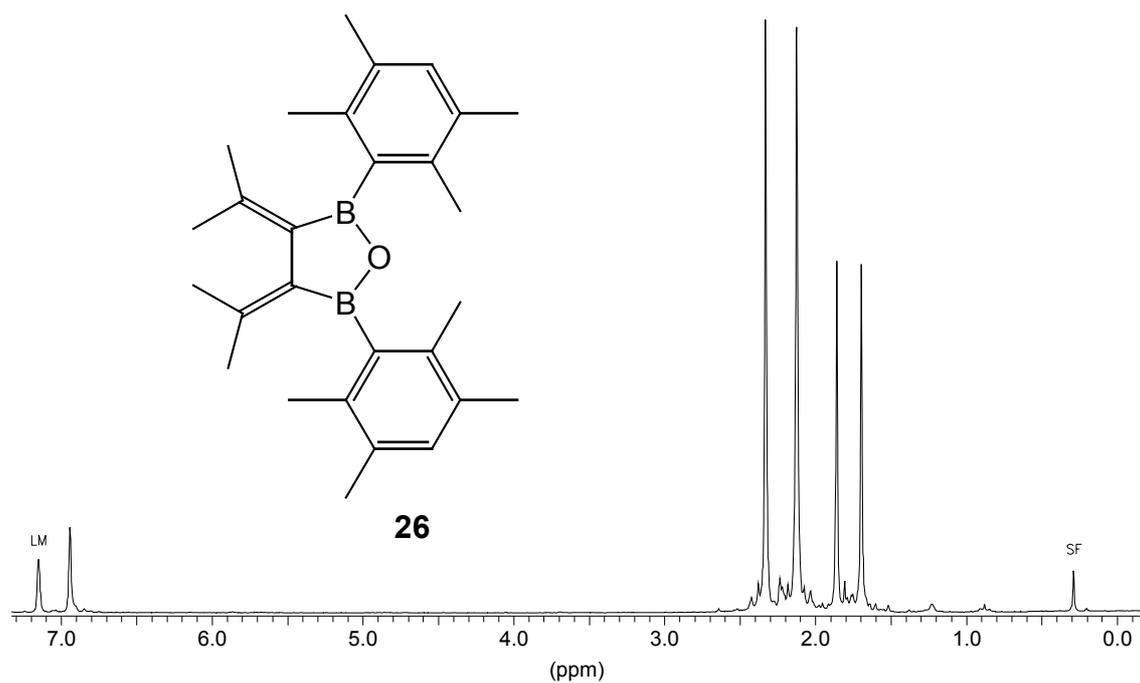
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **24a** in C_6D_6 .



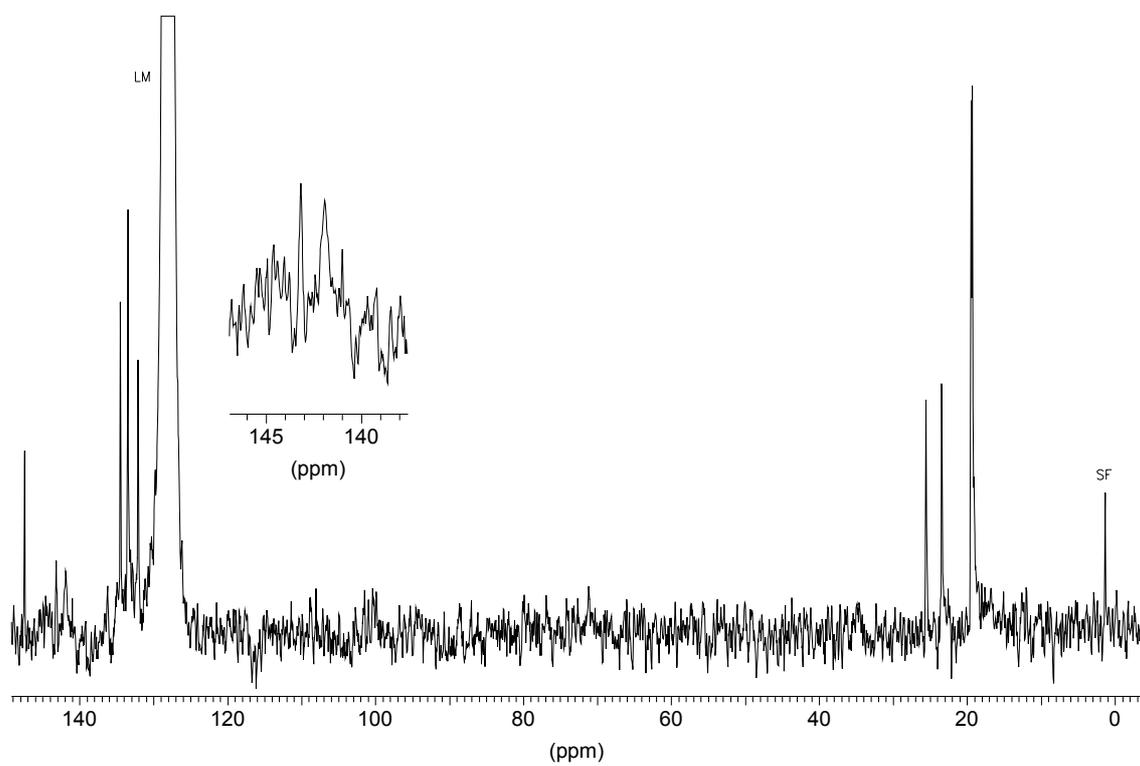
^{13}C -NMR-Spektrum von **24b** in CDCl_3 .



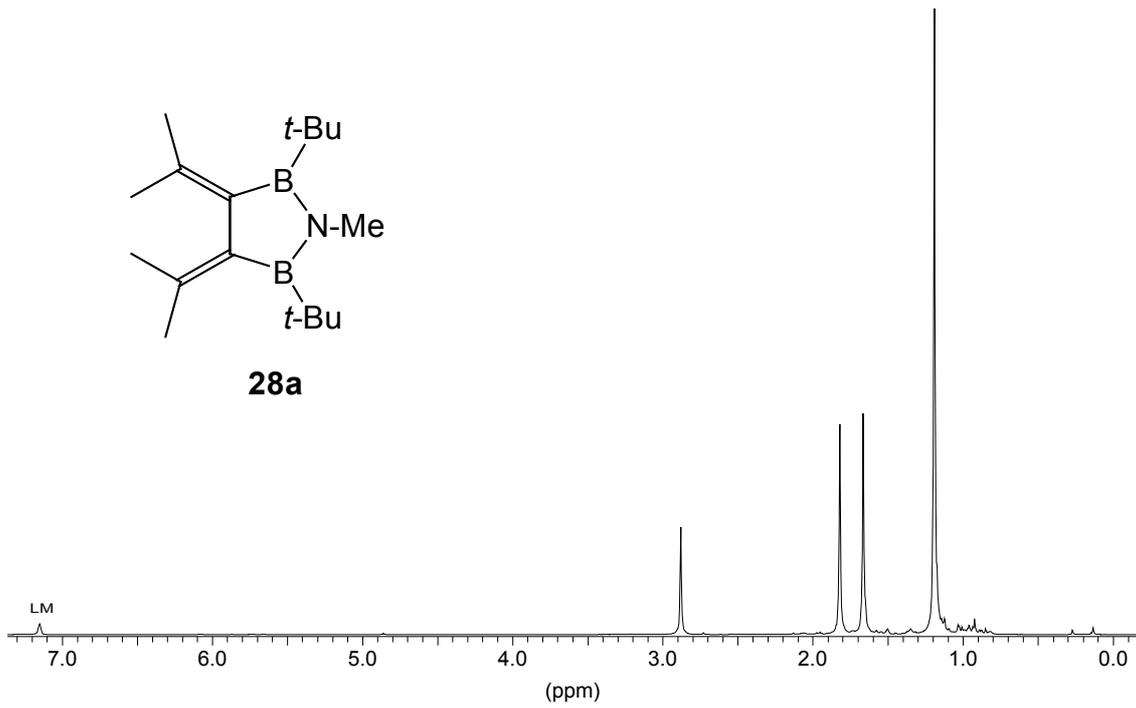
^{13}C -NMR-Spektrum von **25** in C_6D_6 .



