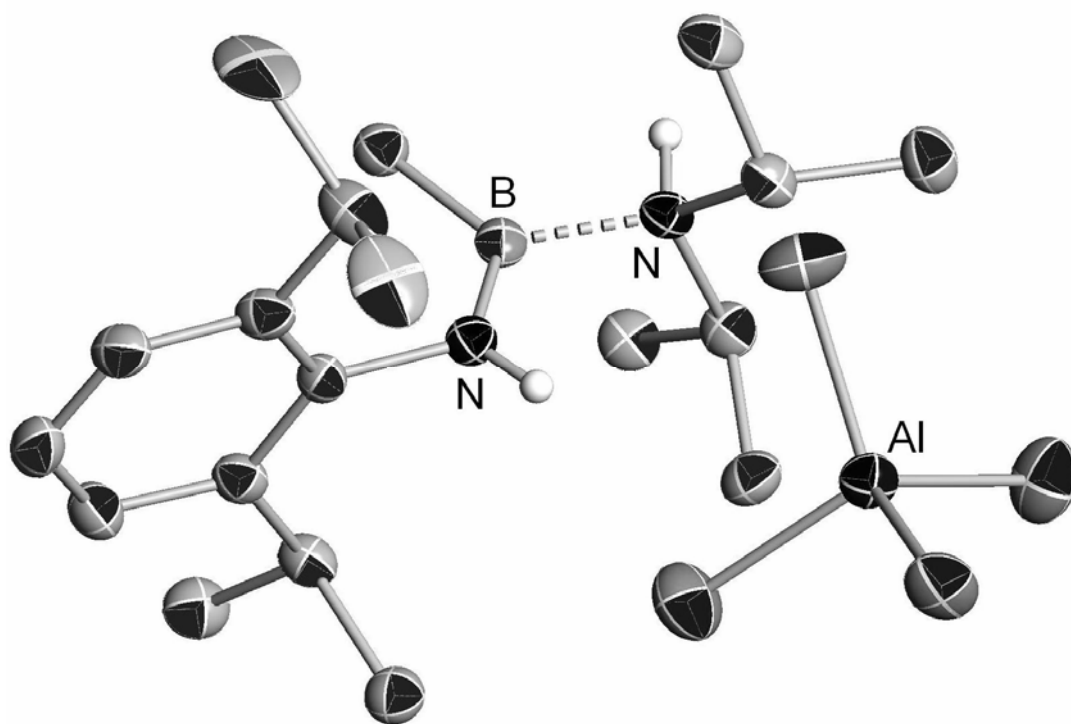


Synthese von Amino- bzw. Hydrazinosilanen und -boranen, Lithiumsalzen, Iminoborenen und Borkationen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen



vorgelegt von

Christoph Matthes

aus Eisenach

Göttingen 2007

D 7

Referent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. J. Magull

Tag der mündlichen Prüfung: 23.01.2008

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2006 bis Dezember 2007 unter der Leitung von Prof. Dr. U. Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel danke ich hierbei für seine Ideen und Unterstützung besonders in schwierigen Zeiten. Vor allem möchte ich ihm für die schöne Zeit in seiner Abteilung und die vielen Erinnerungen, die er bei mir geschaffen hat, meinen Dank aussprechen.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. U. Klingebiel. Vor allem Andreas Fischer, Martin Görth und Christian Klingbeil sei besonderer Dank ausgesprochen. Christian Klingbeil danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen und EDX-Spektren.

Dem technischen Personal, besonders der kernresonanzspektroskopischen und massenspektroskopischen Abteilung, danke ich für die Unterstützung.

Frau Dr. S. Stückl danke ich für die Anfertigung der ESR-Spektren und der DFT-Rechnungen.

Herrn Dr. S. Schmatz danke ich für die große Mühe beim Versuch der Aufklärung von Reaktionsmechanismen via DFT-Rechnungen.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gilt besonders Prof. Dr. J. Magull, A. Hofmeister und A. Ringe, B. Heisen sowie H. Ott und Dr. S. Deuerlein besonderen Dank. Frau A. Hoffmeister sowie Herrn A. Ringe und H. Ott danke ich für die Hilfe bei der Bearbeitung der Kristallstrukturgrafiken.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die hilfreichen Diskussionen.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Bedanken möchte ich mich nochmals bei meinem Chemielehrer Herren F. Umlauf und meinem Großvater H. Räder, denen ich mein naturwissenschaftliches Grundwissen, das Interesse und vor allem das Gefühl für die Chemie zu verdanken habe.

„Stillstand ist der Tod“ H. Grönemeyer

Diese Arbeit ist meinen Großeltern Ute und Hartfried Räder gewidmet, die mich stets unterstützt haben, die mich nie stillstehen haben lassen und die mir gleichzeitig das Gefühl geben, was man Heimat nennt.

1 <u>Einleitung</u>	
1.1 Stickstoff-Bor-Chemie	1
1.1.1 Aminoborane	1
1.1.2 Iminoborene	1
1.1.3 Boriniumionen	3
1.2 Stickstoff-Silicium-Chemie	4
1.2.1. Synthese von Silylaminen	4
1.2.2 Cyclosilazane	5
1.2.3 Silylhydrazine	6
1.2.4 Silatropie	7
1.2.4.1 Thermische Umlagerung	8
1.2.4.2 Anionische Umlagerung	8
1.2.5 Lithiumsalze der Silazane/Silylhydrazine	9
1.2.6 Reaktionen der Lithiumsilylamide	10
1.3 Keramiken	12
2 <u>Problemstellung</u>	13
3 <u>Ergebnisse und Diskussion</u>	15
3.1 Synthese und Reaktionen an Bis(1,1,3-trisila-2-aza)ethyldiaminen	15
3.1.1. Thermische Silylgruppen-Wanderung	15
3.1.2. Bildung des Dilithium- <i>N,N'</i> -bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethyldiamins unter anionischer Silylgruppen-Wanderung	17
3.1.3 Kristallstrukturen der Dilithiumsalze 4 - 6	18
3.1.3.1 Dilithium-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethyldiamin, 4	18
3.1.3.2 Dilithium-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethyldiamin-2 THF, 5	20
3.1.3.3 Dilithium-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethyldiamin-2 TMEDA, 6	21
3.1.4 Bis(1,1,3-trisila-2-aza)- und Bis(1-bora-1,3-disila-2-aza)bis-(silyl)ethyldiamine, 7 - 13	22
3.1.5 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(1,1,5,5-tetra-methylpiperidino)-1,3-diaza-2,4-dibora-cyclobutan, 14	23

3.1.6	Kristallstrukturen der Verbindungen 8 - 12 und 14	24
3.1.6.1	Kristallstruktur von 8	24
3.1.6.2	Kristallstruktur von 9	25
3.1.6.3	Kristallstruktur von 10	26
3.1.6.4	Kristallstruktur von 11	27
3.1.6.5	Kristallstruktur von 12	28
3.1.7	Kristallstruktur von 14	29
3.1.8	Synthese der 2,4,7,9-Tetraaza-1-bora-3,8-disila- und 2,4,7,9-Tetraaza-1,3,8-trissila-cyclononane, 15 und 16	30
3.2	Synthese und Reaktionen am Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl]hydrazin, 17	32
3.2.1.	Bildung des Dilithium- <i>N,N'</i> -bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazins unter anionischer Silylgruppen-Wanderung	33
3.2.2	Kristallstrukturen der Dilithiumsalze 18 und 19	34
3.2.2.1	Dilithium- <i>N,N'</i> -bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazin, 18	34
3.2.2.2	Dilithium- <i>N,N'</i> -bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazin-2 THF, 19	36
3.2.3	Synthese von 20 sowie der Cycloheptane 21 und 22	37
3.2.3.1	Kristallstruktur von Verbindung 21	38
3.2.3.2	ESR-Messungen an einer Diethyletherlösung von 21	39
3.3	Reaktionen an lithiierten Di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilylamiden	41
3.3.1	Reaktionen des Lithium- <i>tert</i> -butyl-di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilylamids mit Trimethylalan	41
3.3.2	Kristallstruktur des Lithium- <i>tert</i> -butyl-di(<i>tert</i> -butyl)methylsilylamids, 25	43
3.3.3	Reaktionen des Lithium- <i>tert</i> -butyl-di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilylamids mit Fluorboranen	45
3.3.3.1	Kristallstruktur von 27	46
3.3.4	Reaktionen des Lithium-bis[di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilyl]amids mit Alanen und Chlortrimethylsilan	47

3.3.4.1	Reaktion des Lithium-bis[di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilyl]-amids mit Trimethylalan	47
3.3.4.2	Reaktion des Lithium-bis[di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilyl]-amids mit Trichloralan	48
3.3.4.3	Reaktion des Lithium-bis[di(<i>tert</i> -butyl)fluorsilyl]-amids mit Chlortrimethylsilan	48
3.3.4.4	Kristallstruktur des Bis[di(<i>tert</i> -butyl)methylsilyl]-amins, 28	49
3.3.4.5	Kristallstruktur des Bis[di(<i>tert</i> -butyl)chlorsilyl]amins, 29	50
3.4	Synthese von sekundären Fluorborylaminen	51
3.4.1	Synthese von Fluor-2,6-diisopropylanilino-boranen	51
3.4.2	Kristallstrukturen der Verbindungen 31 - 33	52
3.4.2.1	Kristallstruktur von 31	52
3.4.2.2	Kristallstruktur von 32	54
3.4.2.3	Kristallstruktur von 33	55
3.4.3	Umsetzungen von 31 - 33 mit Lithiumorganylen, 34 - 36	56
3.4.4	Kristallstrukturen der Verbindungen 34 - 36	56
3.4.4.1	Kristallstruktur von 34	57
3.4.4.2	Kristallstruktur von 35	58
3.4.4.3	Kristallstruktur von 36	59
3.4.5	Synthese der Fluor-triphenylsilyl-borane 37 - 39	60
3.4.6	Kristallstrukturen von 37 und 38	61
3.4.6.1	Kristallstruktur von 37	61
3.4.6.2	Kristallstruktur von 38	62
3.4.7	Synthese von <i>tert</i> -Butyldimethylsilylamino-fluor-boranen, 40 - 42	63
3.4.8	Synthese der <i>tert</i> -Butyldimethylsilylimino-borene, 43 und 44	64
3.4.9	Additionsreaktionen an 44 mit Lewis-Basen	65
3.4.10	Kristallstrukturen der Verbindungen 45 und 47	67
3.4.10.1	Kristallstruktur von 45	67
3.4.10.2	Kristallstruktur von 47	68

3.5	Reaktionen von Fluorboranen mit Lewis-Säuren der Triele	69
3.5.1	Umsetzung des Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-borans mit AlCl_3	69
3.5.2	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an 48	70
3.5.3	Kristallstruktur des (Trichloralan-trimethylsilyl-amin)-bis(trimethylsilyl)amino-borens, 48	71
3.5.4	Quantenchemische Berechnungen	72
3.5.4.1	Berechnungen zu einem AlCl_3F -Übergangszustand	73
3.5.4.2	Berechnungen zu einem Übergangszustand mit drei- und vierfach koordinierten Stickstoffatomen	73
3.5.4.3	Berechnungen zu einem Übergangszustand mit jeweils vierfach koordinierten Stickstoffatomen	74
3.5.5	Umsetzung des Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-borans mit AlClMe_2 , AlBr_3 und GaCl_3	75
3.5.6	Synthese der Verbindungen 52 - 58	77
3.5.6.1	Kristallstruktur von 58	79
3.5.7	Umsetzung des <i>tert</i> -Butyltrimethylsilylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluor-borans mit AlCl_3 und GaCl_3	80
3.5.7.1	Kristallstruktur von 59	81
3.5.7.2	Kristallstruktur von 60	82
3.5.8	Versuch der Darstellung eines Bis(fluorsilylaminoborans)	83
3.5.8.1	Kristallstruktur von 61	84
3.5.9	Synthese arylsubstituierter Fluorsilylaminoborane	84
3.5.9.1	Kristallstruktur von 63	85
3.5.10	Umsetzung von 62 und 63 mit AlCl_3	86
3.5.10.1	Kristallstruktur von 64	89
3.5.10.2	Kristallstruktur von 65	89
3.5.10.3	Kristallstruktur von 66	90
3.5.11	Umsetzung von 27 mit AlCl_3 in CH_2Cl_2	92
3.5.11.1	Kristallstruktur von 67	93
3.5.12	Synthese von Fluor-hydrason- bzw. Fluor-ketazin-silylamino-boranen ^[75]	94
3.5.12.1	Kristallstruktur von 68	95
3.5.12.2	Kristallstruktur von 69	96

3.5.12.3 Kristallstruktur von 70	98
3.5.12.4 Kristallstruktur von 71	99
3.5.12.5 Synthese von Hydrazonen mit der Struktureinheit N(Si)-BF-N(Si)	100
3.5.12.6 Kristallstruktur von 73	101
3.5.13 Synthese bisher unbekannter Fluorborane als Vor- stufe für die Bildung von Boreniumionen	102
3.5.13.1 Kristallstruktur von 74	103
3.5.13.2 Kristallstruktur von 75	104
3.6 Keramik 48X	105
4 <u>Zusammenfassung</u>	108
5 <u>Ausblick</u>	128
6 <u>Präparativer Teil</u>	132
6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	132
6.2 Arbeitsvorschriften für die dargestellten Verbindungen 1 - 75	133
6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle	144
7 <u>Charakteristische Daten der vorgestellten Verbindungen</u>	146
7.1 Verwendete Messgeräte und -methoden	146
7.2 Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen 1- 75	149
7.3 Übersicht über die neuen Verbindungen	225
8 <u>Literaturverzeichnis</u>	235
Publikationen	238
Vorträge und Poster	239
Lebenslauf	

Abkürzungen und Einheiten

Bu	Butyl, C ₄ H ₉	[M] ⁺	Molekülion
bzw.	beziehungsweise	m	Multiplett
C	Celsius	m/z	Masse-Ladungsverhältnis
cm	Zentimeter	mbar	Millibar
δ	chemische Verschiebung	Me	Methyl, CH ₃
Δ	Differenz	mL	Milliliter
d	Dublett	μm	Mikrometer
d.h.	das heißt	MS	Massenspektroskopie
dd	Dublett vom Dublett	<i>n</i>	normal, unverzweigt
DFT	Dichtefunktionalmethode	nm	Nanometer
dt	Dublett vom Triplet	NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
E	Element	ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
E ₀	Anregungsenergie	Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
E.I.	Elektronenstoßionisation	pm	Picometer
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis, Energiedispersive Röntgenspektroskop(ie)	ppm	parts per million
ESR	Elektronenspinresonanz	R, R', R''	Rest, Substituent
et al.	und anderen	REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
eV	Elektronenvolt	RT	Raumtemperatur
°	Grad	Σ	Summe
g	Gramm	s	Singulett
geb.	geboren(e)	S.	Seite
ΔG ₀	freie Reaktionsenthalpie	Sdp.	Siedepunkt
h	Stunde	SEM	Sekundärelektronenmikroskop(ie)
Hal	Halogen(id)	sept	Septett
Hz	Hertz	t	Triplet
HMDS	Hexamethyldisilazan	<i>tert</i>	tertiär
i.d.R.	in der Regel	THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
J	Kopplungskonstante	TMP	1,1,5,5-Tetramethylpiperidin
Jh.	Jahrhundert	u	unit
K	Kelvin	vgl.	Vergleich
kcal	Kilokalorie	∠	Winkel
keV	Kiloelektronenvolt	X	Substituent
Lsg.	Lösung	z.B.	zum Beispiel
M	Metallion	‡	nicht isoliertes Zwischenprodukt

1 Einleitung

1.1 Stickstoff-Bor-Chemie

1.1.1 Aminoborane

Bereits 1881 synthetisierte Mixer mit dem Trifluorboran-Ammoniakaddukt ein stabiles, bei Raumtemperatur unzersetzt isolierbares Boranaddukt ^[1]. Die Darstellung weiterer Borverbindungen, entstehend aus der Reaktion des Trimethylborans mit Hydroxiden, wurde ebenfalls in der zweiten Hälfte des 19. Jh. durch Frankland und Brown beschrieben ^[2,3].

Erst die Synthese des Borazins 1926 durch Stock und Pohland ^[4] kann jedoch als Beginn der modernen Bor-Stickstoff-Chemie angesehen werden. Seit dieser Zeit sind zahlreiche Verbindungen dieser Stoffklasse dargestellt worden.

Weitgehend findet man hierbei das Boratom dreifach koordiniert. Auf Grund der vier zur Verfügung stehenden Valenzorbitale ist jedoch auch eine Vierfachkoordination, wie z.B. im oben genannten Trifluorboran-Ammoniakaddukt, möglich. Höhere Koordinationen des Bors wurden ab den 1960er Jahren in Metallaboranen und -boriden sowie in Polyboranen und Carboranen nachgewiesen ^[5,6] und über Mehrzentrenbindungen erklärt ^[7,8].

1.1.2 Iminoborene*

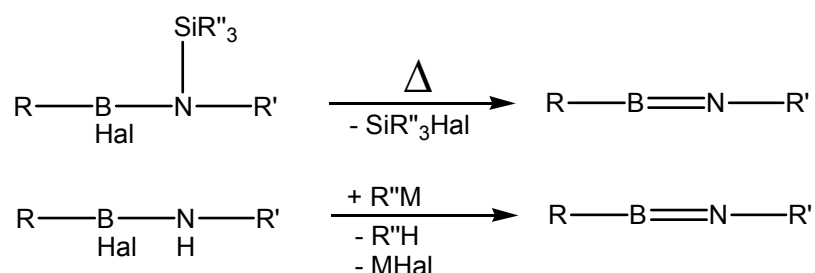
Verbindungen mit sp-hybridisiertem, zweifach koordiniertem Bor sind thermodynamisch instabil. Zwar sind z.B. Iminoborene isoelektronisch gegenüber den Alkinen und stimmen auch in der Summe ihrer Atomradien mit ihnen überein, jedoch führt die Polarität der B-N Bindung i.d.R. zu einer Oligomerisierung.

* Vergleichbar zur Nomenklatur der organischen Chemie werden Doppelbindungssysteme in der anorganischen Chemie zunehmend analog benannt. So werden Verbindungen mit zweifach koordiniertem Stickstoff (Imin) und dreifach gebundenem Silicium (Silen) bzw. zweifach koordiniertem Bor (Boren) im Folgenden als Iminosilene (statt Iminosilane) bzw. Iminoborene (statt Iminoborane) bezeichnet.

Die ersten Boroxane^[9], Borthiane^[10], Borselenane^[11], Alkylidenborane^[12] oder Iminoborene^[13] konnten in den 1970er Jahren zunächst in der Gasphase nachgewiesen werden.

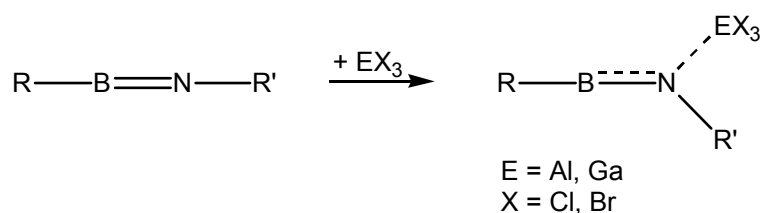
Folgende Studien, besonders in den Arbeitskreisen Paetzold und Nöth, zeigen, dass weniger elektronische Effekte, sondern vielmehr eine sterische Abschirmung des Stickstoff- und vor allem des Boratoms zu einer kinetischen Stabilisierung der Iminoborene führt, was seit Mitte der 1980er Jahren die Isolierung zahlreicher Vertreter dieser Stoffklasse ermöglichte^[13,14].

Hierbei wurden unterschiedlichste Synthesewege beschrrieben. Neben der Spaltung von Ringen und Umlagerungsreaktionen stellte sich die thermisch oder chemisch induzierte Eliminierung von Molekülen (z.B. Stickstoff, Halogensilanen oder Halogenwasserstoff) aus den entsprechenden Vorstufen als besonders effektive Darstellungsmethode heraus^[15].



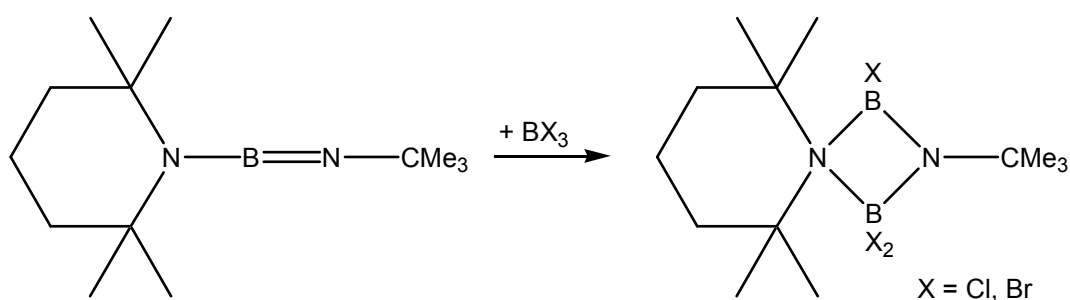
Gleichung 1: Darstellung von Iminoborenen über thermische und chemische Eliminierungsreaktionen

Zahlreiche Folgereaktionen sind seitdem bekannt^[13]. So verhalten sich die Iminoborene bei Cycloadditions-, Insertions-, En- oder Adduktreaktionen ähnlich den Alkinen oder auch Iminosilenen. Bei Reaktionen an heteronuclearen Verbindungen findet man auf Grund der unterschiedlichen Polaritäten stets eine selektive Reaktivität vor, indem das Boratom als Lewis-Säure und der Stickstoff als entsprechende Base fungieren. Elektrophile, wie Trihalogenalane oder -gallane lagern sich als Addukte an den Stickstoff an^[16]. Ein röntgenstruktureller Nachweis dieser Verbindungsklasse konnte bisher nicht erbracht werden.



Gleichung 2: Adduktbildungen von Trihalogenalanen bzw. -gallanen an Iminoborenen

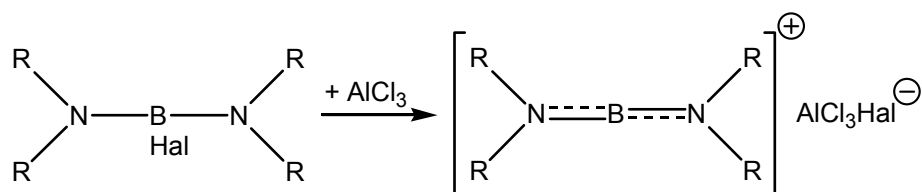
Bei Anlagerungen der Halogenborane an Aminoiminoborenen findet hingegen eine Cyclisierung mit Halogenid-Wanderung statt. Im Gegensatz zur oben beschriebenen Anlagerung der Trihalogenalane oder -gallane bleibt hierbei das Boratom nicht in der Zweifachkoordination bestehen. Kernresonanz- und röntgenspektroskopische Untersuchungen zeigen eine Drei- bzw. Vierfachkoordination der Boratome ^[15,17].



Gleichung 3: Cycloadditionsreaktion am (2.2.6.6-Tetramethylpiperidino)-tert-butyliminoboren ^[17]

1.1.3 Boriniumionen

Neben den Iminoborenen wurde Bor in der Zweifachkoordination bereits 1906 ^[18] als Kation postuliert und Ende der 1950er Jahre erstmals von Parry ^[19] als Spaltprodukt des Diborans nachgewiesen. Besonders im Arbeitskreis Nöth konnten seit den 1970er Jahren zahlreiche Boriniumionen dargestellt und strukturell gesichert werden ^[20]. Bei der Synthese wird von Dihalogenboranen mittels einer Lewis-Säure das Halogenanion abgespalten und somit eine Trennung der Spezies in An- und Kationen erreicht ^[20].



Gleichung 4: Mögliche Darstellung von Boriniumionen

Wie bei den Iminoborenen zeigen Röntgenstrukturanalysen auch hier ein linear umgebenes Borkation. Ist dieses an Stickstoffatome gebunden, so findet man eine Bindungsverkürzung der B-N-Bindung auf Grund des p_{π} - p_{π} -Rückbindungsanteils vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs zum Bor. Auch hier sind sterisch

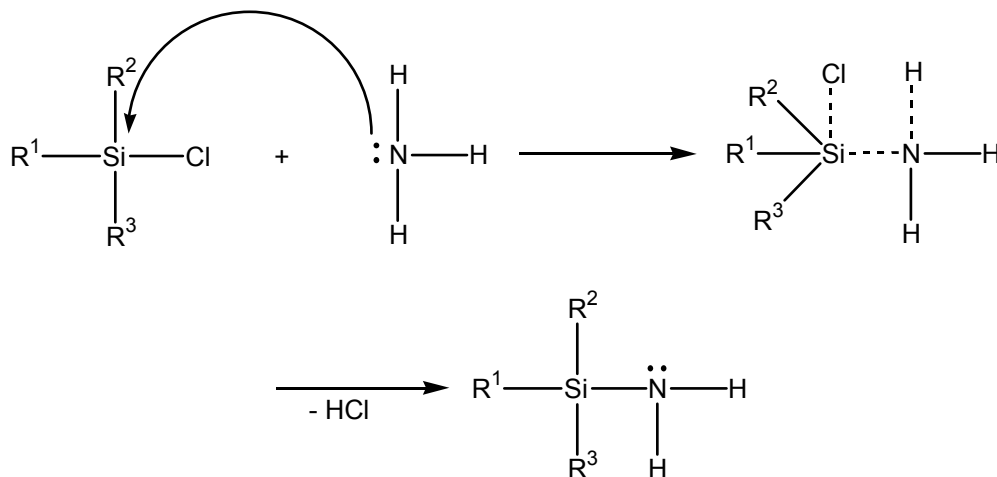
anspruchsvolle Substituenten für die Stabilität solcher Kationen weitaus entscheidender als ein Absenken der Bindungspolarität durch push (am Bor)- bzw. pull (am Stickstoff)- Effekte ^[20].

1.2 Stickstoff-Silicium-Chemie

70 Jahre vor der Darstellung des ersten Bor-Stickstoff-Addukts synthetisierte Davis 1812 das $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ -Addukt ^[21], welches Ladenburg als die erste Stickstoff-Siliciumverbindung beschreibt ^[22]. Seitdem wurde in der Chemie damit begonnen, siliciumorganische Verbindungen gezielt herzustellen und zu untersuchen. Um 1955 waren jedoch erst 150 Stickstoff-Siliciumverbindungen bekannt ^[23]. In der zweiten Hälfte des 20. Jh. wurde die Forschung bezüglich der Silazane intensiviert, sodass 1995 über 10.000 Verbindungen bekannt waren.

1.2.1. Synthese von Silylaminen

Die Synthese von Silylaminen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Am einfachsten ist die Aminolyse von Chlor-, Brom- oder Jodsilanen ^[23]:

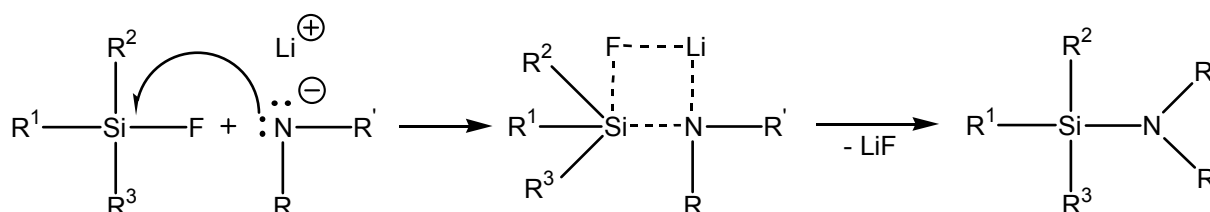


Gleichung 5: Synthese von Silylaminen über Chlorsilane

Neben Ammoniak können auch primäre oder sekundäre Amine zur Reaktion gebracht werden. Sterisch anspruchsvollere Substituenten am Stickstoff behindern eine Reaktion. Durch Metallierung des Amins mit Alkalimetallen oder Magnesiumderivaten wird die Substitutionsreaktion erleichtert ^[24].

Reaktionen von Brom- oder Iodderivaten können höhere Ausbeuten liefern. Fluorsilane tendieren auf Grund der stabilen Si-F-Bindung nicht zur Abspaltung von Fluorwasserstoff.

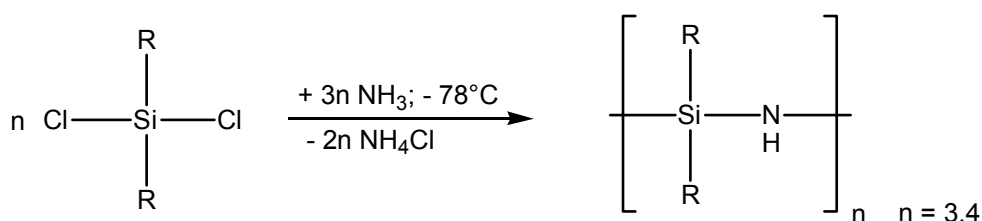
Durch eine Metallierung des Amins z.B. mit Butyllithium wird jedoch, auf Grund der erhöhten Basizität des Stickstoffs, die Reaktivität mit Fluorsilanen erhöht:



Gleichung 6: Synthese von Silylaminen über Fluorsilane

1.2.2 Cyclosilazane

Neben den kettenförmigen Silazanen, welche über Kondensations- oder Substitutionsreaktionen an Silylaminen hergestellt werden können, sind inzwischen zahlreiche Cyclosilazane bekannt. Die ersten wurden 1948 von Brewer und Haber durch Umsetzung von Dialkyldichlorsilanen mit Ammoniak bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt^[25].



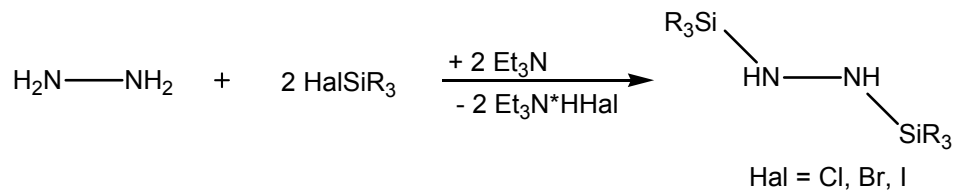
Gleichung 7: Synthese von Cyclotri- bzw. Cyclotetrasilazanen^[25]

Die ersten viergliedrigen Cyclodisilazane wurden 1961 von Fink et al. durch Thermolyse acyclischer Silazane dargestellt^[26,27]. Synthesewege von vier- bzw. sechsgliedrigen Ringen laufen über Kondensationsreaktionen von Aminosilanen ab^[28].

Heteroatome wie Bor, Phosphor oder Germanium können ebenfalls an oder in die Ringe gebunden werden^[28].

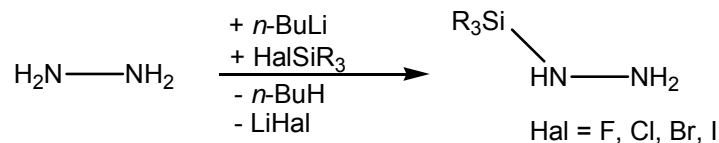
1.2.3 Silylhydrazine

Aylett und Wannagat isolierten Mitte der 1950er Jahre die ersten stabilen Silylhydrazine, wobei ähnlich zur Synthese der Silylamine zum einen die Umsetzung von wasserfreiem Hydrazin mit Chlor-, Brom- oder Iodsilanen unter Zugabe eines Halogenwasserstofffängers (z.B. Triethylamin) möglich ist ^[29-32].



Gleichung 8: Synthese von Silylhydrazinen

Zum anderen besteht auch hier die Möglichkeit, über Reaktionen von metallierten Hydrazinen mit Halogensilanen das gewünschte Silylhydrazin zu erhalten:



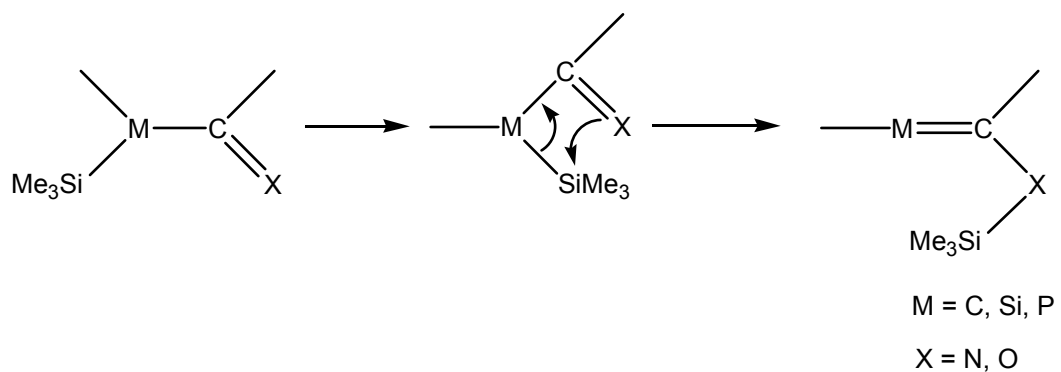
Gleichung 9: Synthese von Silylhydrazinen

Vorteile der letztgenannten Methode liegen, neben der oftmals vereinfachten Synthese, auch in der Möglichkeit, asymmetrisch substituierte Bis-, Tris- bzw. Tetrakis(silyl)hydrazine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten über die Reaktion der Hydrazide mit Halogensilanen zu erhalten ^[29, 33-37].

1.2.4 Silatropie

Als Silatropie bezeichnet man das "Wandern" von Silylgruppen innerhalb eines Moleküls. Silylgruppen lösen sich dabei nach einem S_N2 -Mechanismus vom schwächer basischen Atom ab und lagern sich am stärker basischen Zentrum an.

Beim Kohlenstoff sind ebenfalls intramolekulare Umlagerungen von Phenyl- und Methylgruppen bekannt. Im Vergleich hierzu weisen Silylgruppen jedoch eine höhere Mobilität auf. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass Silicium im Vergleich zu Kohlenstoff pentakoordinierte Übergangszustände bilden kann, was die 1,3-sigmatrope oder dyotrope Umlagerung eines Silylsubstituenten erleichtert ^[38,39]:



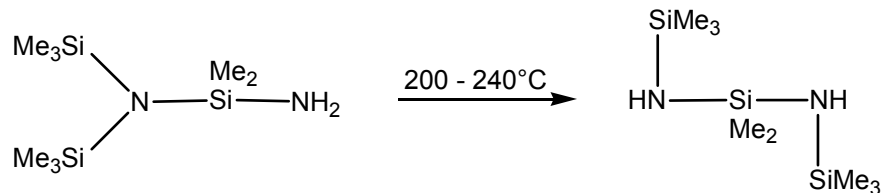
Gleichung 10: Elektrophile 1,3-sigmatrope Umlagerung am Beispiel einer Keto-Enol-Tautomerie

Man unterscheidet mehrere Arten der Silatropie:

- Thermische Umlagerungen
- Anionische Umlagerungen
- Saure Umlagerungen
- Silatropien zwischen Heteroatomen
- Radikalische Umlagerungen
- Dyotrope Umlagerungen

1.2.4.1 Thermische Umlagerung

U. Wannagat beobachtete 1961, dass beim Aminodimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-amin bei 200-240 °C eine Isomerisierung zum 1,1,1,3,3,5,5,5-Octamethyl-1,3,5-trisila-2,4-diazan durch Wanderung einer Trimethylsilylgruppe stattfindet ^[23].

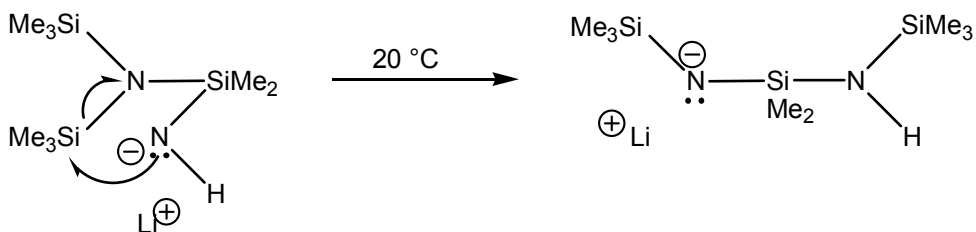


Gleichung 11: Thermische Umlagerung beim Aminodimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-amin

1.2.4.2 Anionische Umlagerung

Durch Metallierung einesamins, z.B. mit Alkalimetallen oder mit organometallischen Verbindungen wie Butyllithium, spaltet sich das Proton am Stickstoff ab. Es bildet sich molekularer Wasserstoff bzw. das Proton verbindet sich mit dem Organylrest - hier zu Butan.

Durch die Metallierung entsteht ein Amid, welches im Vergleich zum Amin stärker basisch ist. Auf Grund der unterschiedlichen Basizitäten des Stickstoffs wird der Energieniveauunterschied der beiden Isomere vergrößert. Die geringere Aktivierungsenergie, die für eine Silylgruppenwanderung nötig ist, zeigt sich im Vergleich zu den Umlagerungstemperaturen der gleichen oder ähnlichen unmetallierten Silylamine ^[27,39,40].



Gleichung 12: Anionische Umlagerung beim 4-Lithium-1,1,1,3,3,4-Hexamethyl-2-trimethylsilyl-1,3,-disila-2-aza-4-amid ^[27,39,40]

1.2.5 Lithiumsalze der Silazane/Silylhydrazine

Wie bereits beschrieben, lässt sich die NH-Gruppe der Silazan- oder Silylhydrazinverbindungen mit elementaren (Erd)Alkalimetallen, deren Hydriden oder mit Metallorganylverbindungen metallieren (siehe 1.2.4.2). Interessant sind dabei oftmals die Strukturen der erhaltenen Salze. Je nach der Art des Metallions, der Substituenten am Stickstoff oder des Lösungsmittels zeigen die Kristallstrukturen unterschiedlichste Koordinationen der Metall- bzw. Amidionen ^[41-44].

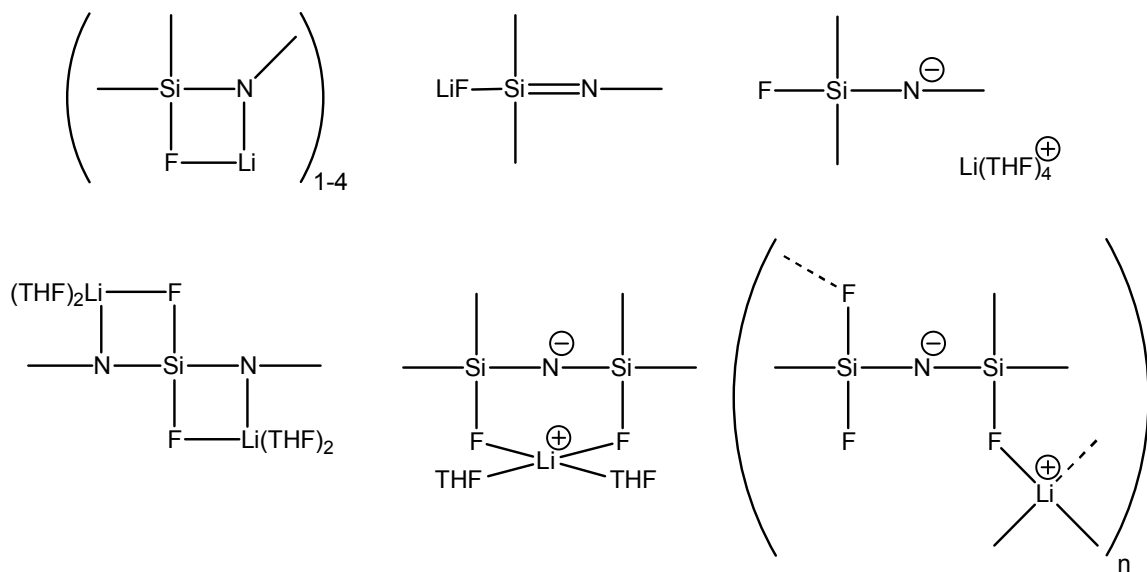


Abbildung 1: Beispiele möglicher Koordinationen des Lithiums in Lithiumsilylamiden

Lithiumsalze der Silylhydrazine zeigen, u.a. abhängig von der Größe der Silylsubstituenten, monomere, dimere, tetramere oder hexamere Einheiten. Die Lithiumatome können weiterhin "end-on" oder "side-on" gebunden sein ^[29,45,46].

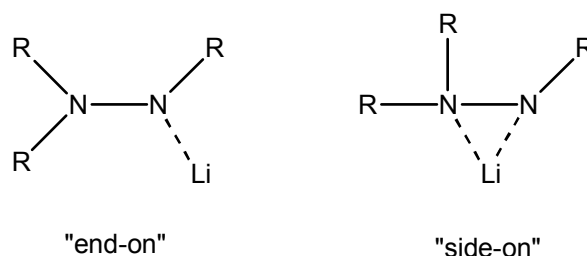
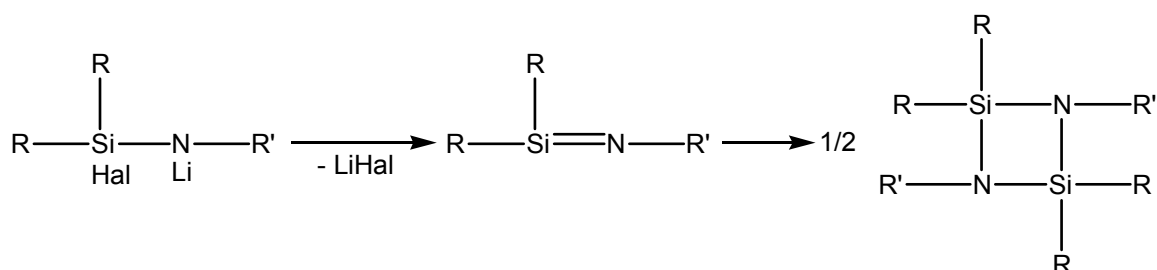


Abbildung 2: "End-on" bzw. "side-on" Koordination von Lithiumatomen bei Hydrazinen

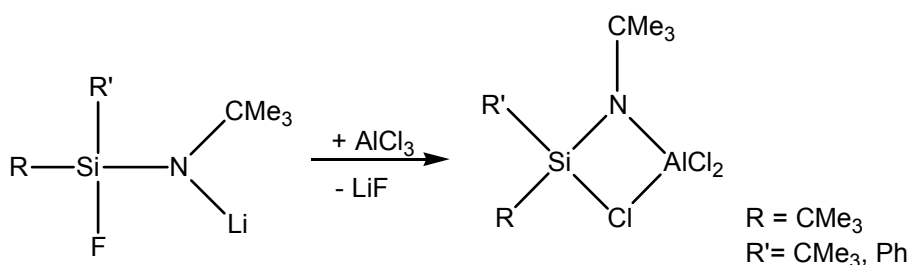
1.2.6 Reaktionen der Lithiumsilylamide

Besonders interessante Lithiumsalze sind halogenhaltige Silylamide. In einer intramolekularen Salzeliminierungsreaktion können hier oftmals Iminosilene oder deren Oligomerisationsprodukte (Cyclodisilazane) erhalten werden ^[47].



Gleichung 13: Bildung von Iminosilenen bzw. Cyclodisilazanen über Lithiumhalogenidabspaltung

An Iminoborene wie auch an Iminosilene können Aluminiumverbindungen addieren (siehe Gleichung 2). Werden Halogensilylamide mit Aluminiumchloriden oder Methylalunen umgesetzt, zeigen diese ein vergleichbares Reaktionsverhalten, wobei ebenfalls eine intramolekulare Lithiumhalogenidabspaltung zu beobachten ist ^[48,49].



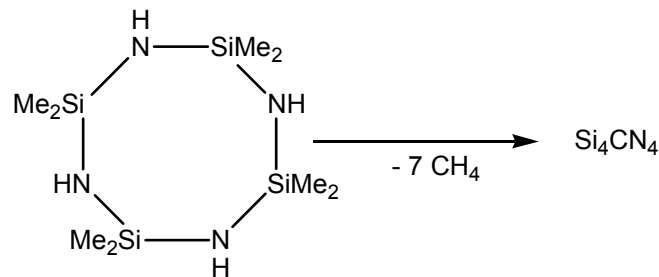
Gleichung 14: Reaktion von Fluorsilylamiden und Aluminiumchlorid unter LiF-Abspaltung

1.3 Keramiken

Keramiken sind nach Definition der Deutschen Keramischen Gesellschaft anorganische Werkstoffe, die wasserunlöslich, nichtmetallisch und zu mindestens 30% kristallin sind ^[54]. Häufig eingesetzte Keramiken bestehen aus Nichtmetallen (C, N, O) und/oder Halbmetallen (B, Al, Si).

Besonderes Interesse gilt dabei Materialien mit hoher thermischer Beständigkeit (bis 2200 °C), geringer Dichte (bis zu 2,0 g/cm³) hoher Härte (z.B. kubisches Bornitrid) oder auch elektrischer Leitfähigkeit (z.B. Aluminiumnitrid) ^[55-57].