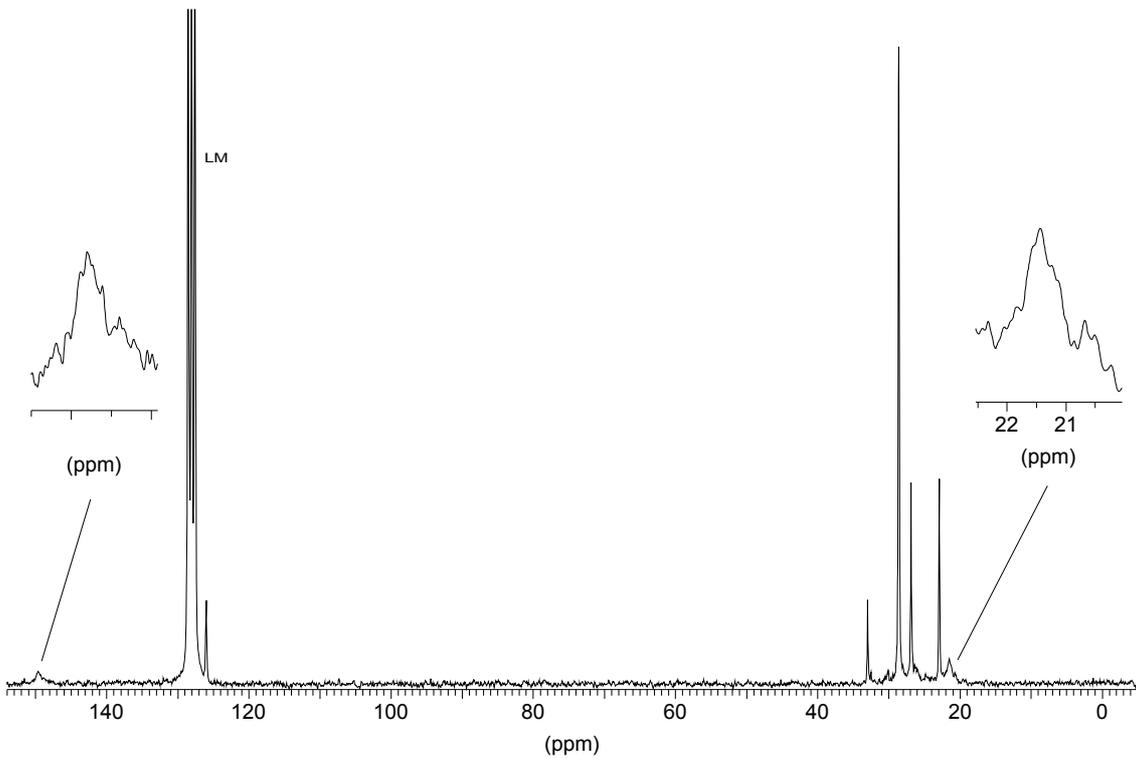
^1H -NMR-Spektrum von **26** in C_6D_6 .



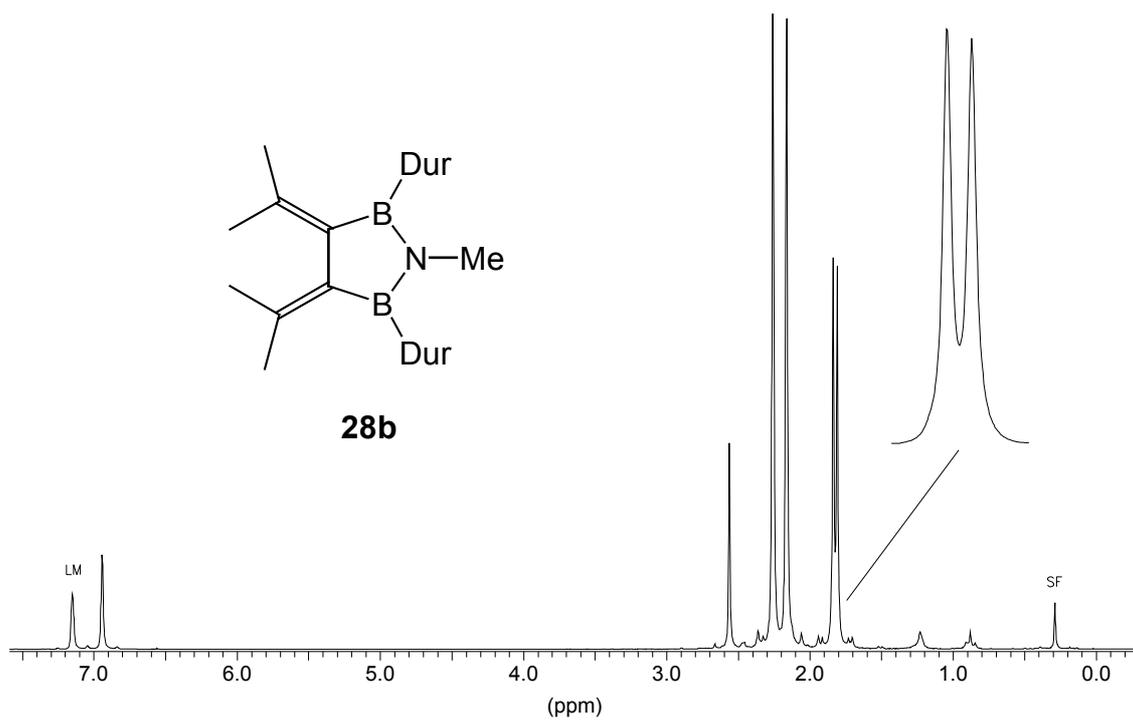
^{11}B -entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **26** in C_6D_6 .



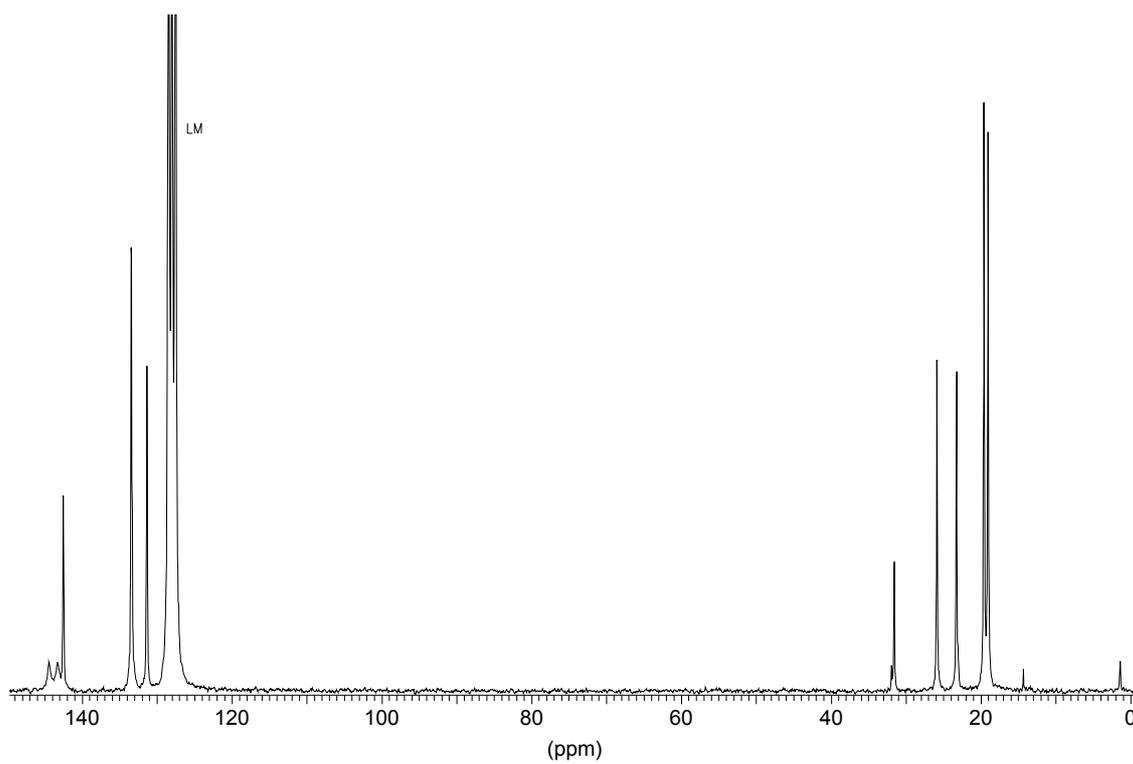
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28a** in C_6D_6 .