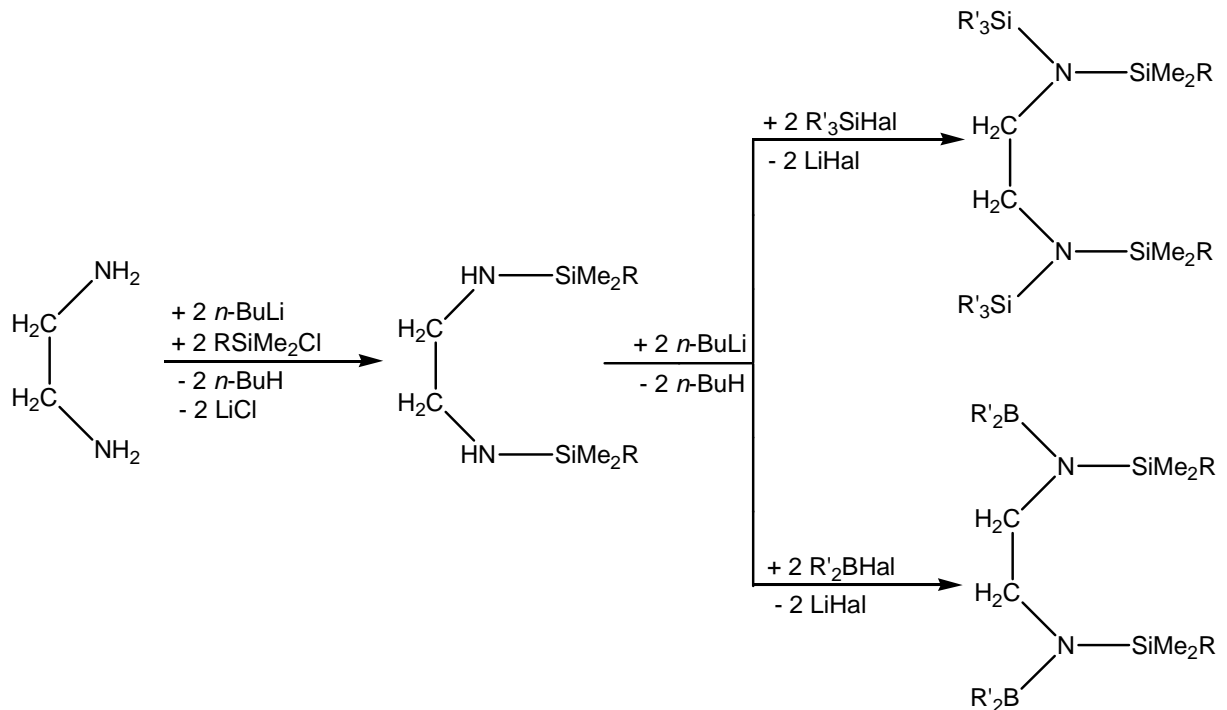
Die industrielle Herstellung von Keramiken basiert entweder auf der Synthese aus den Elementen (wobei nur binäre Keramiken erhalten werden können) oder aus der Reaktion von Molekülen bei hohen Temperaturen, wobei hier neben dem Sol-Gel-Prozess besonders die chemische Gasphasen- (Chemical-Vapor-Deposition), Festphasen- oder Polymerpyrolyse angewendet werden ^[58-60]. Bei letzterem Verfahren können auch ternäre Keramiken erhalten werden ^[61].



Gleichung 18: Darstellung von Si_4CN_4 aus der Polymerisation von Cyclosilazanen ^[61]

2 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, neuartige Silylamine und Amino-borane durch folgenden Reaktionsweg herzustellen.



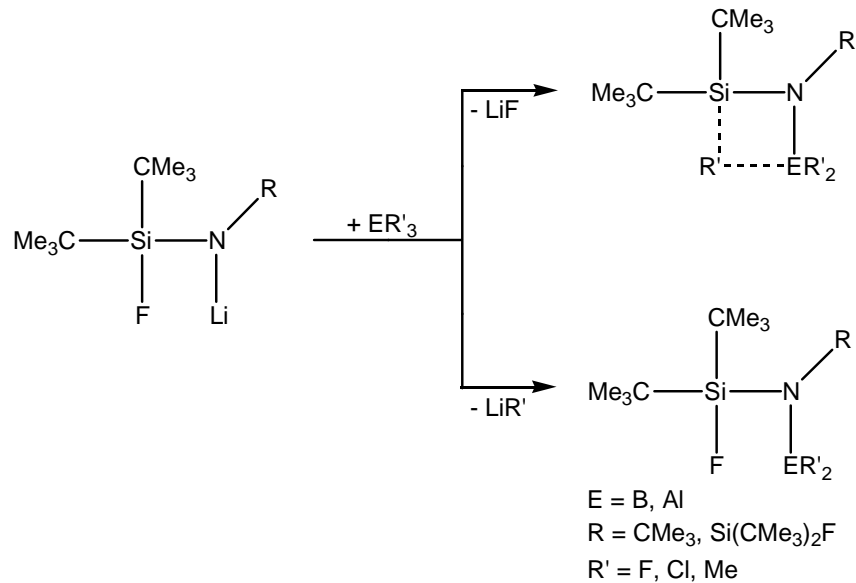
Gleichung 19: Syntheseweg von Bis(silyl)ethylenediaminen

Neben offenkettigen Substitutionsprodukten sollen Ringschlussreaktionen mit Boranen und Silanen durchgeführt werden.

Alternativ zum Ethylenediamin soll Hydrazin als Edukt verwendet werden.

Die Silylamine und Silylhydrazine sollen auf thermische und anionische Silatropie untersucht werden.

Weiterhin sollen lithiierte Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amine mit Halogenboranen und mit Alanen umgesetzt werden.

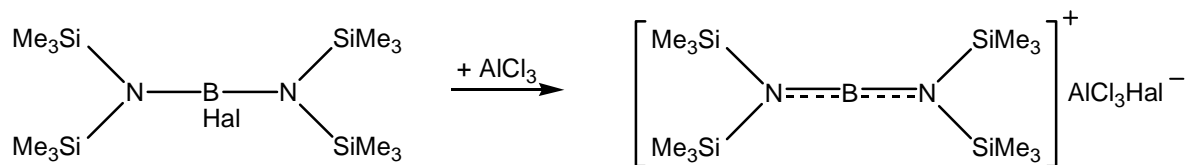


Gleichung 20: Substitutionsreaktionen an Lithium-di(*tert*-butyl)fluorsilylamiden

Dazu vergleichend soll überprüft werden, ob NH-funktionelle Fluorborane ebenso lithiiert und mit Alanen umgesetzt werden können.

Wenn möglich, sollen Moleküle synthetisiert werden, welche sich als Vorstufen für Al/B/N/Si-haltige Keramiken eignen. Dabei sollen Verbindungen gefunden werden, bei denen nach thermischer Abspaltung von Halogensilanen ideale Verhältnisse der gewünschten Elemente B, N und Al vorzufinden sind, z. B. B : Al : N = 1 : 1 : 2.

Letztlich ist es Ziel dieser Arbeit leicht zugängliche Silylhalogenborazane direkt mit Alanen umzusetzen, wobei Boriniumionen erhalten werden sollen.



Gleichung 21: Bildung von Boriniumionen

Wenn möglich, werden die erhaltenen Verbindungen röntgenstrukturanalytisch untersucht.

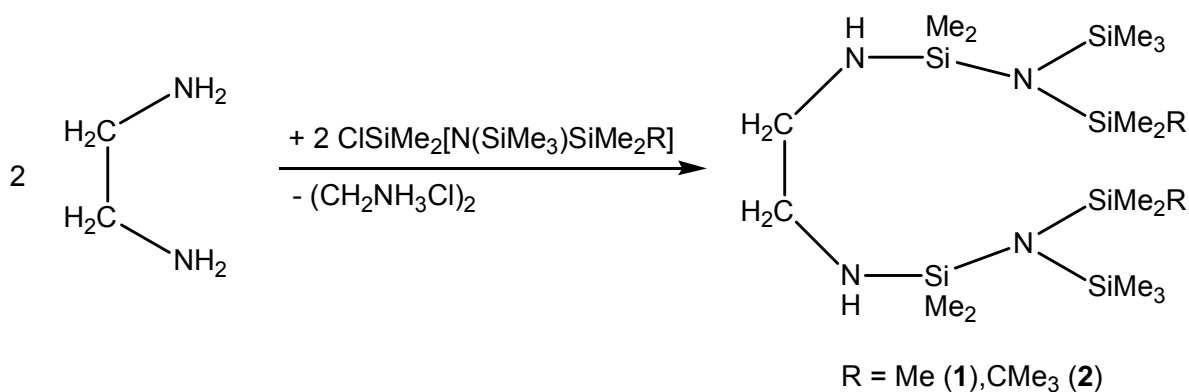
3 Ergebnisse und Diskussion

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden bis auf **64**, **66** und **67** vorwiegend kernresonanz- und massenspektroskopisch charakterisiert.

In diesem Kapitel werden Reaktionsmechanismen sowie charakteristische Verschiebungen und Kopplungen der einzelnen Verbindungen vorgestellt und diskutiert. Des Weiteren sollen ausgewählte Bindungslängen und -winkel der geröntgten Verbindungen sowie REM(SEM)-Bilder und EDX-Spektren diskutiert werden.

3.1 **Synthese und Reaktionen an *N,N'*-Bis(1,1,3-trisila-2-aza)ethylendiaminen**

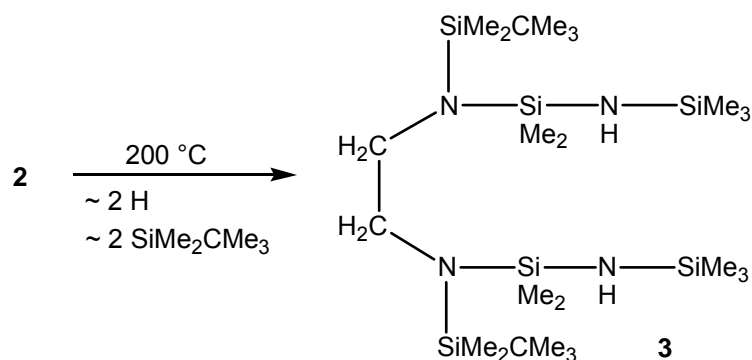
Das Dilithiumsalz des Ethylendiamins reagiert nicht mit den chlorfunktionellen Tris(silyl)aminen $\text{ClSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{R}$, [R = Me (**1**), CMe_3 (**2**)] zu *N,N'*-Bis(1,1,3-trisila-2-aza)ethylendiaminen. In Reaktionen mit den chlorfunktionellen Tris(silyl)aminen wurde daher Ethylendiamin im äquimolaren Verhältnis eingesetzt, so dass ein Teil als HCl-Fänger fungierte.



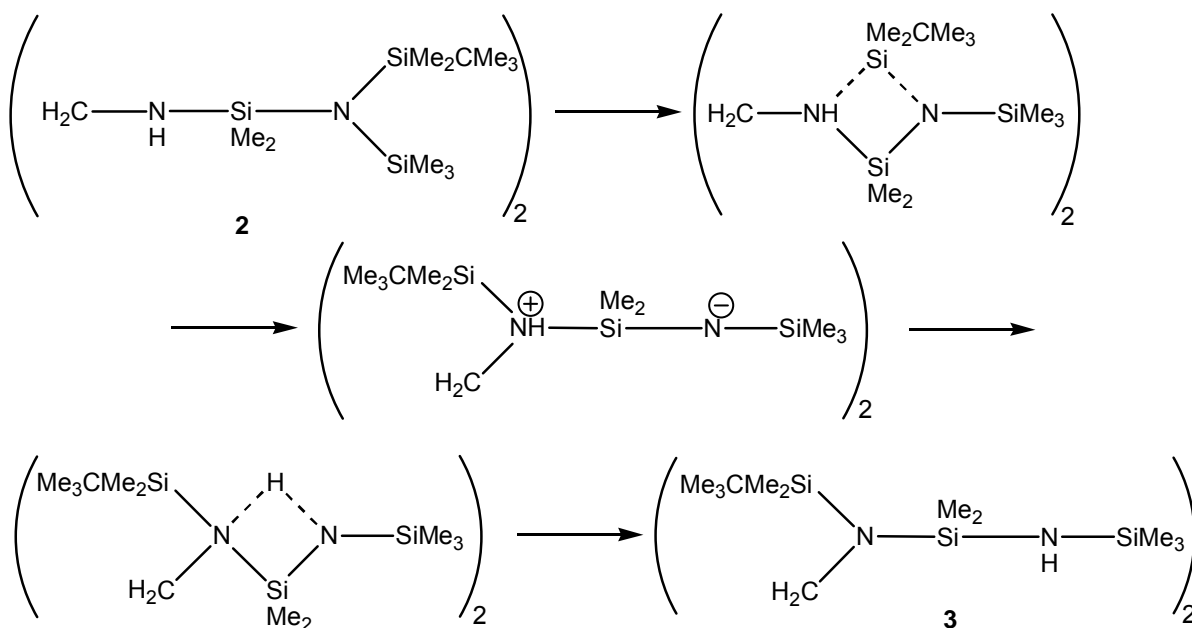
Gleichung 22: Synthese der *N,N'*-Bis(1,1,3-trisila-2-aza)ethylendiamine **1** und **2**

3.1.1. **Thermische Silylgruppen-Wanderung**

Verbindung **1** wird durch Destillation des Rohproduktes bei vermindertem Druck rein erhalten. Beim Versuch **2** zu destillieren, wurde quantitativ das Strukturisomer **3** isoliert, d. h. die $\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ - und nicht die SiMe_3 -Gruppe ist vom Tris(silyl)amin- zum Ethylenaminstickstoff gewandert.

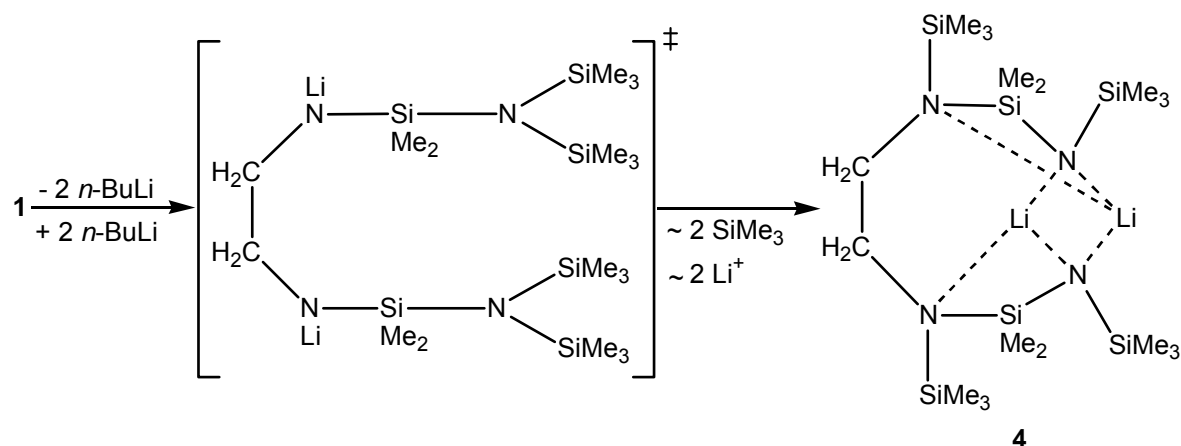
Gleichung 23: Thermisch induzierte Silatropie bei **2**

Dieser Befund wurde erwartet, da das Siliciumatom der $\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ -Gruppe auf Grund seiner Substitution elektronenärmer und somit Lewis-saurer ist als das der SiMe_3 -Gruppe. Experimentelle und theoretische Studien des Isomerisierungsverhaltens der Aminodimethylsilyl-bis(silyl)-amine^[40] sind daher auf die N,N' -Bis(1,1,3-trisila-2-aza)ethyldiamine übertragbar. Auf Grund der unterschiedlichen Größe des Wasserstoffatoms und der Silylgruppe lässt sich auch hier auf einen zweistufigen Umlagerungsprozess schließen. Der erste Übergangszustand ist durch eine verbrückende Silylgruppe und der zweite durch ein verbrückendes Wasserstoffatom gekennzeichnet. Das Intermediat zwischen den Übergängen ist ein Zwitterion mit zweifachkoordiniertem, negativem Amido- und vierfachkoordiniertem, positiven Amino-Stickstoffatom.

Schema 1: Übergangszustände bei der Umlagerung von **2** zu **3**

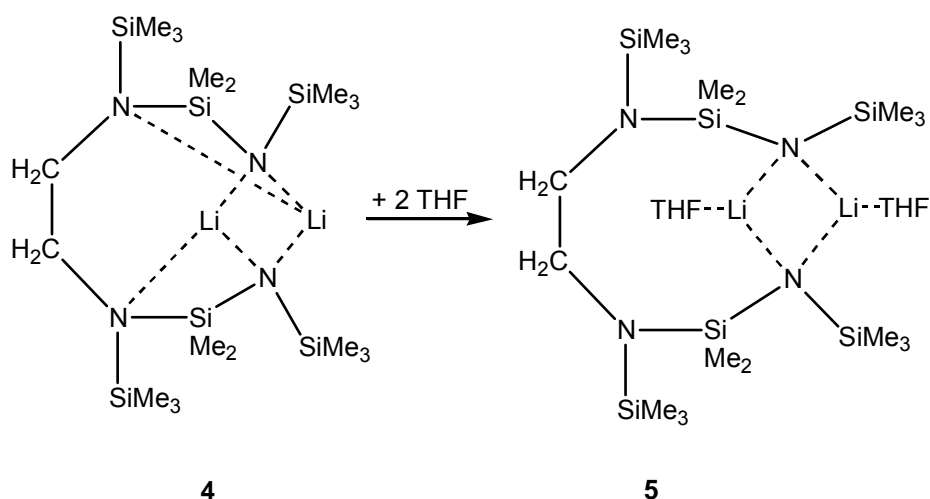
3.1.2. Bildung des Dilithium-*N,N'*-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamins unter anionischer Silylgruppen-Wanderung

Verbindung **1** reagiert mit *n*-Butyllithium im molaren Verhältnis 1:2 unter Butanbildung zu einem Dilithiumsalz, das sich bereits bei Raumtemperatur zu **4** umlagert. **4** wird destillativ und durch Kristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten.



Gleichung 24: Synthese des Dilithiumsalzes **4**

Wird **4** in siedendem THF gelöst und bei Raumtemperatur auskristallisiert, addiert **4** je Lithiumion ein THF-Molekül. Während Lithiumsalze mit der Struktureinheit $\text{SiMe}_3\text{-NLi-SiMe}_2$ oftmals als Tri- oder Dimere kristallisieren^[62], sind **4**, **5** und **6** Monomere.

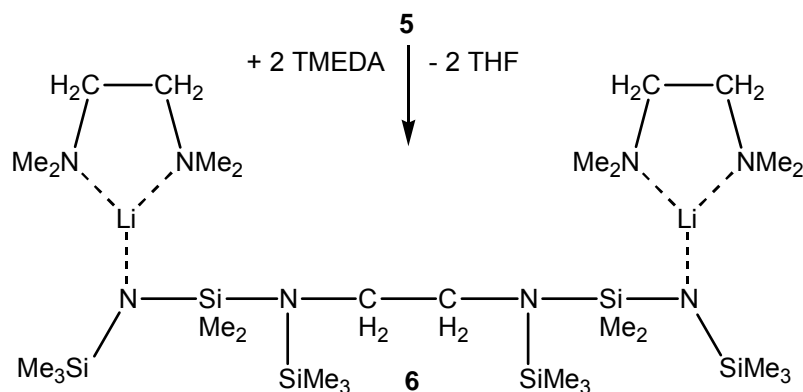


Gleichung 25: Addition von 2 THF-Molekülen an **4**

In **4** sind die Lithiumionen des viergliedrigen $(\text{LiN})_2$ -Rings auf Grund der Koordination zu den Ethylenamin-Stickstoffatomen weitgehend trigonal pyramidal umgeben. Der

elektrostatische Kontakt zu diesen Stickstoffatomen fehlt in **5**, so dass hier die Lithiumionen eine planare Koordination haben.

Die Verklammerung der beiden Amidionen in **4** und **5** wird bei Verwendung des zwei-zähligen Liganden TMEDA gelöst. Es entsteht das offenkettige Dilithiumsalz **6**. Die Lithiumionen sind durch die Stickstoffatome der TMEDA-Moleküle und die Amido-
gruppen dreifach planar koordiniert.



Gleichung 26: Synthese des 2-TMEDA-Addukts **6**

3.1.3 Kristallstrukturen der Dilithiumsalze **4** - **6**

3.1.3.1 Dilithium-*N,N'*-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamin, **4**

Das Dilithiumsalz **4** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

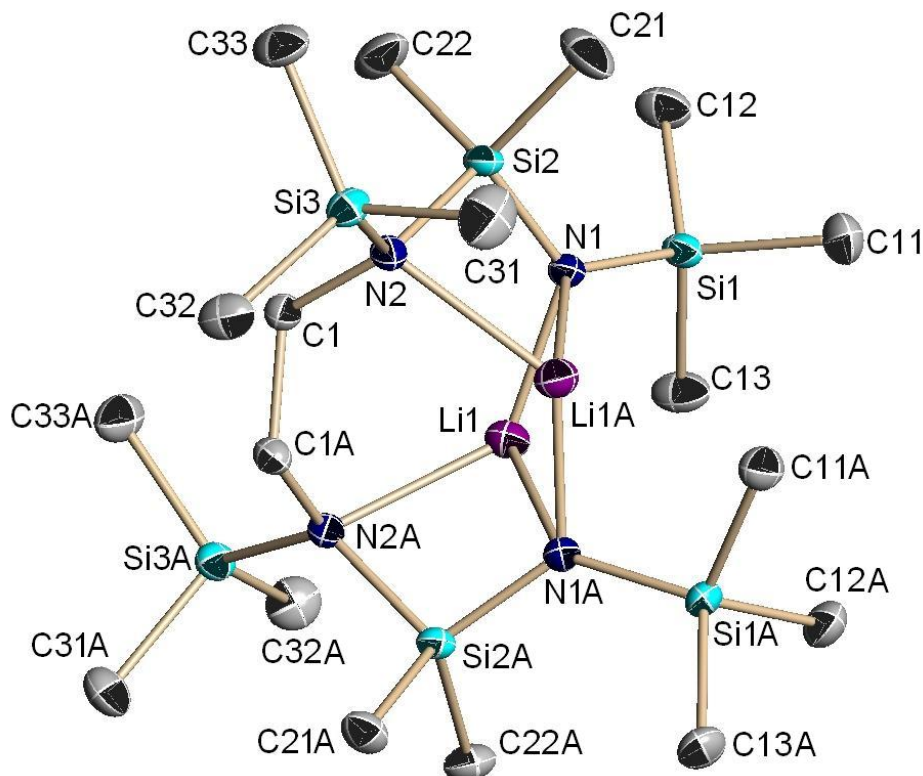


Abbildung 3: Kristallstruktur von Verbindung **4** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	169,54(11)	Si3-N2	175,42(11)	N2-Li1A	224,2(2)
Si1-C1	187,58(14)	N1-Li1	195,8(2)	N1A-Li1A	197,4(2)
Si2-N1	167,95(11)	N1-Li1A	207,6(2)	C1-C1A	154,26(17)
Si2-N2	178,75(11)	N2-C1	150,38(15)		

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **4**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

Si2-N1-Si1	128,56(6)	Si1-N1-Li1A	131,98(9)	Si3-N2-Si2	124,14(6)
Si2-N1-Li1	125,56(9)	Li1-N1-Li1A	70,53(9)	N2-C1-C1A	115,33(10)
Si1-N1-Li1	101,25(8)	C1-N2-Si3	114,24(8)	Si2-N1-Li1A	87,37(8)
C1-N2-Si2	109,66(8)				

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **4**

Im Dilithiumsalz **4** werden die endständigen Amidionen (N1, N1A) durch die Lithiumionen (Li1, Li1A) zu einem viergliedrigen (LiN)₂-Ring verklammert. Die Lithiumionen haben zusätzlich einen schwächeren Kontakt zu jeweils einem Stickstoffatom des Ethylenamins (Li1A-N2 = 224,2 pm), so dass zwei viergliedrige (LiN₂Si)-Ringe und, ausgehend von der CH₂-CH₂-Einheit, zwei siebengliedrige (C₂NSiNLiN)-Ringe gebildet werden. Die Lithiumionen haben eine pyramidale Umgebung mit Winkelsummen von 311° und 312°. Der Lithium-Amino-Kontakt führt ebenfalls bei den Amin-Stickstoffatomen zum Verlust der Planarität. Das an zwei Lithiumionen koordinierte Amidion hat eine tetraedrische Umgebung. Die Amido-Silicium-Abstände (168 pm) sind im Vergleich zu den Amino-Silicium-Abständen erwartungsgemäß um ca. 10 pm verkürzt. Die NSi₂-Winkel der Amidogruppe sind mit 128° im Vergleich zu dem NSi₂-Winkel der Aminogruppe (124°) leicht aufgeweitet.

3.1.3.2 Dilithium-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)-ethylendiamin-2 THF, **5**

Das THF-Addukt des Dilithiumsalzes (**5**) wird durch Kristallisation von **4** aus THF isoliert. **5** kristallisiert als Monomer triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

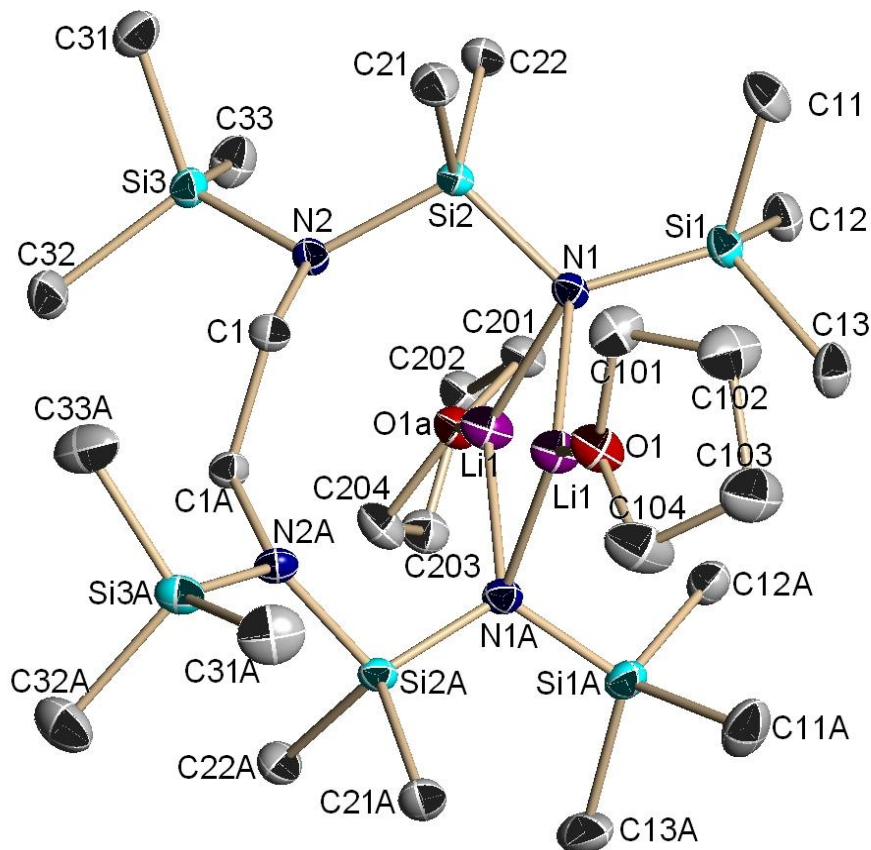


Abbildung 4: Kristallstruktur des Dilithiumsalzes **5** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	170,73(11)	Si2A-N2A	176,77(10)	N1-Li1A	202,8(2)
Si2-N1	170,07(1)	Si3A-N2A	175,07(10)	N1-Li1	208,6(2)
Si2-N2	175,84(11)	O1-C44	144,43(16)	N2-C1	148,52(15)
Si3-N2	174,30(11)	O1-Li1	192,2(2)	N1A-Li1A	204,0(2)
Si1A-N1A	170,79(10)	O1A-C41A	143,97(17)	N1A-Li1	206,3(2)
Si2A-N1A	169,74(10)	O1A-Li1A	191,0(2)	N2A-C1A	148,96(15)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **5**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-Si2-N2	109,95(5)	C1A-N2A-Si3A	115,20(8)	N1A-Li1-N1	105,12(10)
Li1A-N1-Li1	72,45(9)	C1A-N2A-Si2A	110,93(8)	O1A-Li1A-N1A	120,40(12)
C1-N2-Si3	111,03(8)	Si3A-N2A-Si2A	123,27(6)	N2-C1-C1A	113,32(10)
Si2A-N1A-Si1A	119,87(6)	O1-Li1-N1A	129,35(12)		
Li1A-N1A-Li1	72,71(9)	O1-Li1-N1	122,04(12)		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **5**

Verbindung **5** unterscheidet sich von Verbindung **4** durch die Koordination eines THF-Moleküls pro Lithiumion. Dadurch wird der Lithiumkontakt zum Amin-Stickstoffatom (N2) gelöst. Die Lithiumionen sind mit Winkelsummen von $356,5^\circ$ (Li1) und $359,9^\circ$ (Li1A) fast trigonal planar umgeben. Die Amido-Stickstoffionen haben eine tetraedrische- und die Amino-Stickstoffatome mit Winkelsummen von $353,5^\circ$ (N2) bzw. $349,4^\circ$ (N2A) eine pyramidale Umgebung.

3.1.3.3 Dilithium-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)-ethylendiamin-2 TMEDA, **6**

Wird das Dilithiumsalz **5** in THF in der Siedehitze gelöst und der zweizählige Ligand TMEDA zugetropft, werden die koordinierenden THF-Moleküle durch je ein TMEDA-Molekül substituiert. Die Lithiumionen bleiben dreifach koordiniert, verlieren jedoch den Kontakt zum zweiten Amidion. **6** kristallisiert monoklin in der acyclischen Raumgruppe $P2_1/n$.

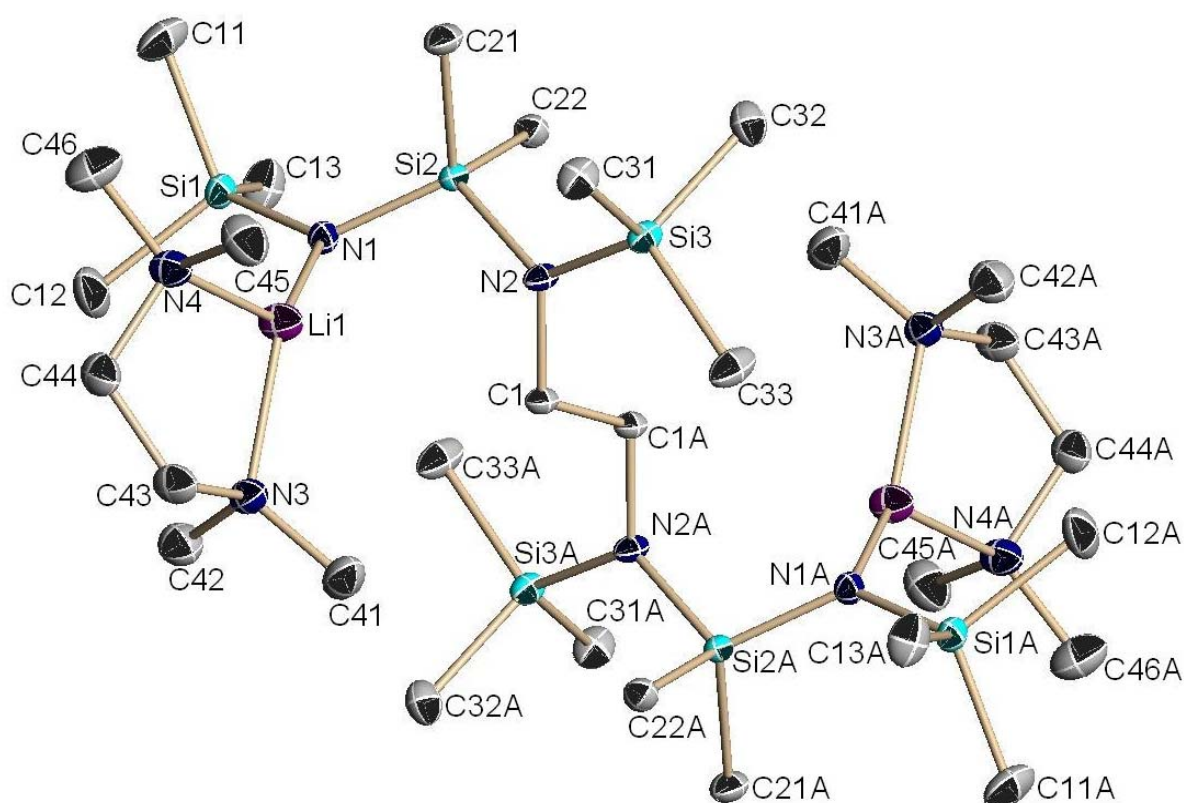


Abbildung 5: Kristallstruktur des Dilithiumsalzes **6** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	168,20(8)	Si2-N2	177,23(8)	N1-Li1	192,2(2)
Si2-N1	167,65(8)	Si3-N2	174,06(9)	N2-C1	148,76(12)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **6**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

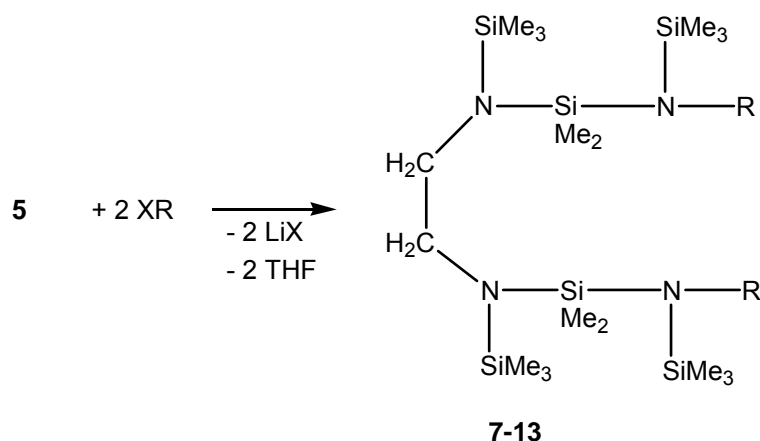
N1-Si2-N2	109,13(4)	Si1-N1-Li1	120,20(8)	N1-Li1-N3	140,26(11)
Si2-N1-Si1	127,32(5)	Si3-N2-Si2	124,53(5)	N4-Li1-N3	86,36(8)
Si2-N1-Li1	107,66(7)	N1-Li1-N4	128,49(11)		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung 6

Die Winkelsumme am Amidstickstoff N1 beträgt 355,2°, die des Aminstickstoffes N2 358,9°. Beide sind somit nahezu planar umgeben. Der Abstand Li1-N1 von 192 pm ist ca. 20 pm kürzer als zu den TMEDA-Stickstoffatomen (Li1-N3, Li1-N4). Etwa um 10 pm verkürzen sich die Amido-Silicium-Abstände (Si1-N1 = 168,20 pm, Si2-N1 = 167,65 pm) im Vergleich zu den Amino-Silicium-Bindungslängen (Si2-N1 = 167,6 pm, Si2-N2 = 177,2 pm).

3.1.4 *N,N'*-Bis(1,1,3-trisila-2-aza)- und *N,N'*-Bis(1-bora-1,3-disila-2-aza)-bis(silyl)-ethylendiamine, 7 - 13

Die Reaktivität der Dilithiumsalze steigt von Verbindung 4 zu Verbindung 6. Wird 5 im molaren Verhältnis 1:2 hydrolytisch aufgearbeitet (7), mit Halogensilanen (8 - 10) oder -boranen (11 - 13) versetzt, erfolgt in quantitativer Reaktion die Substitution der Lithiumionen durch Silyl- oder Borylgruppen bzw. bei Verbindung 7 - dem Isomer von 1 - durch Protonen.



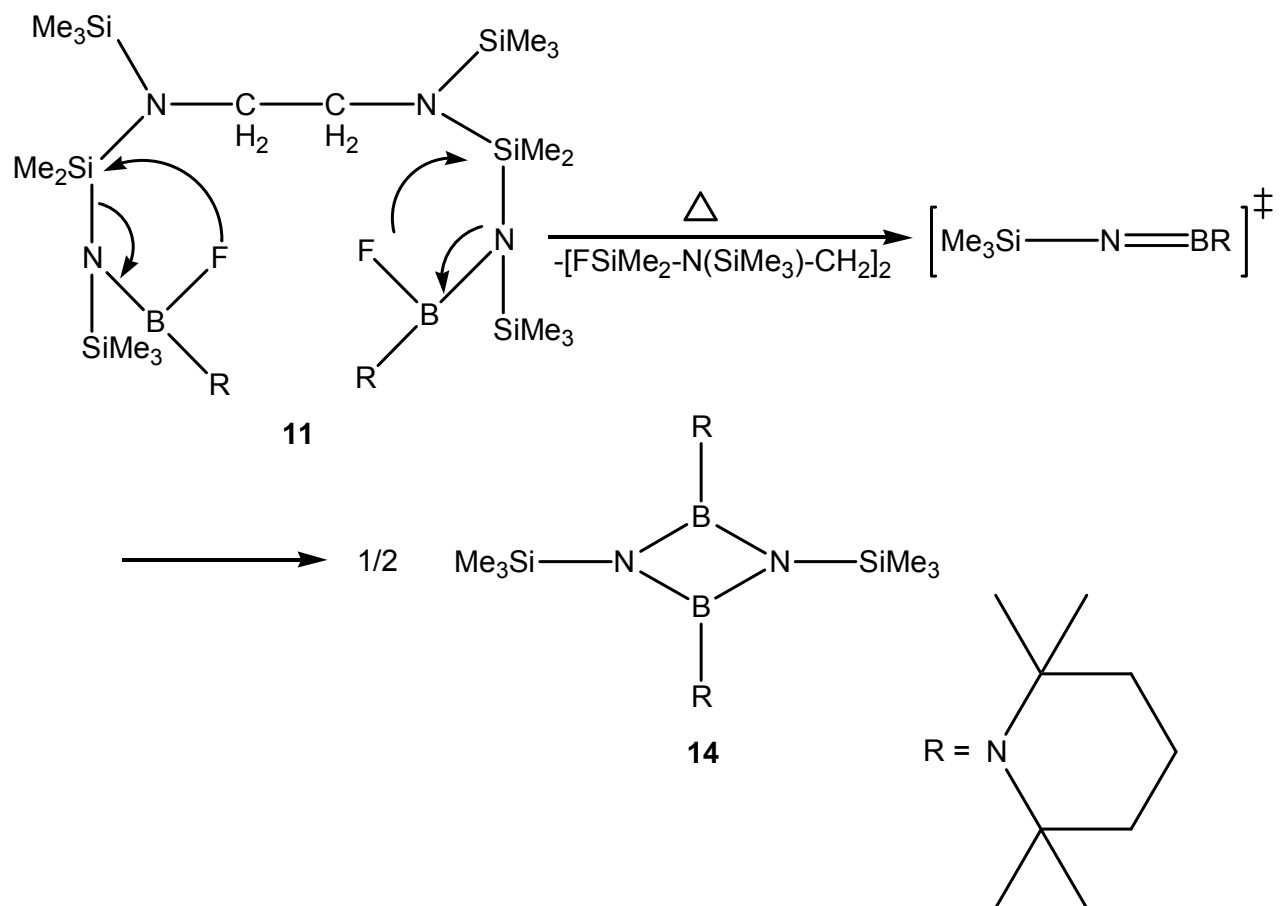
	7	8	9	10	11	12	13
R	H	F ₂ SiCMe ₃	FSiMe ₂	SiMe ₃	FBN(CMe ₂ CH ₂) ₂ CH ₂	FBN(SiMe ₃) ₂	FBN(CHMe ₂) ₂
X	OH	F	F	Cl	F	F	F

Gleichung 27: Synthese der Verbindungen 7-13

Die Verbindungen sind mit Ausnahme von 11 thermisch stabil, können im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden und kristallisieren nach der Destillation.

3.1.5 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(1,1,5,5-tetramethylpiperidino)-1,3-diaza-2,4-dibora-cyclobutan, 14

Beim Versuch der destillativen Aufarbeitung der Tetramethylpiperidin-Verbindung **11** erfolgte die Fluorierung einer und zum Teil beider SiMe_3 -Gruppen durch die Fluorborylgruppe. Isoliert wurde das 1,3-Diaza-2,4-dibora-cyclobutan **14**.



Gleichung 28: Synthese des 1,3-Diaza-2,4-dibora-cyclobutan **14**

3.1.6 Kristallstrukturen der Verbindungen 8 - 12 und 14

3.1.6.1 Kristallstruktur von 8

Verbindung **8** kristallisiert aus *n*-Hexan triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Stickstoffatome haben eine planare Umgebung ($\Sigma \angle N1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 359,2^\circ$). Der elektronenziehende Effekt der Fluoratome führt zu einer Bindungsverkürzung der N1-Si4-Bindung auf 170,6 pm.

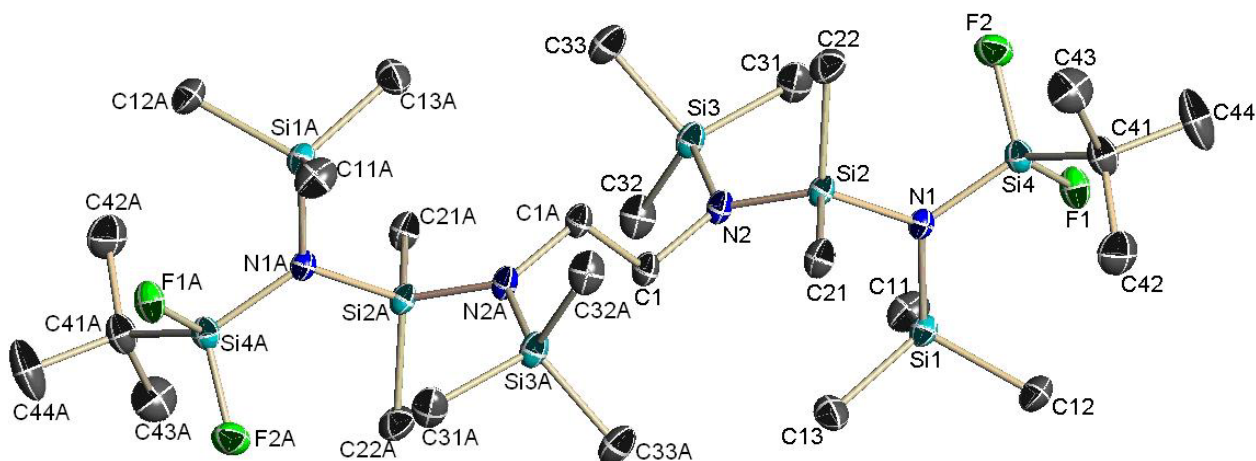


Abbildung 6: Kristallstruktur von **8** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

F1-Si4	159,44(10)	N1-Si2	176,57(13)	N2-Si3	175,58(13)
F2-Si4	158,78(10)	N1-Si1	177,61(13)	C1-N2	148,70(2)
N1-Si4	170,58(13)	N2-Si2	173,53(14)	C1-C1A	153,90(3)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **8**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

Si4-N1-Si2	121,75(8)	C1-N2-Si3	116,59(10)	F1-Si4-N1	106,10(6)
Si4-N1-Si1	117,53(7)	Si2-N2-Si3	123,09(8)	N2-Si2-N1	112,15(6)
Si2-N1-Si1	120,72(7)	F2-Si4-F1	103,45(6)		
C1-N2-Si2	119,59(10)	F2-Si4-N1	111,31(6)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **8**

3.1.6.2 Kristallstruktur von 9

Verbindung **9** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

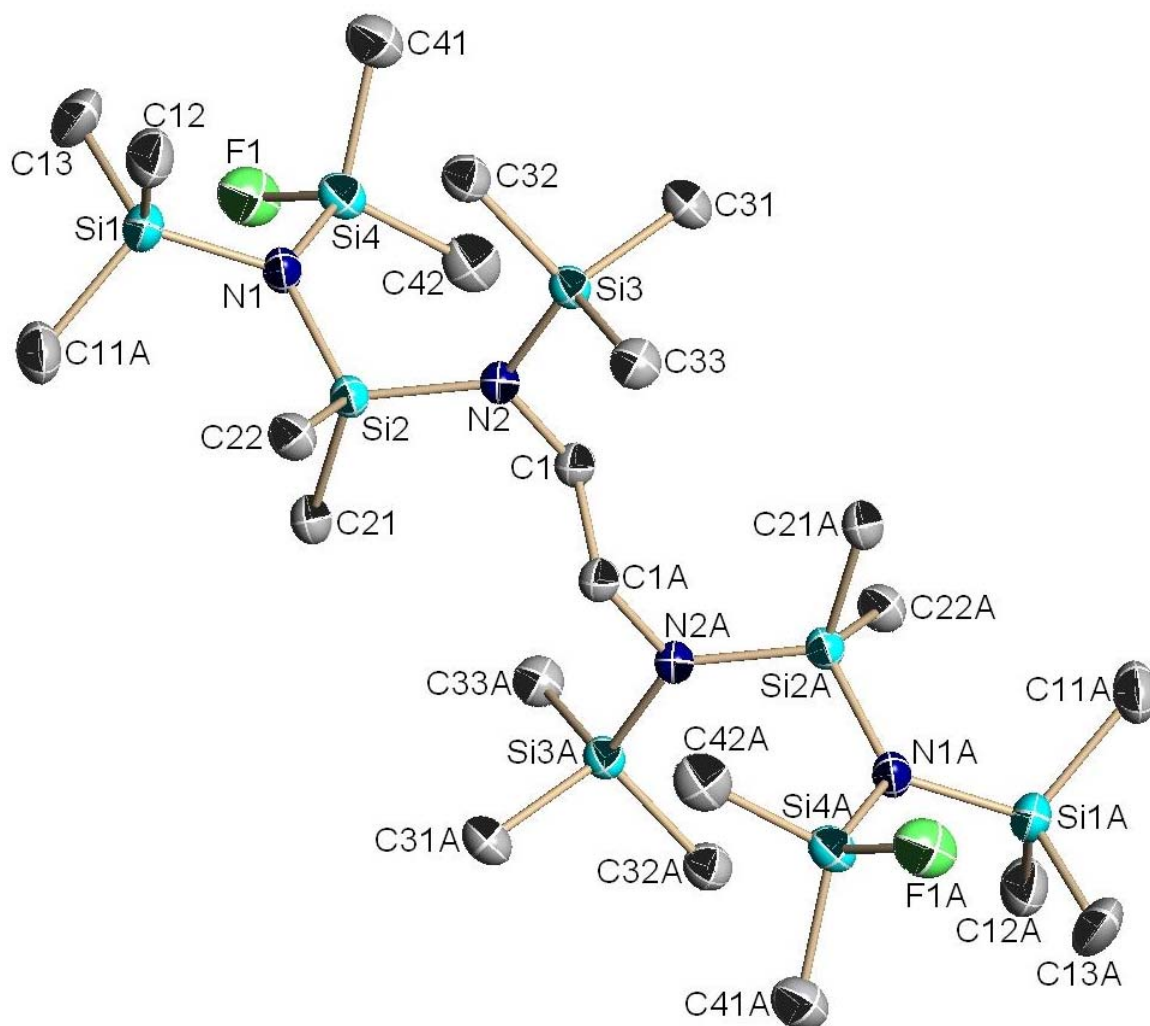


Abbildung 7: Kristallstruktur von **9** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

F1-Si4	162,2(2)	Si2-N1	175,9(2)	C1-C1A	153,2(5)
Si1-N1	176,5(2)	Si3-N2	174,5(2)		
Si2-N2	174,2(2)	N2-C1	148,7(3)		

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **9**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

Si4-N1-Si2	120,88(13)	Si2-N1-Si1	120,45(13)	C1-N2-Si3	116,75(16)
Si4-N1-Si1	118,17(14)	C1-N2-Si2	118,44(16)	Si2-N2-Si3	124,53(13)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **9**

3.1.6.3 Kristallstruktur von 10

Verbindung **10** kristallisiert aus *n*-Hexan triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Aus sterischen Gründen weicht die Winkelsumme von N1 ($\Sigma \angle N1 = 357,8^\circ$) um $2,2^\circ$ von der Planarität ab.