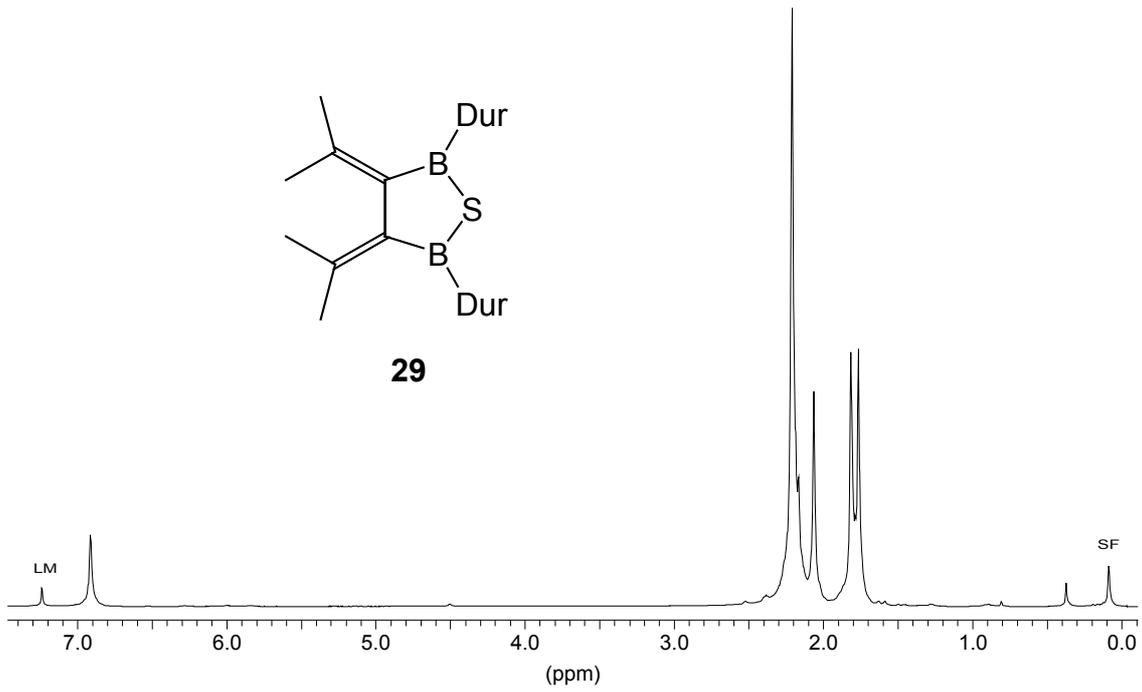
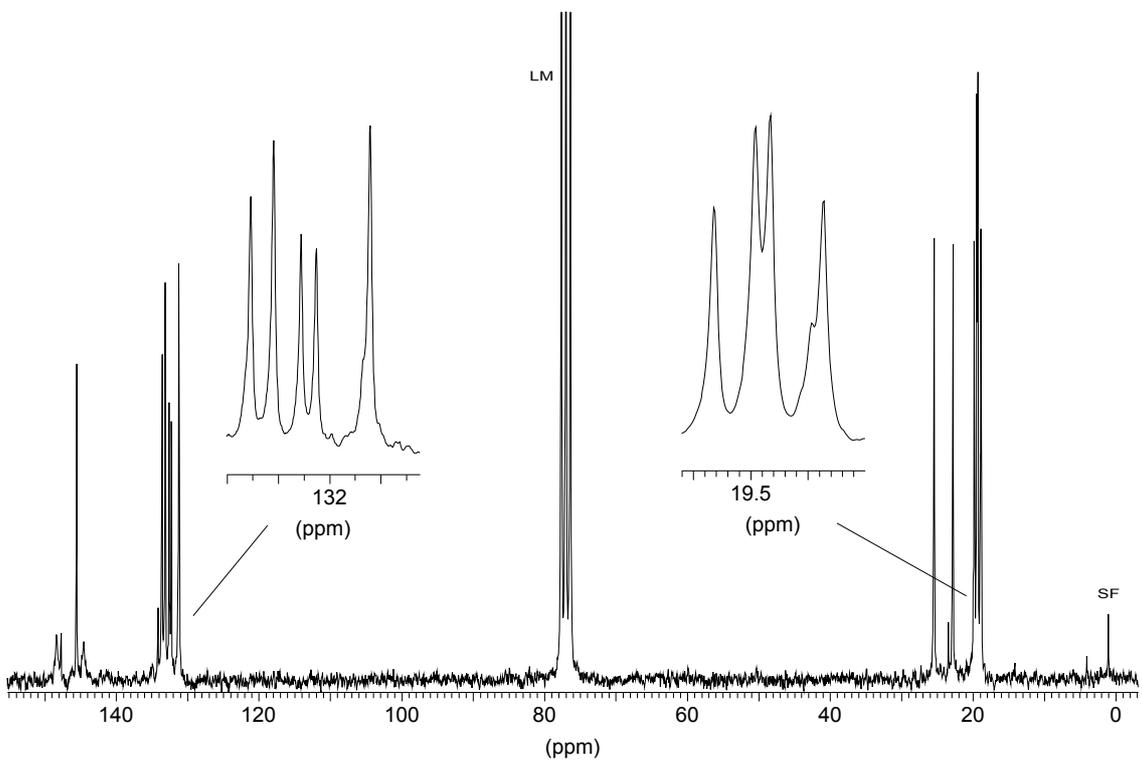
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28a** in C_6D_6 .

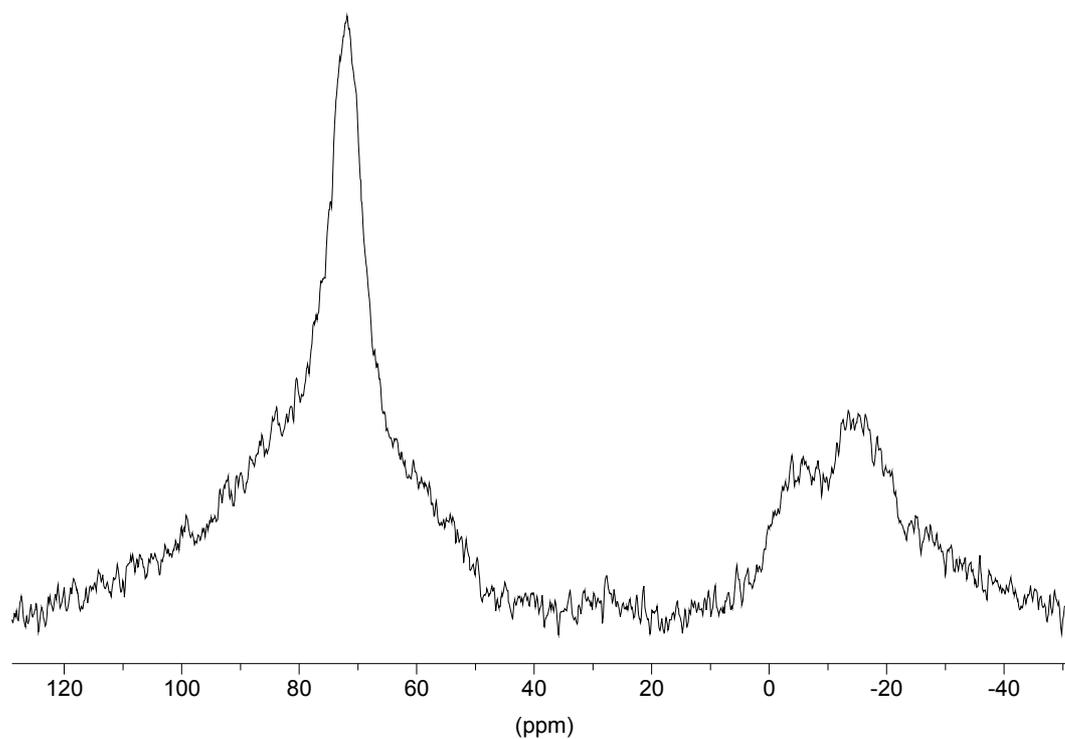
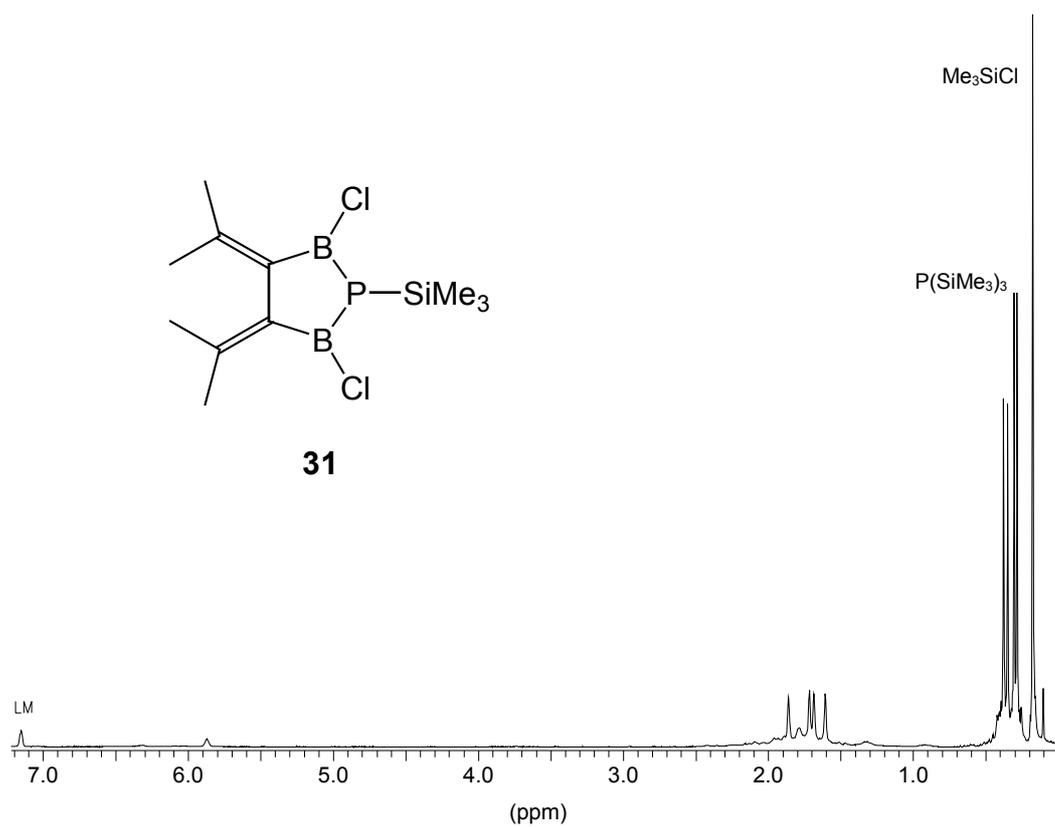