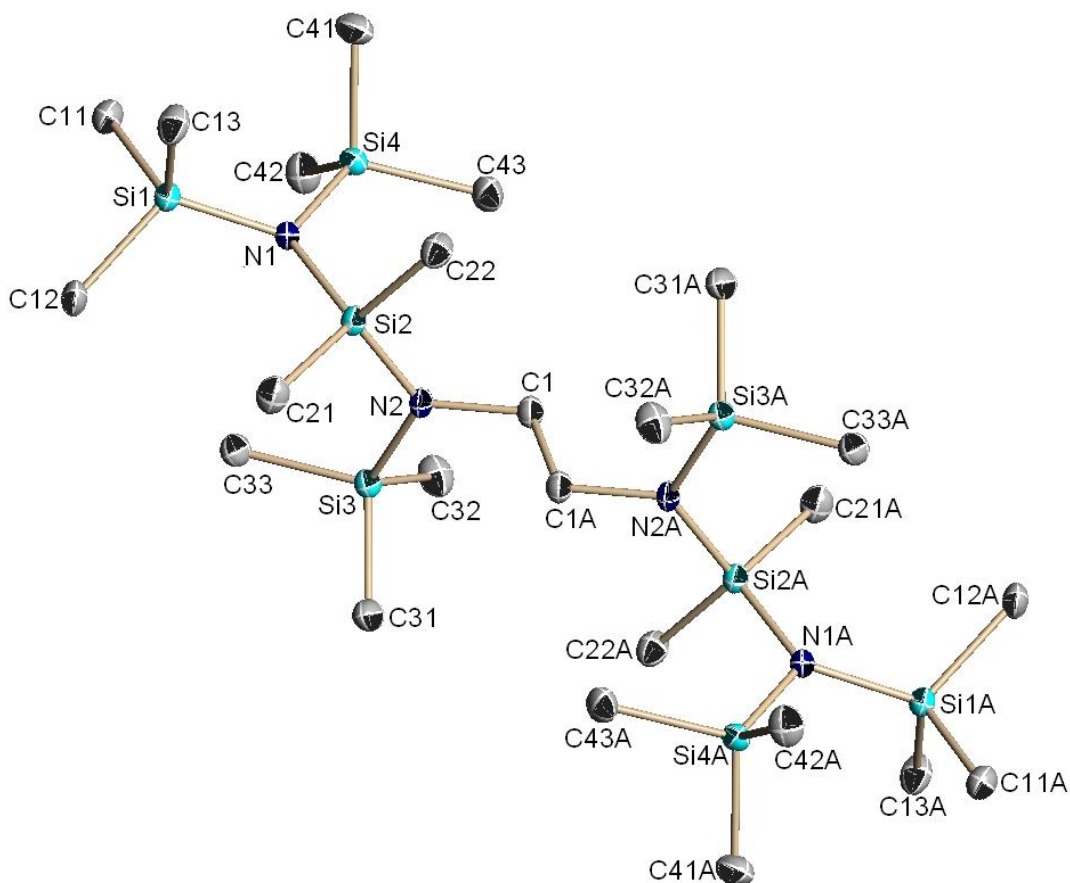


Abbildung 8: Kristallstruktur von **10** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	175,71(15)	Si3-N2	174,82(14)	C1-C1A	152,24(3)
Si2-N2	174,00(14)	Si4-N1	176,14(14)		
Si2-N1	175,32(14)	N2-C1	148,9(2)		

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **10**

Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

N2-Si2-N1	111,71(7)	Si1-N1-Si4	117,70(8)	Si2-N2-Si3	124,13(8)
Si2-N1-Si1	121,45(8)	C1-N2-Si2	119,53(11)	N2-C1-C1A	113,53(17)
Si2-N1-Si4	118,26(8)	C1-N2-Si3	116,20(11)		

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **10**

3.1.6.4 Kristallstruktur von 11

Verbindung **11** kristallisiert aus *n*-Hexan triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Röntgenstrukturaugliche Kristalle von **11** werden durch Kristallisation aus *n*-Hexan gewonnen. Die Stickstoff- und Boratome haben eine planare Umgebung ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 358,7^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 358,1^\circ$, $\Sigma \angle N3 = 359,2^\circ$).

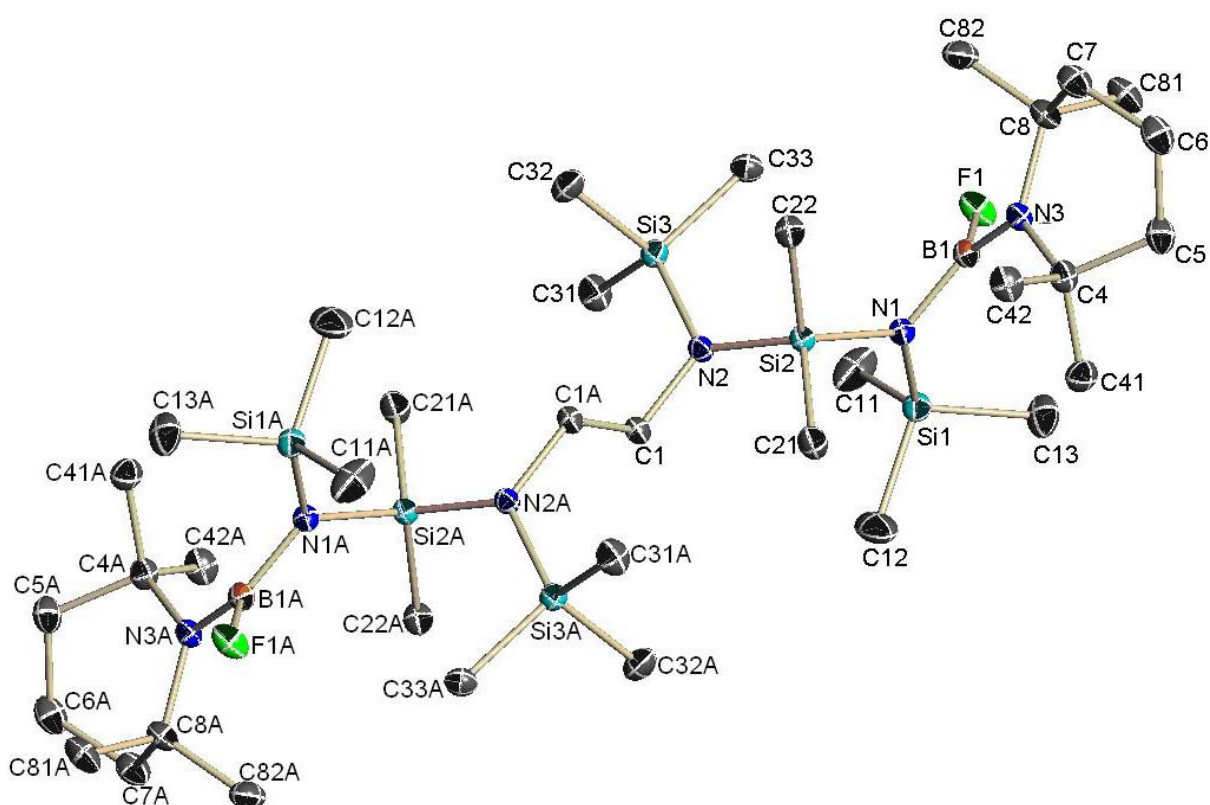


Abbildung 9: Kristallstruktur von **11** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-F1	137,16(17)	Si2-N2	175,26(12)	C4-C42	153,90(2)
B1-N3	142,43(19)	Si3-N2	176,69(12)	C1-C1A	154,30(3)
B1-N1	145,02(19)	Si1-N1	175,53(12)		
Si2-N1	174,72(12)	N2-C1	148,75(17)		

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **11**

Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

F1-B1-N3	115,71(12)	N3-B1-N1	130,62(13)	B1-N3-C8	117,80(12)
F1-B1-N1	113,67(12)	B1-N3-C4	123,93(12)	C4-N3-C8	117,42(11)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **11**

3.1.6.5 Kristallstruktur von 12

Verbindung **12** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Stickstoffatome N2 und N3 haben Winkelsummen von $\Sigma \sphericalangle N2 = 358,4^\circ$ bzw. $\Sigma \sphericalangle N3 = 358,6^\circ$ und weichen somit geringfügig von einer planaren Umgebung ab. Sterische Effekte bewirken relativ große Bindungslängen, z. B. Si4-N3 = 177,5 pm.

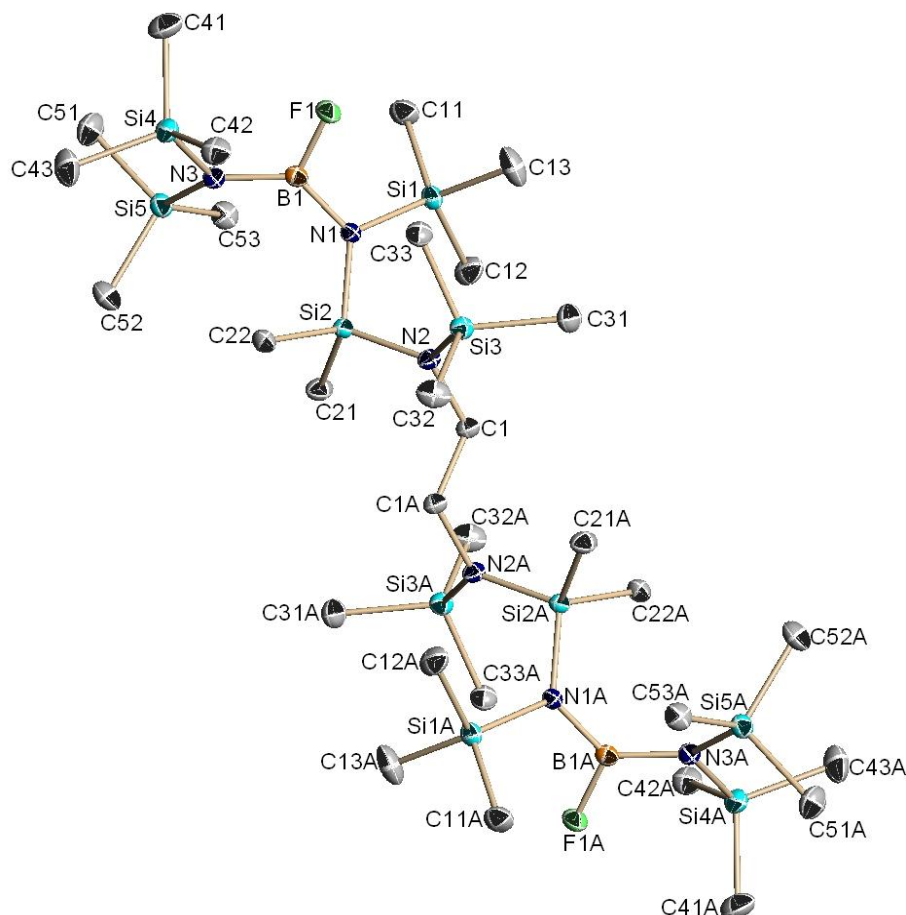


Abbildung 10: Kristallstruktur von **12** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si3-N2	175,43(9)	Si4-N3	177,45(9)	B1-F1	137,13(13)
Si2-N2	174,78(9)	Si5-N3	176,14(9)	C1-C1A	154,8(2)
Si2-N1	175,68(9)	N1-B1	144,21(14)		
Si1-N1	177,29(9)	N3-B1	143,36(14)		

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **12**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

C1-N2-Si2	119,14(7)	B1-N1-Si2	115,54(7)	Si5-N3-Si4	120,20(5)
C1-N2-Si3	115,91(7)	Si2-N1-Si1	122,25(5)	F1-B1-N3	115,42(9)
Si2-N2-Si3	123,39(5)	B1-N3-Si5	122,60(7)	F1-B1-N1	114,94(9)
B1-N1-Si2	121,65(7)	B1-N3-Si4	115,78(7)	N3-B1-N1	129,64(9)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **12**

3.1.7 Kristallstruktur des 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(1,1,5,5-tetramethylpiperidino)-1,3-diaza-2,4-dibora-cyclobutan, 14

Verbindung **14** kristallisiert aus *n*-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Das Ringsystem ist planar. Die exocyclischen B-N-Bindungen sind mit 144,8 pm für B1-N2 ca. 3,4 pm kürzer als die endocyclischen. Die Boratome und das Stickstoffatom N2 sind mit Winkelsummen von 359,93° bzw. 359,88° planar umgeben. Die Silylgruppen am endocyclischen Stickstoffatom N1 zum planaren (BN)₂-Ring mit 12,8° *trans*-ständig angeordnet.

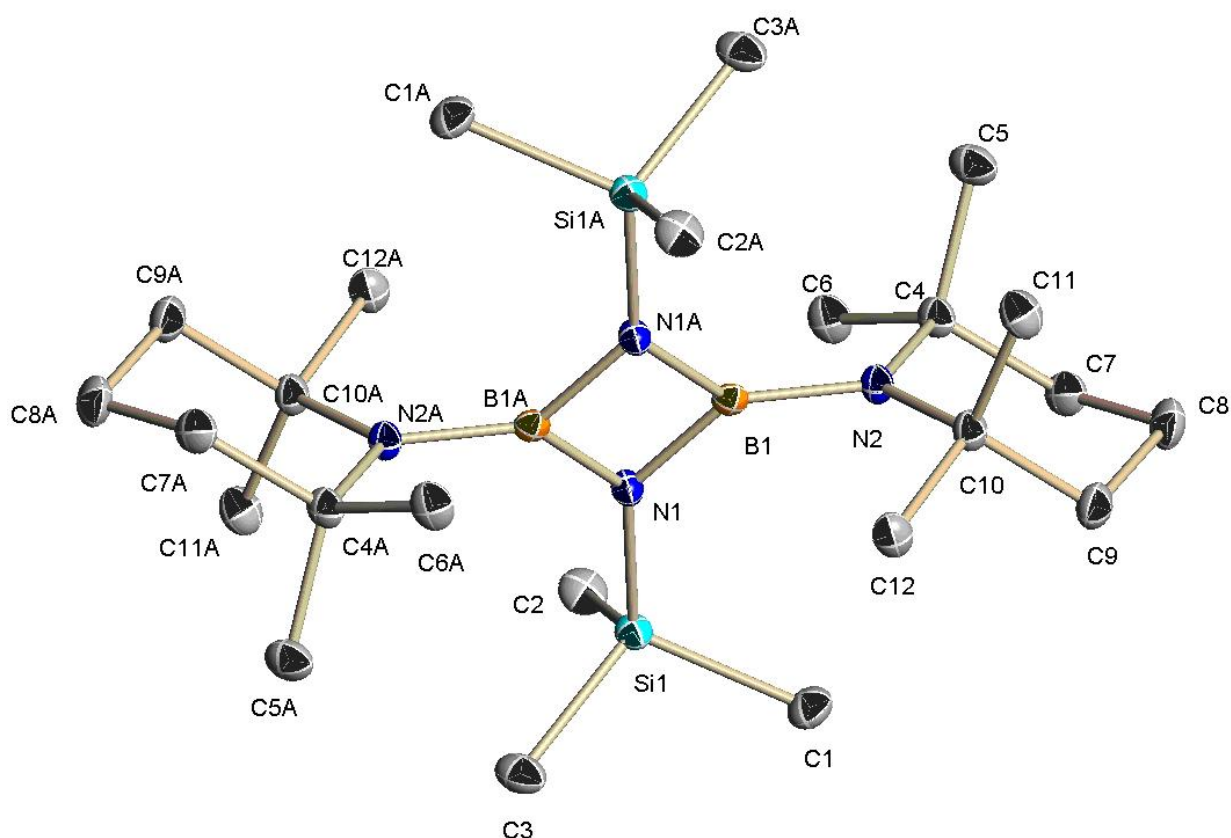


Abbildung 11: Kristallstruktur von **14** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	173,12(11)	N2-B1	144,77(17)	N1-B1	148,09(16)
C4-N2	149,27(15)	N1-B1A	148,05(16)	B1-N1A	148,05(16)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **14**

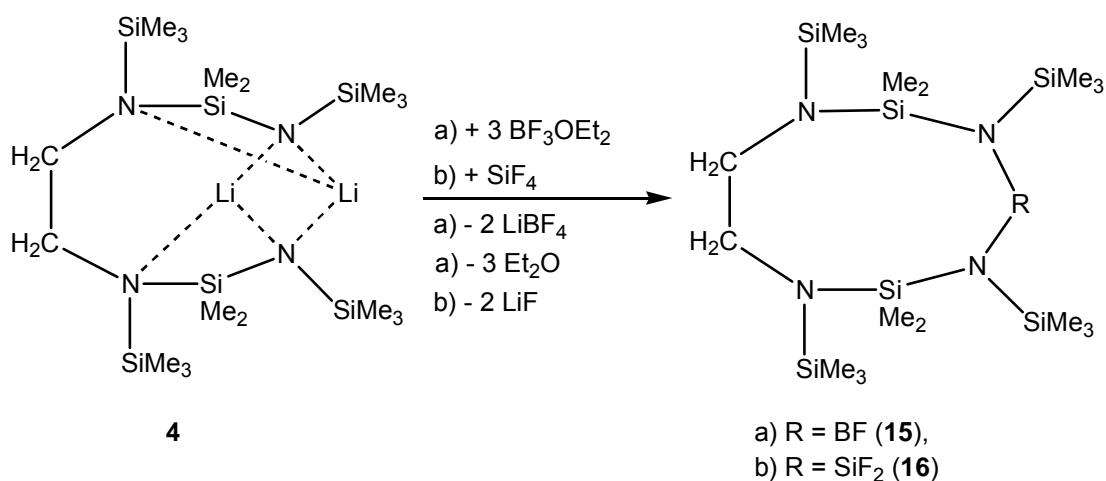
Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

B1-N2-C4	122,26(10)	B1A-N1-B1	83,35(10)	N2-B1-N1A	131,73(11)
B1-N2-C10	117,80(10)	B1A-N1-Si1	137,99(9)	N2-B1-N1	131,55(11)
C4-N2-C10	119,82(9)	B1-N1-Si1	135,49(9)	N1A1-B1-N1	96,65(10)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **14**

3.1.8 Synthese der 2,4,7,9-Tetraaza-1-bora-3,8-disila- und 2,4,7,9-Tetraaza-1,3,8-trissila-cyclononane, **15** und **16**

Die Reaktion des Dilithiumsalzes **4** mit SiF_4 oder $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ im molaren Verhältnis 1:1 bzw. 1:3 führt zur Bildung der neungliedrigen Ringverbindungen **15** und **16**.



Gleichung 29: Synthese der Cyclononane **15** und **16**

15 und **16** sind bei Raumtemperatur farblose Feststoffe, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden können.

Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan können Einkristalle erhalten werden. Die gefundene Struktur bestätigt die des kernresonanz- und massenspektroskopisch charakterisierten neungliedrigen Ringes. Fehlordnungsprobleme verhinderten jedoch das vollständige Lösen der Struktur. Auch das Wiederholen der Messung von **9**, aus Diethylether und Toluol umkristallisierter Kristalle an unterschiedlichen Diffraktometern (Cu-K α - statt Mo-K α -Strahlung), konnte keine leichter zu lösenden Daten liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb die ermittelte Struktur als ball-and-stick Modell abgebildet. Auf Angaben über Bindungslängen und -winkel wird verzichtet, da keine verlässlichen Aussagen getroffen werden können.

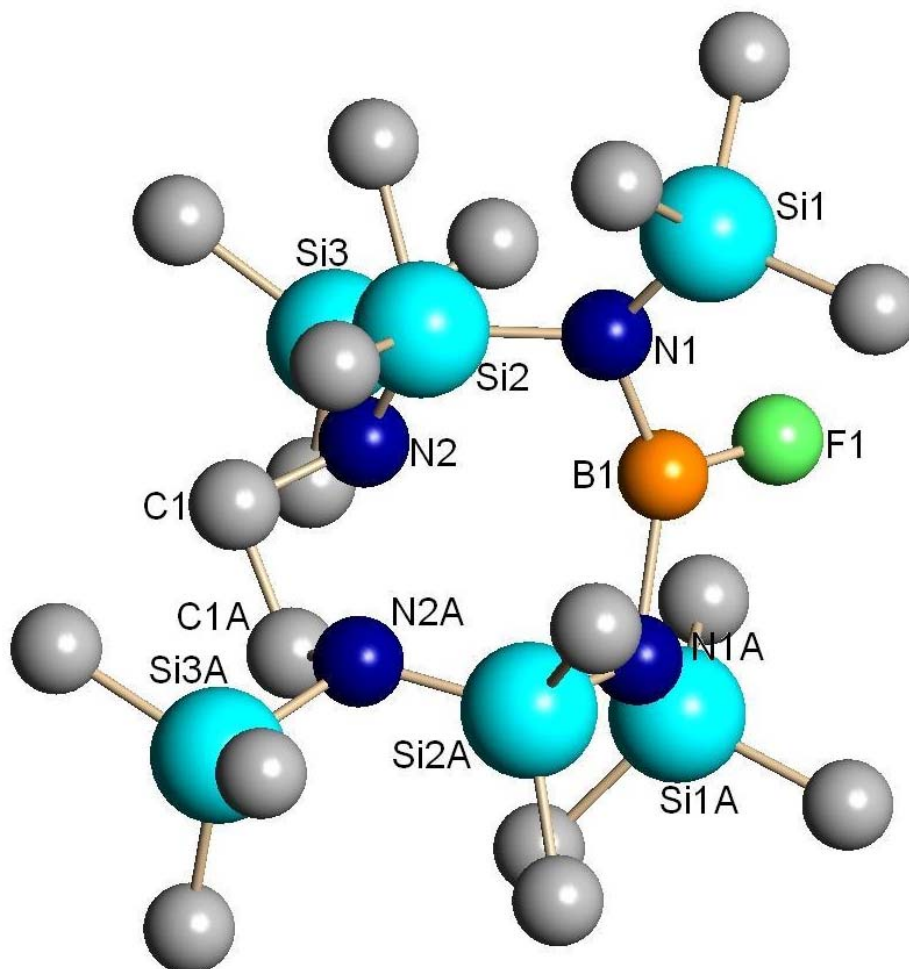
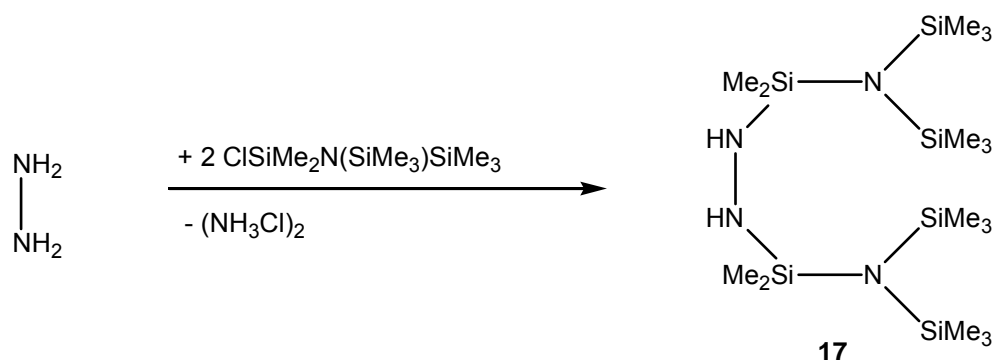


Abbildung 12: Ball-and-stick Modell der Kristallstruktur von **15** ohne Wasserstoffatome

Im ^1H -NMR-Spektrum konnte ausschließlich eine $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung der Protonen der Trimethylsilylgruppe (hier Si1 bzw. Si1A) mit dem Fluoratom festgestellt werden. Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, kann diese Raumkopplung durch den geringen Abstand der Trimethylsilylgruppe zum Fluoratom begründet werden. Auch die mit 3,5 Hz gefundene $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung und das Dublett des Siliciumsignals ($^3J_{\text{SiF}} = 9,1$ Hz) sind um 1,9 Hz bzw. 2,5 Hz größer als die der Dimethylsilylgruppe, was ebenfalls auf eine größere Distanz zur BF-Einheit auch bei Raumtemperatur hinweist.

3.2 Synthese und Reaktionen am *N,N'*-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl]hydrazin, **17**

Wie unter 3.1 beschrieben, konnte Ethylendiamin in quantitativen Ausbeuten mit den beschriebenen chlorfunktionellen Silylaminen umgesetzt werden. Ein vergleichbares Reaktionsverhalten zeigt auch wasserfreies Hydrazin, wobei das Hydrazin ebenfalls zum Teil als HCl-Fänger fungiert.



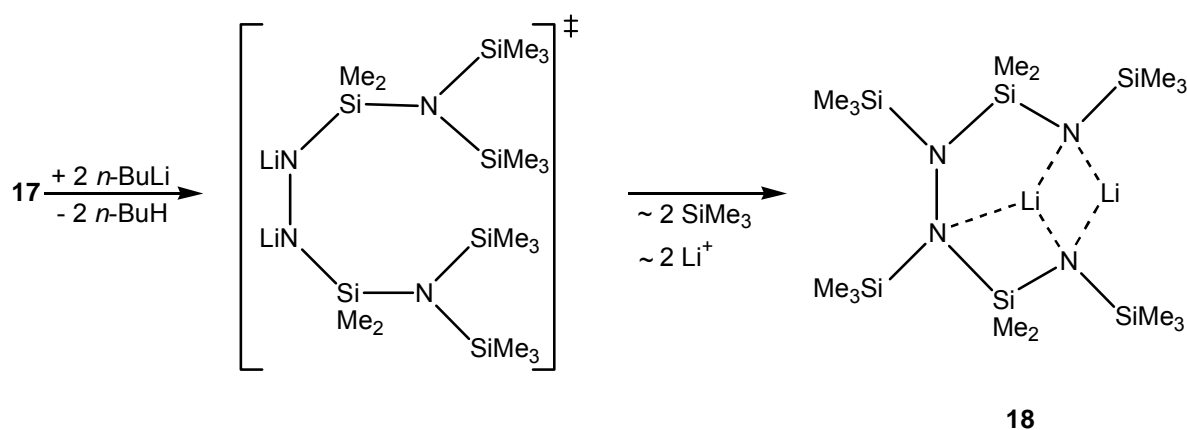
Gleichung 30: Synthese des *N,N'*-Bis(1,1-bis(trimethylsilyl)-3-dimethylsilyl-1,3-disila-2-aza)-hydrazins **17**

Während die Trimethylsilylgruppen der Ethylendiaminverbindung **1** und der Hydrazinverbindung **17** ähnliche Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen, ist die Dimethylsilylgruppe von **17** um ca. 1,8 ppm Tieffeld verschoben. Dies ist auf den verstärkten Elektronenzug des zweiten Stickstoffatoms anstelle einer CH_2 -Gruppe zurückzuführen.

Das erhaltene Hydrazin kann unzersetzt destilliert werden und zeigt keine thermisch induzierte Silylgruppenwanderung (ab 270 °C Zersetzung). Zwar zeigen die ^{15}N -NMR-Verschiebungen des Hydrazins im Vergleich zu **1** ein um 25 ppm Hochfeld verschobenes Signal, jedoch ist der Hydrazinstickstoff formal zweifach negativ geladen und dementsprechend weniger Lewis-basisch als der Aminstickstoff (-III).

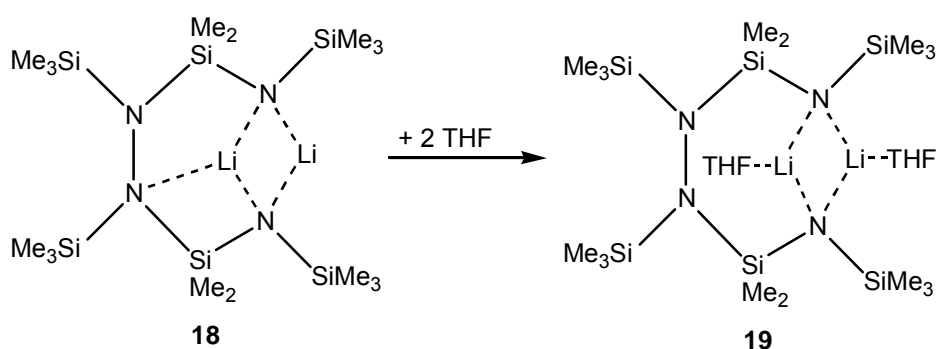
3.2.1. Bildung des Dilithium-*N,N'*-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazins unter anionischer Silylgruppen-Wanderung

Versuche, die Monolithiumsalze von **1** und **17** darzustellen, schlugen fehl. Stattdessen wird bei einer äquimolaren Umsetzung mit *n*-Butyllithium zur Hälfte das *N,N'*-Dilithium-bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-amino-3-dimethylsilyl]hydrazid erhalten, welches bereits bei Raumtemperatur durch anionische Silatropie zu **18** umlagert. Das Supramolekül (ionischer Kern, große kovalente Hülle^[40]) kann destillativ gereinigt werden.



Gleichung 31: Synthese von **18**

Wird **18** in siedendem THF gelöst und bei Raumtemperatur auskristallisiert, addiert **18** je Lithiumion ein THF-Molekül. Es entsteht das ebenfalls monomere Dilithiumsalz **19**.



Gleichung 32: Synthese von **19**

3.2.2 Kristallstrukturen der Dilithiumsalze **18** und **19**

3.2.2.1 Dilithium-*N,N'*-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazin, **18**

18 kristallisiert aus *n*-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_1$.

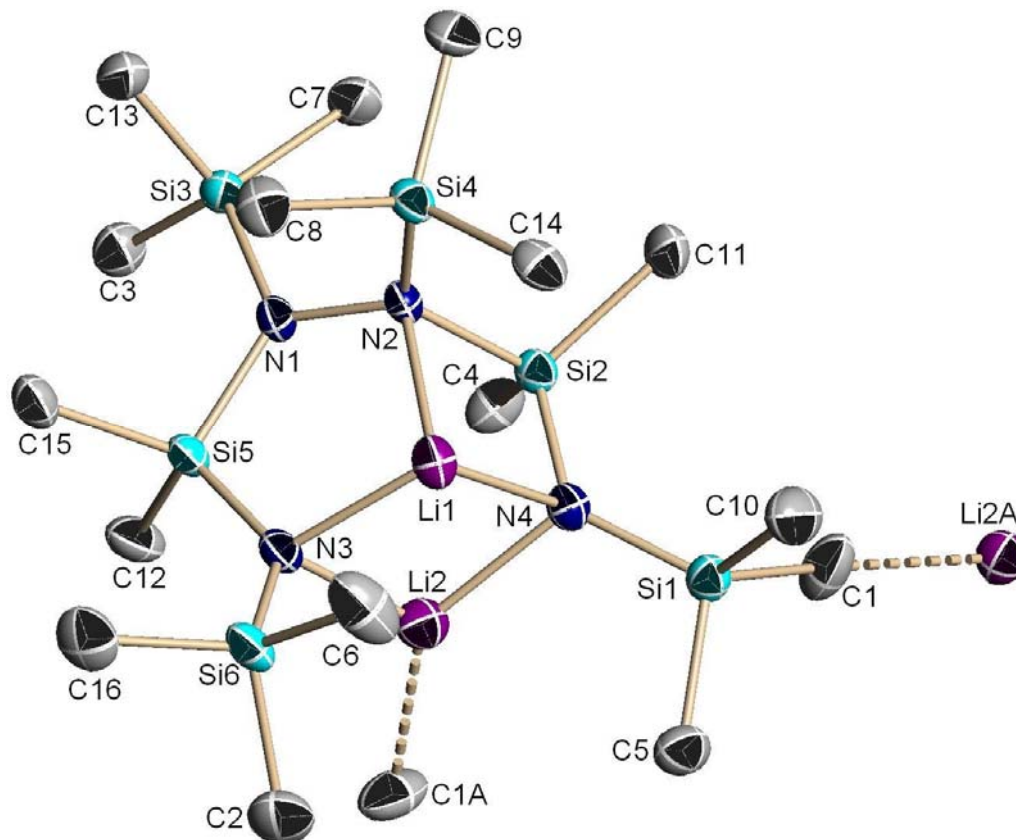


Abbildung 13: Kristallstruktur von Verbindung **18** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intermolekulare Atomabstände (...)/pm mit Standardabweichung

Li1-N3	195,7(4)	Li2...C1A	252,4(5)	Si3-N1	174,9(2)
Li1-N4	199,3(4)	C1...Li2A	252,4(5)	Si4-N2	175,4(2)
Li1-N2	216,7(4)	Si1-N4	168,6(2)	Si2-N2	178,6(2)
Li2-N4	200,9(4)	Si1-C1	189,5(3)	Si5-N1	178,1(2)
Li2-N3	201,9(5)	Si1-C5	187,0(2)	Si5-N3	168,5(2)
Si6-N3	169,6(2)	Si1-C10	187,2(3)	N1-N2	150,0(2)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intermolekulare Atomabstände der Verbindung **18**

Bindungswinkel^o mit Standardabweichung

N3-Li1-N4	105,82(18)	N3-Li1-N2	94,23(16)	N4-Li1-N2	83,85(14)
N4-Li2-N3	102,92(19)	N4-Li2-C1A	131,6(2)	N3-Li2-C1A	124,55(19)
N2-N1-Si3	116,21(12)	N2-N1-Si5	116,77(12)	Si3-N1-Si5	126,54(9)
N1-N2-Si4	117,43(12)	N1-N2-Si2	116,23(12)	Si4-N2-Si2	125,76(10)
N1-N2-Li1	107,76(14)	Si4-N2-Li1	89,93(12)	Si2-N2-Li1	81,20(12)
Si1-C1-Li2A	174,3(2)				

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **18**

Im Dilithiumsalz **18** werden die endständigen Amido-Stickstoffionen (N3, N4) durch die Lithiumionen (Li1, Li2) zu einem viergliedrigen (LiN)₂-Ring verklammert. Das Lithiumion Li1 hat zusätzlich einen schwächeren Kontakt zum Stickstoffatom des Hydrazins (Li1-N2 = 216,7 pm), so dass ein viergliedriger (LiN₂Si)- und ein fünfgliedriger (LiN₃Si)-Ring gebildet werden. Das Lithiumion Li1 hat somit eine pyramidale Umgebung mit einer Winkelsumme von 283,9°. Der Lithium-Hydrazin-Kontakt führt beim Hydrazinstickstoff N2 zum Verlust der Planarität. Der an zwei Lithiumionen koordinierte Amidostickstoff hat eine tetraedrische Umgebung. Die Amido-Silicium-Abstände (168 - 170 pm) sind im Vergleich zu den Hydrazin-Silicium-Abständen erwartungsgemäß um 5 - 10 pm verkürzt. Während beim Dilithiumsalz **4** beide Lithiumionen einen Kontakt zum Aminostickstoff haben, zeigt in **18** das Lithiumion Li2 eine Wechselwirkung mit der Methylgruppe(C1A) des benachbarten Moleküls. Dieser Abstand von 252 pm ist relativ lang, bedingt aber eine Bindungsverlängerung der Si1-C1-Bindung um 2 pm. Weiterhin führt dies zu einer Zick-Zack-Anordnung der Moleküle im Kristall, wobei jedes mit zwei weiteren verbunden ist (in Abbildung 14 über C1 und Li2).

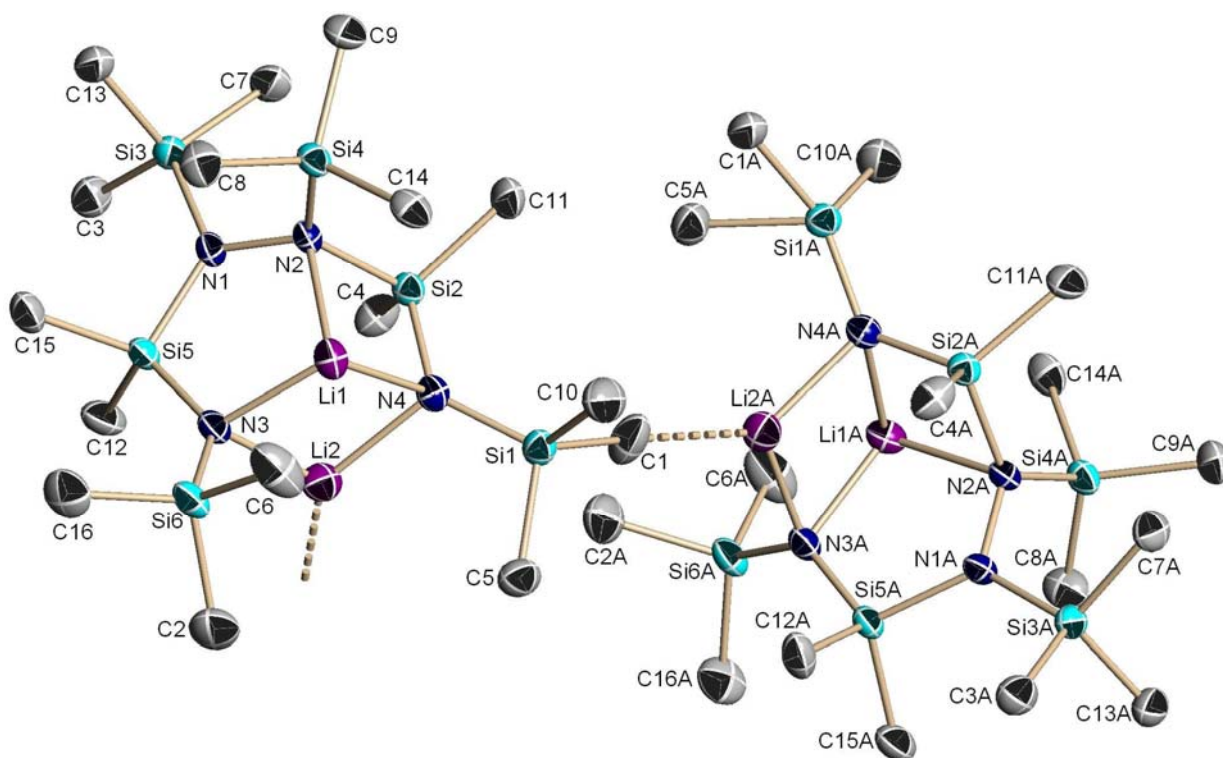


Abbildung 14: Anordnung zweier Moleküle von **18** ohne Wasserstoffatome

3.2.2.2 Dilithium-*N,N'*-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazin-2 THF, **19**

Das THF-Addukt des Dilithiumsalzes (**19**) wird durch Kristallisation von **18** aus THF isoliert. **19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Auf Grund einer nicht vollständig gelösten Fehlordnung eines THF-Moleküls wird O2 nicht als Thermoellipsoid dargestellt.

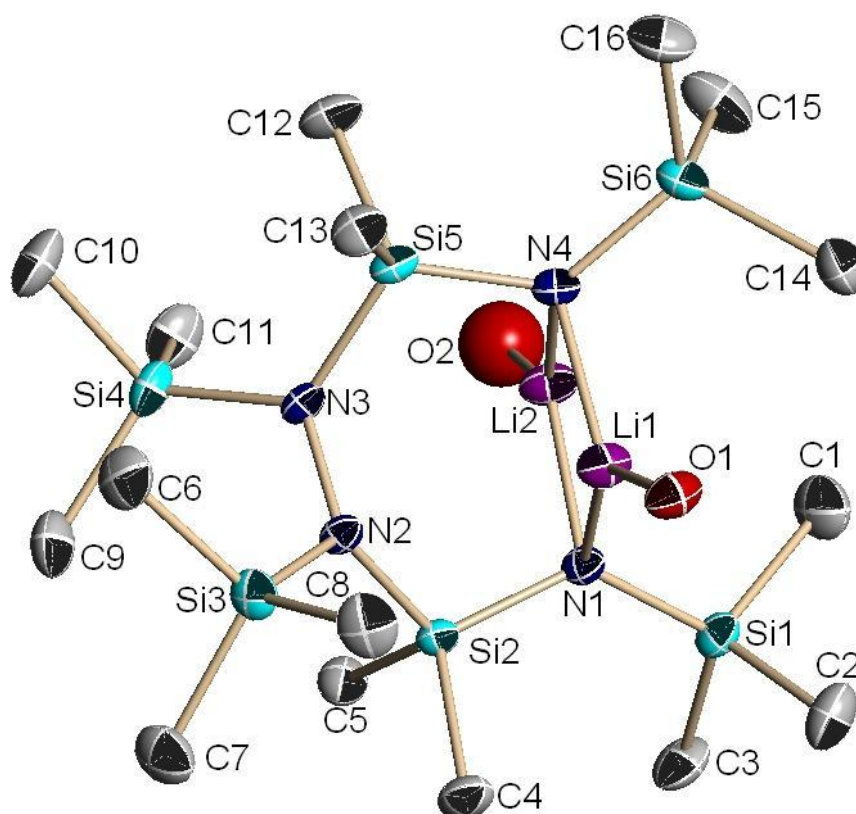


Abbildung 15: Kristallstruktur des Dilithiumsalzes **19** ohne Wasserstoffatome und THF-Methylgruppen

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	169,4(1)	Si5-N4	168,1(2)	N1-Li2	198,3(3)
Si2-N1	168,7(2)	Si5-N3	177,9(2)	N1-Li1	202,5(3)
Si2-N2	178,0(1)	Si6-N4	169,2(2)	N2-N3	151,3(2)
Si3-N2	176,3(1)	O1-Li1	195,0(3)	N4-Li1	197,4(3)
Si4-N3	176,6(1)	N4-Li2	202,0(3)		

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **19**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

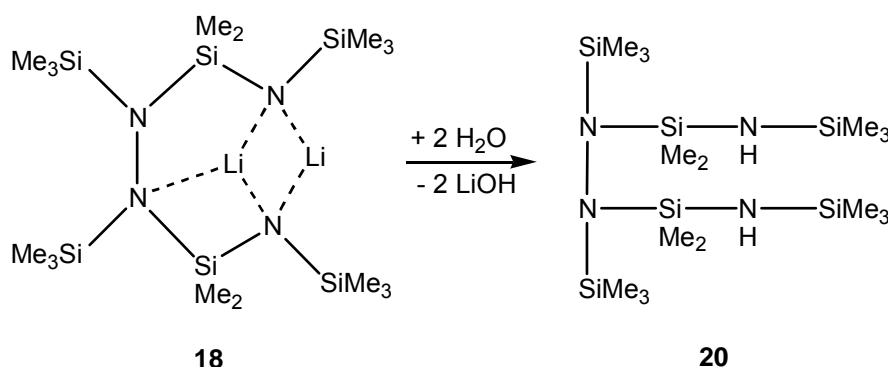
Si2-N1-Si1	127,80(9)	Li2-N1-Li1	80,23(13)	Si4-N3-Si5	122,81(8)
Si2-N1-Li2	108,39(12)	N3-N2-Si3	119,29(10)	N2-N3-Si5	115,78(10)
Si1-N1-Li2	113,28(12)	N3-N2-Si2	114,95(10)	O1-Li1-N1	138,60(17)
Si2-N1-Li1	97,34(11)	Si3-N2-Si2	123,07(8)	O1-Li1-N4	121,28(16)
Si1-N1-Li1	119,15(12)	N2-N3-Si4	119,21(11)	N4-Li1-N1	99,51(14)

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **19**

Durch die Koordination eines THF-Moleküls pro Lithiumion wird im Vergleich zu **18** der Lithiumkontakt zum Hydrazinstickstoff und zur Methylgruppe des benachbarten Moleküls gelöst. Die Lithiumionen sind mit Winkelsummen von 359.4° (Li1) und 359.8° (Li2) trigonal planar umgeben, die Amido-Stickstoffionen haben eine tetraedrische und die Hydrazin-Stickstoffatome eine beinahe planare Umgebung ($\Sigma \angle N2 = 357,3^\circ$, $\Sigma \angle N3 = 357,8^\circ$).