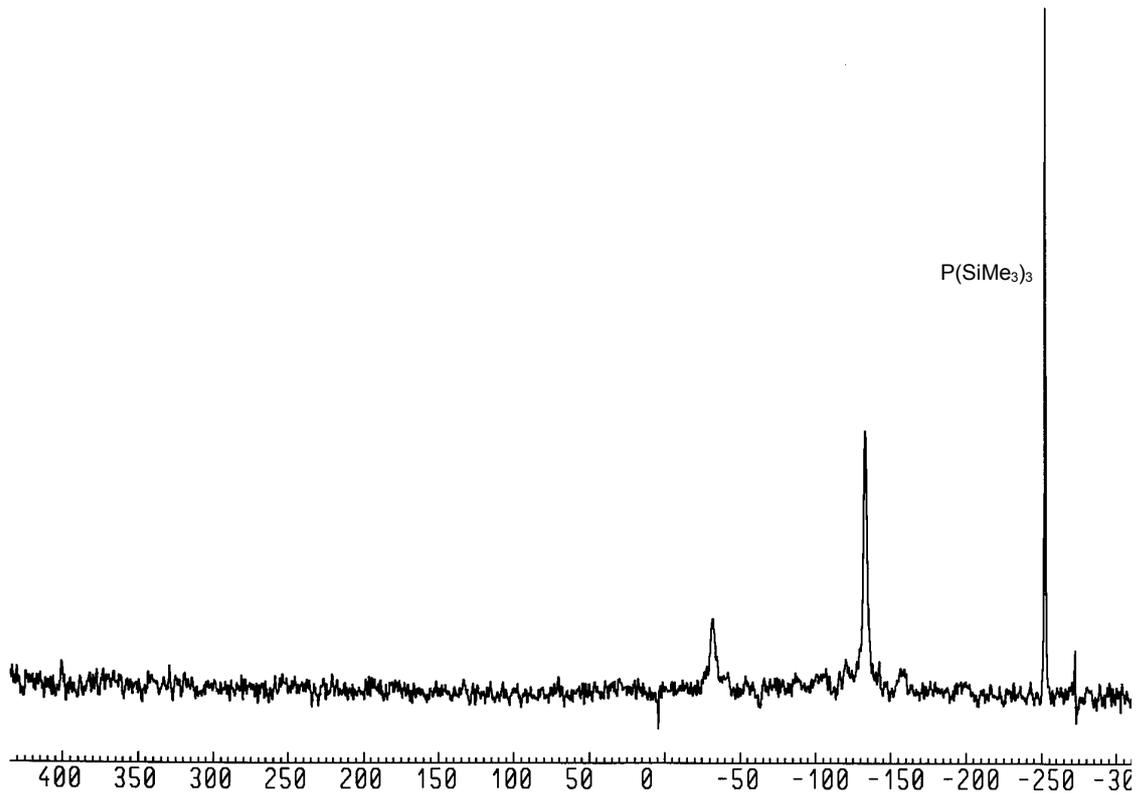
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28b** in C_6D_6 .



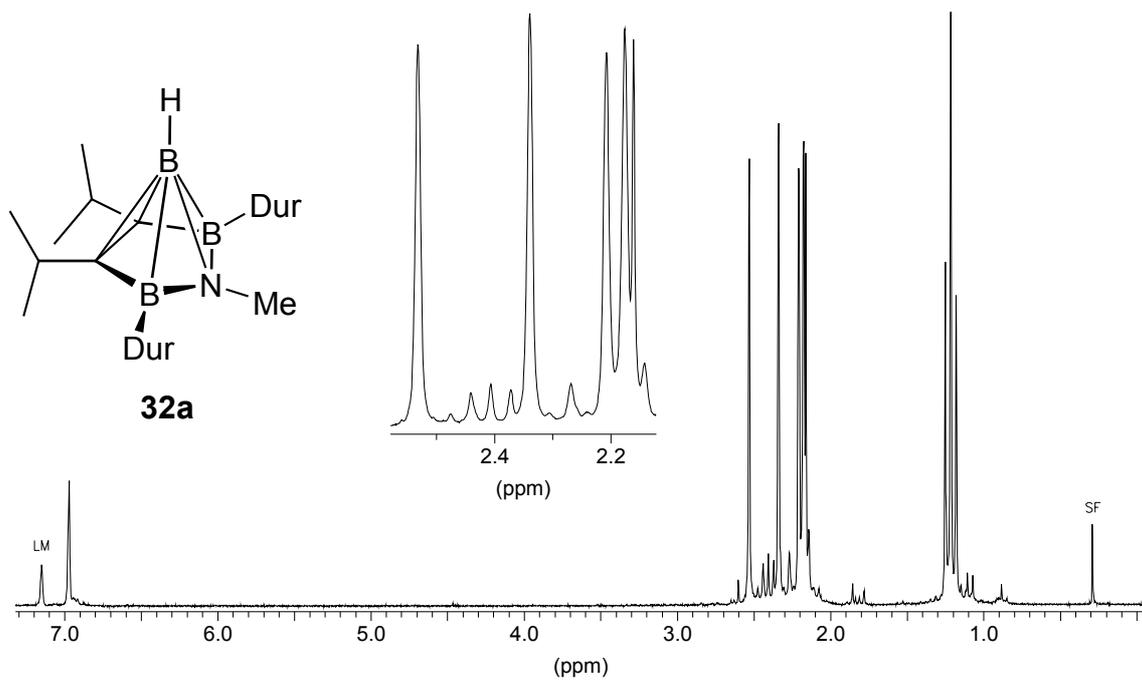
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28b** in C_6D_6 .

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29** in CDCl_3 . $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **29** in CDCl_3 .

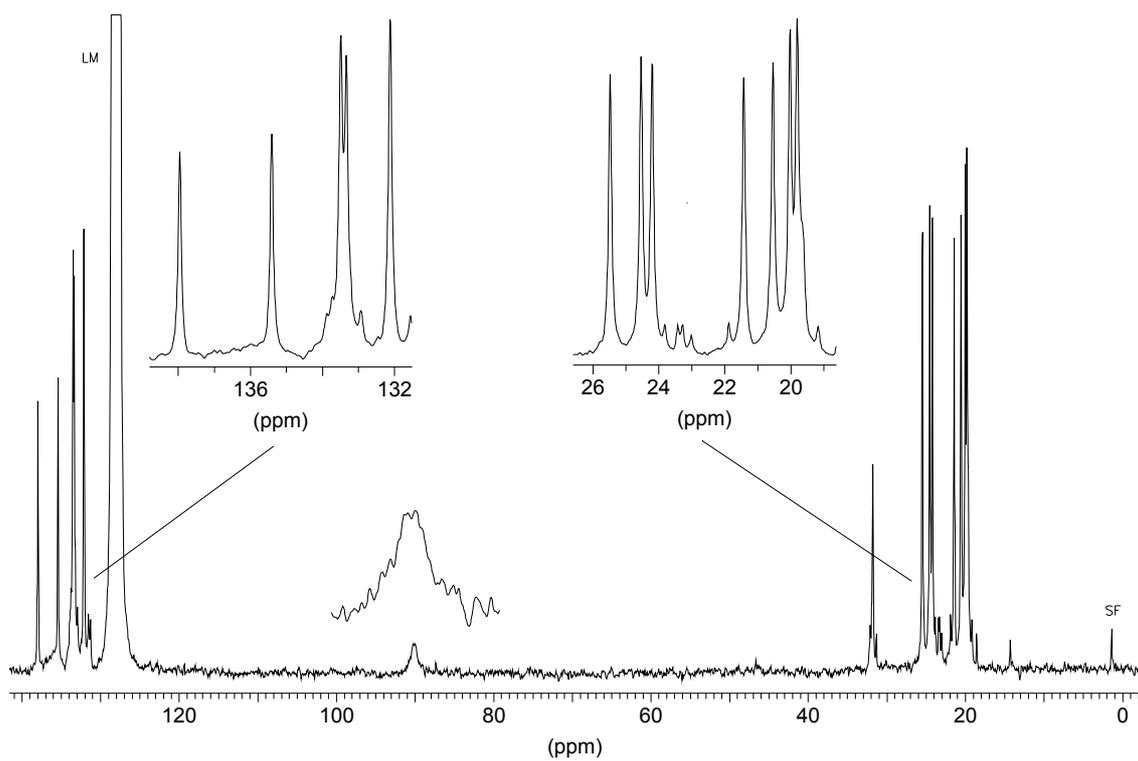




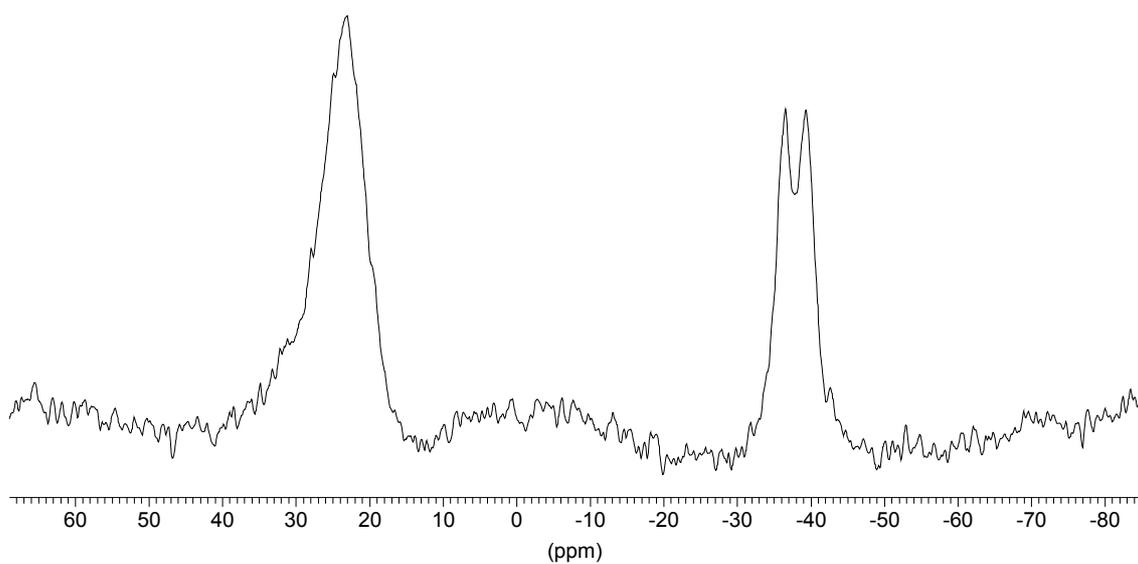
^{31}P -NMR-Spektrum von **31** in C_6D_6 .



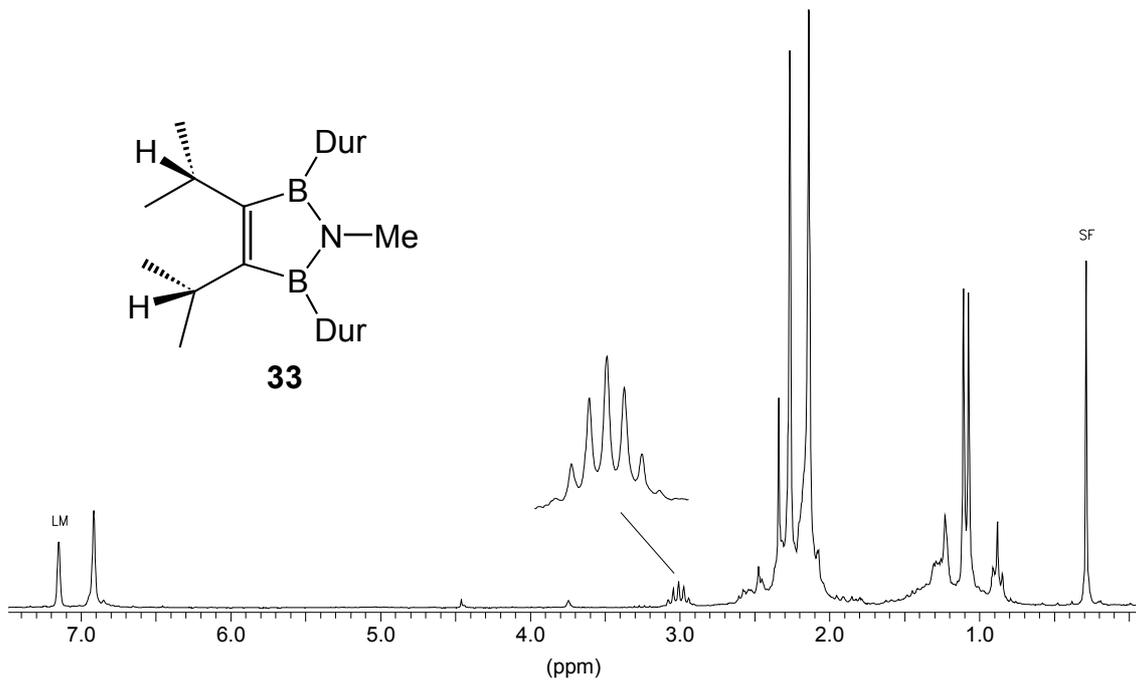
^1H -NMR-Spektrum von **32a** in C_6D_6 .



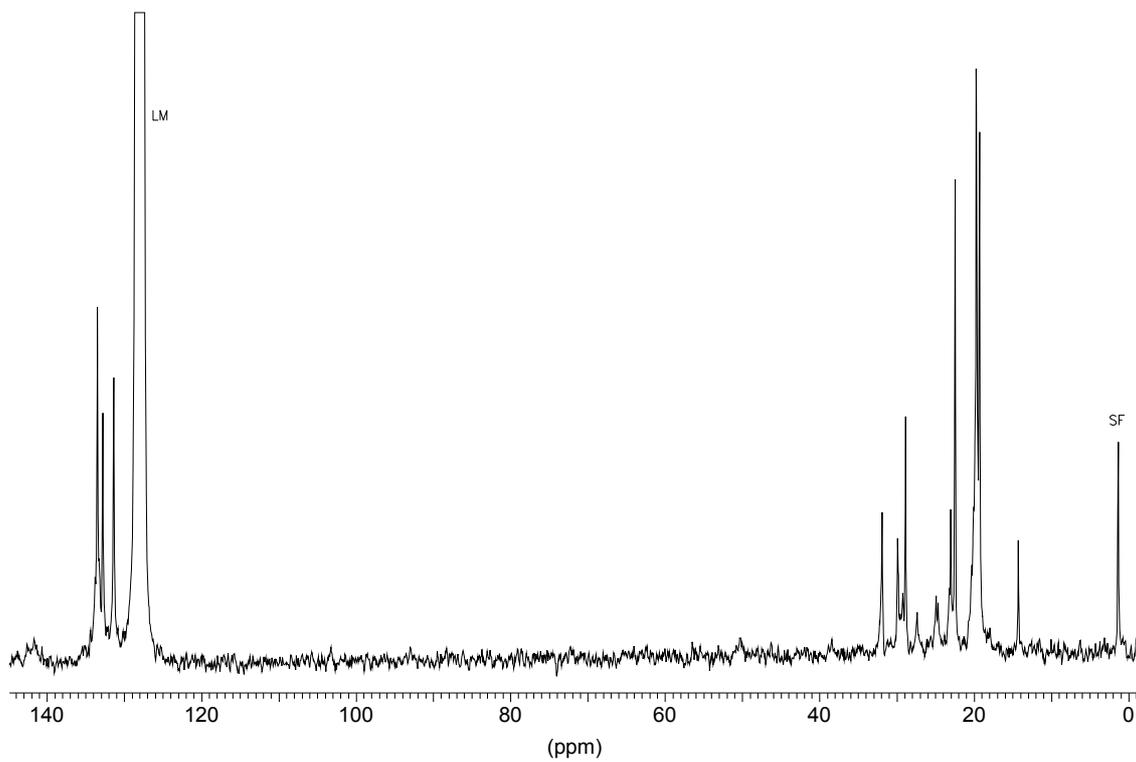
^{13}C -NMR-Spektrum von **32a** in C_6D_6 .