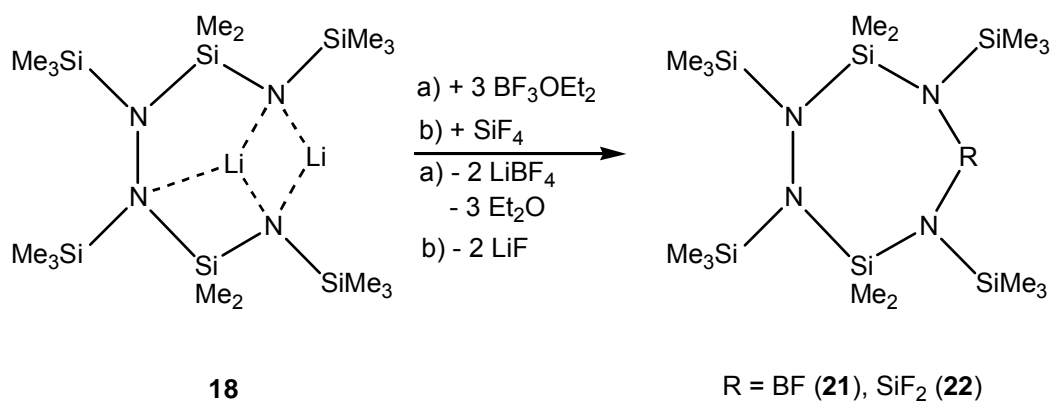
3.2.3 Synthese von **20** sowie der Cycloheptane **21** und **22**

Wird das Dilithiumsalz **18** hydrolysiert, erhält man das thermodynamisch stabilere Isomer zu Verbindung **17**. Im Vergleich der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **20** mit der Ethylendiaminverbindung **7** sind die an der Hydrazineinheit gebundenen Silylgruppen weiter Hochfeld verschoben, was auf den verstärkten $-I$ -Effekt des zweiten Stickstoffatoms anstelle der Ethylgruppe zurückzuführen ist.



Gleichung 33: Synthese von Verbindung **20**

Die Reaktion des Dilithiumsalzes **18** mit SiF_4 oder BF_3OEt_2 im molaren Verhältnis 1:1 bzw. 1:3 führt zur Bildung der siebengliedrigen Ringverbindungen **21** und **22**.



Gleichung 34: Synthese der Cycloheptane **21** und **22**

21 und **22** sind bei Raumtemperatur farblose Feststoffe, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden können.

Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan werden Einkristalle von **21** erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

3.2.3.1 Kristallstruktur von Verbindung **21**

Verbindung **21** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bor- und Stickstoffatome sind bis auf N2 ($\Sigma \angle N2 = 356,5^\circ$) planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 359,9^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 359,3^\circ$, $\Sigma \angle N3 = 359,9^\circ$, $\Sigma \angle N4 = 358,8^\circ$). Die Hydrazinstickstoff-Siliciumbindungen sind kürzer als die Aminstickstoff-Siliciumabstände.

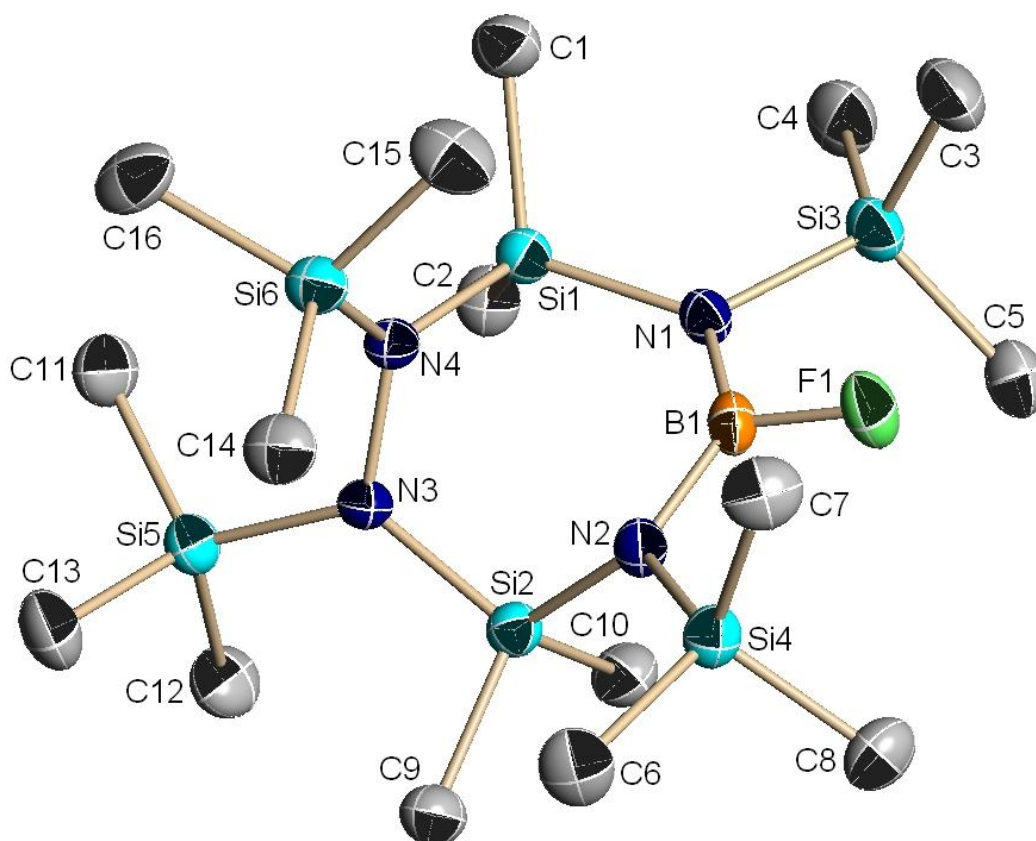


Abbildung 16: Kristallstruktur von **21** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-F1	136,4(3)	Si1-N4	172,7(2)	Si3-N1	178,1(2)
B1-N1	143,3(3)	Si1-N1	175,6(2)	Si4-N2	177,5(2)
B1-N2	144,8(3)	Si2-N3	173,8(2)	Si5-N3	175,6(2)
N3-N4	149,0(2)	Si2-N2	175,1(2)	Si6-N4	174,8(2)

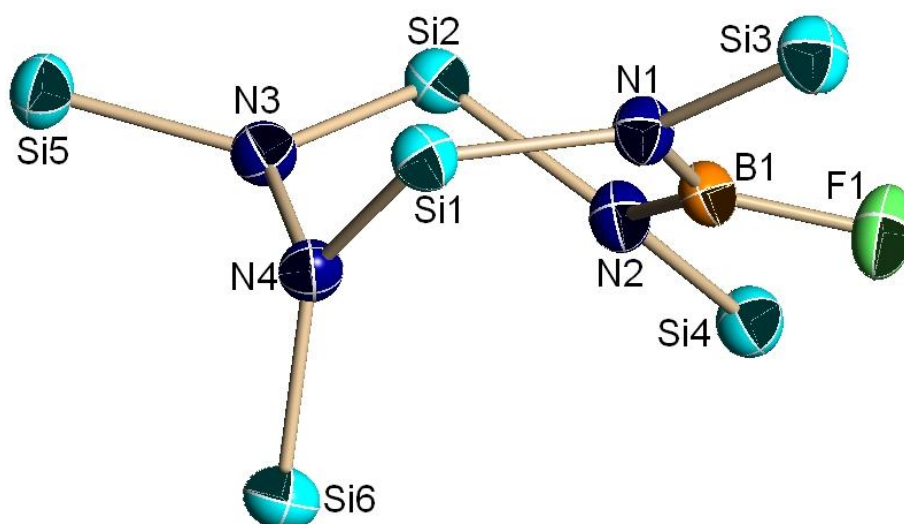
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **21**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

F1-B1-N1	114,82(18)	F1-B1-N2	114,2(2)	N1-B1-N2	130,9(2)
B1-N1-Si1	123,38(14)	B1-N1-Si3	113,34(14)	Si1-N1-Si3	122,56(10)
B1-N2-Si2	116,37(15)	B1-N2-Si4	114,46(15)	Si2-N2-Si4	125,66(10)
N4-N3-Si2	116,24(12)	N4-N3-Si5	116,92(13)	Si2-N3-Si5	126,69(10)
N3-N4-Si1	111,77(12)	N3-N4-Si6	117,40(12)	Si1-N4-Si6	129,66(10)
N1-Si1-N4	108,44(8)	N2-Si2-N3	108,60(9)		

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **21**

In seitlicher Ansicht zeigt der siebengliedrige Ring eine twistartige Konformation, da Stickstoff und Bor beinahe planar umgeben sind und auch die endocyclischen Siliciumatome Tetraederwinkel zeigen ($N4-Si1-N1 = 108.44^\circ$; $N3-Si2-N2 = 108.60^\circ$).

Abbildung 17: Seitenansicht von **22** ohne Methylgruppen

Im Vergleich der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **21** findet man bei der BF-nahen Trimethylsilylgruppe größere Fluorkopplungen als bei der Dimethylsilylgruppe, was auf eine geringere Distanz zum Fluoratom hinweist und durch die Röntgenstrukturdaten (zumindest bei 133 K) bestätigt werden konnte.

3.2.3.2 ESR-Messungen an einer Diethyletherlösung von **21**

Beim Versuch, Einkristalle von **21** aus einer gesättigten Lösung in Diethylether zu erhalten, kann eine temperaturabhängige, reversible Farbänderung festgestellt werden. Während die Lösung bei Raumtemperatur zunächst farblos erscheint, färbt sich das Gemisch bei Temperaturen unter 0 °C nach 2 Tagen blaugrün. Ein Erhitzen der Probe auf 35 °C führt zur erneuten Entfärbung.

Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden ESR-Spektren der farblosen (**21**_{E1}) und blaugrünen Probe (**21**_{E2}) aufgenommen.

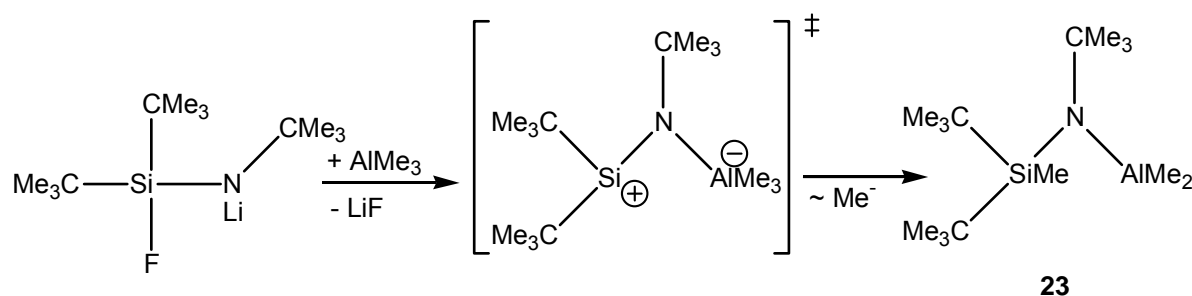
Während sich bei **21**_{E1} kein ESR-Signal findet, wird bei **21**_{E2} das Auftreten eines relativ komplizierten Signals im ESR-Spektrum beobachtet. Eine Ursache für dieses reversible Phänomen ist wahrscheinlich in den unterschiedlichen Oxidationsstufen der Amino- und Hydrazinostickstoffatome begründet, jedoch kann auch eine Beteiligung der Lewis-Säure Bor in diesem Prozess nicht ausgeschlossen werden. Ohne Verwendung eines basischen Lösungsmittels - hier Diethylether - ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Wird beispielsweise die Anregung zum Triplett als elektronische Konfiguration angenommen, belegen derzeit durchgeführte DFT-Rechnungen eine Aufweitung der N-N-Bindung um ca. 100 pm im Vergleich zur Kristallstruktur (siehe Abbildung 16). Eine Aufklärung dieser Befunde ist weiteren Studien vorbehalten.

3.3. Reaktionen lithierter Di(*tert*-butyl)fluorsilylamide

3.3.1 Reaktionen des Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amids mit Trimethylalan

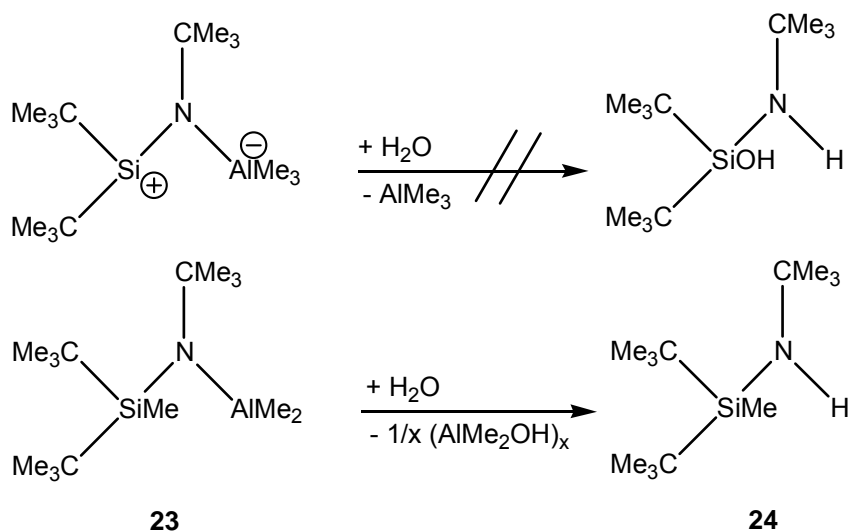
Wird Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amid^[42,44] mit Chloralalen umgesetzt, finden eine Lithiumchlorid- und eine Lithiumfluoridabspaltung statt (siehe 1.2.6, Gleichungen 14 und 15). Die Röntgenstrukturen zeigen beim *tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)silyl-trichloralan-amin ein verbrückendes Chloratom zum Aluminium und zum Silicium^[44]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob bei einem Austausch der Trichloralangebe durch Trimethylalan die Darstellung von dreifach koordiniertem Silicium oder Aluminium erreicht werden kann.

Bei der Reaktion entsteht in sehr guten Ausbeuten ausschließlich die Dimethylalan-Verbindung **23**, was in den ¹H- sowie ¹³C-Spektren durch das Auftreten von zwei Methylgruppen am Aluminium und einer am Silicium deutlich wird. Das intermediär wahrscheinlich entstehende Silylkation ist somit die stärkere Lewis-Säure. Dies bedingt die Wanderung einer Methanidgruppe vom Aluminium zum Silicium.

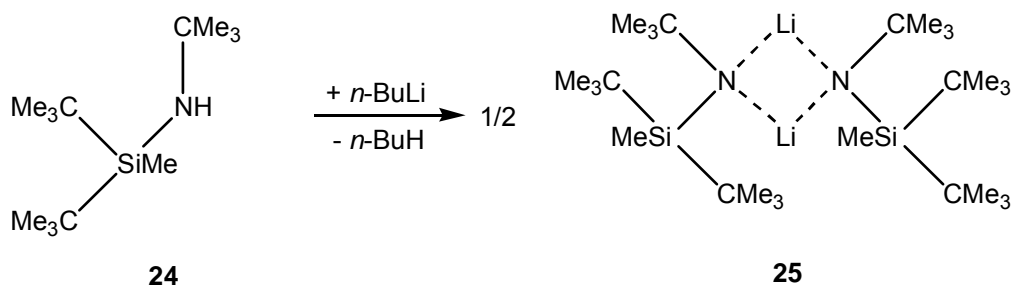


Gleichung 35: Reaktion des Lithium-*tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amids mit Trimethylalan

Die wachsartige, extrem hygroskopische Verbindung **23** kann bei schonender Hydrolyse zu **24** umgesetzt werden. Das hierbei kein Silanol gebildet wird, ist ein weiterer Hinweis auf eine vollständige Anlagerung einer Methylgruppe an das Siliciumatom (siehe Gleichung 36).

Gleichung 36: Hydrolyse von **23**

Verbindung **24** kann mit *n*-Butyllithium lithiiert werden. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten (**25**), welche röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

Gleichung 37: Synthese des Lithiumsalzes **25**

3.3.2 Kristallstruktur des Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-amids, **25**

Verbindung **25** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Lithium- und Stickstoffatome bilden einen viergliedrigen Ring, welcher geringfügig von der Planarität abweicht (Σ Ringinnenwinkel = $358,6^\circ$).

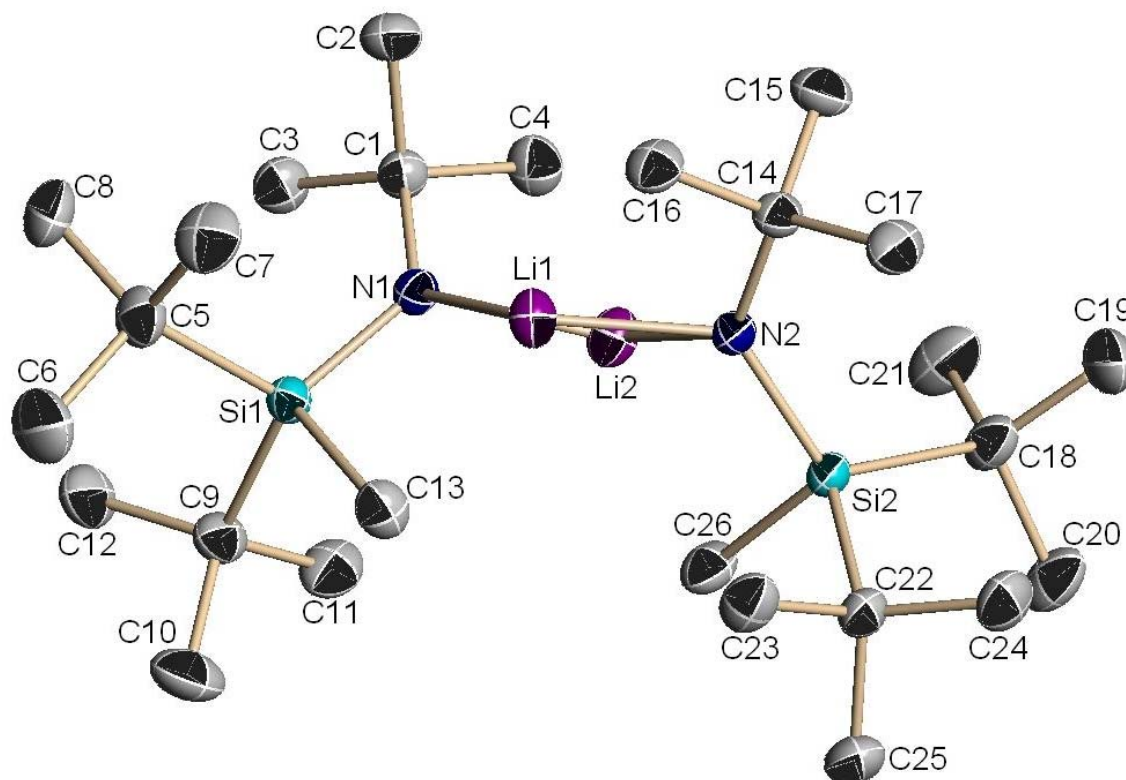


Abbildung 18: Kristallstruktur von **25** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...)/pm mit Standardabweichung

N1-Li2	199,9(2)	N2-Li2	200,2(3)	N2-Li1	199,5(2)
N1-Li1	200,4(2)	Si1-N1	170,8(1)	N1-C1	148,4(2)
Li1...Li2	220,3(3)	Li1...C13	236,7	Li1...C16	227,5
Li2...C4	229,7	Li2...C26	241,5		

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **25**

Bindungswinkel^o mit Standardabweichung

C1-N1-Si1	128,40(8)	C1-N1-Li2	96,72(10)	Si1-N1-Li2	128,18(9)
C1-N1-Li1	131,33(10)	Si1-N1-Li1	93,26(8)	Li2-N1-Li1	66,80(9)
C14-N2-Si2	128,01(8)	C14-N2-Li1	95,64(9)	Si2-N2-Li1	129,43(8)
C14-N2-Li2	130,19(10)	Si2-N2-Li2	94,82(8)	Li1-N2-Li2	66,91(10)
N2-Li1-N1	112,49(11)	N1-Li2-N2	112,40(11)		

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **25**

Sowohl die *tert*-Butyl- als auch die Di(*tert*-butyl)methylsilylgruppen stehen unerwartet *cis*-ständig zueinander. Ebenfalls überraschend ist die Zweifachkoordination der Lithiumatome. Während ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen von **25** in C_6D_6 -Lösung bei Raumtemperatur äquivalente Methylgruppen zeigen, orientieren sich die silylgebundenen Methylgruppen (C13 und C26) bzw. die Kohlenstoffatome C4 und C16 im Kristall auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen zu den Lithiumatomen. Die Abstände liegen zwischen 227 - 242 pm. Intermolekulare Wechselwirkungen (wie bei Verbindung **18**) werden nicht gefunden.

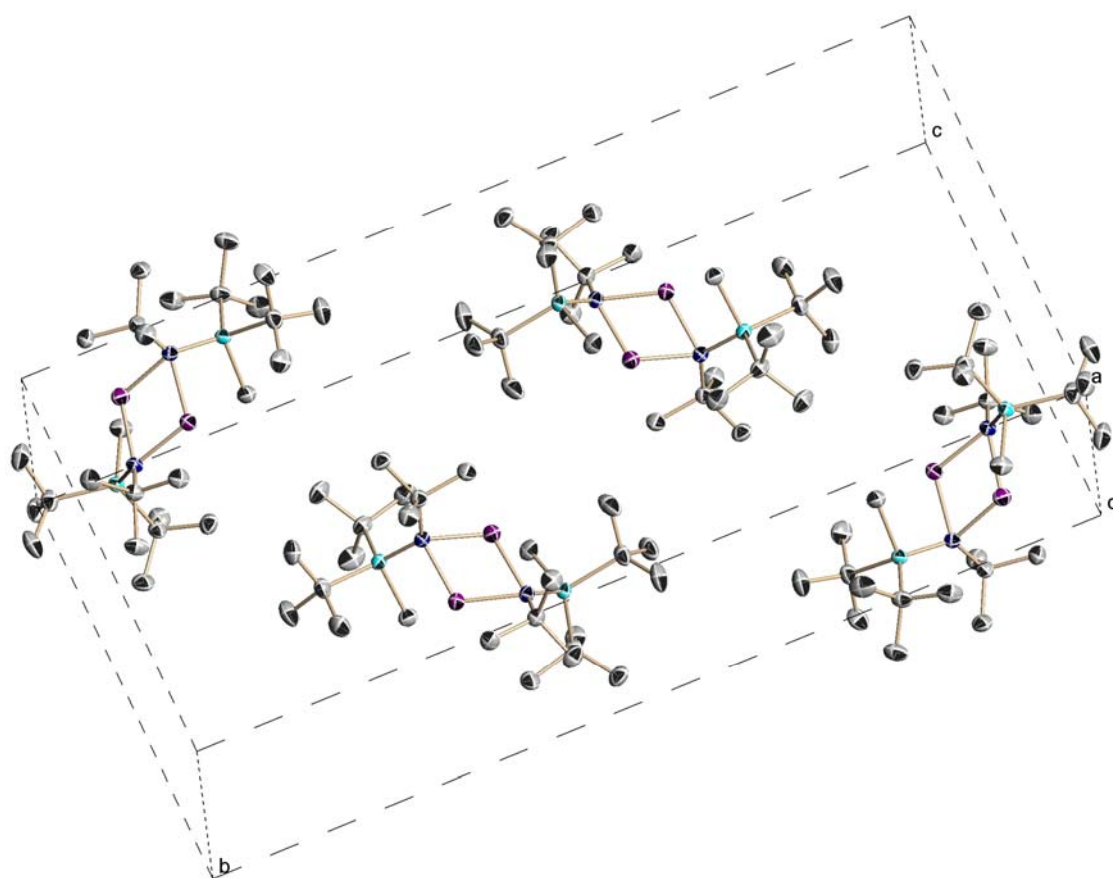
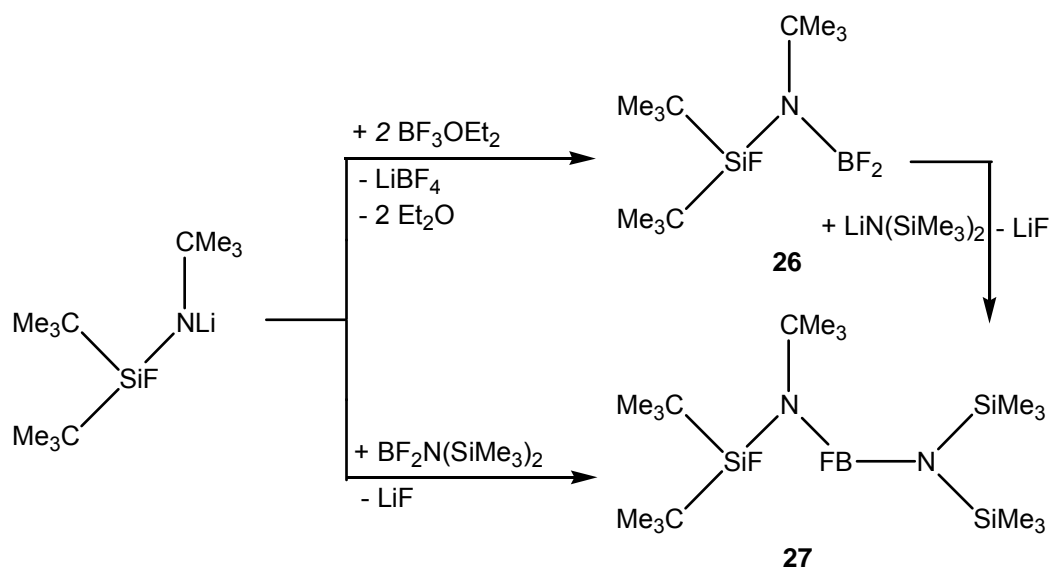


Abbildung 19: Anordnung der Moleküle von **25** in der Elementarzelle ohne Wasserstoffatome

3.3.3 Reaktionen des Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amids mit Fluorboranen

Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amid wurde mit Trifluorborandiethyletherat bzw. mit Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran in THF zur Reaktion gebracht.



Gleichung 38: Synthese der Verbindungen **26** und **27**

Wird **26** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid umgesetzt, kann ebenfalls **27** erhalten werden. Es findet aus sterischen Gründen keine Substitution des Silylfluors statt.

Die Verbindung **27** kann unzersetzt destilliert werden und zeigt eine große thermische Stabilität. Erst bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Fluorsilanabspaltung beobachtet, wobei nicht Trimethylfluorsilan, sondern Di(*tert*-butyl)difluorsilan abgespalten wird. Dies kann durch die größere Lewis-Acidität des fluorsubstituierten Siliciums im Vergleich zum methylsubstituierten Silicium ($\delta^{29}\text{Si}$: $\underline{\text{Si}}\text{F}(\text{CMe}_3)_2 = 5,58$; $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3 = 2,05$), durch die geringere Distanz zur BF-Einheit und durch die längere (schwächere) Bindung zum Stickstoff (Si1-N1) erklärt werden (siehe 3.3.4, Abbildung 20).

3.3.3.1 Kristallstruktur von 27

27 kristallisiert aus *n*-Hexan triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. N1 und B1 sind exakt planar umgeben. N2 weicht aus elektronischen und sterischen Gründen um $5,2^\circ$ von der Planarität ab.

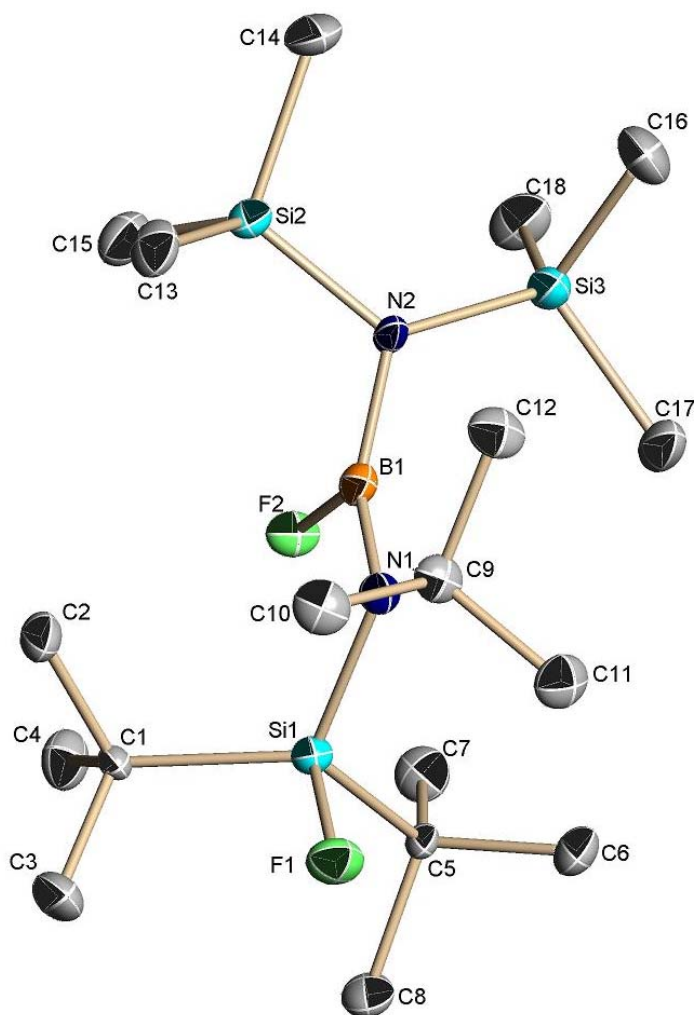


Abbildung 20: Kristallstruktur von **27** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...)/pm mit Standardabweichung

Si1-F1	161,54(10)	B1-F2	137,85(19)	F2...Si1	256,9
Si1-N1	178,72(13)	B1-N2	146,5(2)	F2...Si2	341,3
Si2-N2	174,69(13)	B1-N1	141,5(2)	F2...Si3	329,6
Si3-N2	174,92(13)				

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **27**

Bindungswinkel $^\circ$ mit Standardabweichung

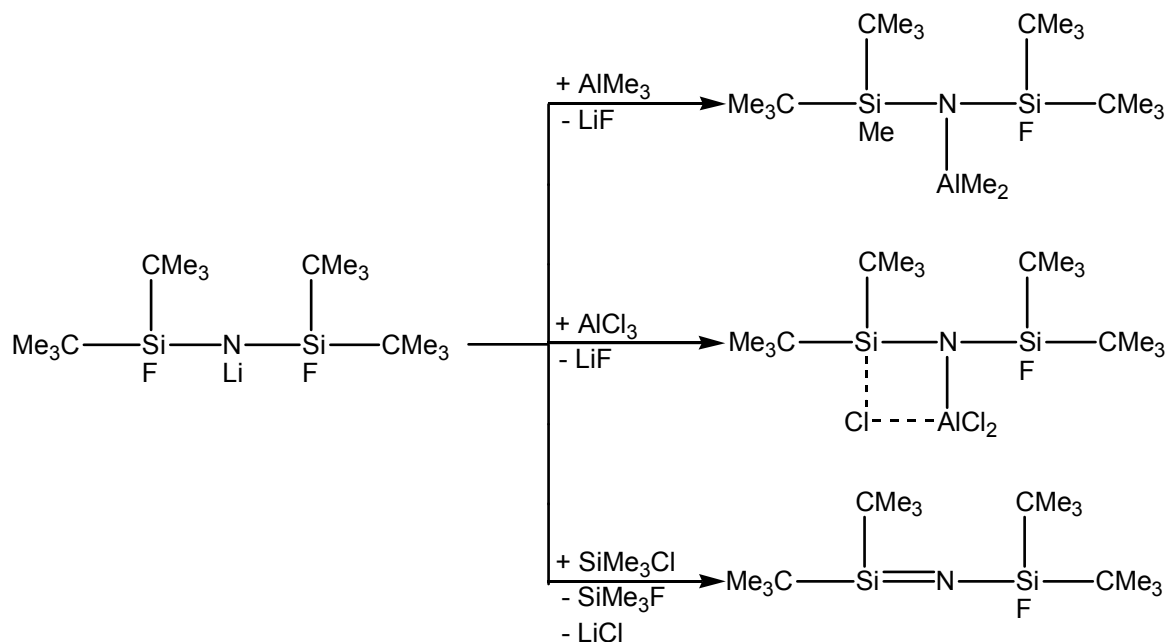
F2-B1-N1	110,56(13)	B1-N1-C9	126,46(13)	B1-N2-Si2	117,26(10)
F2-B1-N2	116,03(14)	B1-N1-Si1	111,06(10)	B1-N2-Si3	115,30(10)
N1-B1-N2	133,41(15)	C9-N1-Si1	122,24(10)	Si2-N2-Si3	122,28(7)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **27**

3.3.4 Reaktionen des Lithium-bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amids mit Alanen und Chlortrimethylsilan

Wird beim *tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amin die *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom durch eine weitere Di(*tert*-butyl)fluorsilylgruppe ersetzt, erhält man ein leicht lithiierbares Bis(difluorsilyl)amin^[63] dessen THF- und TMEDA-Struktur aufgeklärt werden konnte^[63, 64].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob in der Reaktion dieses Lithiumamids mit Alanen ebenfalls, unter Lithiumfluoridabspaltung, die jeweiligen Addukte der Fluorsilyliminosilene entstehen (vgl. 3.3.3). Bei Zugabe von Chlortrimethylsilan wurde eine Umchlorierung und Fluortrimethylsilanabspaltung erwartet, was zur Entstehung eines freien Iminosilens führen sollte.



Gleichung 39: Erwarteter Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Lithium-bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amid mit AlMe_3 , AlCl_3 und SiMe_3Cl

3.3.4.1 Reaktion des Lithium-bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amids mit AlMe_3

Auf Grund der sterisch anspruchsvollen Di(*tert*-butyl)fluorsilylgruppen ist ein nucleophiler Angriff des Amidstickstoffs am Aluminium kinetisch gehemmt. Dies erklärt unter anderem die langen Reaktionszeiten, vor allem bei der Umsetzung mit Trimethylalan. Erst nach einer Woche kann nach dem destillativem Abtrennen des Lösungsmittels und des Edukts Bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amin bei der Aufarbeitung Verbindung **28** isoliert werden (siehe Schema 2).

Unerwartet bildet sich nicht das fluorhaltige AlMe_2 -Addukt (siehe Gleichung 39). Da die Ausgangssubstanz zurückerhalten wurde, kann beim Reaktionsmechanismus von einer Umlithiierung ausgegangen werden.

Da weiterhin eine Zersetzung des THF beobachtet wurde, ist eine Protonierung des alan- oder lithiums substituierten Amins durch eine THF-Spaltung plausibel, welche oftmals bei Reaktionen von Chlorsilanen mit Lithiumamiden auftritt ^[65]. Der vollständige Mechanismus ist, wie auch bei den Synthesen von **29** und **30**, noch nicht vollständig geklärt. Deshalb werden keine Reaktionsgleichungen aufgeführt.

Ohne Zugabe von THF bzw. beim Versuch der Reaktion in Diethylether konnte keine Reaktion des Amids mit Trimethylalan beobachtet werden.

3.3.4.2 Reaktion des Lithium-bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amids mit Trichloralan

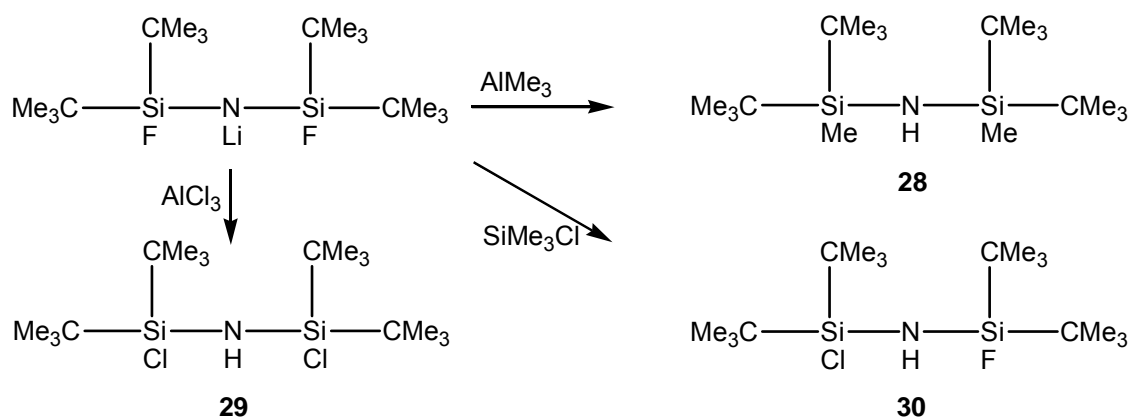
Bei der Reaktion mit AlCl_3 konnte nicht das THF-stabilisierte Zwischenprodukt charakterisiert werden. Wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet, kann neben dem, mit **28** vergleichbaren, Bis[di(*tert*-butyl)chlorsilyl]amin (**29** ^[66]) auch das Di(*tert*-butyl)chlorsilyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amin (**30** ^[67]) isoliert werden.

Auch hier kann der Reaktionsmechanismus durch eine, im ersten Schritt auftretende, Umlithiierung erklärt werden. Ungewöhnlich ist die LiF-Abspaltung anstelle der Lithiumchlorideliminierung nach der erfolgten Ummetallierung.

Verbindung **29** ^[66] und **30** ^[67] wurden zur Vervollständigung der Charakterisierung ¹⁵N- und ¹⁹F-NMR-analytisch untersucht.

3.3.4.3 Reaktion des Lithium-bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amids mit Trimethylchlorsilan

Wird das Bis(silyl)amid mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, so kann weder eine Substitution der Trimethylsilylgruppe am Stickstoff, noch eine Fluorsilan- bzw. Lithiumchloridabspaltung festgestellt werden. Stattdessen wird ebenfalls Verbindung **30** isoliert.



Schema 2: Synthese der Verbindungen **28** - **30**

Ein vergleichbares Phänomen beobachteten Popowski et al. bei der Reaktion von Lithium-bis[di(*tert*-butyl)silyl]amid mit Chlortrimethylsilan in THF, wobei das dichlor-substituierte Bis(silyl)amin (**29**) entstand. Der Reaktionsmechanismus ist hierbei noch nicht aufgeklärt ^[66].

3.3.4.4 Kristallstruktur des Bis[di(*tert*-butyl)methylsilyl]amins, **28**

Verbindung **28** kristallisiert aus *n*-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*.

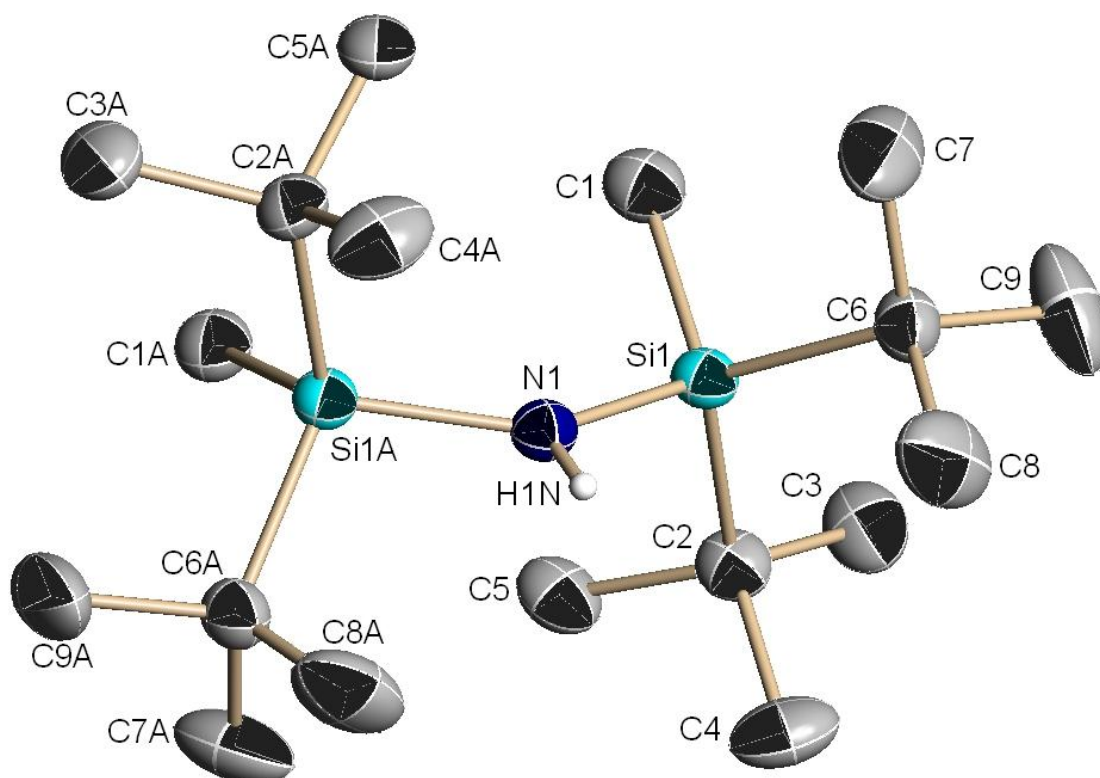


Abbildung 21: Kristallstruktur von **28** ohne Methylwasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	173,5(1)	N1-H1N	78,6	Si1-C1	184,5(3)
Si1-C2	190,9(3)	Si1-C6	191,7(3)		

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **28**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

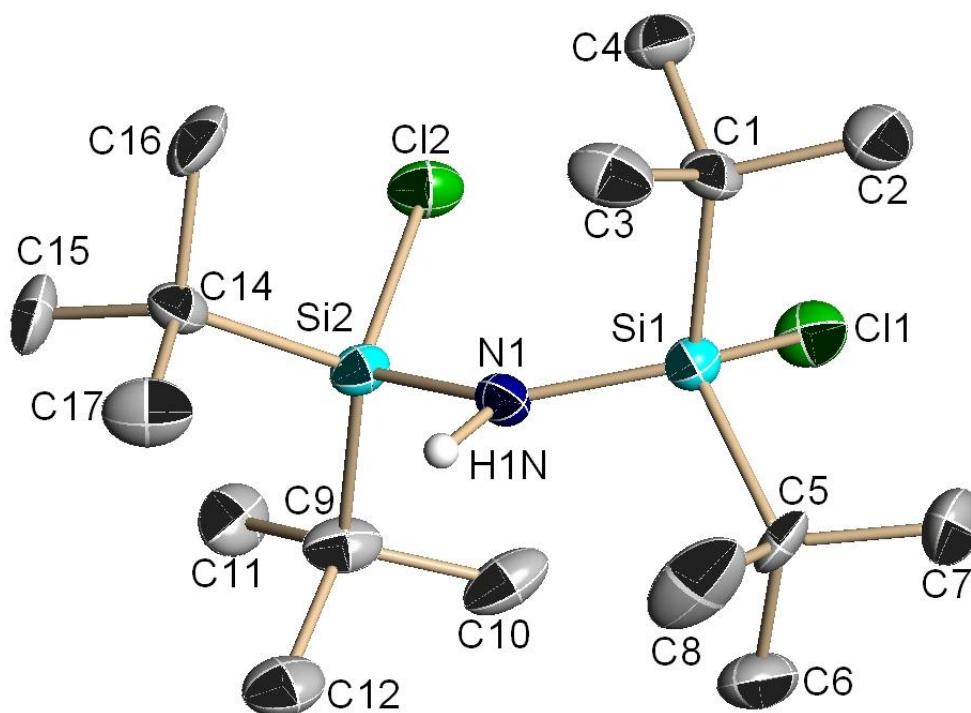
Si1-N1-Si1A	140,5(2)	Si1A-N1-H1N	109,74	Si1-N1-H1N	109,74
N1-Si1-C1	110,76(14)	N1-Si1-C2	109,48(9)	C1-Si1-C2	107,02(14)
N1-Si1-C6	106,61(12)	C1-Si1-C6	108,56(13)	C2-Si1-C6	114,44(12)

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **28**

Die äquivalenten Silylgruppen sind punktsymmetrisch um den Stickstoff angeordnet. Dieser ist exakt planar umgeben ($\Sigma \angle N1 = 360,0^\circ$). Die langen Bindungen der Siliciumatome zu den tertiären Kohlenstoffatomen sind auf sterische und elektronische Effekte zurückzuführen. Der Si-N-Si-Winkel ($140,5^\circ$) ist durch die voluminösen Silylsubstituenten aufgeweitet.

3.3.4.5 Kristallstruktur des Bis[di(*tert*-butyl)chlorsilyl]amins, **29**

Auf Grund der unzureichenden Kristallqualität können keine verlässlichen Aussagen über Bindungslängen und -winkel getroffen werden, weshalb lediglich die Kristallstruktur abgebildet wird.

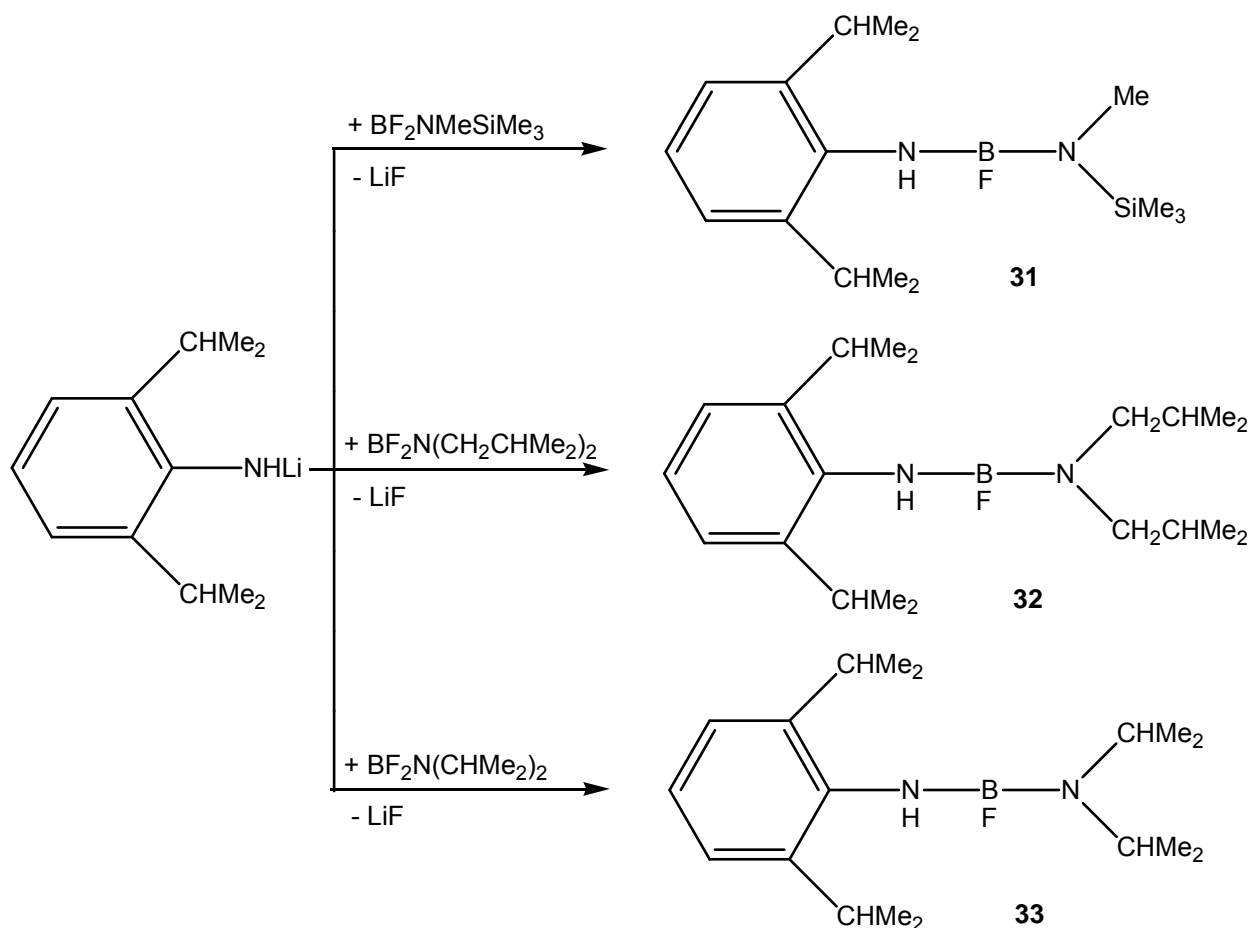
Abbildung 22: Kristallstruktur von **29** ohne Methylwasserstoffatome

3.4 Synthese von Fluorborylaminen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2,6-Diisopropylanilin, Triphenylsilylamin sowie *tert*-Butyldimethylsilylamin lithiiert und mit verschiedenen Difluorboranen zur Reaktion gebracht. Ziel war es, bisher unbekannte Fluorborylamine zu erhalten, welche in einer Folgereaktion mit Lithiumorganyleen am Stickstoff metalliert werden sollten.

3.4.1 Synthese von Fluor-2,6-diisopropylanilino-boranen

Wird lithiiertes 2,6-Diisopropylanilin in THF zu den äquimolaren Mengen an Difluor-(methyl-trimethylsilyl)amino-boran, Difluor-di(*iso*-butyl)amino-boran und Difluor-diisopropylamino-boran gegeben, werden in quantitativen Ausbeuten die Verbindungen **31**^[68], **32** und **33** erhalten.



Gleichung 40: Synthese von **31**^[68], **32** und **33**

3.4.2 Kristallstrukturen der Verbindungen 31 - 33

Bei allen drei geröntgten Verbindungen liegen die Bor-, Stickstoff- und C1-Atome in einer Ebene (siehe Abbildung 24). Der Phenylring steht fast senkrecht zu dieser Ebene. Die Methylgruppen der Aryldiisopropylsubstituenten sind von der N-BF-NH-Einheit abgewandt. Die ORTEP's (Abbildung 23 - 27) lassen den kinetischen Einfluss dieser Isopropylgruppen erkennen, welche die NH-Einheit abschirmen.

3.4.2.1 Kristallstruktur von 31

Auf Grund fehlender Röntgenstrukturdaten, der im AK Meller bereits synthetisierten Verbindung **31** ^[68], wurden Einkristalle röntgenographisch vermessen. **31** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Bor, Stickstoff sowie C1 sind planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 359,7^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 357,4^\circ$, $\Sigma \angle C1 = 360,0^\circ$).

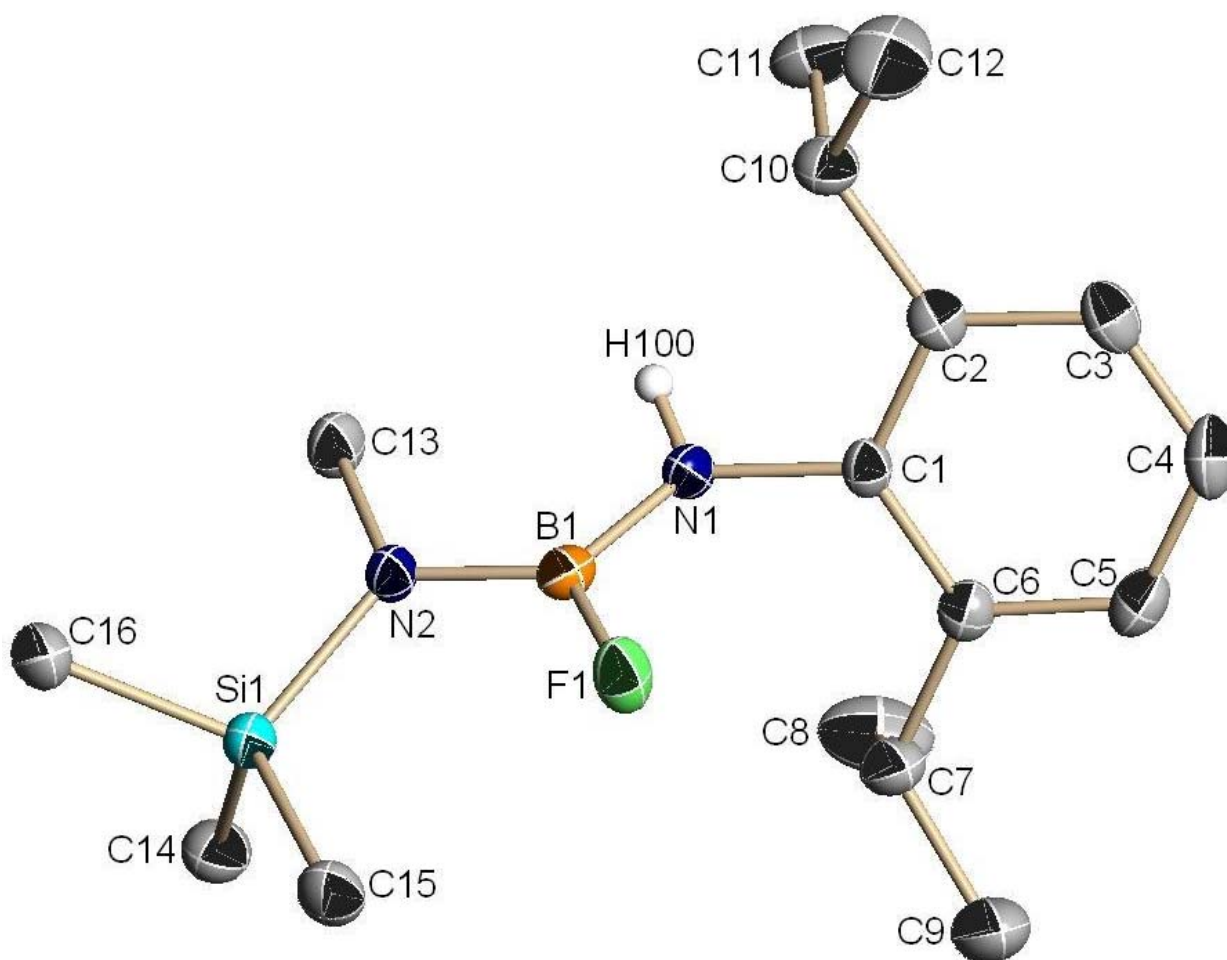


Abbildung 23: Kristallstruktur von **31** ohne CH-Wasserstoffatome

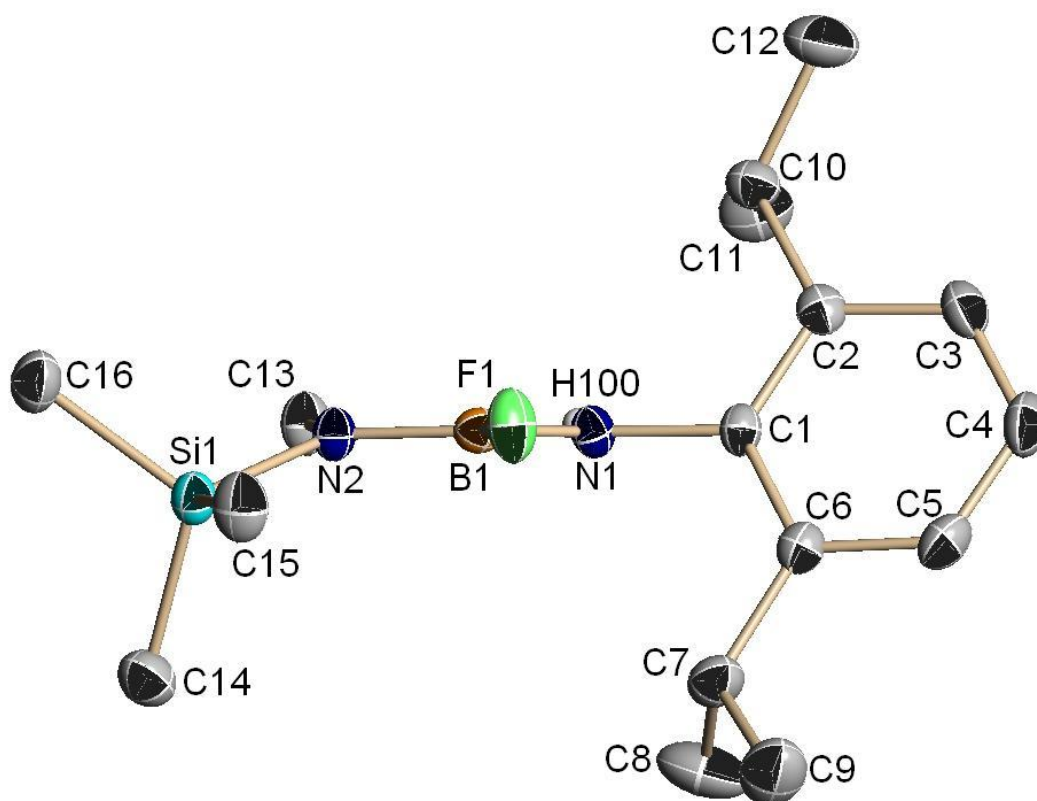
Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N2	174,53(17)	N1-B1	140,3(3)	N2-B1	141,4(3)
Si1-N2	174,53(17)	N1-C1	143,4(2)	N1-H100	89,0

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **31**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

F1-B1-N1	116,34(19)	B1-N1-C1	126,75(17)	B1-N2-C13	115,76(17)
F1-B1-N2	118,9(2)	B1-N1-H100	120,93	B1-N2-Si1	126,53(14)
N1-B1-N2	124,8(2)	C1-N1-H100	112,02	C13-N2-Si1	115,12(13)

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **31**Abbildung 24: Seitenansicht von **31** ohne CH-Wasserstoffatome

3.4.2.2 Kristallstruktur von 32

Verbindung **32** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Winkelsummen der Bor- und Stickstoffatome sind jeweils $360,0^\circ$.

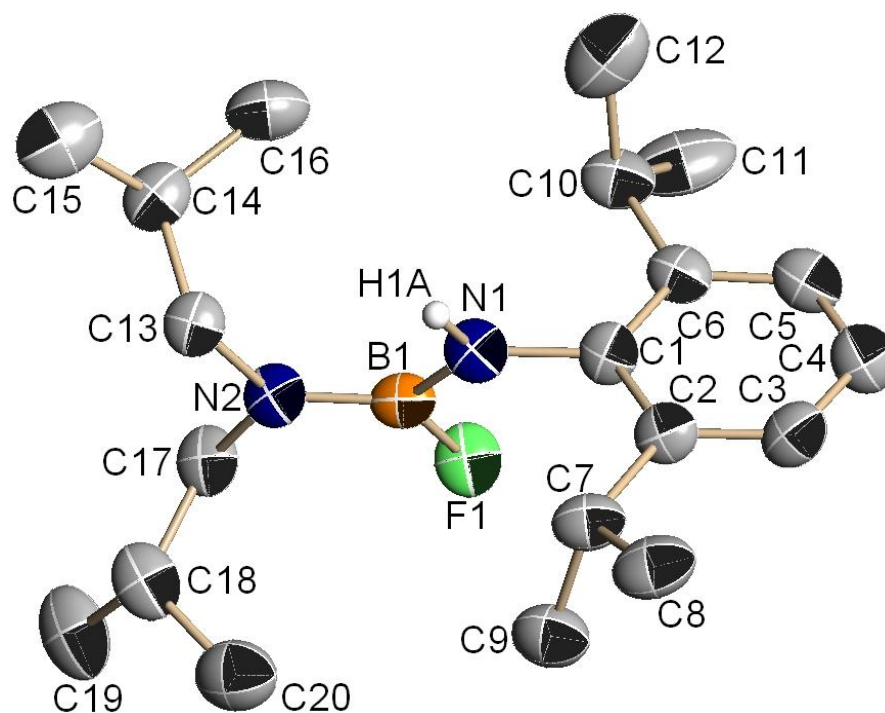


Abbildung 25: Kristallstruktur von **32** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

F1-B1	137,0(4)	B1-N1	142,1(5)	B1-N2	138,9(5)
N1-C1	143,6(4)	N2-C13	147,5(4)	N1-H1A	88,0

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **32**

Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

F1-B1-N2	118,2(3)	F1-B1-N1	115,2(3)	N2-B1-N1	126,6(3)
B1-N1-C1	125,7(3)	B1-N1-H1A	117,2	H1A-N1-C1	117,1
B1-N2-C13	124,0(3)	B1-N2-C17	122,0(3)	C13-N2-C17	114,0(3)

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **32**

3.4.2.3 Kristallstruktur von 33

Verbindung **33** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe *C2/c*. Die Bor- und Stickstoffatome sind exakt planar umgeben: $\Sigma \angle B1 = \Sigma \angle N1 = \Sigma \angle N2 = 360,0^\circ$.

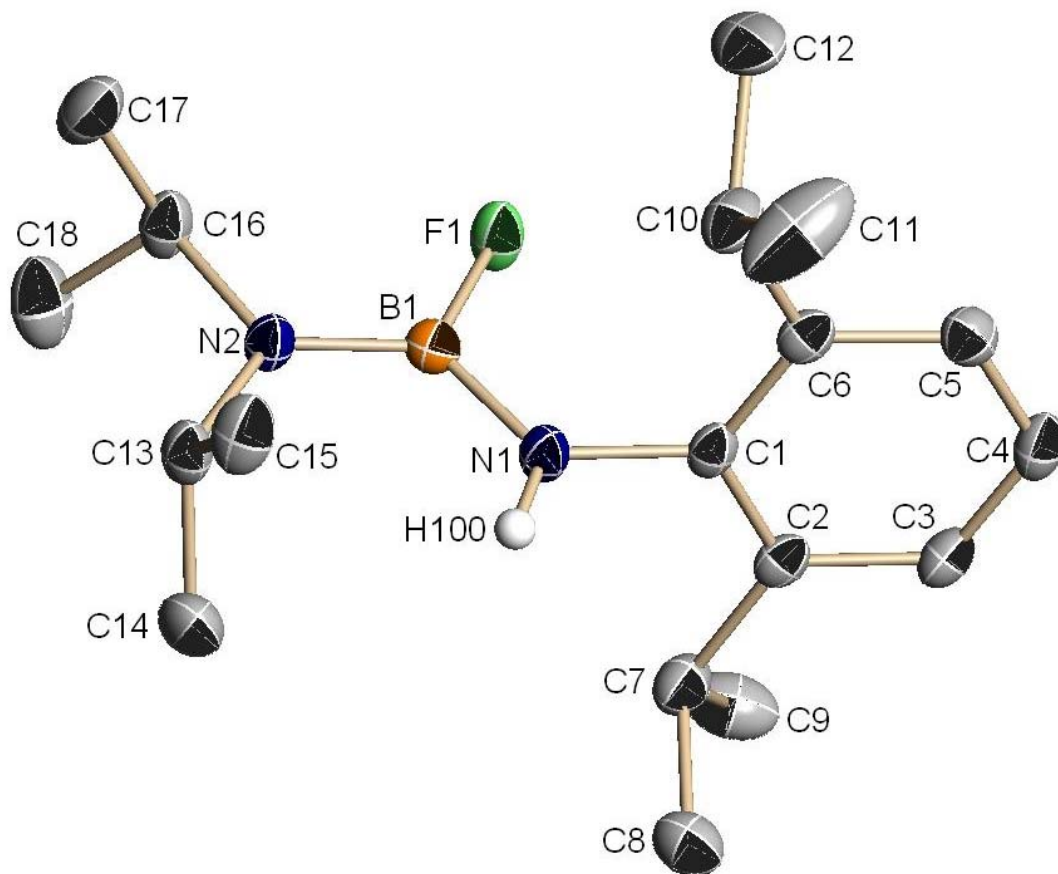


Abbildung 26: Kristallstruktur von **33** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

N1-B1	141,4(2)	N1-H100	83,2	N2-C13	148,00(18)
N1-C1	143,36(19)	N2-B1	139,6(2)	B1-F1	136,81(18)

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **33**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

F1-B1-N2	118,43(13)	B1-N1-C1	125,44(13)	B1-N2-C16	121,18(12)
F1-B1-N1	114,67(14)	B1-N1-H100	121,19	B1-N2-C13	123,68(12)
N2-B1-N1	126,89(14)	C1-N1-H100	113,33	C16-N2-C13	115,13(11)

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **33**

3.4.3 Umsetzungen von 31 - 33 mit Lithiumorganylen, 34 - 36

Um eine Metallierung des Aminstickstoffatoms zu erreichen, werden die Aminofluorborane (**31** - **33**) bei möglichst tiefen Temperaturen mit Lithiumorganylen umgesetzt (beide Edukte auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt). Neben *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium wurden sterisch anspruchsvolle Lithiumamide als Metallierungsreagenzien gewählt, die eine Substitution am Bor verhindern sollten^[15].

Trotz (bzw. wegen) des großen Raumbedarfs der verwendeten Amide können lediglich die, am Bor substituierten, Verbindungen **34** - **36** isoliert werden, was durch die sterische Abschirmung der NH-Einheit begründet werden kann (siehe Abbildungen 23 - 27).

Auch *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium zeigen hauptsächlich eine Butylsubstitution anstelle einer Butanbildung. Die Lithiumsalze der Aminofluorborane konnten in keinem Fall isoliert werden. Das Lithiumfluorid spaltete sich bereits bei tiefen Temperaturen ab ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bei Raumtemperatur konnten weiterhin die Dimere der intermediär entstandenen Iminoborene^[68] massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Demnach ist die sterische Abschirmung der Substituenten am Bor zu gering, um die Niederkoordination kinetisch zu stabilisieren.

3.4.4 Kristallstrukturen der Verbindungen 34 - 36

Die 2,6-Diisopropylanilin-, Bis(trimethylsilyl)amin- und *tert*-Butyl-trimethylsilyl-amin-substituierten Verbindungen von **32** bzw. **33** wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Bor-, Stickstoff- und C1-Atome sind annähernd planar umgeben. Sie bilden (wie auch bei **31** - **33**) eine Ebene.

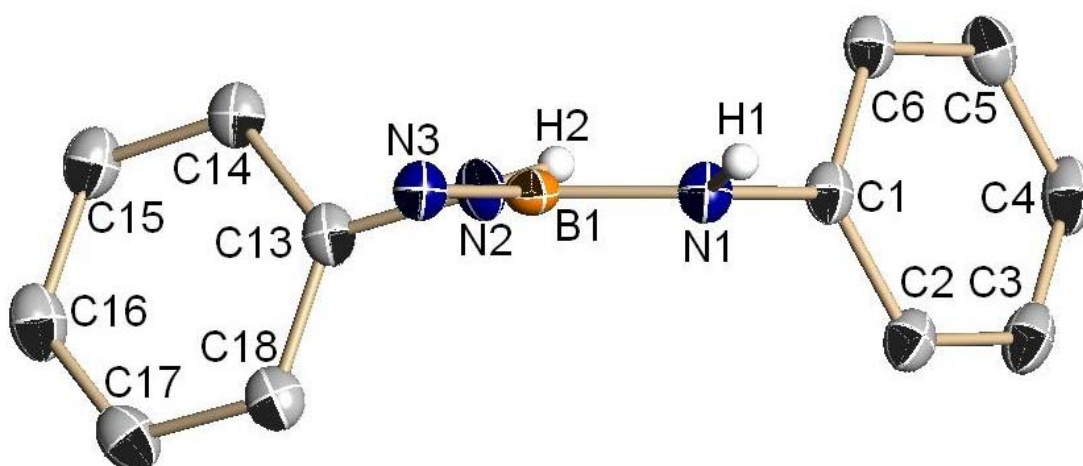


Abbildung 27: Seitenansicht auf **34** ohne Isopropyl- und Iso-butylgruppen sowie CH-Wasserstoffatome

3.4.4.1 Kristallstruktur von **34**

Verbindung **34** kristallisiert aus *n*-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 357,3^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 359,8^\circ$, $\Sigma \angle N3 = 359,9^\circ$, $\Sigma \angle C1 = 360,0^\circ$).

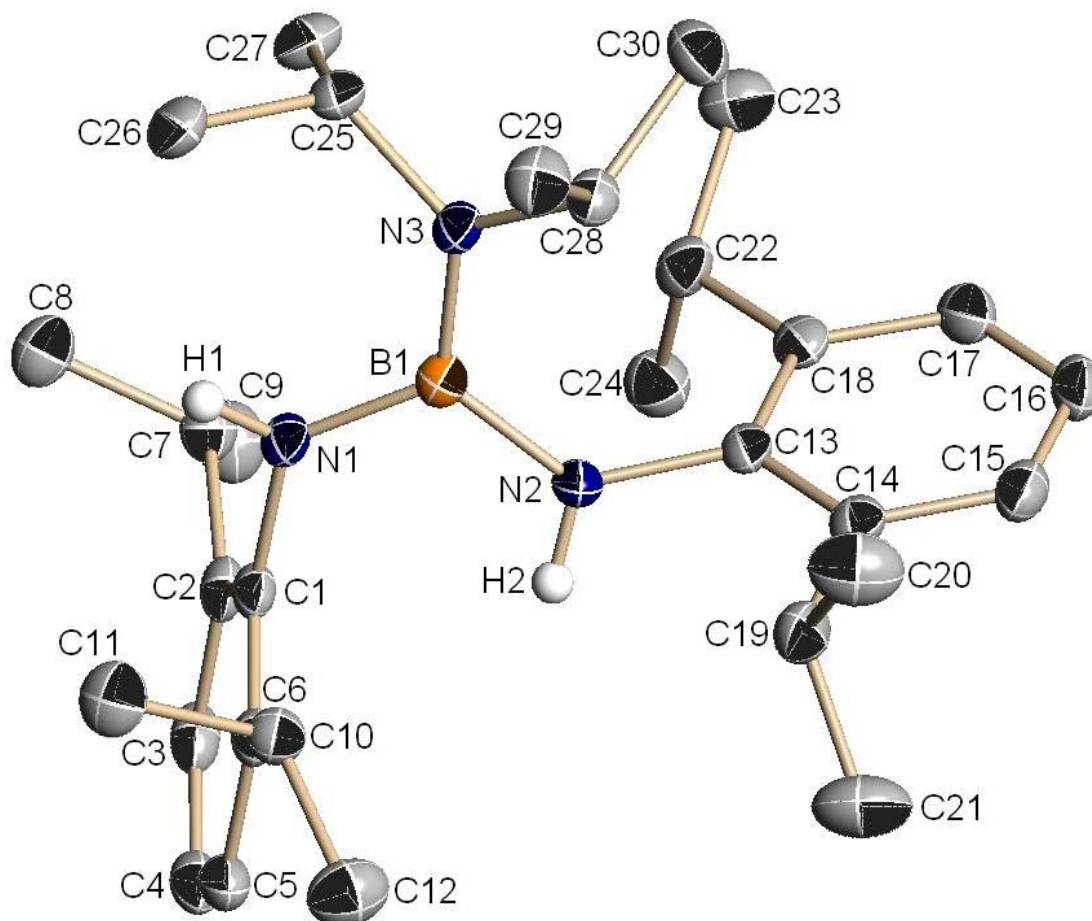


Abbildung 28: Kristallstruktur von **34** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-N3	142,93(17)	N1-C1	143,25(16)	N2-C13	143,06(16)
B1-N1	143,42(17)	N1-H1	84,2	N3-C28	147,40(16)
B1-N2	143,73(17)	N2-H2	86,4	N3-C25	147,72(16)

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **34**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N3-B1-N1	120,71(11)	N3-B1-N2	123,15(11)	N1-B1-N2	116,13(11)
C1-N1-B1	125,91(11)	C1-N1-H1	113,10	B1-N1-H1	118,29
C13-N2-B1	131,31(11)	C13-N2-H2	113,58	B1-N2-H2	114,92
B1-N3-C28	120,86(10)	B1-N3-C25	124,06(10)	C28-N3-C25	114,93(10)

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **34**

3.4.4.2 Kristallstruktur von 35

36 kristallisiert als Monomer triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($\Sigma\kappa B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma\kappa N1 = 358,0^\circ$, $\Sigma\kappa N2 = 357,0^\circ$, $\Sigma\kappa N1 = 360,0^\circ$).

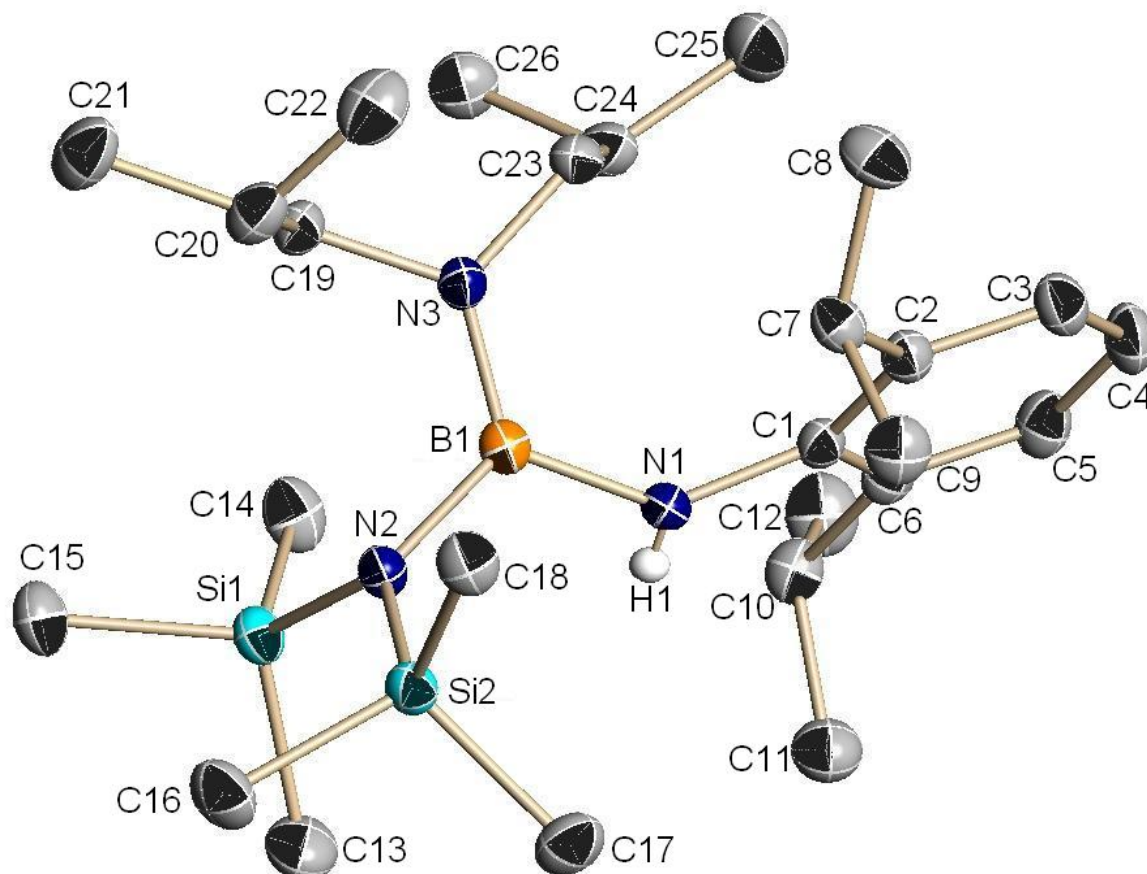


Abbildung 29: Kristallstruktur von **35** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N2	174,54(11)	N1-H1	83,8	N3-C19	146,99(16)
Si2-N2	174,69(11)	N1-B1	144,43(18)	N3-C23	147,18(16)
N1-C1	143,26(16)	N2-B1	148,97(17)	N3-B1	142,01(18)

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **35**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

C1-N1-B1	137,14(11)	C1-N1-H1	109,31	H1-N1-B1	111,50
B1-N2-Si1	119,08(8)	B1-N2-Si2	116,75(8)	Si1-N2-Si2	121,20(6)
B1-N3-C19	121,73(10)	B1-N3-C23	122,81(11)	C19-N3-C23	115,45(10)
N3-B1-N1	124,34(11)	N3-B1-N2	121,36(11)	N1-B1-N2	114,30(11)

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **35**

3.4.4.3 Kristallstruktur von 36

Verbindung **37** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Boratom wie auch die Stickstoffatome sind planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = \Sigma \angle N1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 359,3^\circ$, $\Sigma \angle N3 = 358,1^\circ$). Auf Grund einer nicht vollständig gelösten Fehlordnung einer *iso*-Butylgruppe (C13 - C16) wird diese nicht als Thermalellipsoide dargestellt.

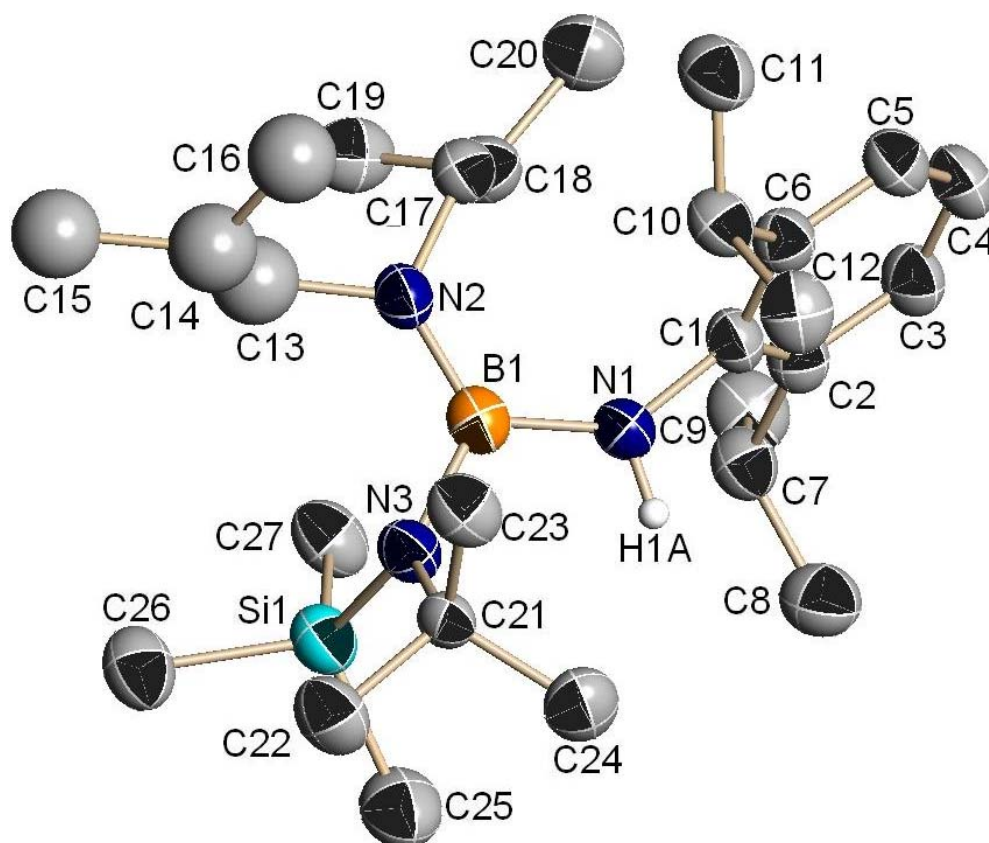


Abbildung 30: Kristallstruktur von **36** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-N2	142,1(4)	B1-N1	144,9(3)	B1-N3	148,7(3)
Si1-N3	172,7(2)	N1-C1	143,0(3)	N1-H1A	88,0
N2-C13	147,6(8)	N2-C17	147,2(3)	N3-C21	150,5(3)

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **36**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

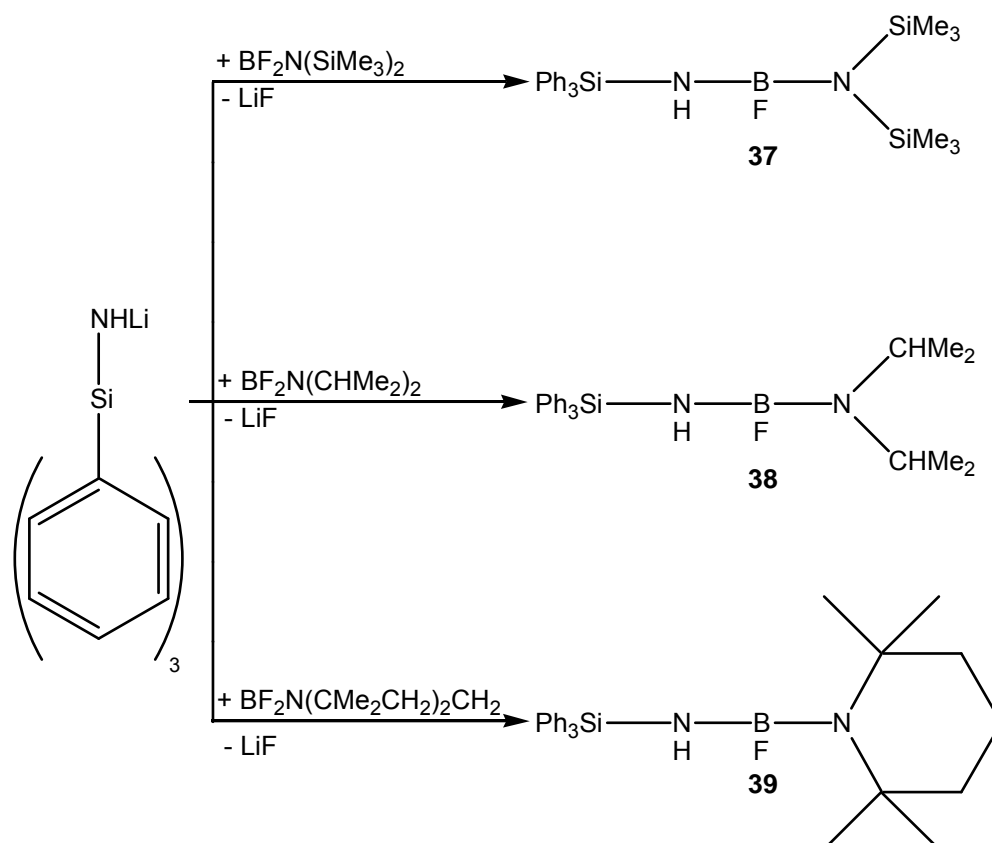
N1-B1-N3	115,4(2)	N2-B1-N1	123,0(2)	N2-B1-N3	121,6(2)
B1-N1-C1	138,3(2)	B1-N1-H1A	110,87	C1-N1-H1A	110,87
B1-N2-C17	122,9(2)	B1-N2-C13	126,0(4)	C17-N2-C13	110,4(4)
B1-N3-C21	118,54(19)	B1-N3-Si1	118,79(16)	C21-N3-Si1	120,74(15)

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **36**

Um eine bevorzugte Lithiierung am Stickstoff zu erreichen, wurden kleinere Stickstoffsubstituenten gewählt. Die gewählten Silyl- statt Arylgruppen sollten weiterhin, auf Grund des +M-Effekts des Stickstoffs (pull), die Polarität der B-N-Bindung reduzieren, so dass die Oligomerisierung der erwarteten Iminoborene unterbunden werden sollte.

3.4.5 Synthese der Fluor-triphenylsilyl-borane **37** - **39**

Es wurde das Triphenylsilylammin als Substituent am Bor gewählt, welches mit *n*-Butyllithium leicht zu metallieren ist und mit Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran, Difluor-diisopropylamino-boran und Difluor-1,1,5,5-tetra-methylpiperidino-boran in quantitativen Ausbeuten zu den jeweiligen Fluor-triphenylsilylamino-boranen (**37** - **39**) reagiert. Wahrscheinlich auf Grund einer kinetischen Hemmung kann keine Reaktion des Triphenylsilylamids mit 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-difluor-boran beobachtet werden.



Gleichung 41: Synthese von **37** - **39**

3.4.6 Kristallstrukturen von 37 und 38

Die Stickstoff- und Boratome der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen bilden eine Ebene. Die drei planaren Phenylringe sind jeweils fast orthogonal zueinander angeordnet.

3.4.6.1 Kristallstruktur von 37

Verbindung **37** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bor- und Stickstoffatome sind planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 359,7^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 360,0^\circ$).

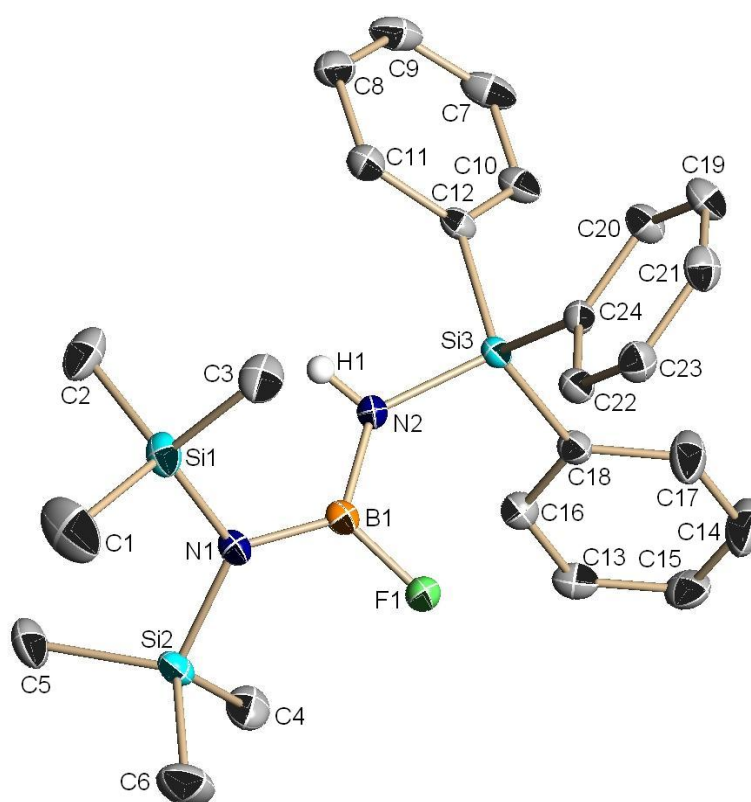


Abbildung 31: Kristallstruktur von **37** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-F1	135,44(15)	N1-Si1	175,53(10)	N2-H1	81,9
B1-N2	141,43(16)	N1-Si2	175,54(11)		
B1-N1	143,74(16)	N2-Si3	173,67(10)		

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **37**

Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

B1-N1-Si1	118,33(8)	B1-N1-Si2	117,94(8)	Si1-N1-Si2	123,43(6)
B1-N2-Si3	133,42(9)	Si1-N2-H1	112,66	H1-N2-B1	113,92
F1-B1-N2	116,16(11)	F1-B1-N1	119,21(10)	N2-B1-N1	124,63(11)

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **37**

3.4.6.2 Kristallstruktur von **38**

Verbindung **38** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bor- und Stickstoffatome sind planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 359,2^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 359,6^\circ$).

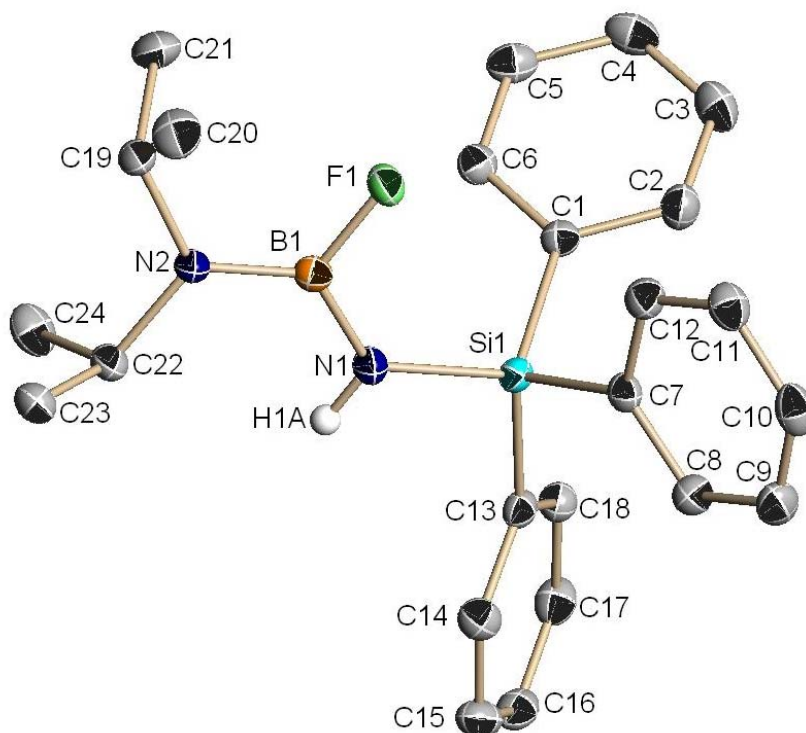


Abbildung 32: Kristallstruktur von **38** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-F1	136,25(15)	N1-Si1	172,60(10)	C22-N2	147,64(14)
B1-N2	140,07(16)	N1-H1A	86,7	C1-Si1	187,18(12)
B1-N1	141,98(16)	C19-N2	147,92(14)		

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **38**

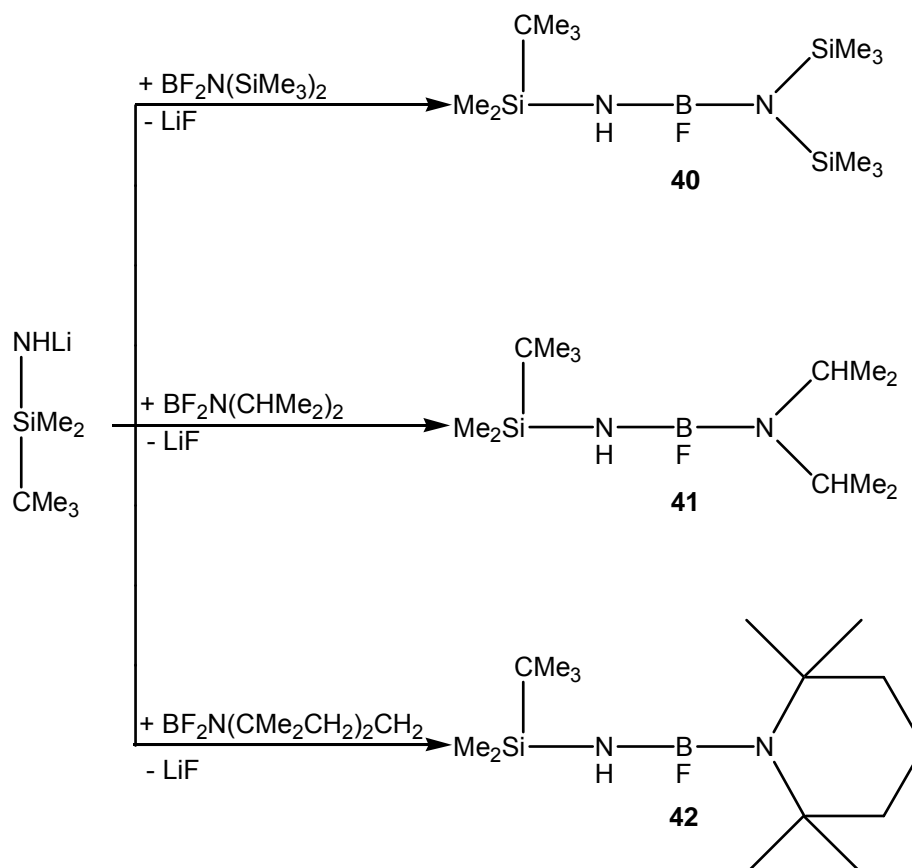
Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

B1-N1-Si1	129,05(9)	Si1-N1-H1A	112,77	H1A-N1-B1	117,39
F1-B1-N2	118,21(10)	F1-B1-N1	114,97(10)	N2-B1-N1	126,82(11)
B1-N2-C22	120,86(10)	B1-N2-C19	122,82(10)	C22-N2-C19	115,96(9)

Tabelle 46: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **38**

3.4.7 Synthese der *tert*-Butyldimethylsilylamino-fluor-borane, **40** - **42**

Werden Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran, Difluor-diisopropylamino-boran und Difluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boran jeweils mit Lithium-*tert*-butyldimethylsilylamid umgesetzt, können die erwarteten Aminofluorborane **40** - **42** isoliert werden.