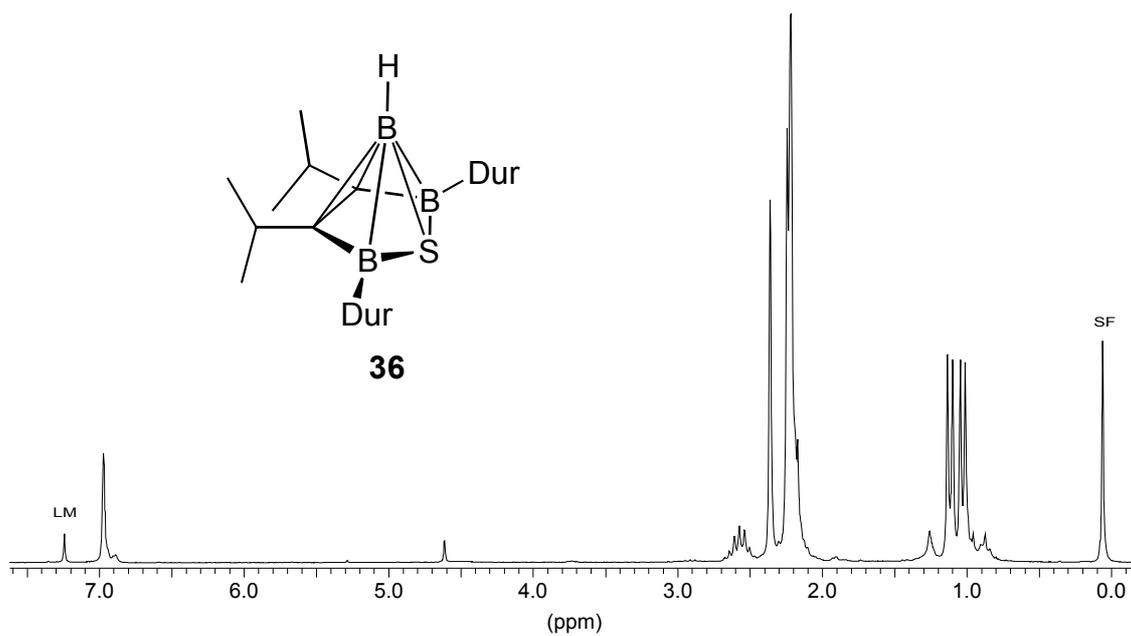
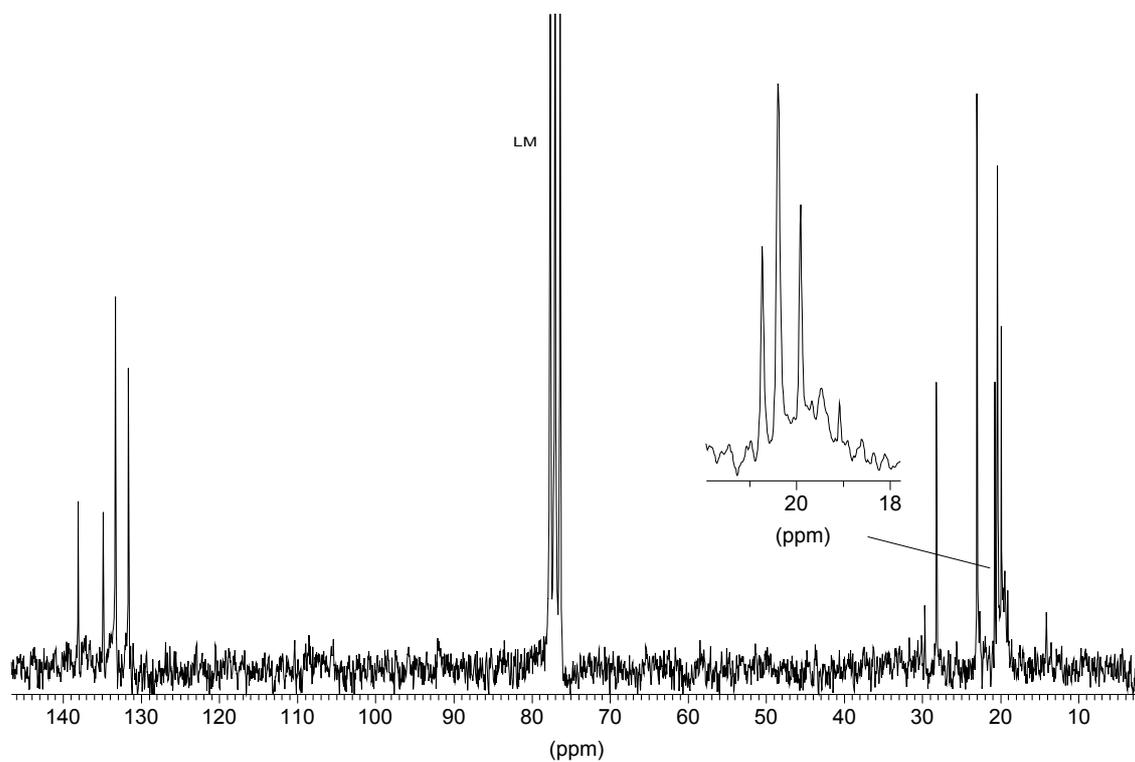
^1H -gekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum von **32a** in CDCl_3 .

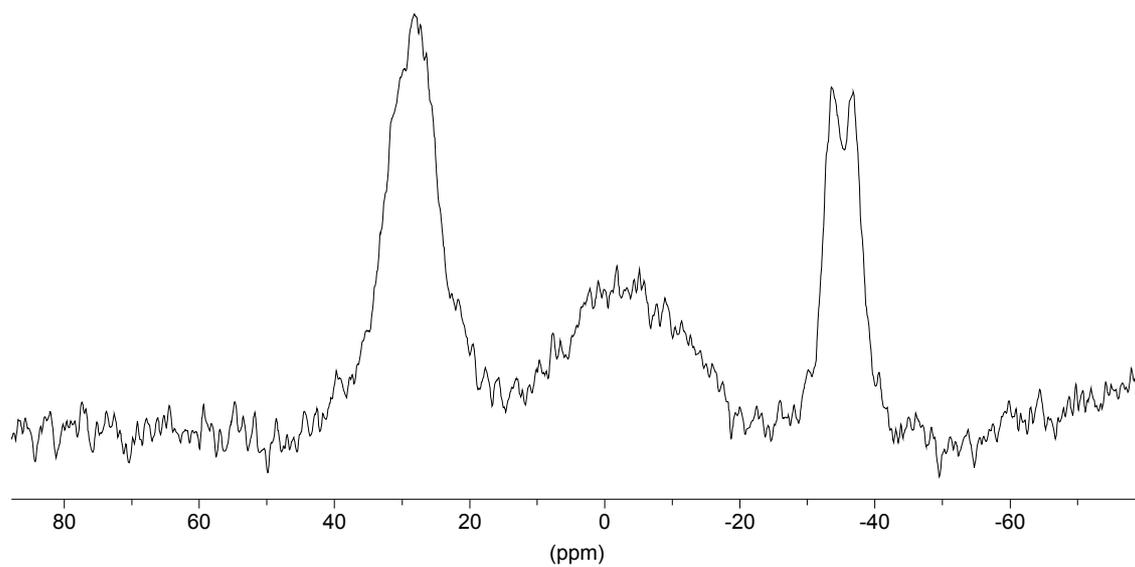


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33** in C_6D_6 .

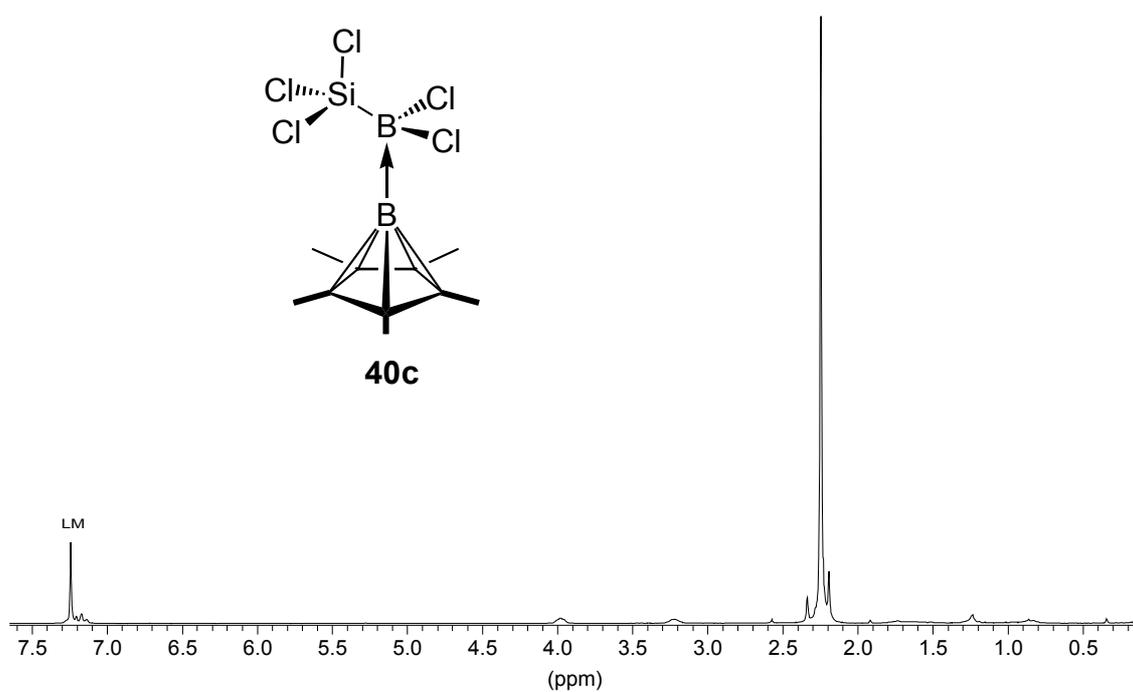


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **33** in C_6D_6 .

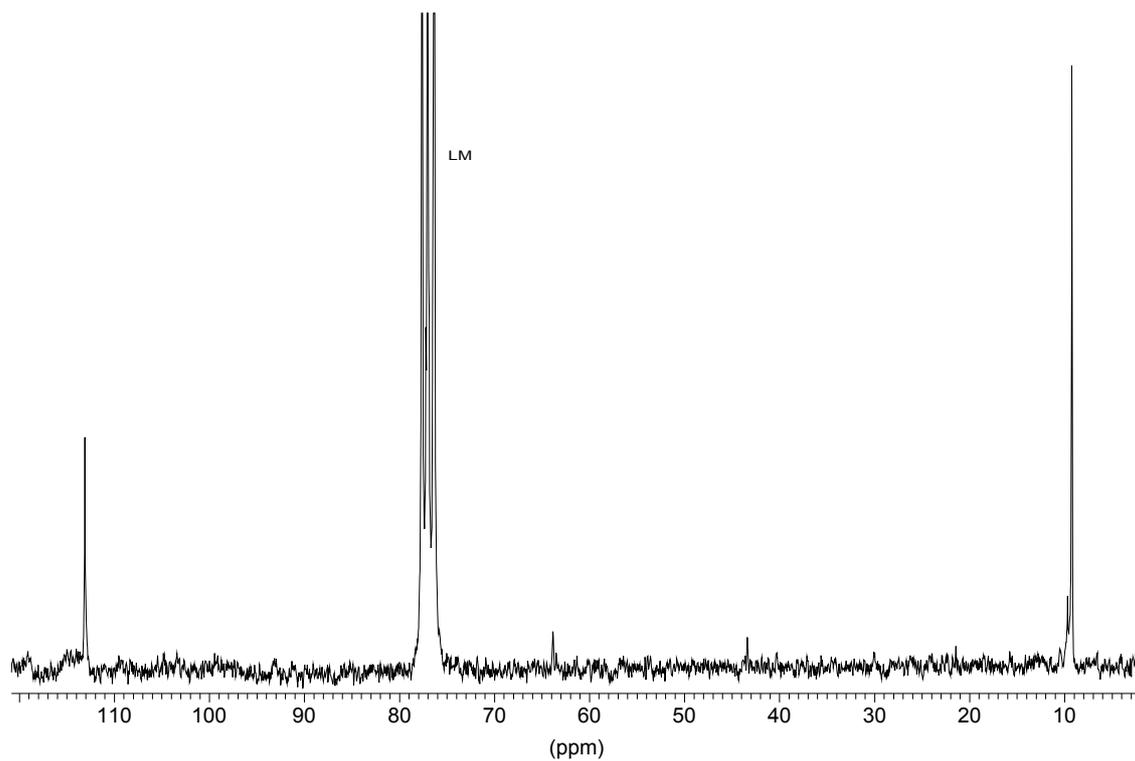
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **36** in CDCl_3 . $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **36** in CDCl_3 .



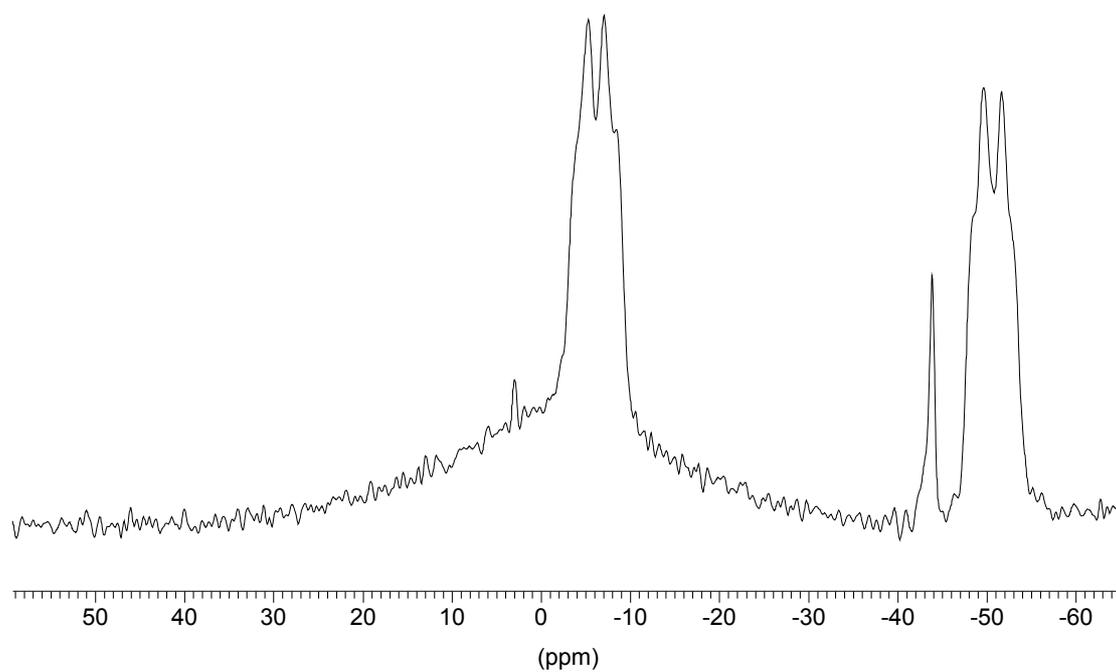
^1H -gekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum von **36** in CDCl_3 .



^1H -NMR-Spektrum von **40c** in CDCl_3 .



^{13}C -NMR-Spektrum von **40c** in CDCl_3 .



^{11}B -NMR-Spektrum von **40c** bei 55 °C in CDCl_3 .