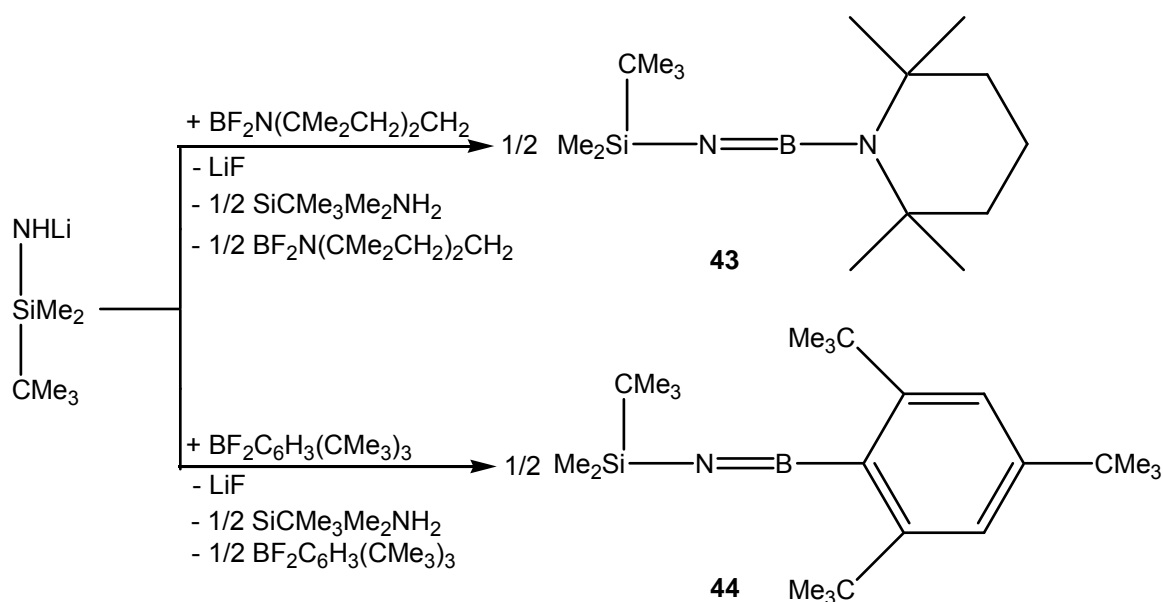
40 zersetzt sich bereits bei Temperaturen von 100 °C im HV unter Fluorsilanabspaltung. **41** und **42** sind hingegen thermisch stabile Verbindungen. Aus *n*-Hexan gewonnene Kristalle von **41** schmelzen bereits bei 5 °C. Auf Grund der erwarteten ähnlichen Struktur zu Verbindung **38** wurde auf das Anfertigen einer Röntgenstrukturanalyse verzichtet.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen sind bei den drei untersuchten Verbindungen ähnlich. Der Silylaminsubstituent in **40** hat jedoch großen Einfluss auf die ^{19}F -NMR-Verschiebung. Während die Fluorsignale von **41** und **42** im Bereich von $\delta = 64$ ppm liegen, werden die Verschiebung bei **40** im Vergleich stark Tieffeld verschoben gefunden ($\delta = 100$ ppm).

3.4.8 Synthese der *tert*-Butyldimethylsilylimino-borene, **43** und **44**

Bei der Synthese von **42** werden unerwartet auch die Edukte zurückerhalten. Neben **42** entsteht als Hauptprodukt der Reaktion das Iminoborene **43** (38% Ausbeute, gaschromatographisch bestimmt). Bei der Reaktion des *tert*-Butyldimethylsilylamids mit dem Difluor-2,4,6-tri(*tert*-Butyl)phenyl-boran kann neben den Ausgangssubstanzen bei gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich das Iminoborene **44** isoliert werden.

Die intermediär entstandenen Aminofluorborane werden demnach durch, noch in Lösung vorhandenes, Amid lithiiert, wobei sich das *tert*-Butyldimethylsilylamid zurückbildet. Unter LiF-Abspaltungen, welche bereits bei tiefen Temperaturen (unter $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) beobachtet werden, bilden sich die Iminoborene **43** und **44**.



Gleichung 43: Synthese der Iminoborene **43** und **44**

Es bleibt unklar, warum mit zunehmendem sterischen Anspruch des Borsubstituenten die Bildung des Iminoborens begünstigt wird. Nach Prof. Dr. H. Nöth spielt „gerade bei sperrigen Systemen (Borazine, sperrige Trisaminoborane) [...] die Ummetallierung eine (noch nicht ganz durchsichtige) Rolle. Offenbar liegt ein kinetisches Problem vor“^[69].

44 konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die gefundene Struktur bestätigt die des kernresonanz- und massenspektroskopisch charakterisierten Iminoborens. Eine Restelektronendichte am Silicium verhindert jedoch das vollständige Lösen der Struktur, so dass auf die Angabe von Bindungslängen und -winkel verzichtet wird.

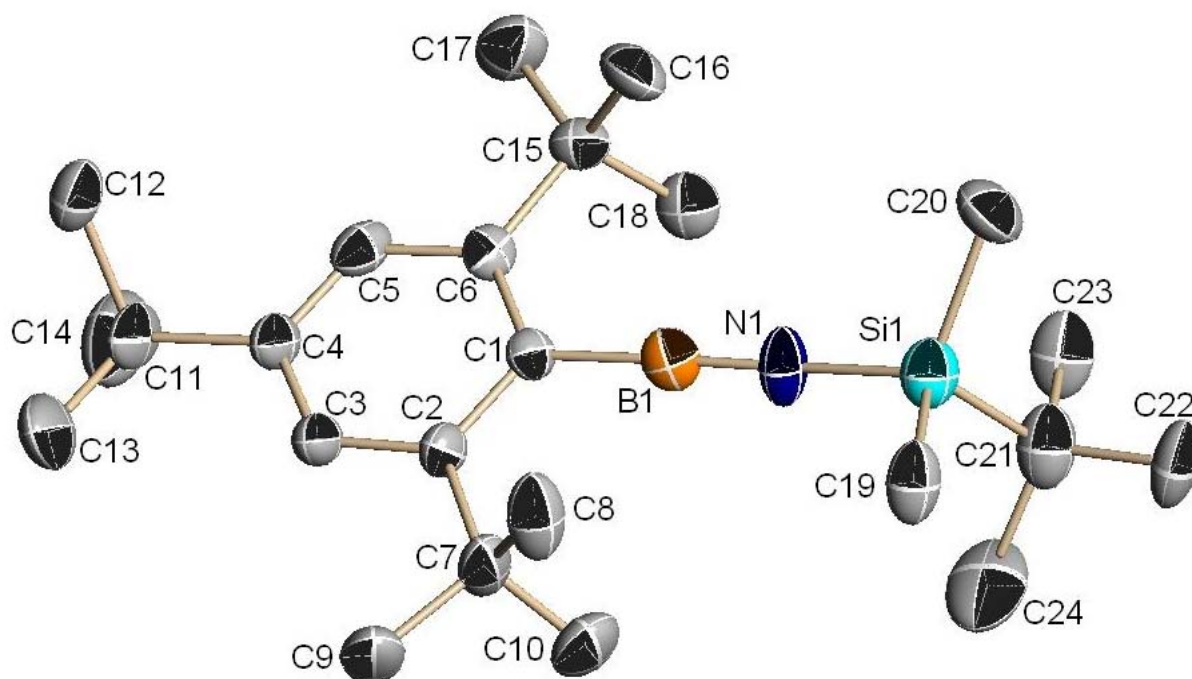
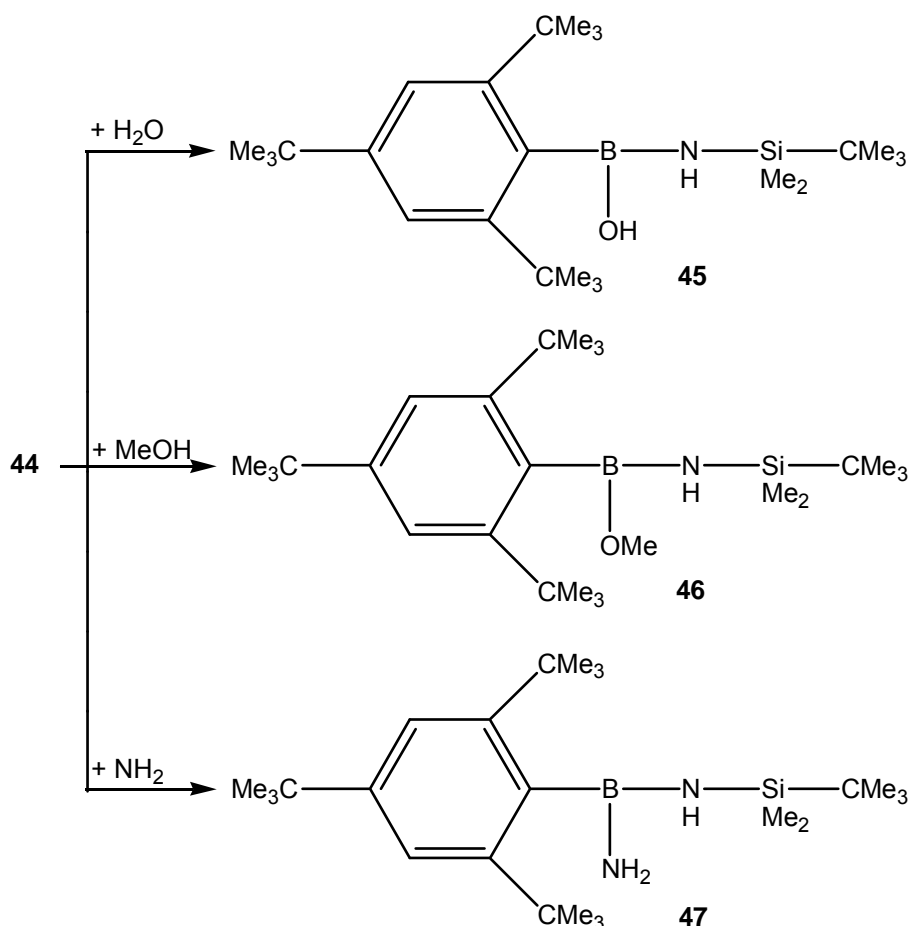


Abbildung 33: Kristallstruktur von **44** ohne Wasserstoffatome

3.4.9 Additionsreaktionen an **44** mit Lewis-Basen

Während bei Zugabe von Lewis-Säuren wie Trichloralan, aus sterischen Gründen oder auf Grund der geringen Basizität des Stickstoffatoms, keine Addition an **44** beobachtet wird, reagieren Lewis-Basen (z.B. H₂O, MeOH und NH₃) unter Addition an die B-N-Bindung. Bei weiterer Zugabe von Wasser wird nach langer Reaktionszeit die N-Si-Bindung angegriffen. Bordinole können nicht isoliert werden.

Gleichung 44: Synthese von **45** - **47**

Bedingt durch die Drittsubstitution elektronenziehender Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome am Bor ist das ^{11}B -NMR Signal der Verbindungen **45** - **47** im Vergleich zu **44** um 15 - 16 ppm stärker Tieffeld verschoben, wobei erwartungsgemäß die Methoxygruppierung in Verbindung **46** den stärksten $-I$ -Effekt ausübt. Während die Kohlenstoffatome C2-C6 ähnliche ^{13}C -NMR-Verschiebungen zeigen wie im Iminoboren **44**, ist das Signal des C1-Atoms des Phenylrings bei den Verbindungen **45** - **47** jeweils um 17 - 23 ppm Tieffeld verschoben. Die stärkere Entschirmung ist wahrscheinlich auf den zunehmenden $-M$ -Effekt des Boratoms zurückzuführen. Auffällig sind die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen. Während beim Siliciumatom von **44** eine chemische Verschiebung von $\delta = -4,16$ zu finden ist, führen die Borsubstituenten bei **45** - **47** zu einer Entschirmung des Siliciums. Die OH- substituierte Verbindung **45** zeigt unerwartet mit $\delta = 8,46$ die stärkste Tieffeldverschiebung - nicht **46**.

3.4.10 Kristallstrukturen der Verbindungen 45 und 47

Während die Bor- und Stickstoffatome im Iminoboren zweifach koordiniert waren, sind sie nach der Additionsreaktion dreifach substituiert. Dies führt einerseits zur Verlängerung der B-N-Bindung und andererseits zur Verkleinerung des ehemals linearen C-B-N-Winkels. Die Bor- bzw. Stickstoffsubstituenten sind *trans*-ständig angeordnet.

3.4.10.1 Kristallstruktur der Verbindung 45

Verbindung **45** kristallisiert aus Diethylether orthorhombisch in der Raumgruppe $Pca2_1$. Im Packungsplot sind keine Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxi- bzw. Aminogruppen zweier Moleküle erkennbar, was den relativ niedrigen Schmelzpunkt von 137 °C erklärt. Die Winkelsummen der Bor- und Stickstoffatome sind exakt 360°, die Hydroxigruppe bzw. das Proton führen nicht zu einem Abweichen des Stickstoff- bzw. Boratoms aus der Planarität.

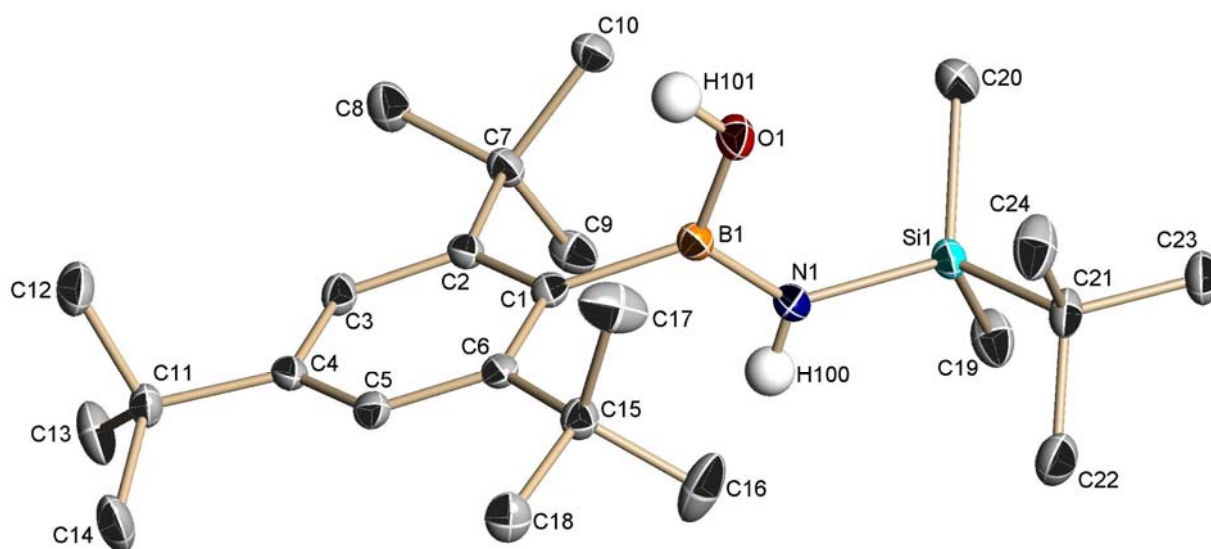


Abbildung 34: Kristallstruktur von **45** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	174,51(14)	B1-O1	137,9(2)	B1-N1	142,1(2)
B1-C1	160,3(2)	B1-H100	82,1	N1-H100	84,5

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **45**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

O1-B1-N1	115,26(14)	O1-B1-C1	122,32(14)	N1-B1-C1	122,42(14)
B1-N1-Si1	132,09(12)	B1-N1-H100	115,69	Si1-N1-H100	112,12
B1-O1-H101	113,76				

Tabelle 48: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **45**

3.4.10.2 Kristallstruktur der Verbindung 47

Verbindung **47** kristallisiert wie auch **45** aus *n*-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe *Pca*2₁. Innerhalb der Elementarzelle können keine intermolekularen Wechselwirkungen festgestellt werden. B1 und N1 sind planar umgeben ($\Sigma \sphericalangle B1 = \Sigma \sphericalangle N1 = 360^\circ$).

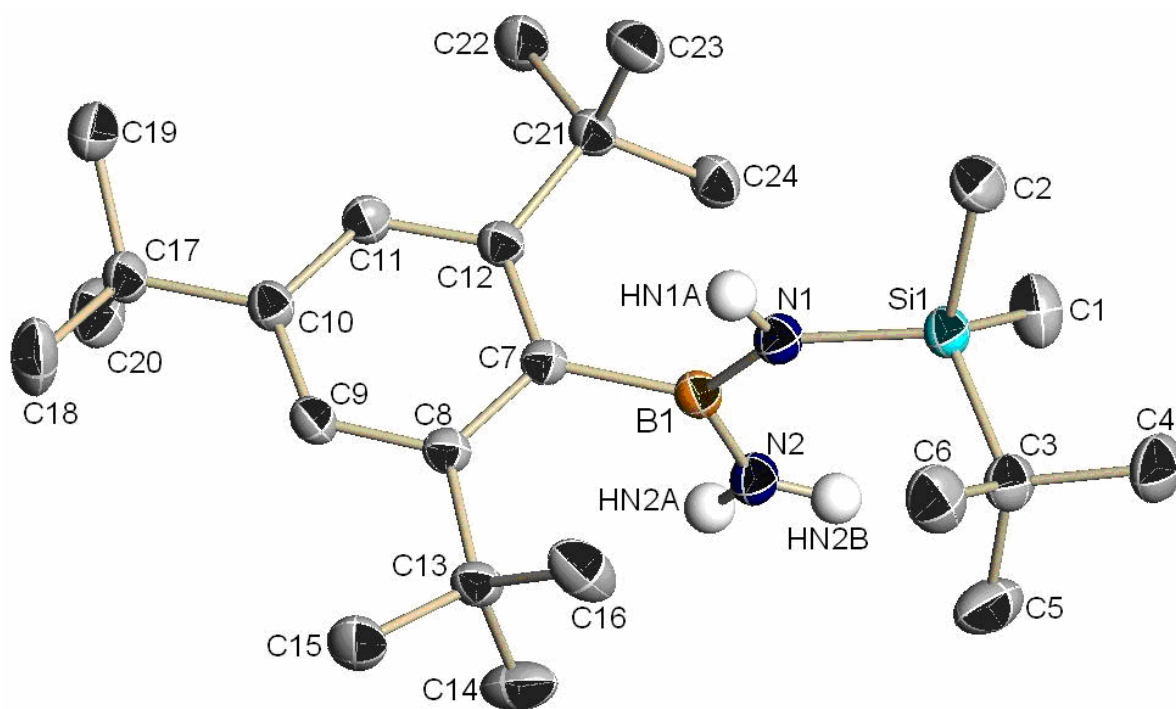


Abbildung 35: Kristallstruktur von **47** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-N1	144,0(3)	N1-Si1	174,3(2)	N2-HN2A	86,2
B1-N2	140,6(3)	N1-HN1A	92,2		
B1-C7	160,7(3)	N2-HN2A	92,3		

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **47**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

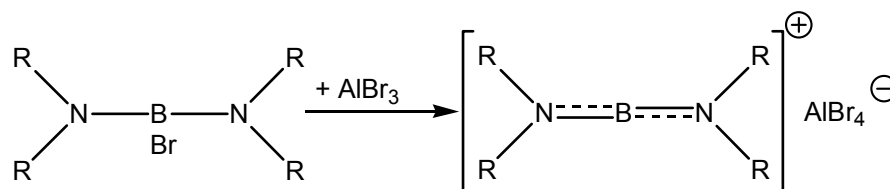
N1-B1-C7	121,37(16)	N2-B1-N1	119,87(17)	N2-B1-C7	118,76(16)
B1-N1-Si1	134,24(14)	B1-N1-HN1A	114,00	Si1-N1-HN1A	111,74
B1-N2-HN2A	122,81	B1-N2-HN2A	127,14	HN1A-N2-HN2A	108,84

Tabelle 50: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **47**

3.5 Reaktionen von Fluorboranen mit Lewis-Säuren der Triele

3.5.1 Umsetzung des Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-borans mit AlCl_3

Wird Brom-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran mit Tribromalan in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ zur Reaktion gebracht, erfolgt die Abspaltung des Bromids, so dass ein Boriniumion isoliert werden kann ^[70].



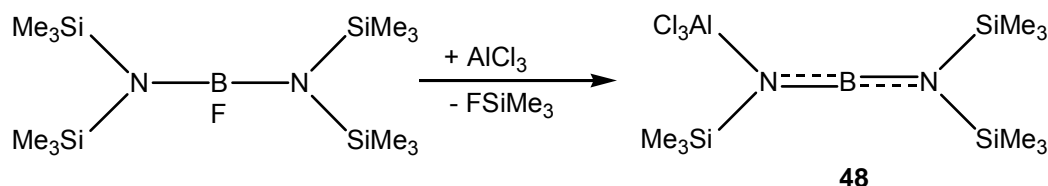
Gleichung 45: Synthese des Bis [bis(trimethylsilyl)amino]-boren-kations ^[70]

Versuche, beim Chlor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran das Halogenidion abzuspalten, gelangen bisher nicht ^[70].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob bei einer Substitution des Chlors durch Fluor eine Borkationenbildung ermöglicht werden kann.

Hierfür wurde das Fluorboran zunächst unter Eiskühlung in Dichlormethan und Diethylether mit AlCl_3 (in Diethylether gelöst) versetzt. Spätere Versuche zeigen, dass auf das Lösungsmittel CH_2Cl_2 verzichtet werden kann.

Nachdem die Reaktanden für 6 h unter Rückfluss erhitzt wurden, trat im ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs das Signal des Fluortrimethylsilans auf. Die kernresonanz- und massenspektroskopischen Untersuchungen des entstandenen Feststoffs belegen die Bildung des AlCl_3 -Addukts des Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-borens (**48**).



Gleichung 46: Synthese von **48**

Das Entfernen des Fluorsilans aus dem chemischen Gleichgewicht durch Reaktions-temperaturen über 19 °C [$Sdp_{(SiMe_3F)}$] erhöhen die Ausbeute an **48**, so dass eine annähernd quantitative Umsetzung möglich ist.

Eine Fluortrimethylsilanabspaltung vom Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran kann auch ausschließlich thermisch erreicht werden, wobei nicht das Iminoboren, sondern dessen Dimer isoliert wird ^[71, 72]. Die hier vorgestellte Reaktion zeigt die, durch Trichloralan katalysierte, Fluorsilanabspaltung. Auf Grund der niedrigeren Reaktions-temperaturen ist ein Abfangen des Iminoborens als $AlCl_3$ -Addukt möglich.

3.5.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an **48**

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Silylgruppe in Nachbarstellung zum Trichloralan sind Tieffeld verschoben. Das im Vergleich zur Ausgangsverbindung ebenfalls Tieffeld verschobene ^{11}B -NMR-Signal kann durch die geschwächte σ -Bindung des aluminiumsubstituierten Stickstoffs erklärt werden. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal erkennbar ($\delta = 102,75$ ppm). Dies weist auf vierfach-koordiniertes Aluminium hin. Die starke Entschirmung des Kerns ist bedingt durch die vier elektronegativen Substituenten (N, Cl).

Eine Röntgenstrukturanalyse des, in Diethylether umkristallisierten, Feststoffs zeigt, dass bei 170 K kein Bor-Chlorkontakt auftritt. Somit liegen vierfach koordiniertes Aluminium und zweifach koordiniertes Bor nebeneinander vor, es findet weder, wie bei den vergleichbaren Silylverbindungen, ein Chlortransfer vom Aluminium statt, noch findet sich ein verbrückendes Chloratom.

48 ist die erste röntgenstrukturanalytisch untersuchte Verbindung eines Iminoboren-Alanaddukts.

3.5.3 Kristallstruktur des (Trichloralan-trimethylsilyl-amino)-bis(trimethylsilyl)amino-borens, **48**

48 kristallisiert aus Diethylether monoklin in der Raumgruppe Pn . Die kurzen Bor-Stickstoffbindungen (132 - 134 pm) sind vergleichbar mit denen von Aminoboriniumionen^[73]. Die Stickstoffatome sind jeweils planar umgeben, wobei der AlCl₃-N-SiMe₃-Winkel mit 126° aufgeweitet, der N1-B1-N2-Winkel mit 178,7° annähernd linear ist. Der Aluminium-Stickstoff-Abstand ist auf Grund der Elektronegativitätsunterschiede auf 188 pm verkürzt (Σ Kovalenzradien Al, N = 193 pm^[56]). Unerwartet unterscheiden sich die N-Si-Bindungen am N2 um 16 pm.

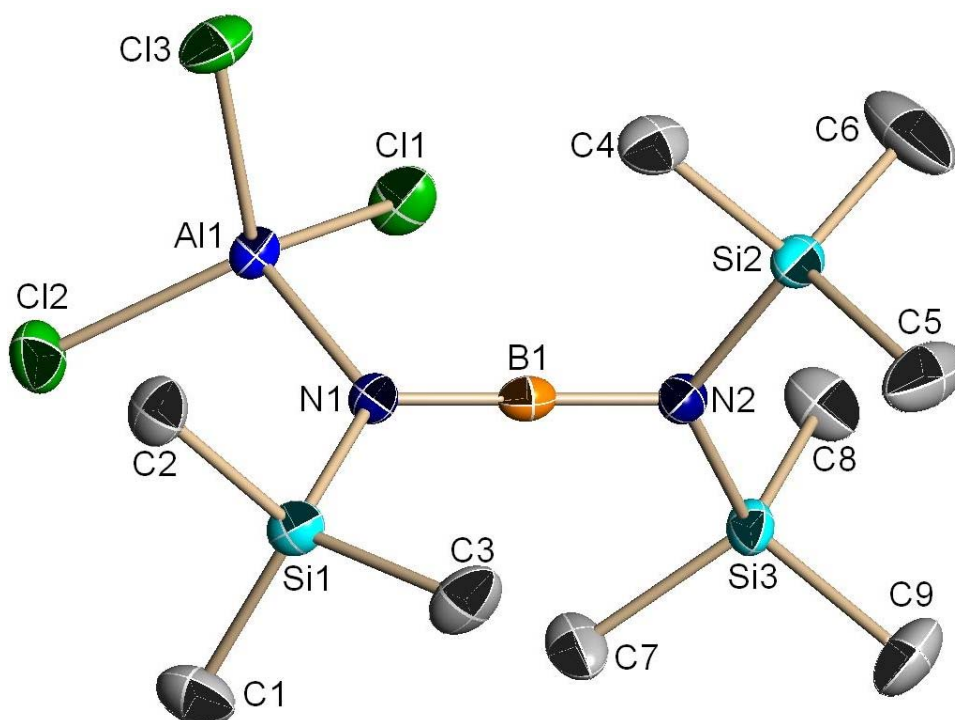


Abbildung 36: Kristallstruktur von **48** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...)/pm mit Standardabweichung

Al1-N1	187,79(15)	B1-N1	132,3(3)	N2-Si2	184,7(5)
Al1-Cl3	212,76(8)	B1-N2	133,7(3)	B1...Al1	272,2
Al1-Cl1	213,20(8)	N1-Si1	179,32(15)	B1...Cl1	312,3
Al1-Cl2	213,38(8)	N2-Si3	169,0(19)		

Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **48**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-Al1-Cl3	109,49(6)	Cl3-Al1-Cl2	109,50(4)	B1-N1-Al1	115,38(13)
N1-Al1-Cl1	104,40(5)	Cl1-Al1-Cl2	110,10(4)	Si1-N1-Al1	125,95(9)
Cl3-Al1-Cl1	112,57(3)	N1-B1-N2	178,7(2)		
N1-Al1-Cl2	110,69(5)	B1-N1-Si1	118,67(13)		

Tabelle 52: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **48**

3.5.4 Quantenchemische Berechnungen

Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse wurden von Prof. Dr. S. Schmatz (Abteilung für Theoretische Chemie im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen) quantenchemische Berechnungen zu den Reaktionsmechanismen bei der Bildung von **48** durchgeführt.

Hierbei wurde das Programmpaket Gaussian03 verwendet ^[74]. Die Strukturen und Übergangszustände wurden nach der SCF-Methode unter Verwendung des 6-31G*-Basissatzes optimiert und mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode (DFT) unter Verwendung der Drei-Parameter-Hybrid-Methode von Becke verfeinert. Dabei wurden das LYP-Funktional (B3LYP) und der 6-31G*-Basissatz verwendet. Frequenzberechnungen wurden durchgeführt, um stationäre Punkte, wie lokale Minima oder Sattelpunkte, zu charakterisieren. Die Übergangsstrukturen wurden durch Verwendung der TS-Routine in Gaussian03 (IRC) ermittelt.

Die Berechnungen an Edukten (Trichloralan, Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran), und Produkten [Fluortrimethylsilan, (Trichloralan-trimethylsilyl-amino)-bis(trimethylsilyl)amino-boren] ergaben, dass die Reaktion exotherm verläuft. Die Differenz der elektronischen Energien beträgt -23.2 kcal/mol, unter Einbezug der Nullpunktsenergien erhöht sie sich leicht auf -23.6 kcal/mol. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_0 wurde zu 26,6 kcal/mol berechnet.

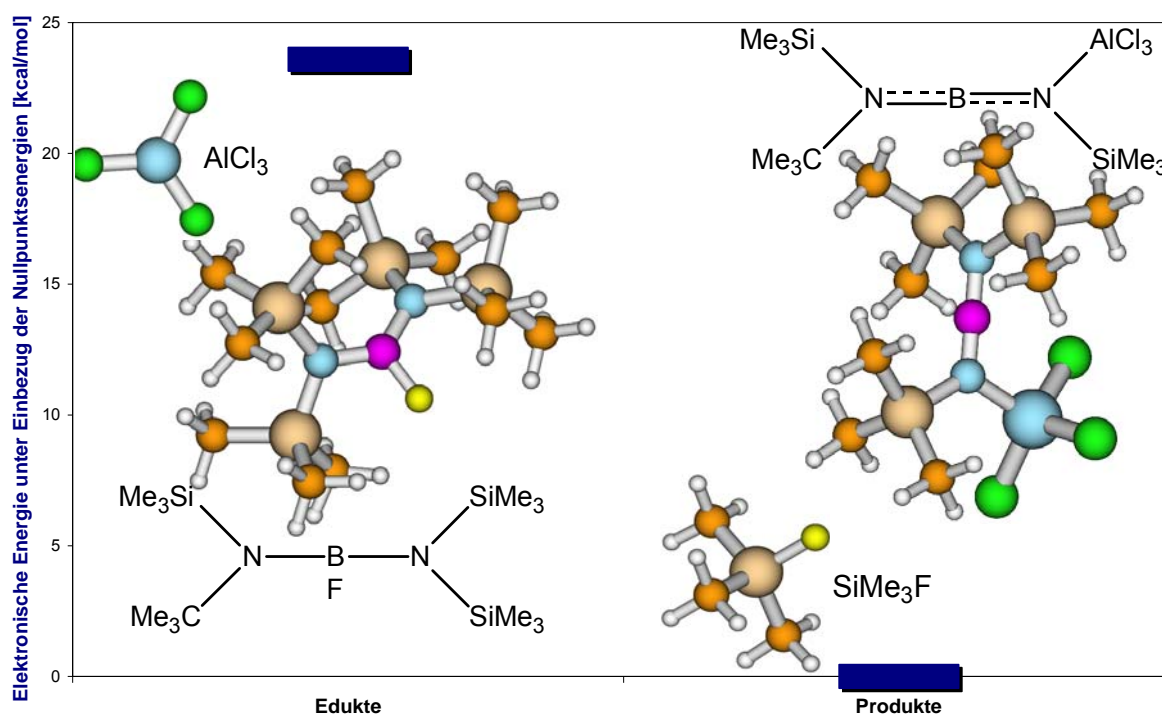
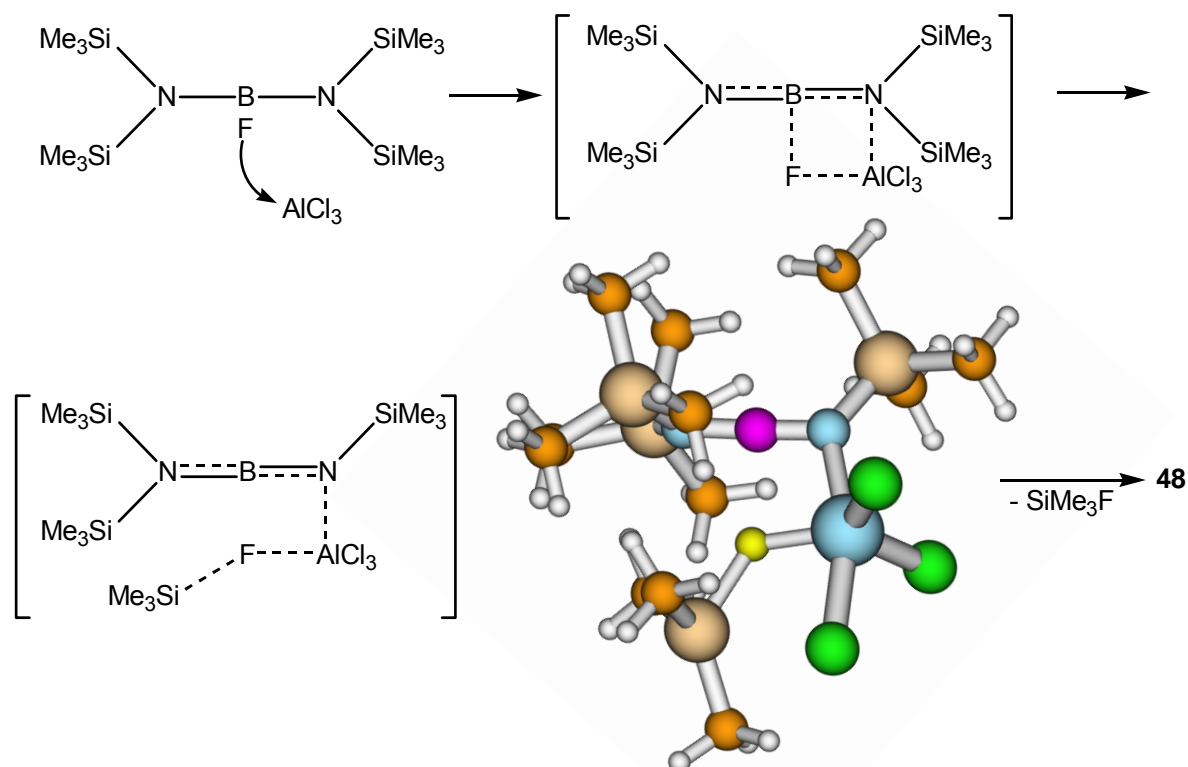


Abbildung 37: Vergleich der *Energien* der Edukte und Produkte bei der Synthese von **48**

Zur Bestimmung des Übergangszustandes wurden drei mögliche Zwischenprodukte angenommen.

3.5.4.1 Berechnungen zu einem AlCl_3F -Übergangszustand

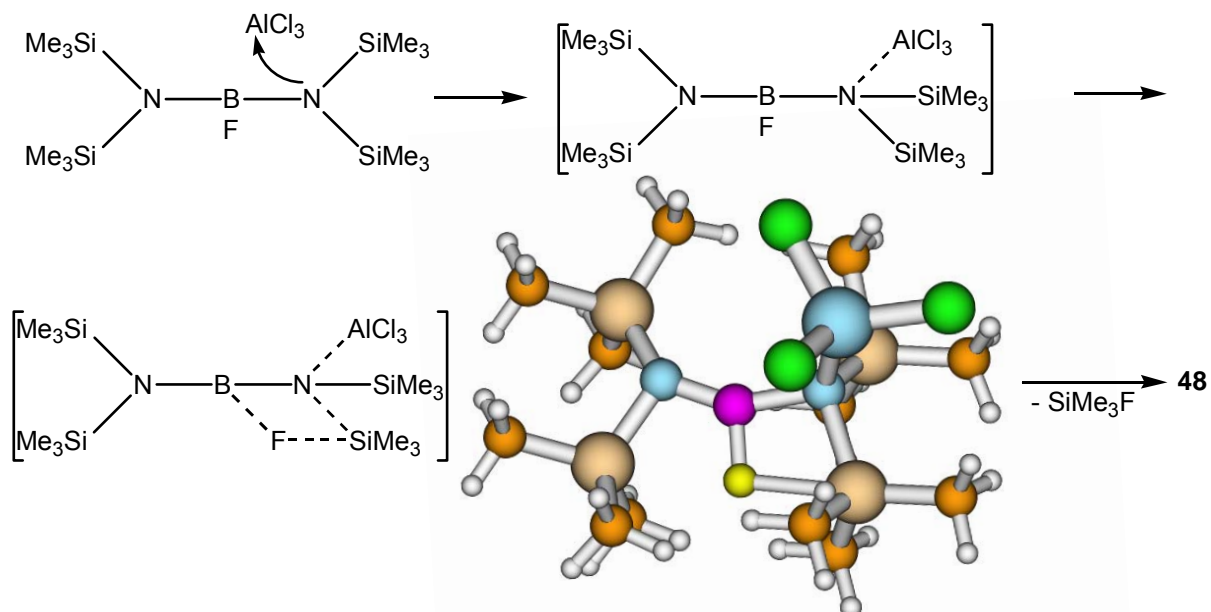
Zum einen kann das Aluminium (als Lewis-Säure) am Fluoratom angreifen und dieses abspalten, so dass eine Trennung in Anionen und Kationen erfolgt. In einem nachfolgenden Schritt könnte Fluortrimethylsilan gebildet und Trichloralan an den Iminstickstoff angelagert werden.



Gleichung 47: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **48**

3.5.4.2 Berechnungen zu einem Übergangszustand mit drei- und vierfach koordinierten Stickstoffatomen

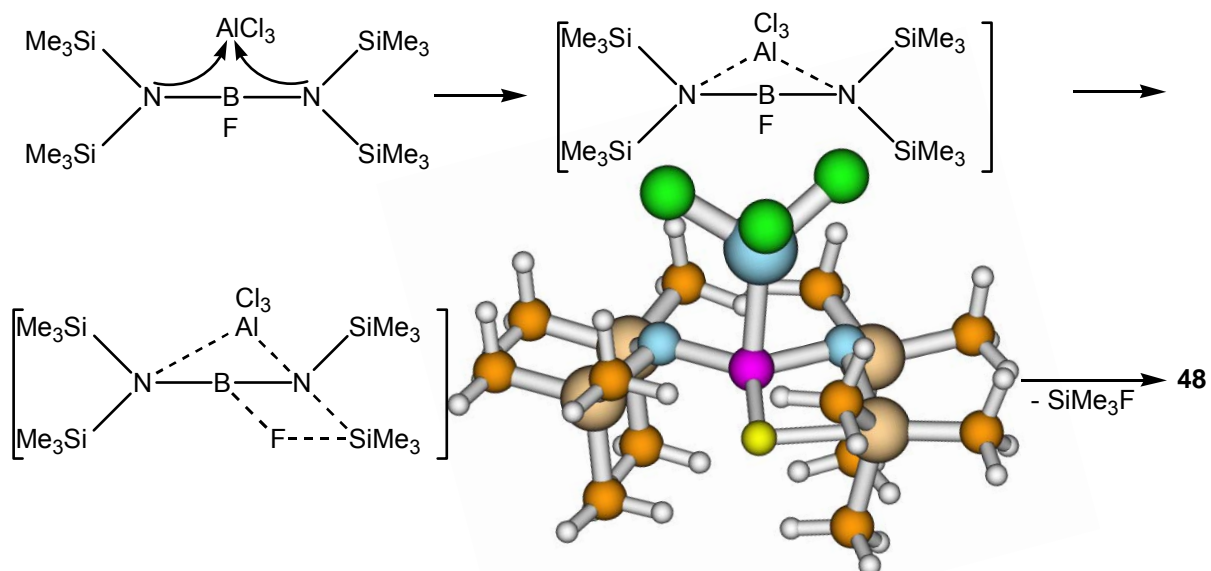
Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass sich Aluminium an einem Stickstoffatom anlagert. Die Vierfachkoordination des tetraedrischen Stickstoffs würde die N-Si-Bindung schwächen, was ein leichteres Abspalten der Trimethylsilylgruppe ermöglichen würde.



Gleichung 48: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **48**

3.5.4.3 Berechnungen zu einem Übergangszustand mit jeweils vierfach koordinierten Stickstoffatomen

Da Aluminium auch pentakoordiniert sein kann ^[50], ist ein gleichzeitiger Angriff an beiden Stickstoffatomen denkbar.



Gleichung 49: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **48**

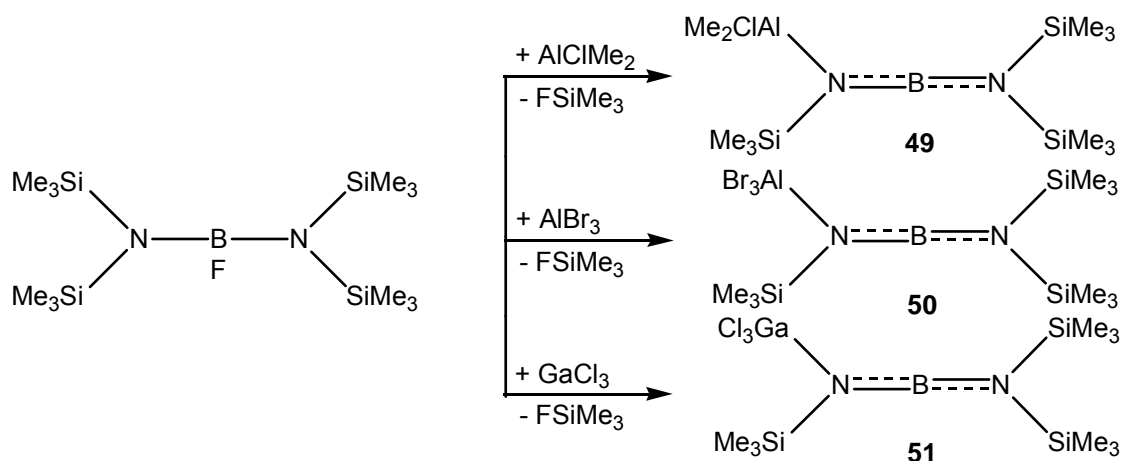
Die Berechnungen an den möglichen Übergangszuständen (siehe Gleichungen 47 - 49) gestalteten sich sehr schwierig und aufwendig. Auf Grund der Größe des Systems und der hohen Elektronenzahl waren insbesondere die Berechnungen der Hesse-Matrizen, die für eine gute Konvergenz bei der Sattelpunktssuche notwendig sind, sehr zeitintensiv. Deshalb war es nicht möglich, diese Matrizen in jedem Optimierungsschritt zu erhalten. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, eine Struktur zu finden, in welcher die viergliedrigen Übergangszustände B-N-Al-F bzw. B-N-Si-F mit der charakteristischen Struktureinheit als stationärer Punkt auf der Potentialhyperfläche ermittelt werden konnten. Bei den Optimierungen wurde stets eine Bindung aufgebrochen und als stabiles Intermediat ein Addukt von AlCl_3 an das Eduktmolekül gefunden. Es ist auf Grund dieser Befunde eher unwahrscheinlich, dass der Mechanismus nach einem derart vorgeschlagenen Reaktionswege verläuft. Mit ziemlicher Sicherheit kann jedoch gesagt werden, dass der komplexe Mechanismus über mehr als einen einzigen Übergangszustand mit mindestens einem stabilen Intermediat verlaufen muss.

Als dritte Möglichkeit blieb die Verbrückung der beiden Stickstoff-Atome über das Trichloralan. Erste Rechnungen ergaben, dass es keine derartige Struktur gibt, in der nicht ein enger Kontakt des Aluminiums zum Bor vorliegt. Die erste Suche nach dem Sattelpunkt zeigt zwar im Energieprofil eine Schulter, die tatsächlich dem postulierten Übergangszustand entspricht, bei einer erneuten Suche mit gerade dieser Startgeometrie divergiert die Struktur jedoch wieder. Es liegt hier offenbar ein Sattelpunkt höherer Ordnung vor, der auf Grund seiner hohen energetischen Lage aus der Diskussion über den Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden kann.

3.5.5 Umsetzung des Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-borans mit AlClMe_2 , AlBr_3 und GaCl_3

Während Lewis-saure Salze wie SnCl_2 oder FeCl_3 unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mit Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran unter SiMe_3F -Eliminierung reagieren und auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur (durch Austausch von THF oder Dibutylether anstelle des Diethylethers) keine Fluorsilanabspaltung erkennbar ist, kann in der Reaktion von Chlordimethylalan mit dem Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran in ähnlich guten Ausbeuten das AlClMe_2 -Addukt als wachsartiger Feststoff (**49**) isoliert werden. AlBr_3 und GaCl_3 reagieren ebenfalls zu den jeweiligen Iminoborenaddukten **50** und **51**.

Die Reaktion des Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-borans mit Trimethylalan ist weit- aus langsamer als mit Trichloralan (siehe Gleichung 46). Nachdem das Reaktions- gemisch fünf Tage unter Rückfluss erhitzt wurde, kann auch hier eine Fluortrimethyl- silanabspaltung nachgewiesen werden, jedoch kein einheitliches Produkt isoliert werden.



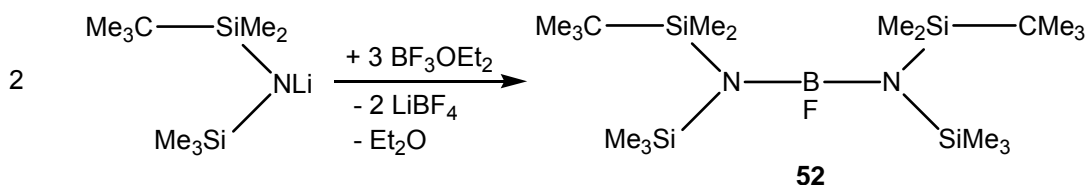
Gleichung 50: Synthese von **49** - **51**

Da im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum beide aluminiumgebundenen Methylgruppen von **49** die gleiche chemische Verschiebung haben, ist eine Methanidwanderung vom Aluminium zum Bor auszuschließen. Alle drei Verbindungen zeigen die, bereits bei **48** beobachtete, Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale im Vergleich zum Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran. Die Silylgruppen in Nachbarstellung zum Trichloralan sind durch den $-I$ -Effekt der Brom- bzw. Chloratome im Vergleich zum Edukt entschirmt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob bei Substitution einer oder mehrerer Trimethylsilylgruppen des Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-borans durch andere Silyl- (3.5.6), Alkyl- (3.5.7, 3.5.8) oder Arylsubstituenten (3.5.10) ebenfalls eine AlCl_3 -katalysierte Fluorsilanabspaltung unter Bildung der entsprechenden Imino-boreneaddukte beobachtet werden kann.