9 Kristallstrukturdaten

Identification code	grei01 25	grei02 26
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₈ B ₂ Cl ₂	C ₂₈ H ₃₈ B ₂ O
Formula weight	467.10	412.20
Temperature	203(2) K	203(2) K
Wavelength	0.71070 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2(1)/c	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 10.867(5) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 11.993(6) Å; $\beta = 95.90(3)^\circ$ c = 21.416(11) Å; $\gamma = 90^\circ$	a = 23.555(15) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 9.139(5) Å; $\beta = 140^\circ$ c = 18.603(12) Å; $\gamma = 90^\circ$
Volume	2776(2) Å ³	2552(3) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.118 Mg/m ³	1.073 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.247 mm ⁻¹	0.061 mm ⁻¹
F(000)	1000	896
Crystal size	0.65 x 0.50 x 0.35 mm ³	0.65 x 0.40 x 0.35 mm ³
Theta range for data collection	1.88 to 26.00°.	2.19 to 24.99°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 26	-28 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	5460	2240
Independent reflections	5460 [R(int) = 0.0000]	2240 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.00°	99.9 %	50.0 %
Absorption correction	Psi-scan	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.999 and 0.875	0.999 and 0.964
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5460 / 0 / 304	2240 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.014	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1304	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1102
R indices (all data)	R1 = 0.0923, wR2 = 0.1491	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1245
Largest diff. peak and hole	0.225 and -0.286 e.Å ⁻³	0.169 and -0.131 e.Å ⁻³

9 Kristallstrukturdaten

Identification code	grei04 24a	grei09 28b
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₄ B ₂ O ₂	C ₂₉ H ₄₁ B ₂ N
Formula weight	458.27	425.25
Temperature	203(2) K	203(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P 2 _n a	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 8.852(4) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 13.814(7) Å; $\beta = 90^\circ$ c = 23.761(11) Å; $\gamma = 90^\circ$	a = 23.547(12) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 9.351(7) Å; $\beta = 140.89(3)^\circ$ c = 18.863(12) Å; $\gamma = 90^\circ$
Volume	2906(2) Å ³	2620(3) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.048 Mg/m ³	1.078 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹	0.060 mm ⁻¹
F(000)	1000	928
Crystal size	0.60 x 0.30 x 0.25 mm ³	0.55 x 0.45 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.71 to 22.99°.	2.16 to 25.00°.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 26	-25 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	2802	1989
Independent reflections	2037 [R(int) = 0.0282]	1989 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.00°	93.5 %	86.3 %
Absorption correction	Psi-scan	None
Max. and min. transmission	0.998 and 0.914	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2037 / 1 / 322	1989 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.014	1.022
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1055	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1492
R indices (all data)	R1 = 0.1238, wR2 = 0.1283	R1 = 0.1250, wR2 = 0.1791
Largest diff. peak and hole	0.171 and -0.185 e.Å ⁻³	0.195 and -0.333 e.Å ⁻³

Identification code	grei10 32a	grei11 34
Empirical formula	C ₂₉ H ₄₄ B ₃ N	C ₃₂ H ₄₉ B ₃ N O ₂
Formula weight	439.08	512.15
Temperature	173(2) K	205(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P -1
Unit cell dimensions	a = 10.4398(9) Å; α = 81.2870(16)° b = 11.5443(10) Å; β = 88.8930(19)° c = 12.5675(11) Å; γ = 67.7924(16)°	a = 9.567(7) Å; α = 106.17(5)° b = 12.224(8) Å; β = 95.38(6)° c = 15.747(9) Å; γ = 113.18(4)°
Volume	1384.9(2) Å ³	1582.2(18) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.053 Mg/m ³	1.075 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.058 mm ⁻¹	0.064 mm ⁻¹
F(000)	480	558
Crystal size	0.42 x 0.40 x 0.20 mm ³	0.75 x 0.55 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.64 to 28.32°.	1.93 to 25.01°.
Index ranges	-13<=h<=13, -15<=k<=14, -16<=l<=7	-11<=h<=11, -14<=k<=13, 0<=l<=18
Reflections collected	11221	5588
Independent reflections	6558 [R(int) = 0.0173]	5577 [R(int) = 0.0448]
Completeness to theta = 26.00°	95.2 %	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.928 and 0.835	0.999 and 0.955
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6558 / 13 / 383	5577 / 0 / 375
Goodness-of-fit on F ²	1.257	1.016
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0855, wR2 = 0.2171	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1264
R indices (all data)	R1 = 0.1534, wR2 = 0.2469	R1 = 0.1472, wR2 = 0.1540
Largest diff. peak and hole	0.353 and -0.297 e.Å ⁻³	0.159 and -0.171 e.Å ⁻³

9 Kristallstrukturdaten

Identification code	grei12 33	grei15 36
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₃ B ₂ N	C ₂₈ H ₄₁ B ₃ S
Formula weight	451.28	442.10
Temperature	208(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	C2/c
Unit cell dimensions	a = 8.108(10) Å; α = 81.04(10) $^\circ$ b = 12.262(12) Å; β = 84.00(11) $^\circ$ c = 16.59(2) Å; γ = 70.99(9) $^\circ$	a = 23.9309(5) Å; α = 90 $^\circ$ b = 7.4024(2) Å; β = 102.265(2) $^\circ$ c = 15.7655(4) Å; γ = 90 $^\circ$
Volume	1538(3) Å ³	2729.05(12) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	0.975 Mg/m ³	1.076 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.054 mm ⁻¹	0.132 mm ⁻¹
F(000)	492	960
Crystal size	0.65 x 0.40 x 0.35 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 19.00 $^\circ$.	1.74 to 26.37 $^\circ$.
Index ranges	-7 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 15	-29 \leq h \leq 29, 0 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 19
Reflections collected	2481	2794
Independent reflections	2481 [R(int) = 0.0000]	2794 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.00 $^\circ$	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	None	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2481 / 0 / 154	2794 / 7 / 193
Goodness-of-fit on F ²	1.241	1.044
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.1261, wR2 = 0.2813	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1528
R indices (all data)	R1 = 0.3085, wR2 = 0.3423	R1 = 0.0802, wR2 = 0.1659
Largest diff. peak and hole	0.579 and -0.281 e.Å ⁻³	0.735 and -0.188 e.Å ⁻³

Identification code	grei19 29	grei22 40c
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₀ B ₂ O _{0.09} S _{0.91}	C ₁₇ H ₂₃ B ₂ Cl ₅ Si
Formula weight	428.87	454.31
Temperature	293(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	C2/c	Pna2(1)
Unit cell dimensions	a = 24.3272(16) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 8.7071(6) Å; $\beta = 128.4120(10)^\circ$ c = 15.4201(10) Å; $\gamma = 90^\circ$	a = 26.863(2) Å; $\alpha = 90^\circ$ b = 9.0889(7) Å; $\beta = 90^\circ$ c = 9.0994(7) Å; $\gamma = 90^\circ$
Volume	2559.3(3) Å ³	2221.7(3) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.113 Mg/m ³	1.358 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.133 mm ⁻¹	0.706 mm ⁻¹
F(000)	933	936
Crystal size	0.18 x 0.24 x 0.34 mm ³	0.36 x 0.27 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	2.14 to 28.30°.	1.52 to 28.29°.
Index ranges	-31<=h<=25, 0<=k<=11, 0<=l<=20	-32<=h<=29, -3<=k<=12, -12<=l<=12
Reflections collected	8705	7067
Independent reflections	3092 [R(int) = 0.025]	4621 [R(int) = 0.0391]
Completeness to theta = 26.00°	97.0 %	92.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	None
Max. and min. transmission	0.928 and 0.763	0.9392 and 0.7851
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3092 / 0 / 222	4621 / 1 / 236
Goodness-of-fit on F ²	1.043	0.982
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1288	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1049
R indices (all data)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1372	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1096
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.532 e.Å ⁻³	0.376 and -0.279 e.Å ⁻³

DANKSAGUNG

Bei den Damen und Herren D. Gutruf, B. Termin, T. Jannack, M. Fischer, Dr. J. Faderl, J. Groenewold, Dr. M. Bluhm, A. Bethäuser, Dr. T. Müller, U. Winterhalter, Dr. J. Gross, N. Nieth, A. Seith, S. Haubrich bedanke ich mich für die Durchführung von spektroskopischen Messungen.

Herrn Dr. H. Pritzkow danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und die Beantwortung vieler Fragen.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise Siebert, Enders, Wadepohl und Driess möchte ich mich für das gute Arbeitsklima, die vielen fachlichen und anderen Diskussionen und die nötige Abwechslung bedanken. Nennen möchte ich Dr. U. Arnold, Dr. V. Beez, B. Bach, M. Bayer, A. Bethäuser, Dr. M. Bluhm, A. Eckert, C. Ester, Dr. J. Faderl, Dr. J. Fink, Dr. S. Gebert, A. Ginsberg, D. Görz, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, Dr. A. Gunale, T. Köhler, G. Kohl, U. Kohl, Dr. G. Ludwig, W. Lößlein, Dr. Zs. Magos-Martin, Dr. C. Maier, R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, S. Rihm, Dr. R. Rudolph, T. Sackner, „Dr h.c.“ B. Schmidt, R. Schütze, Dr. D. Steiner, Dr. A. Wacker, T. Weinschenck, Dr. N. Weis, A. Weiß, A. Zagorski und A. Ziegler.

Bei Dr. M. Enders bedanke ich mich für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, besonders in Sachen Computer und NMR.

Dr. M. Hofmann danke ich für das Korrekturlesen, die Zusammenstellung zweier Abbildungen, viele Ratschläge und Diskussionen in „theoretischen“ Dingen und nicht zuletzt dafür, daß er eigens für mich seine Rechner so gequält hat.

Dank gilt auch allen Angestellten der Chemischen Institute in der Verwaltung und den Werkstätten, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

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

(Peter Greiwe)