3.5.6 Synthese der Verbindungen 52 - 58

Wird Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit BF_3OEt_2 umgesetzt, bildet sich nicht das Difluor- sondern das Monofluorboran ^[72]. Das gleiche Reaktionsverhalten zeigt Lithium-(*tert*-butyldimethylsilyl-trimethylsilyl)amid mit Trifluorborandiethyletherat.

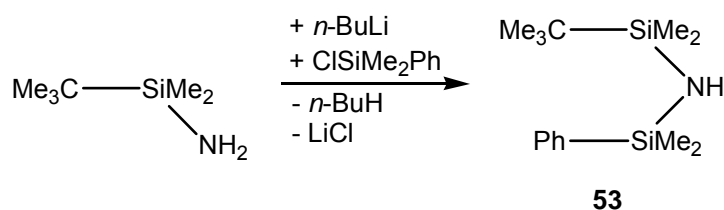


Gleichung 51: Synthese von **52**

Bei Verbindung **52** wird das Auftreten von Rotationsisomeren, auf Grund der sperrigen Silylgruppen bei Raumtemperatur nachgewiesen (siehe ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren). Mit Ausnahme der Trimethylsilylgruppen konnten im ^1H -NMR-Spektrum Wasserstoff-Fluor-Kopplungen aller Protonen beobachtet werden (1,1 - 1,7 Hz). Während bei dem ^{13}C -NMR-Signal der Methylgruppen vom *tert*-Butylsubstituenten eine $^5\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplung von 2,4 Hz zu finden ist, spalten die tertiären Kohlenstoffatome nicht zu einem $^4\text{J}_{\text{CF}}$ -Dublett auf.

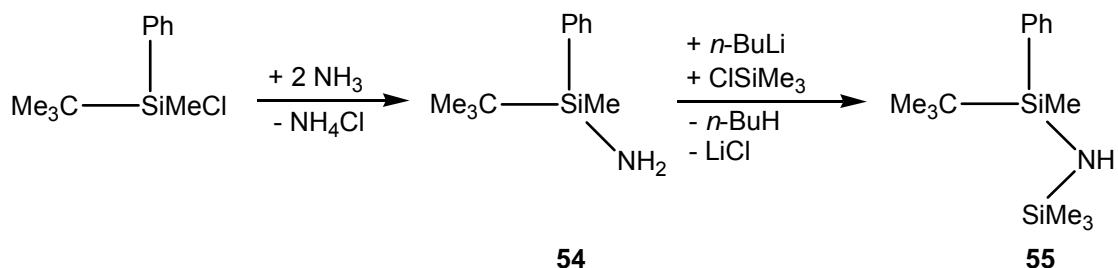
Bei der Umsetzung von **52** mit Trichloralan, wird sowohl eine *tert*-Butylfluordimethylsilyl-, als auch eine Fluortrimethylsilanspaltung beobachtet.

Des Weiteren wurden (*tert*-Butyldimethylsilyl-phenyldimethylsilyl)amin (**53**) und (*tert*-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amin (**55**) synthetisiert. Verbindung **53** wird in quantitativen Ausbeuten durch Reaktion von lithiiertem *tert*-Butyldimethylsilylamid mit Chlordimethylphenylsilylan erhalten.



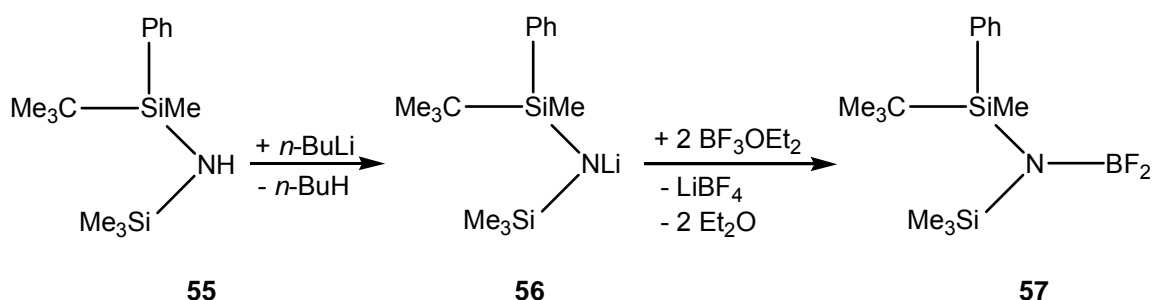
Gleichung 52: Synthese von Verbindung **53**

Wird *tert*-Butylmethylphenylsilylamin (**54**) mit *n*-Butyllithium metalliert und mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, kann in quantitativen Ausbeuten die zu **53** isomere Verbindung **55** erhalten werden.



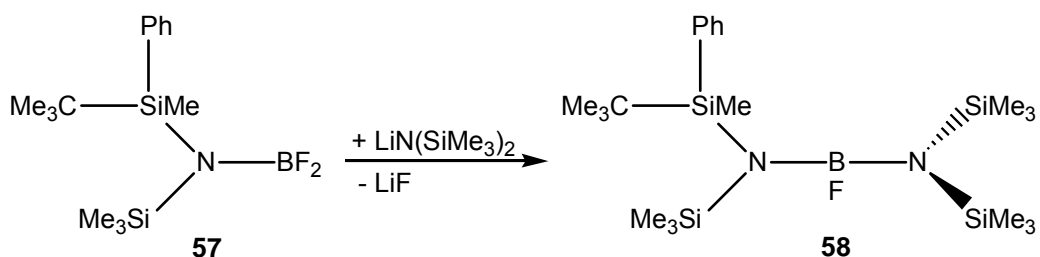
Gleichung 53: Darstellung der Verbindungen **54** und **55**

Bei der folgenden Umsetzung des lithiierten Amids (**56**) mit Trifluorborandiethyletherat wird keine Fluorsilanabspaltung (bis 180 °C) beobachtet. Auf Grund des *tert*-Butylmethylphenylsilylrests wird das Difluorboran stabilisiert und kann unzersetzt destilliert werden.



Gleichung 54: Synthese von **56** und **57**

Eine Umsetzung von **57** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid liefert Verbindung **58**.



Gleichung 55: Synthese von **58**

Die Silylgruppen spalten in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale jeweils zu einem Dublett auf. Auf Grund der Chiralität der *tert*-Butylmethylphenylsilylgruppe treten die äquivalenten Silylgruppen der Bis(trimethylsilyl)-Einheit mit verschiedenen chemischen Verschiebungen auf.

3.5.6.1 Kristallstruktur von 58

Verbindung **58** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

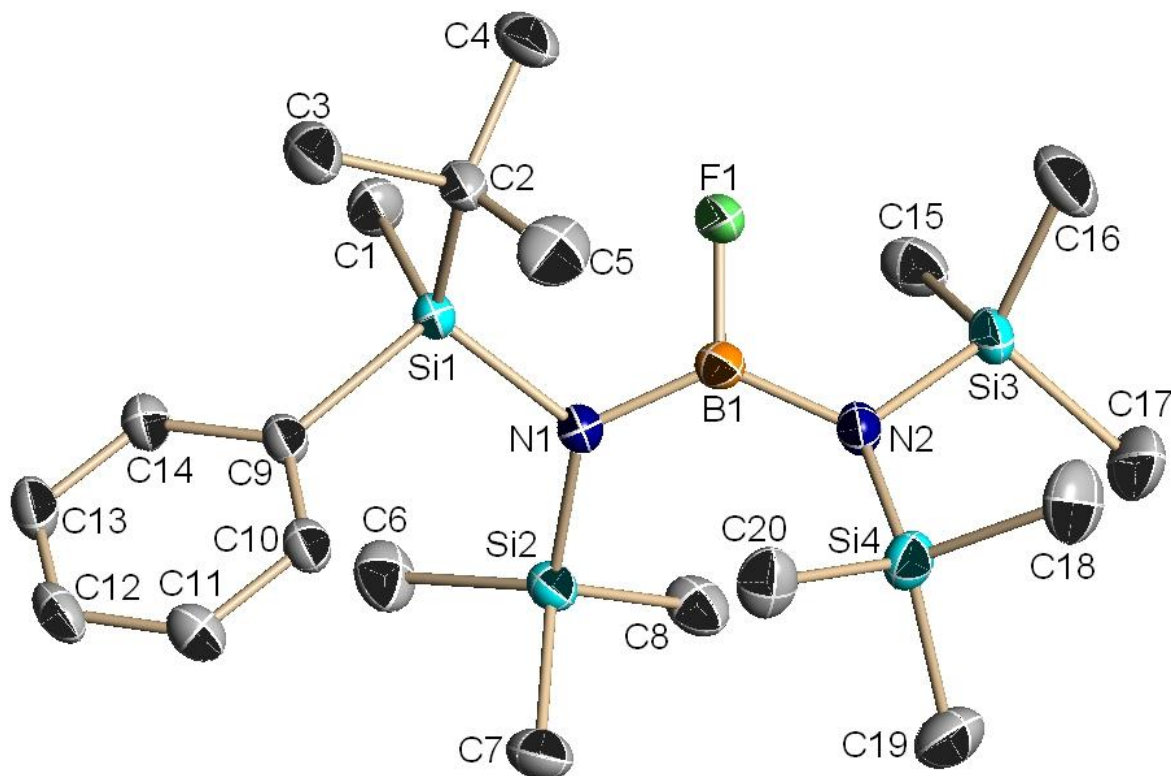


Abbildung 38: Kristallstruktur von **58** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

F1-B1	137,2(2)	B1-N2	143,1(2)	B1-N1	143,4(2)
Si1-N1	177,5(2)	Si1-C1	187,2(2)	Si2-N1	177,5(2)
Si3-N2	177,4(2)	Si4-N2	175,8(2)		

Tabelle 53: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **58**

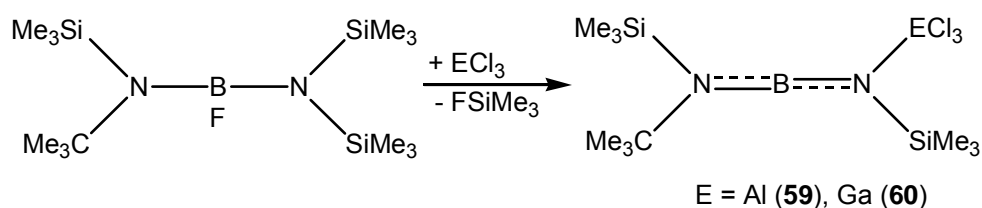
Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

F1-B1-N2	114,63(15)	F1-B1-N1	114,00(15)	N2-B1-N1	131,31(17)
N1-Si1-C9	106,02(8)	C1-Si1-C9	110,01(8)	N1-Si1-C2	116,65(7)
N1-Si1-C1	110,95(8)	C1-Si1-C2	107,41(9)	C9-Si1-C2	105,60(8)
B1-N1-Si1	116,80(12)	B1-N1-Si2	119,23(12)	Si1-N1-Si2	120,35(8)
B1-N2-Si4	124,82(12)	B1-N2-Si3	113,57(12)	Si4-N2-Si3	120,38(8)

Tabelle 54: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **58**

3.5.7 Umsetzung des *tert*-Butyltrimethylsilylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluor-borans mit AlCl_3 und GaCl_3

Werden AlCl_3 bzw. GaCl_3 mit *tert*-Butyltrimethylsilylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluor-boran ^[70] umgesetzt, wird in beiden Fällen eine Fluortrimethylsilanabspaltung unter Bildung der Addukte **59** und **60** beobachtet. Auf Grund der größeren Lewis-Basizität des *tert*-Butyl-Stickstoffs wurde vermutet, dass der Aluminium- bzw. Galliumsubstituent dort bevorzugt koordiniert und zur Abspaltung der benachbarten Trimethylsilylgruppe führt. Die Röntgenstrukturanalysen belegen jedoch, dass eine der Silylgruppen der HMDS-Einheit abgespalten wurde.



Gleichung 56: Synthese von **59** und **60**

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum des *tert*-Butyltrimethylsilylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluor-borans finden sich die Bis(trimethylsilyl)-gruppen im Vergleich zur *tert*-Butylaminosilylgruppe um ca. 3,2 ppm Tieffeld verschoben, was das Abspalten der stärker Lewis-basischen Silylgruppe in der Folgereaktion erklärt.

In den ^1H -, ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Spektren von **59** und **60** treten ähnliche Verschiebungen wie bei der vollständig silylierten Verbindung **48** auf.

Durch Umkristallisation aus Diethylether werden Einkristalle der Halogentrielladdukte erhalten, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Verbindungen **59** und **60** sind isostrukturell.

3.5.7.1 Kristallstruktur von **59**

Verbindung **58** kristallisiert aus *n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Der N-B-N-Winkel ist mit $175,8^\circ$ annähernd linear. Der Al-N-Abstand ist wie bei **48** verkürzt. Der N1-B1-Abstand ist im Vergleich zu B1-N2 um lediglich ca. 2 pm verkürzt.

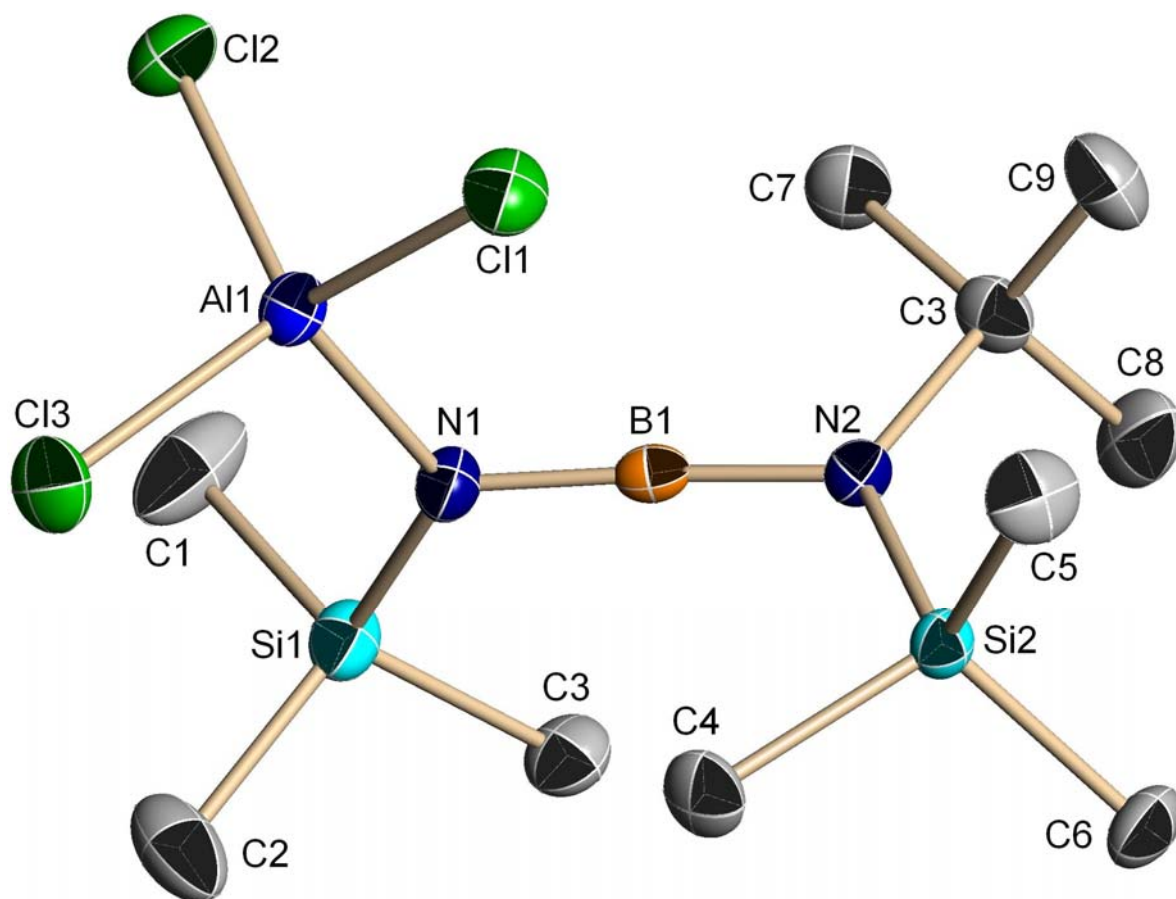


Abbildung 39: Kristallstruktur von **59** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen /pm mit Standardabweichung

N1-B1	132,1(5)	B1-N2	134,2(5)	Si1-N1	179,73(13)
N2-C3	156,1(13)	N2-Si2	180,3(4)	Al1-N1	188,55(13)
Al1-Cl1	213,97(6)	Al1-Cl2	213,29(6)	Al1-Cl3	212,43(6)

Tabelle 55: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **59**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-B1-N2	175,8(5)	Cl3-Al1-Cl2	111,78(3)	N1-Al1-Cl1	106,52(5)
B1-N1-Al1	115,1(4)	Si1-N1-Al1	125,83(7)	B1-N1-Si1	118,7(4)
B1-N2-C3	117,9(4)	B1-N2-Si2	114,6(3)	C3-N2-Si2	127,2(4)

Tabelle 56: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **59**

3.5.7.2 Kristallstruktur von **60**

Verbindung **60** kristallisiert aus Diethylether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Der Gallium-Stickstoff-Abstand ist auf Grund der Polaritätsunterschiede auf 193,7 pm verkürzt (Σ Kovalenzradien B, N = 225 pm^[56]), was zu einer, im Vergleich zu **59**, kürzeren N1-B1-Bindung führt. Der N-B-N-Winkel ist ca. 176°.

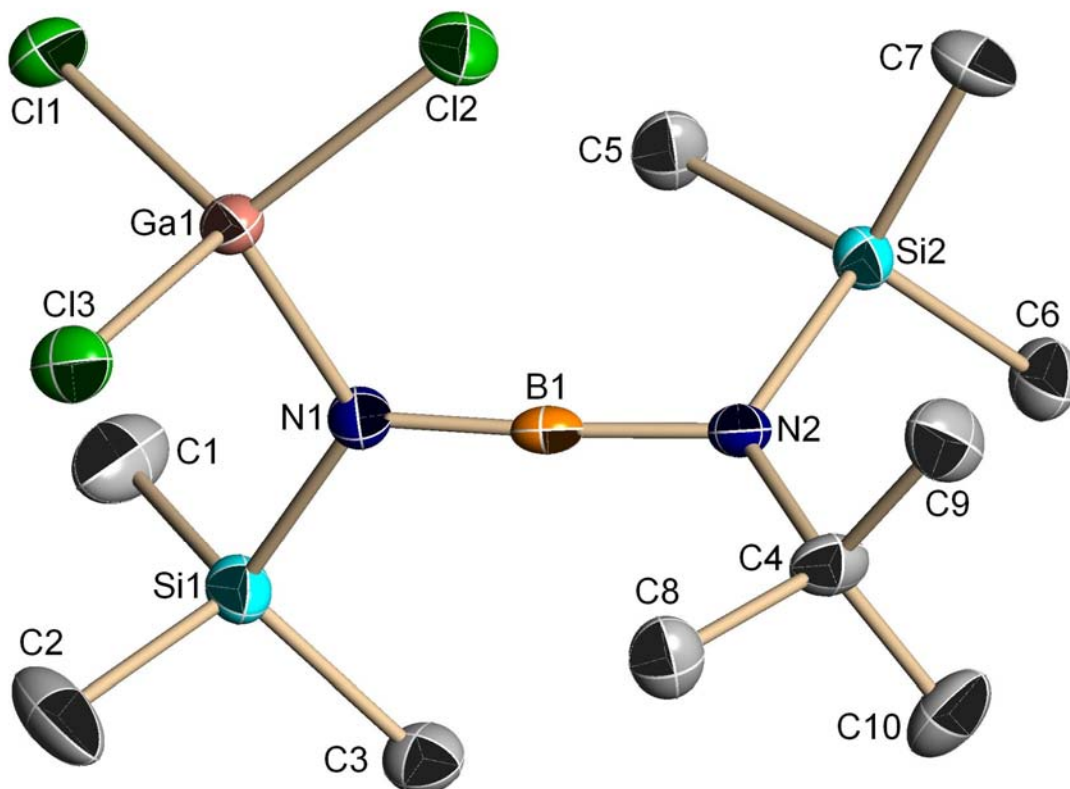


Abbildung 40: Kristallstruktur von **60** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen /pm mit Standardabweichung

Ga1-N1	193,67(12)	Ga1-Cl1	216,16(4)	Si1-N1	179,38(13)
N1-B1	131,6(5)	B1-N2	134,4(5)	N2-C4	155,0(12)
N2-Si2	180,1(3)				

Tabelle 57: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **60**

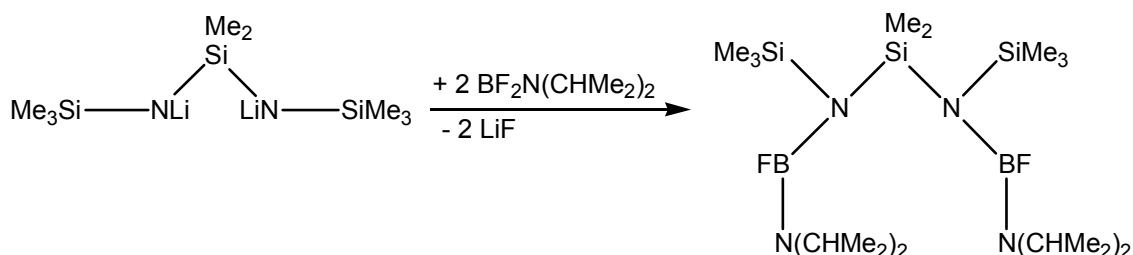
Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-B1-N2	176,1(5)	N1-Ga1-Cl1	109,15(4)	Cl1-Ga1-Cl3	112,06(18)
B1-N1-Ga1	115,0(4)	Si1-N1-Ga1	124,79(7)	B1-N1-Si1	120,0(4)
B1-N2-C4	118,1(4)	B1-N2-Si2	114,5(3)	C4-N2-Si2	127,3(4)

Tabelle 58: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **60**

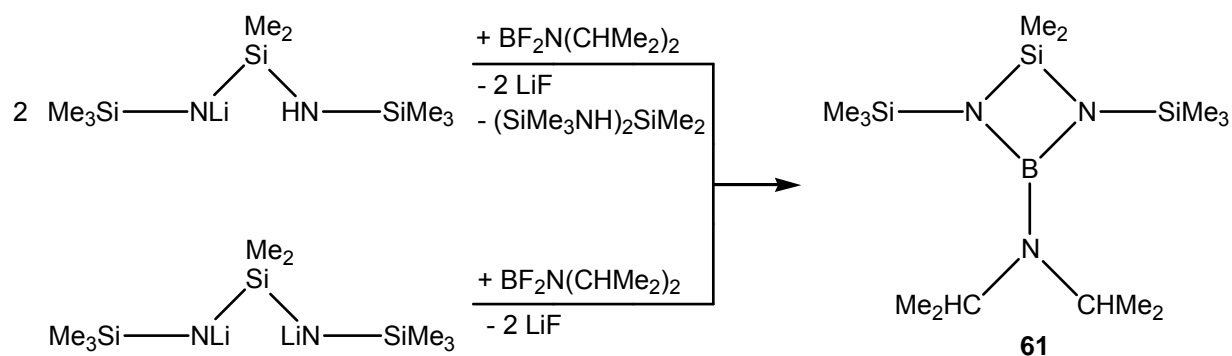
3.5.8 Versuch der Darstellung eines Bis(floursilylaminoborans)

Durch Reaktion der bimolaren Menge von Difluor-diisopropylamino-boran mit Dilithium-1,1,1,3,3,5,5,5-octamethyl-1,3,5-trisila-2,4-diamid sollte ein Bis(floursilylaminoboran) dargestellt und im Anschluss mit Trichloralan umgesetzt werden.



Gleichung 57: Geplante Synthese eines Bis(floursilylaminoborans)

Statt des erwarteten Produkts wurde **61** isoliert. Auch die Reaktion des Monolithiumsalzes in THF ^[40] mit dem Difluorboran führte, auf Grund einer eintretenden Umlithiierung, zur Bildung der Ringverbindung **61**.



Gleichung 58: Synthese von **61**

3.5.8.1 Kristallstruktur von **61**

Verbindung **61** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die endocyclischen Si-N-Abstände sind länger als die exocyclischen.

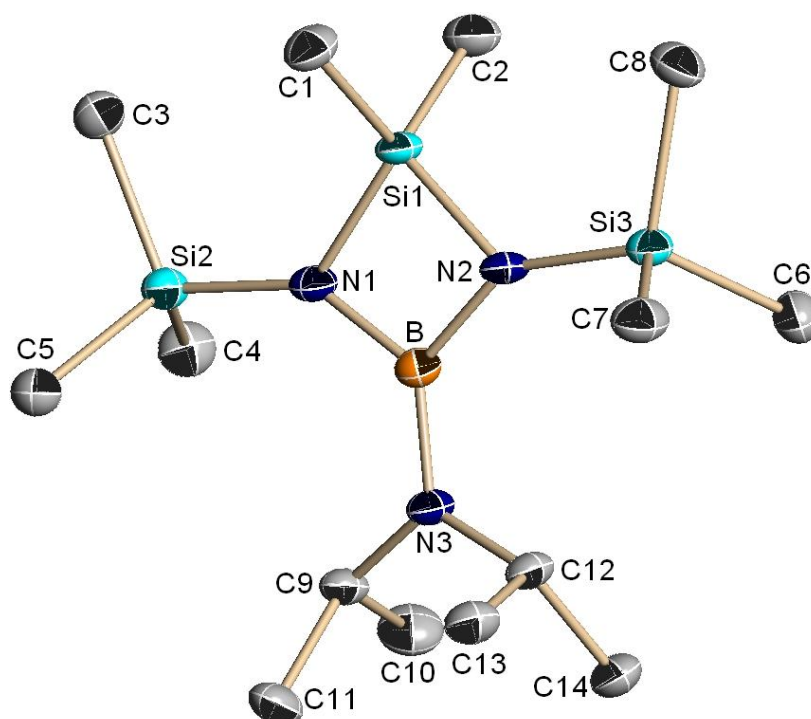


Abbildung 41: Kristallstruktur von **61** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B-N1	149,3(7)	B-N2	147,4(13)	B-N3	141,5(10)
Si1-N1	173,7(17)	Si1-N2	173,2(4)	Si2-N1	172,8(4)
Si3-N2	172,7(5)	N3-C9	147,6(7)	N3-C12	147,4(7)

Tabelle 59: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **61**

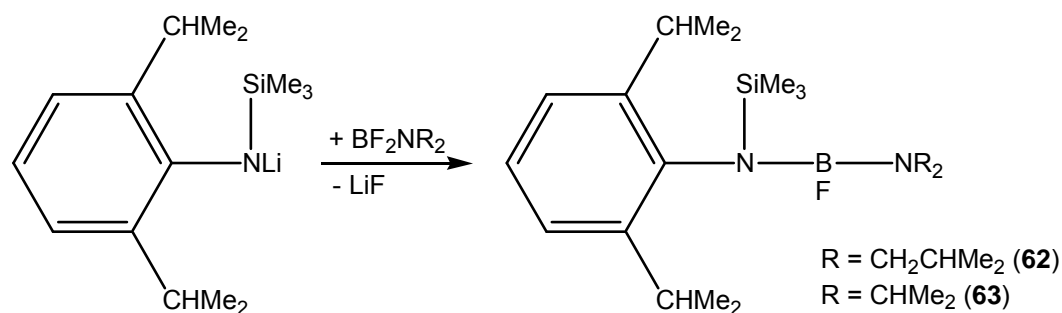
Bindungswinkel[°] mit Standardabweichung

N3-B-N2	129(4)	N3-B-N1	129(2)	N2-B-N1	103(2)
B-N1-Si2	144(3)	B-N1-Si1	86,5(15)	Si2-N1-Si1	129,5(15)
B-N2-Si3	143,8(10)	B-N2-Si1	87(3)	Si3-N2-Si1	129(4)
B-N3-C12	119(4)	B-N3-C9	119(5)	C12-N3-C9	121,4(17)
N2-Si1-N1	84(2)				

Tabelle 60: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **61**

3.5.9 Synthese arylsubstituierter Fluorsilylaminoborane

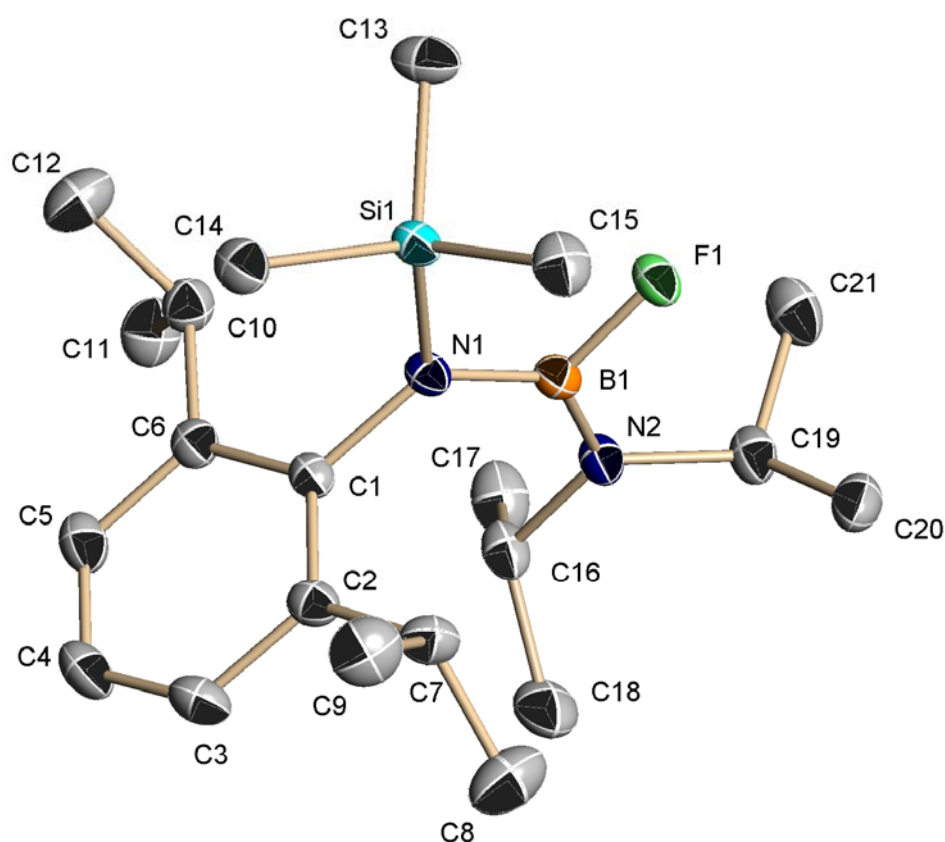
Im Folgenden wurde das Reaktionsverhalten Arylsilylamin-substituierter Fluorborane mit $AlCl_3$ untersucht werden. Hierfür wurde zunächst lithiiertes 2,6-Diisopropyl-trimethylsilyl-anilin mit Di(*iso*-butyl)amino-difluor-boran bzw. Difluor-diisopropylamino-boran umgesetzt.

Gleichung 59: Synthese von **62** und **63**

Während **62** bei Raumtemperatur flüssig ist, können durch Umkristallisation aus *n*-Hexan Kristalle von **63** erhalten werden, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

3.5.9.1 Kristallstruktur von **63**

Verbindung **63** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Der N1-Stickstoff ist planar umgeben ($\Sigma \angle \text{N1} = 359,9^\circ$).

Abbildung 42: Kristallstruktur von **63** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-N1	143,6(2)	B1-F1	137,31(19)	C1-N1	144,64(18)
Si1-N1	177,60(12)				

Tabelle 61: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **63**

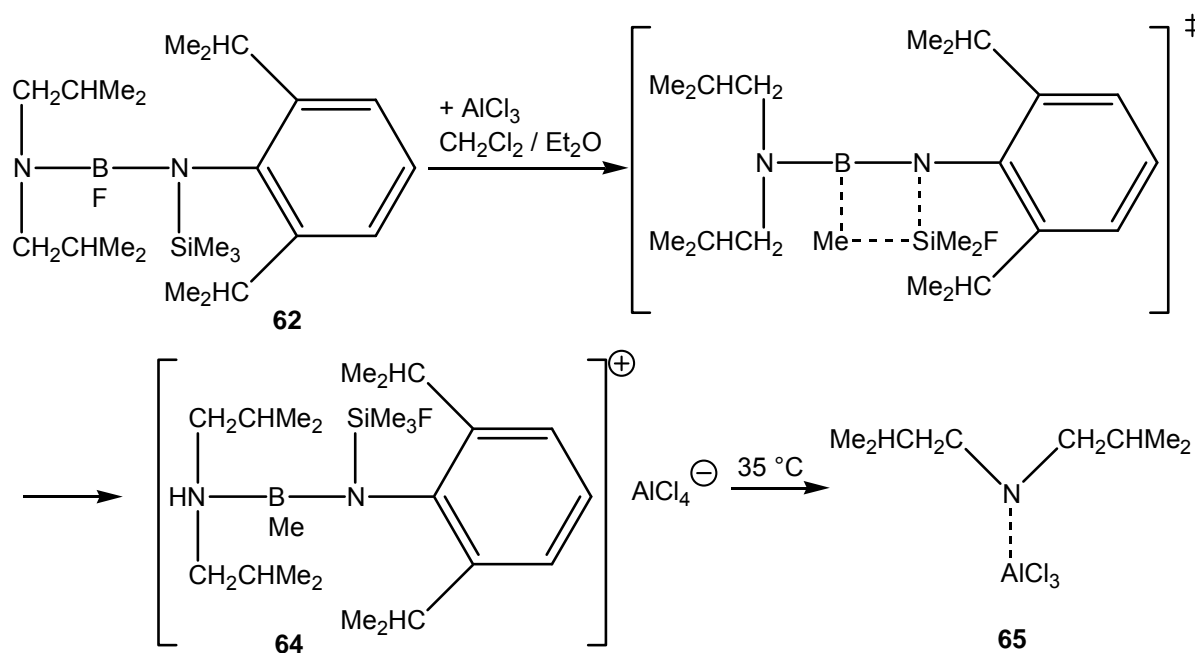
Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

C2-C1-N1	119,67(13)	N1-B1-F1	111,75(13)	C1-N1-Si1	118,47(9)
N1-C1-C6	119,85(13)	F1-B1-N2	115,17(13)	B1-N2-C19	120,43(12)
C6-C1-C2	120,45(13)	C1-N1-B1	124,14(12)	C19-N2-C16	114,39(12)
N1-B1-N2	133,08(14)	B1-N1-Si1	117,28(10)	B1-N2-C16	125,15(13)

Tabelle 62: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **63**

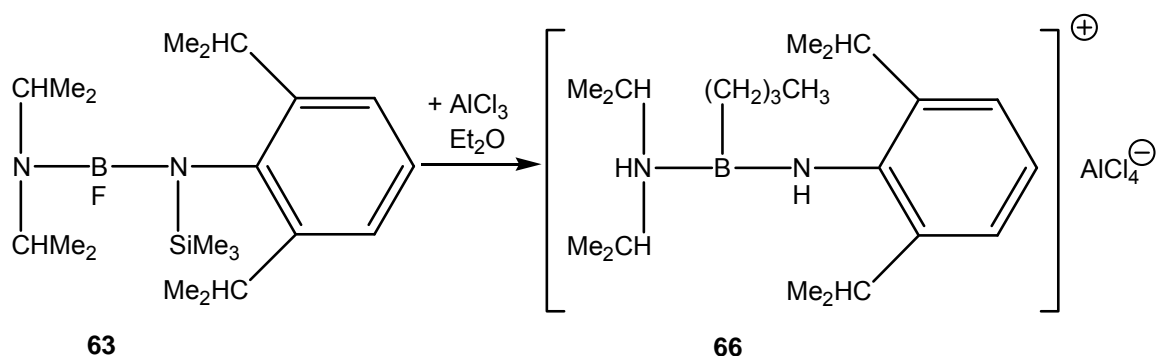
3.5.10 Umsetzung von **62** und **63** mit AlCl_3

Wird **62** mit AlCl_3 in Diethylether/ Dichlormethan versetzt und unter Rückfluss erhitzt, findet eine Spaltung der Bor-Alkylstickstoff-Bindung statt, wobei Di(*iso*-butyl)amin als AlCl_3 -Addukt isoliert werden kann (**65**). Indem die Reaktionstemperatur nicht über $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird, gelingt es die thermodynamisch instabile Zwischenstufe (**64**) zu isolieren. Wahrscheinlich findet im ersten Schritt eine AlCl_3 -katalysierte Abspaltung des Trimethylfluorsilans statt (vgl. Gleichung 46), welches an die B-N-Bindung des intermediär entstehenden Iminoborens addiert. Das Friedel-Crafts-Addukt des AlCl_3 ist ein möglicher Protonenlieferant, was eine Erklärung für die Protonierung des Di(*iso*-butyl)stickstoffs sein kann. Verbindung **64** ist das erste bisher bekannte Amin-Addukt eines Boriniumions.

Schema 3: Synthese von **64** und **65**

Wird Verbindung **63** mit Trichloralalan (nur in Diethylether) versetzt, zeigt die Kristallstruktur des, bei 0 °C isolierten, Feststoffs ebenfalls die Existenz eines (thermodynamisch instabilen) Diisopropylaminaddukts an einem Boriniumion mit AlCl_4^- als Gegenion (**66**).

Die „sehr ungewöhnlichen“^[69] Reaktionsmechanismen konnten noch nicht vollständig geklärt werden. DFT-Rechnungen können hierbei ein besseres Verständnis der Prozesse liefern. Auf Grund des entstandenen Trimethylfluorsilans bei der Synthese von Verbindung **66** wird jedoch als erste Stufe eine AlCl_3 -katalysierte Fluorsilanabspaltung angenommen (vgl. 3.6.1). Es kommt wahrscheinlich aus elektronischen oder sterischen Gründen nicht zu einer Anlagerung des Trichloralalans an den Anilinstickstoff. Stattdessen ist die Addition von, aus einer Etherspaltung^[65] entstehenden, Ethyl- bzw. Ethenresten am Boratom denkbar. Die Protonierung der beiden Stickstoffatome sowie die Ausbildung des Tetrachloraluminatanions benötigen ebenfalls weitere Studien.



Schema 4: Synthese von **66**

3.5.10.1 Kristallstruktur von **64**

Auf Grund einer nicht zuzuordnenden Restelektronendichte am Arylring können keine verlässlichen Aussagen über Bindungslängen und -winkel getroffen werden. Weiterhin wird die Struktur auf Grund von Fehlordnungsproblemen am Silicium als ball-and-stick Modell abgebildet.

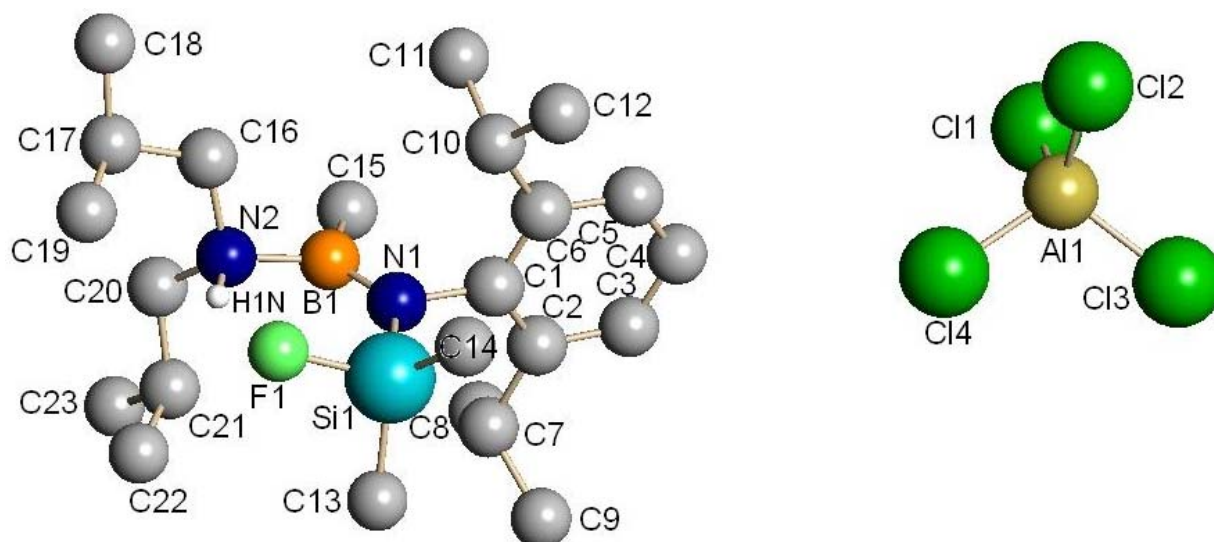


Abbildung 43: Ball-and-stick Modell der Kristallstruktur von **64** ohne CH-Wasserstoffatome

3.5.10.2 Kristallstruktur von **65**

Verbindung **65** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Stickstoff-Aluminiumadduktbindung ist mit 196 pm weitaus größer als bei **48** (188 pm).

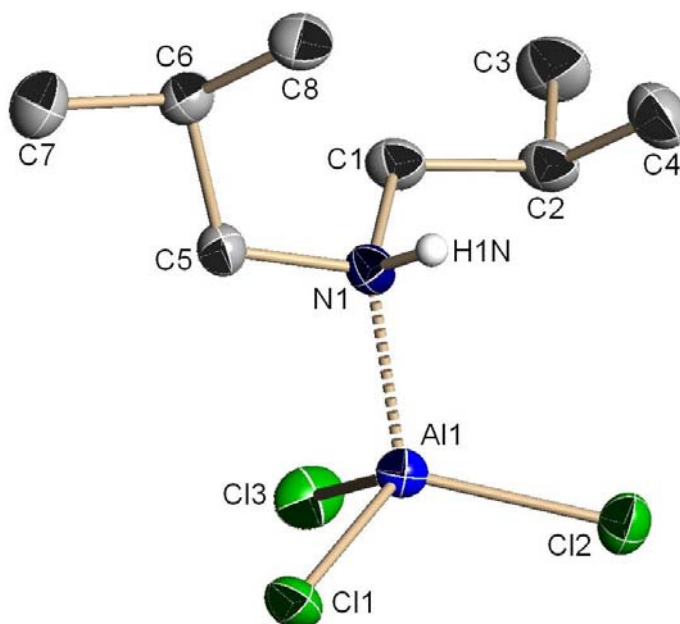


Abbildung 44: Kristallstruktur von **65** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...)/pm mit Standardabweichung

N1-C1	150,9(2)	N1-C5	151,6(2)	N1-Al1	196,0(1)
Al1-Cl3	211,5(1)	Al1-Cl2	211,5(1)	Al1-Cl1	212,8(1)

Tabelle 63: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **65**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

C1-N1-C5	111,08(10)	C1-N1-Al1	114,11(8)	C5-N1-Al1	110,54(8)
N1-Al1-Cl3	105,29(4)	N1-Al1-Cl2	110,79(4)	Cl3-Al1-Cl2	112,64(2)
N1-Al1-Cl1	107,44(4)	Cl3-Al1-Cl1	111,21(2)	Cl2-Al1-Cl1	109,30(2)

Tabelle 64: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **65**

3.5.10.3 Kristallstruktur von **66**

Verbindung **66** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die B1-N1-Bindung ist mit 137,8 pm im Vergleich zu einer Bor-Stickstoffeinfachbindung verkürzt. Die B1-N2-Bindung ist im Vergleich dazu weitaus länger (157,1 pm). Der Diisopropylaminsubstituent bedingt eine Verkürzung des, beim Boriniumion linear erwarteten, N1-B1-C13-Winkels ($124,4^\circ$).

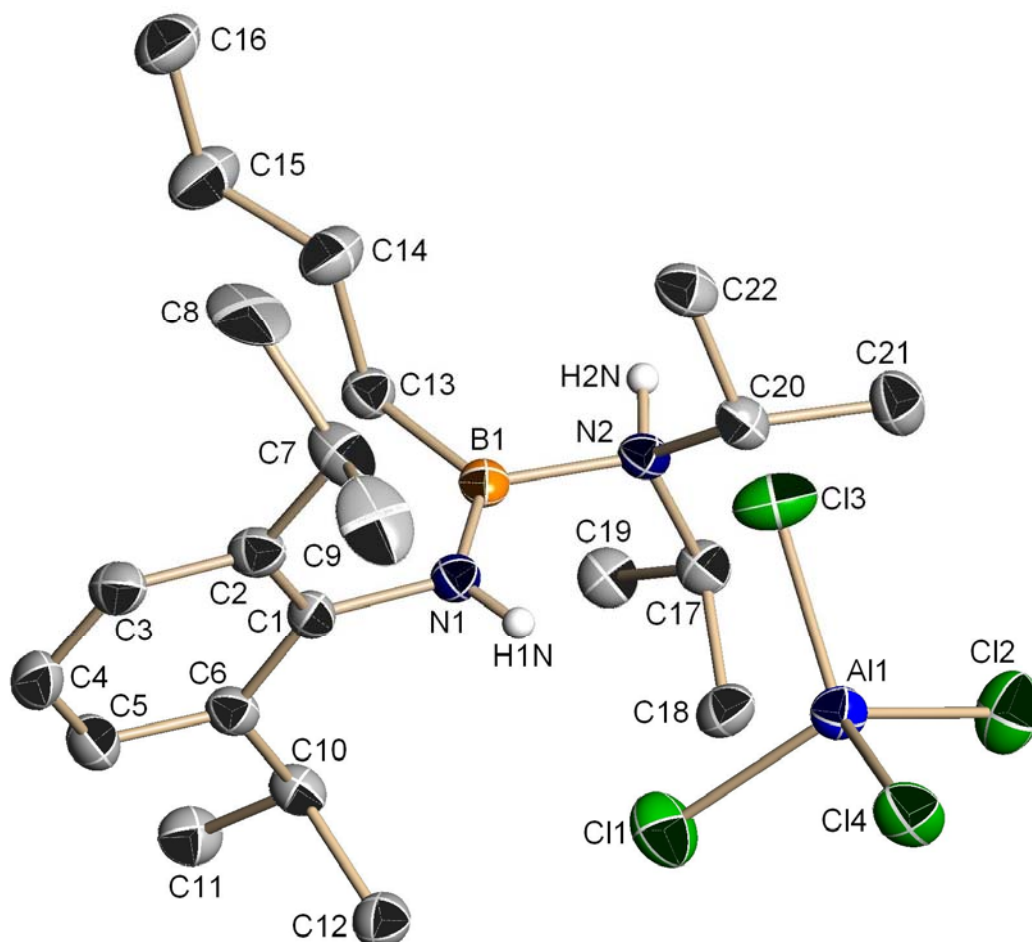


Abbildung 45: Kristallstruktur von **66** ohne CH-Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-N1	137,8(3)	B1-N2	157,1(3)	B1-C13	156,4(3)
N1-C1	145,8(3)	N1-H1A	88,0	N2-C17	154,1(3)
N2-H2N	86,9	Al1-Cl3	211,9(1)		

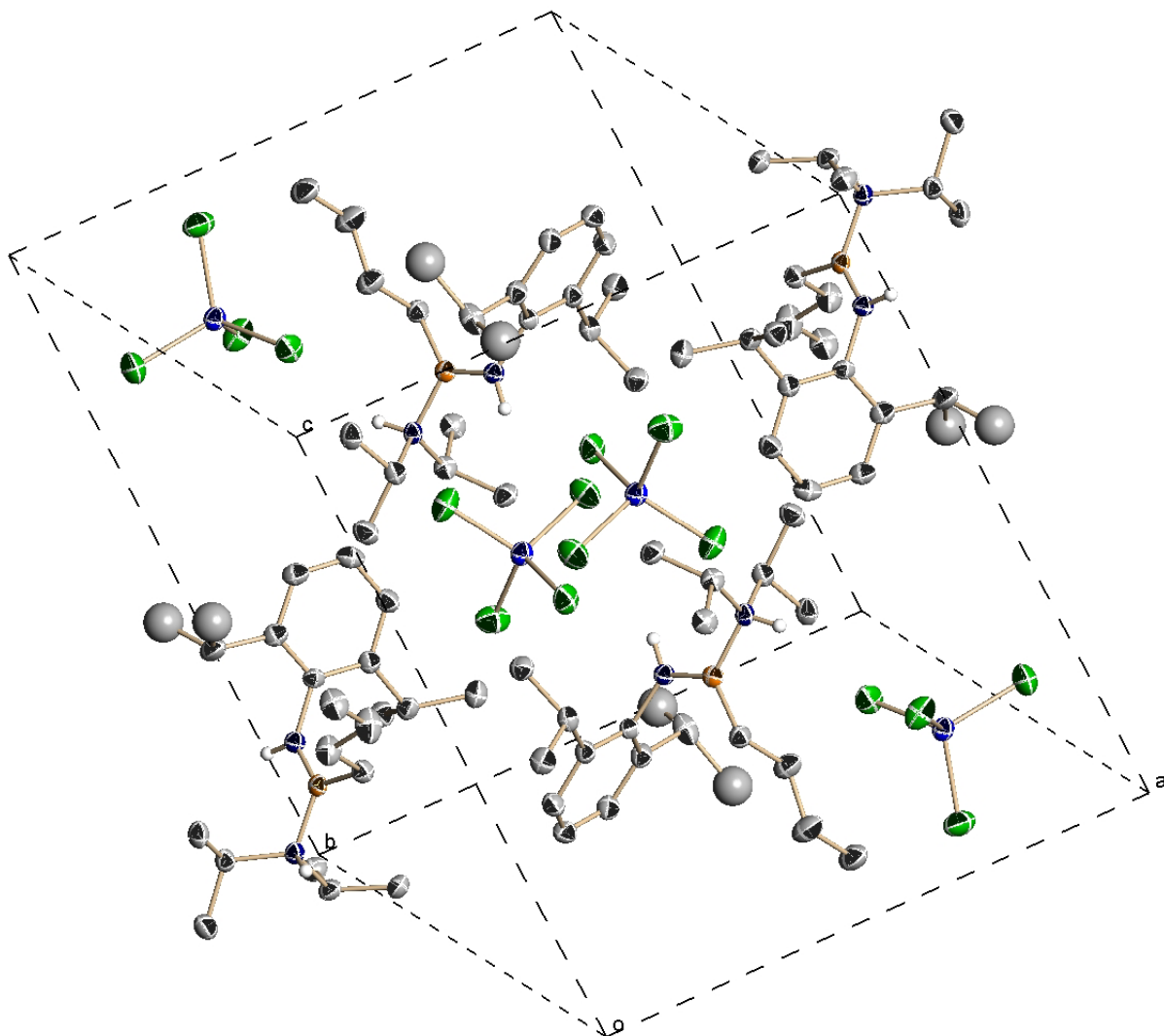
Tabelle 65: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **66**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-B1-C13	124,4(2)	N1-B1-N2	118,3(2)	C13-B1-N2	117,3(2)
B1-N1-C1	123,3(2)	B1-N1-H1A	118,34	H1A-N1-C1	118,35
C20-N2-C17	114,48(18)	C20-N2-B1	114,61(17)	C17-N2-B1	113,56(18)
H2N-N2-C17	102,73	H2N-N2-B1	104,46	C20-N2-H2N	105,26

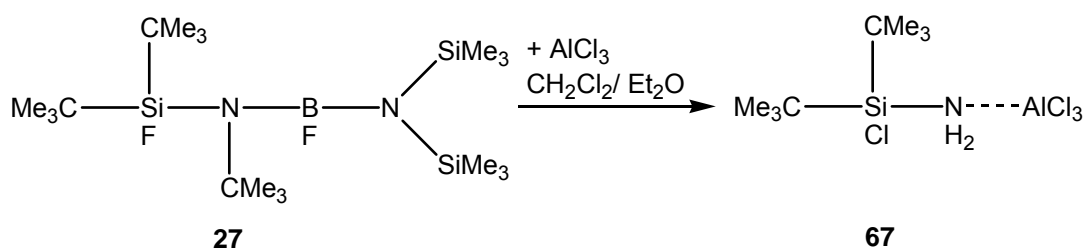
Tabelle 66: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **66**

Es kann kein intra- oder intermolekularer Kontakt des AlCl_4^- -Anions zum Diisopropylamin oder Boratom festgestellt werden.

Abbildung 46: Anordnung der Moleküle von **66** in der Elementarzelle ohne CH-Wasserstoffatome

3.5.11 Umsetzung von **27** mit AlCl_3 in CH_2Cl_2

Verbindung **27** reagiert wie **62** erst nach Zugabe von Methylchlorid zum AlCl_3 -Diethylethergemisch. Auch hierbei kommt es zur Protonierung des Stickstoffatoms, wobei unerwartet die Stickstoff-Kohlenstoffbindung gespalten wird. Das IR-Spektrum der Verbindung **67** zeigt drei, jeweils durch AlCl_3 verbreiterte, symmetrische und asymmetrische NH_2 -Valenz- bzw. -Deformationsschwingungen. Weiterhin findet ein Fluor-Chloraustausch am Silicium statt. Auch hierbei konnte der Reaktionsmechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt werden.



Schema 5: Synthese von **67**

Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt die infrarot- und massenspektroskopisch vermutete Verbindung.

3.5.11.1 Kristallstruktur von 67

Verbindung **67** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/n$.

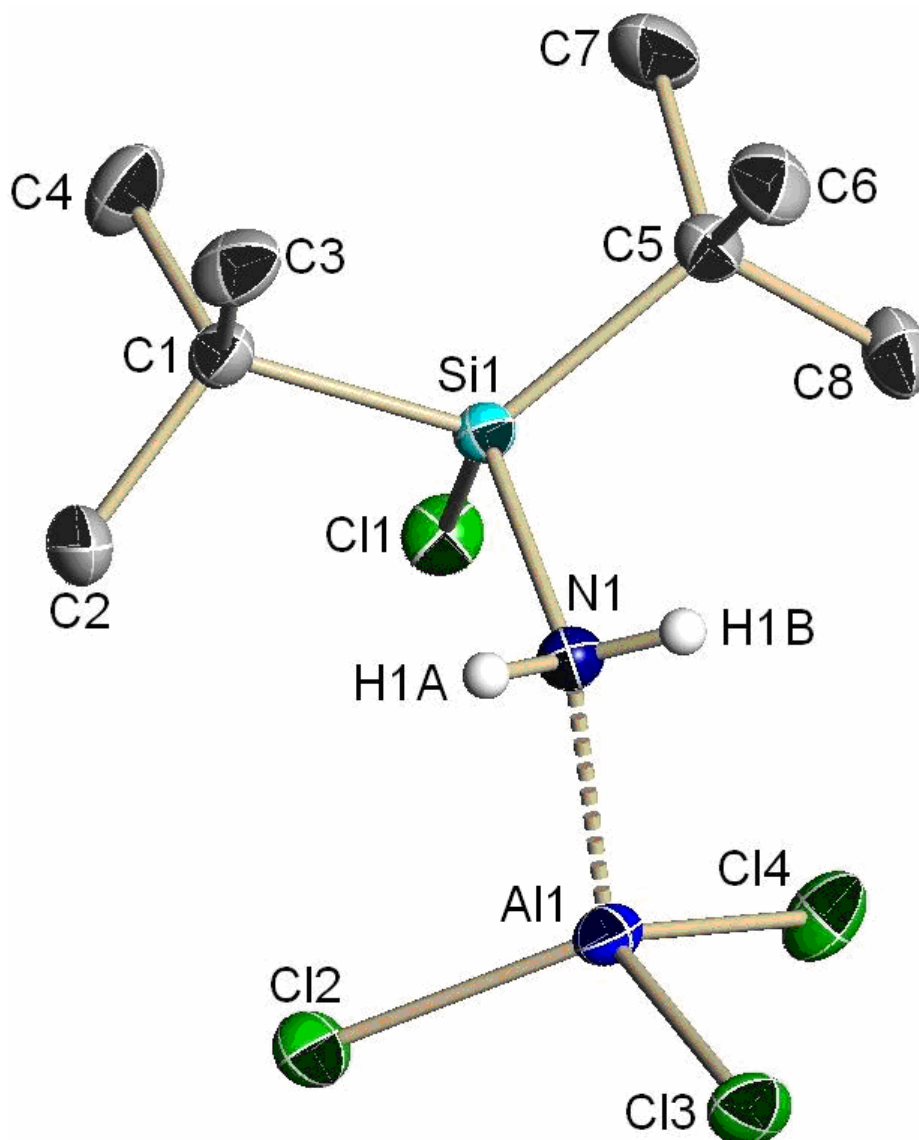


Abbildung 47: Kristallstruktur von **67** ohne Methylwasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...) / pm mit Standardabweichung

Al1...N1	195,37(14)	Al1-Cl2	210,68(6)	Cl1-Si1	204,78(6)
N1-Si1	183,82(14)	N1-H1A	84,6	N1-H1B	82,7

Tabelle 67: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **67**

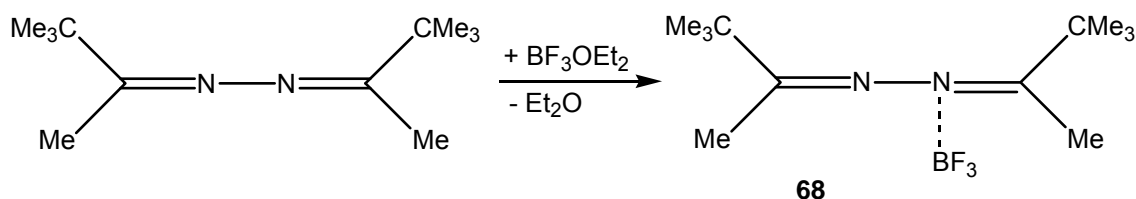
Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

Cl4-Al1-Cl3	107,10(3)	N1-Al1-Cl2	107,34(5)	N1-Al1-Cl4	108,49(5)
Cl2-Al1-Cl4	116,60(3)	N1-Al1-Cl3	104,98(5)	Cl2-Al1-Cl3	111,69(3)
Si1-N1-Al1	124,33(7)	Si1-N1-H1A	107,74	H1A-N1-Al1	104,48

Tabelle 68: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **67**

3.5.12 Synthese von Fluor-hydrizon- bzw. Fluor-ketazin-silylamino-boranen ^[75]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin bisher unbekannte silylaminsubstituierte Fluorborylhydrazone bzw. -ketazine synthetisiert und mit Trichloralan umgesetzt. Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin reagiert mit Trifluorborandiethyletherat zum destillierbaren Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin-trifluorboranaddukt (**68**).



Gleichung 60: Synthese von **68**

Der Borkern ist in **68** stark abgeschirmt ($\delta^{11}\text{B} = -1,40$ ppm), was auf den +M-Effekt der Substituenten Fluor und Stickstoff zurückzuführen ist. Das scharfe ^{11}B -NMR-Signal zeigt vierfach koordiniertes Bor.

Da die *tert*-Butyl- sowie Methylgruppen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gleiche Signale zeigen, findet bei Raumtemperatur ein ständiger Austausch der BF_3 -Einheit statt. Diese Fluktuation wird bei der Kristallisation des Moleküls unterbunden. Die Kristallstruktur von **68** zeigt die Koordination der Fluorborylgruppe zu nur einem Stickstoffatom.

3.5.12.1 Kristallstruktur von **68**

Verbindung **68** kristallisiert aus Diethylether orthorhombisch in der Raumgruppe Pna_2_1 . Auf Grund des B-N-Kontakts ist die N1-C1-Bindung um ca. 2 pm länger als der N2-C7-Abstand.

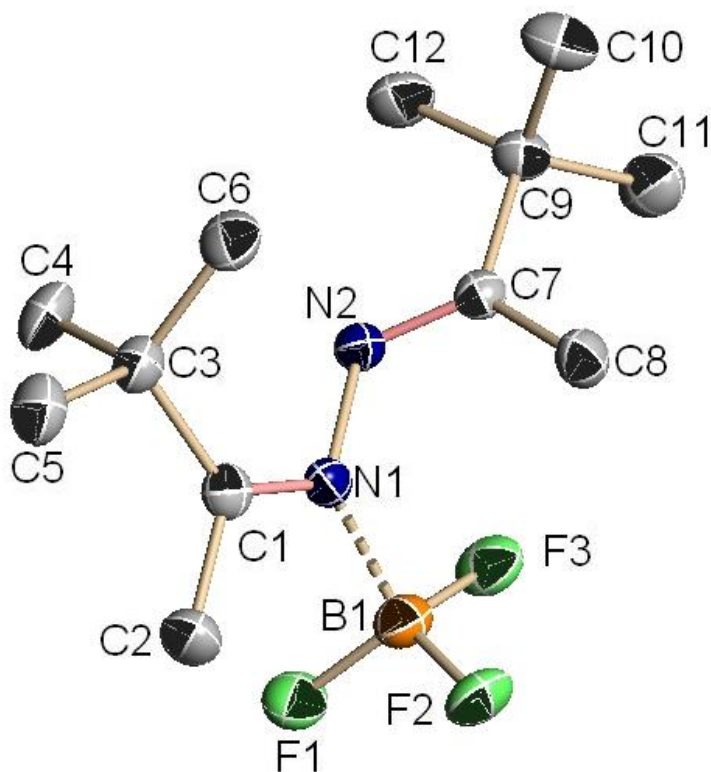


Abbildung 48: Kristallstruktur von **68** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...)/pm mit Standardabweichung

F1-B1	137,0(3)	N1-C1	129,3(3)	N1-N2	143,3(3)
N3-N4	143,5(3)	N2-C7	127,2(3)	N3-C13	128,9(3)
N3-B2	165,0(3)	N1...B1	166,2(3)		

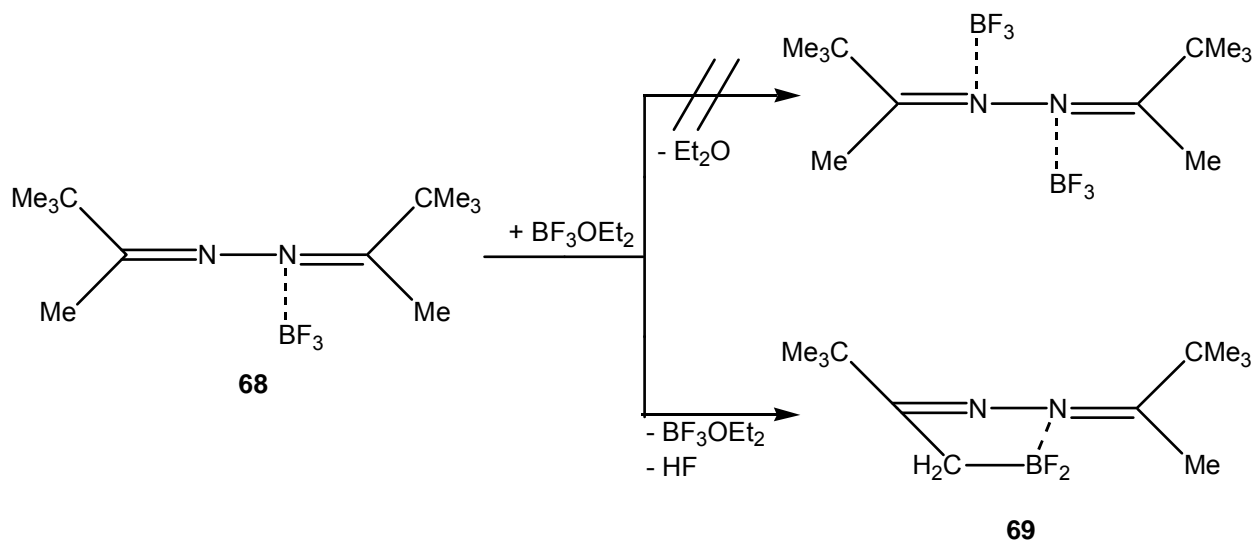
Tabelle 69: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **68**

Bindungswinkel^o mit Standardabweichung

C1-N1-N2	119,68(19)	C1-N1-B1	124,99(19)	N2-N1-B1	113,93(17)
C7-N2-N1	115,53(18)	F3-B1-F1	111,44(19)	F3-B1-F2	111,5(2)
F1-B1-F2	112,1(2)	F3-B1-N1	106,59(18)	F1-B1-N1	108,39(19)
F2-B1-N1	106,45(18)				

Tabelle 70: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **68**

Wird **68** nochmals mit Trifluorborandiethyletherat umgesetzt, bildet sich nicht das Bis(trifluorboran)addukt, sondern **69** ^[76], d.h. BF_3OEt_2 fungiert in dieser Reaktion als HF-Fänger.



Gleichung 61: Synthese von **69**

3.5.12.2 Kristallstruktur von **69**

Verbindung **69** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$.

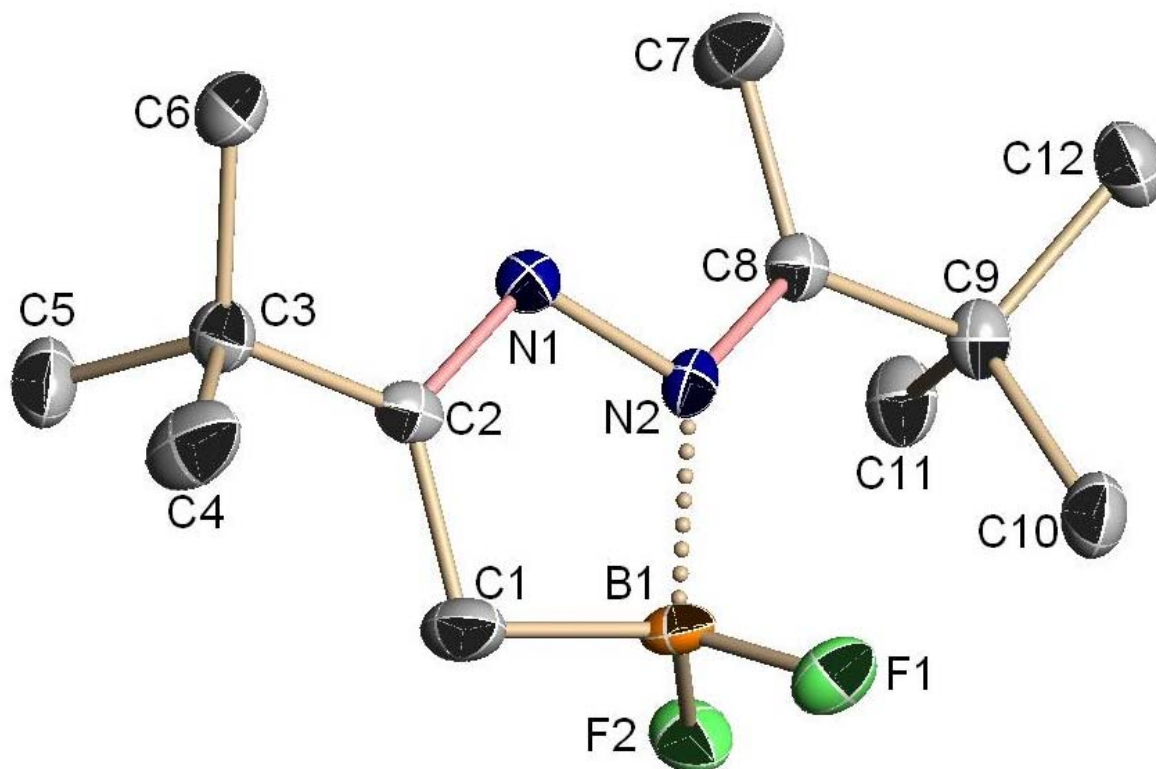


Abbildung 49: Kristallstruktur von **69** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen (-) bzw. intramolekulare Atomabstände (...) /pm mit Standardabweichung

B1-F1	137,8(5)	B1-F2	139,9(5)	B1-C1	158,9(6)
B1...N2	168,4(5)	N1-C2	129,2(4)	N1-N2	143,8(4)
N2-C8	129,8(4)				

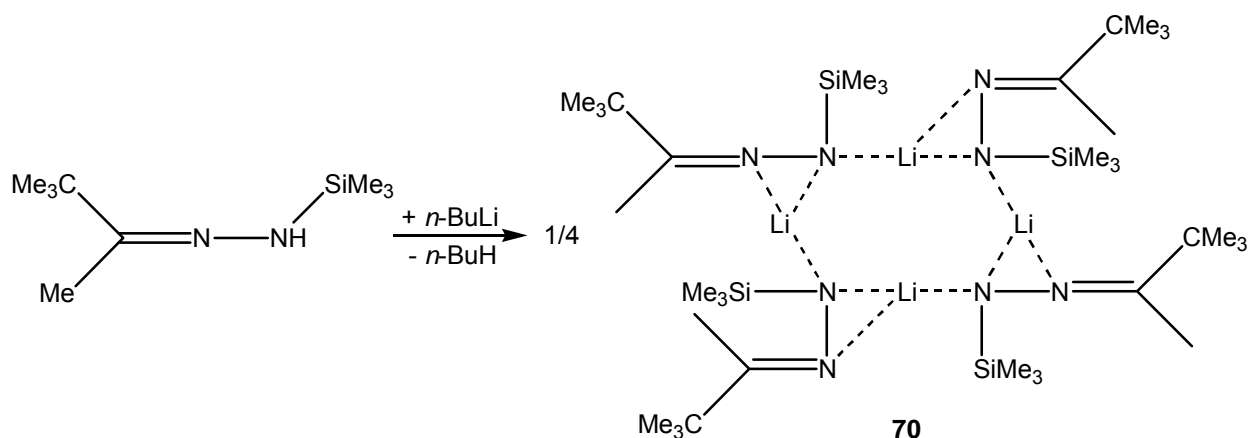
Tabelle 71: Ausgewählte Bindungslängen bzw. intramolekulare Atomabstände der Verbindung **69**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

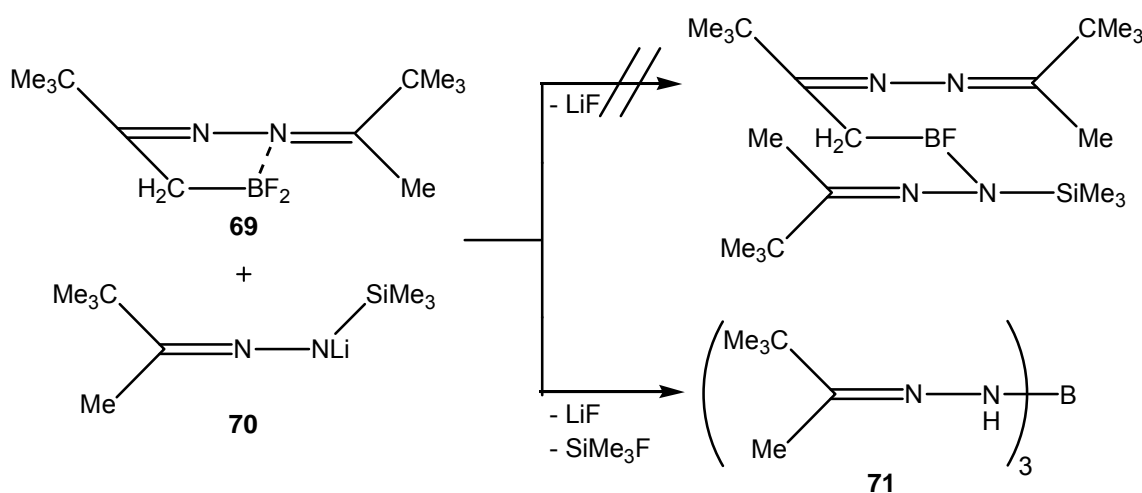
F1-B1-F2	111,1(3)	F2-B1-C1	115,4(3)	F1-B1-N2	108,3(3)
F1-B1-C1	115,0(3)	F2-B1-N2	107,5(3)	C1-B1-N2	98,2(3)
C2-N1-N2	109,8(3)	C8-N2-N1	114,1(3)	C8-N2-B1	137,3(3)
N1-N2-B1	108,4(3)	C2-C1-B1	104,8(3)		

Tabelle 72: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **69**

Wird Verbindung **69** mit lithiiertem *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-hydrizon (**70**) umgesetzt, bildet sich statt der erwarteten Hydrizon-Ketazinverbindung in einem noch nicht vollständigen Reaktionsverlauf unter Trimethylfluorsilan- und Lithiumfluoridabspaltung das Tris(*tert*-butylmethyl-hydrizon)boran (**71**).



Gleichung 62: Synthese von **70**



Schema 6: Synthese von **71**

3.5.12.3 Kristallstruktur von **70**

Verbindung **70** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/n$. Die Lithiumionen sind jeweils zu einem Stickstoffatom „end-on“ und zur Hydrazineinheit eines benachbarten Hydrazonmoleküls „side-on“ koordiniert, was zur Ausbildung von vier dreigliedrigen Ringen führt. Die Lithiumionen und Stickstoffatome des tetrameren Lithiumsalzes bilden einen zentralen achtgliedrigen Ring.

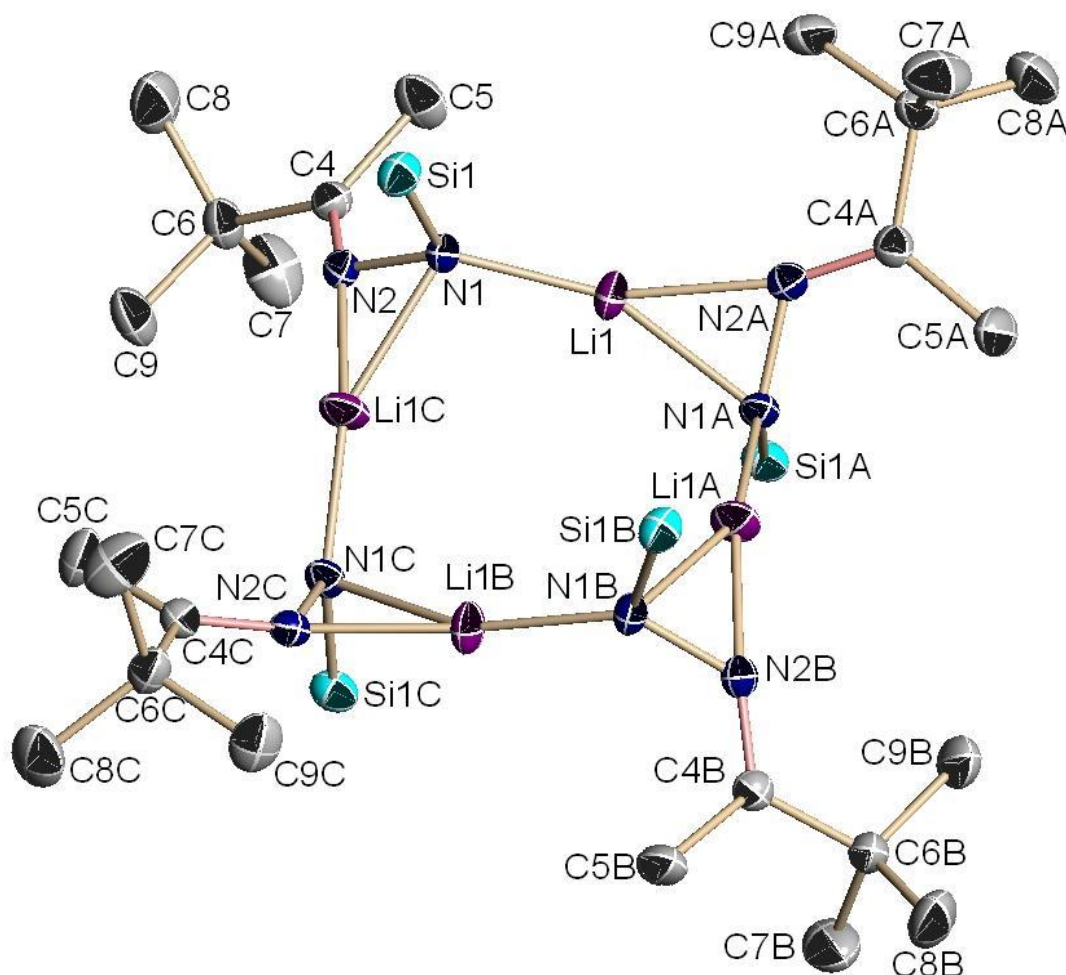


Abbildung 50: Kristallstruktur von **70** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

Si1-N1	171,8(3)	Li1-N1	191,0(6)	Li1-N2A	194,0(6)
Li1-N1A	205,6(6)	N1-N2	145,1(3)	N2-C4	127,6(4)

Tabelle 73: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **70**

Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-Li1-N2B	156,8(3)	N1-Li1-N1B	153,8(3)	N2B-Li1-N1B	42,48(14)
N2-N1-Si1	111,04(18)	N2-N1-Li1	127,6(2)	Si1-N1-Li1	121,1(2)
N2-N1-Li1A	64,5(2)	Si1-N1-Li1A	100,6(2)	Li1-N1-Li1A	108,5(3)
C4-N2-N1	120,3(2)	C4-N2-Li1A	161,8(3)	N1-N2-Li1A	73,0(2)

Tabelle 74: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **70**

3.5.12.4 Kristallstruktur von 71

Verbindung **14** kristallisiert aus *n*-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Das Boratom ist planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$). Die N-N-Bindungen sind im Vergleich zu **68** oder **70** um 4 - 6 pm verkürzt.

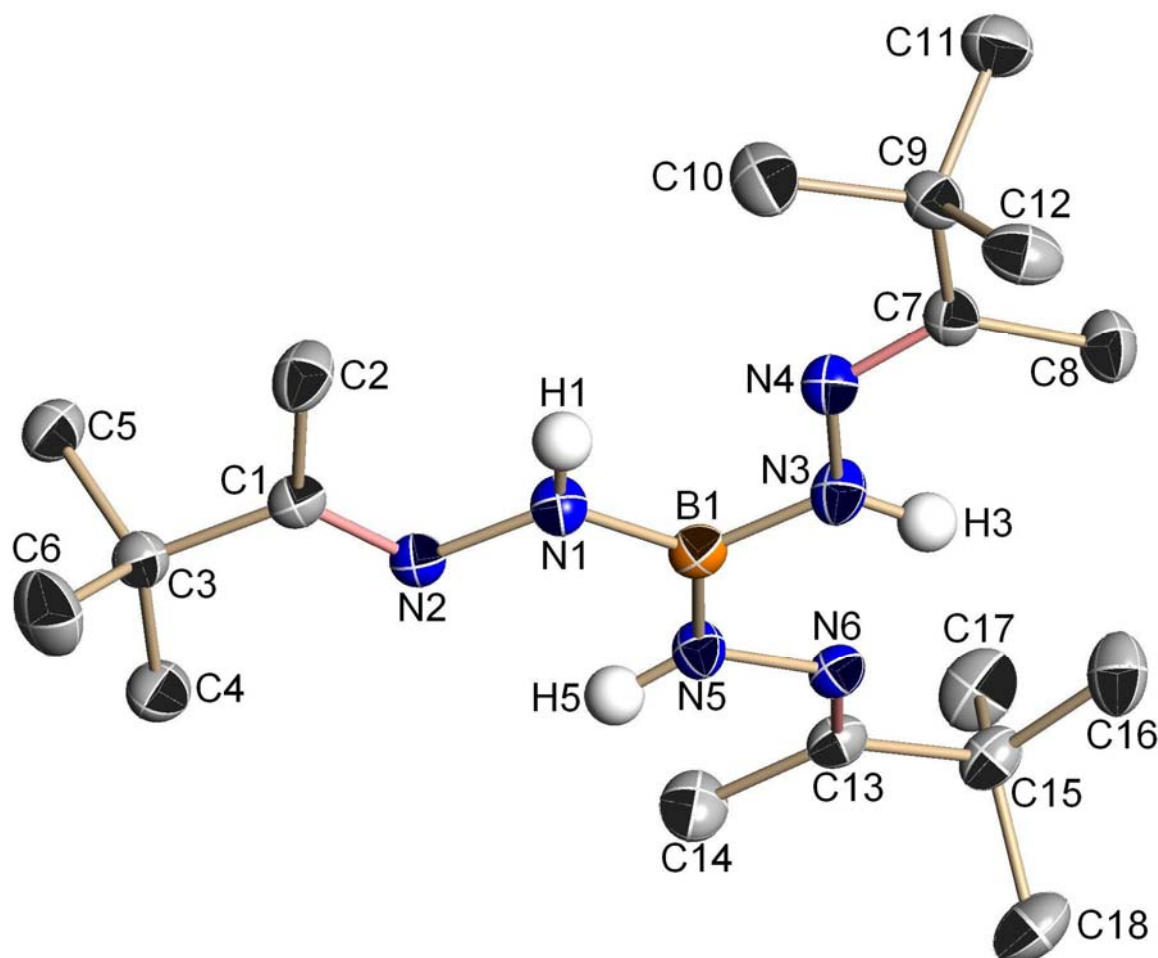


Abbildung 51: Kristallstruktur von **71** ohne Methylwasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

N1-B1	141,86(18)	N3-B1	142,5(2)	N5-B1	142,38(19)
N2-N1	138,77(16)	N2-C1	128,74(17)	C1-C2	150,4(2)
C3-C1	152,6(2)	N1-B1	88,0		

Tabelle 75: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **71**

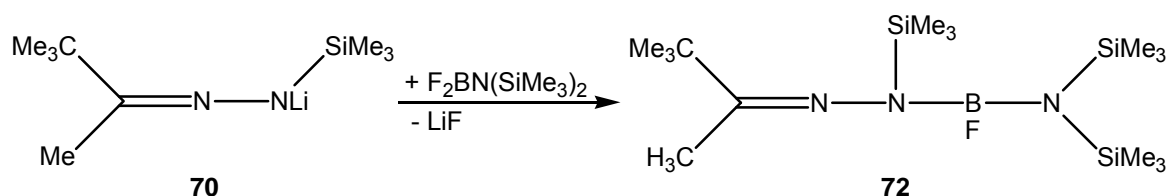
Bindungswinkel/° mit Standardabweichung

N1-B1-N5	121,42(13)	N1-B1-N3	118,58(12)	N5-B1-N3	119,96(12)
C1-N2-N1	117,59(11)	N2-N1-B1	121,98(11)	N2-N1-H1	119,01
H1-N1-B1	119,00	N2-C1-C2	123,02(13)	N2-C1-C3	118,23(12)

Tabelle 76: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **71**

3.5.12.5 Synthese von Hydrazonen mit der Struktureinheit N(Si)-BF-N(Si)

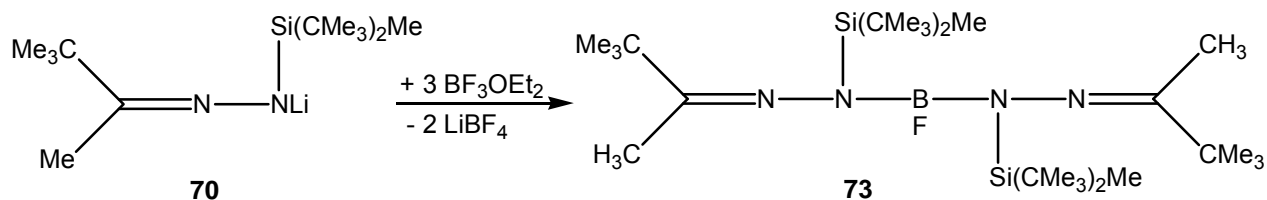
Wird das Lithiumsalz **70** mit Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran umgesetzt, so kann das (*tert*-Butylmethylketon-trimethylsilyl-hydrazono)-fluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran (**72**) isoliert werden.



Gleichung 63: Synthese von **72**

Das ^{13}C -NMR-Signal der Methylkohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen spaltet zu einem Dublett auf, wobei die $^6J_{\text{CF}}$ -Kopplung mit 3,3 Hz ungewöhnlich groß ist. Auf Grund des $-\text{I}$ -Effekts der Hydrazineinheit ist das Siliciumatom der Hydrazinsilylgruppe mit 8,51 pm stärker Tieffeld verschoben als die Aminosilylgruppen.

Ein weiteres Hydrazon mit der Einheit N(Si)-BF-N(Si) wurde bereits im Arbeitskreis Klingebiel synthetisiert^[77] und im Rahmen dieser Arbeit erneut dargestellt.



Gleichung 64: Synthese von **73**^[77]

Auf Grund fehlender Strukturdaten wurde die Verbindung röntgenographisch untersucht.

3.5.12.6 Kristallstruktur von 73

73 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Trotz der voluminösen Stickstoffsubstituenten sind B1, N1 und N2 planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 359,8^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 359,8^\circ$).

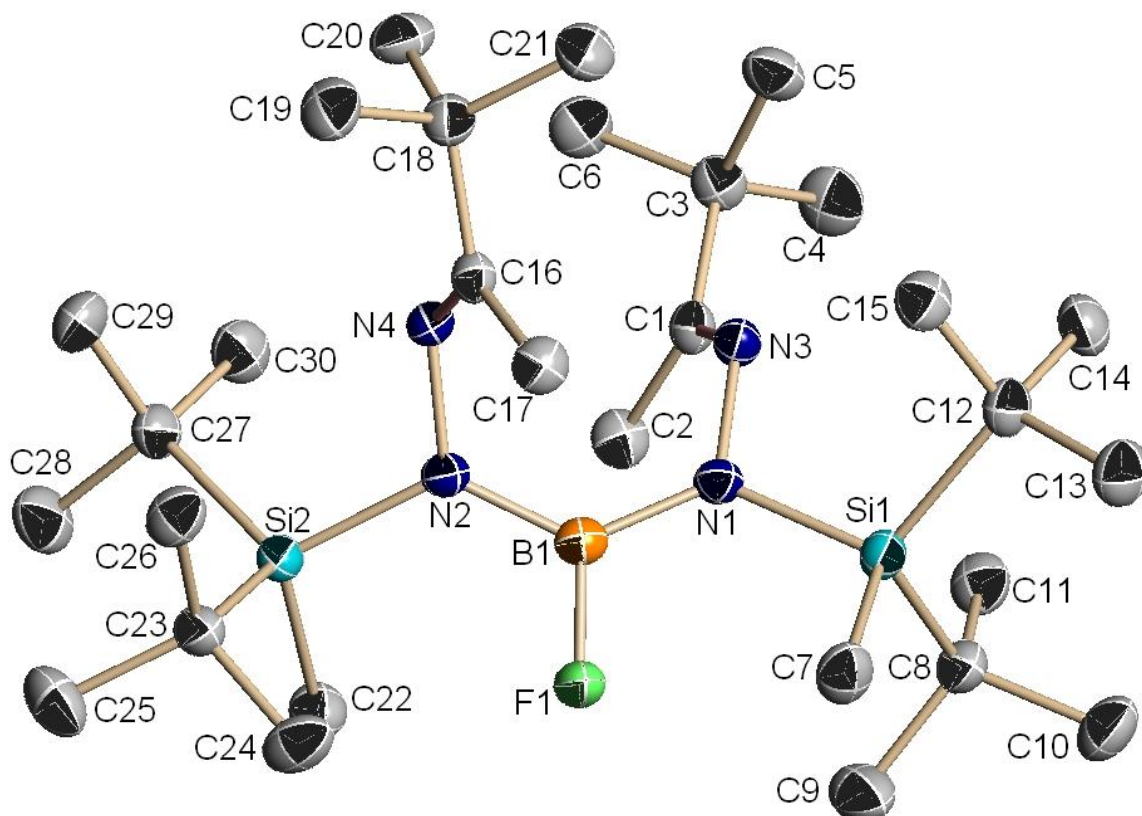


Abbildung 52: Kristallstruktur von 73 ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

B1-F1	136,1(2)	B1-N1	142,6(2)	B1-N2	142,7(2)
Si1-N1	178,6(1)	N1-N3	145,0(2)	N3-C1	128,0(2)

Tabelle 77: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 73

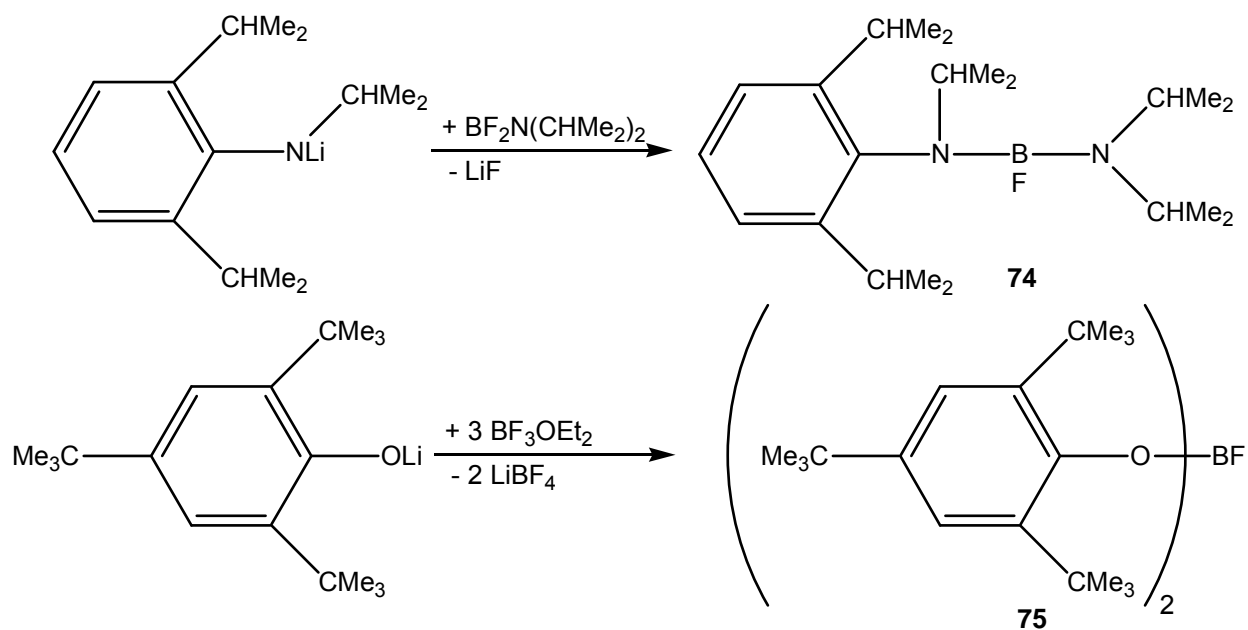
Bindungswinkel^o mit Standardabweichung

F1-B1-N1	114,75(12)	F1-B1-N2	114,89(12)	N1-B1-N2	130,36(13)
B1-N1-N3	121,47(10)	B1-N1-Si1	126,59(9)	N3-N1-Si1	111,76(8)
C1-N3-N1	116,59(11)				

Tabelle 78: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung 73

3.5.13 Synthese bisher unbekannter Fluorborane als Vorstufe für die Bildung von Boriniumionen

Für die Synthese neuartiger Borkationen wurden zwei Fluorborane mit der Struktur-einheit $R_2N-BF-NR_2$ und $RO-BF-OR$ synthetisiert, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Difluorboryl-substituierten Verbindungen konnten nicht über die Reaktion der Lithiumsalze mit BF_3OEt_2 isoliert werden (vgl. Gleichung 51 ^[72]).



Gleichung 65: Synthese von **74** und **75**

3.5.13.1 Kristallstruktur von **74**

Verbindung **74** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2_1/c$. B1, N1 und N2 sind planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$, $\Sigma \angle N1 = 359,1^\circ$, $\Sigma \angle N2 = 359,6^\circ$).

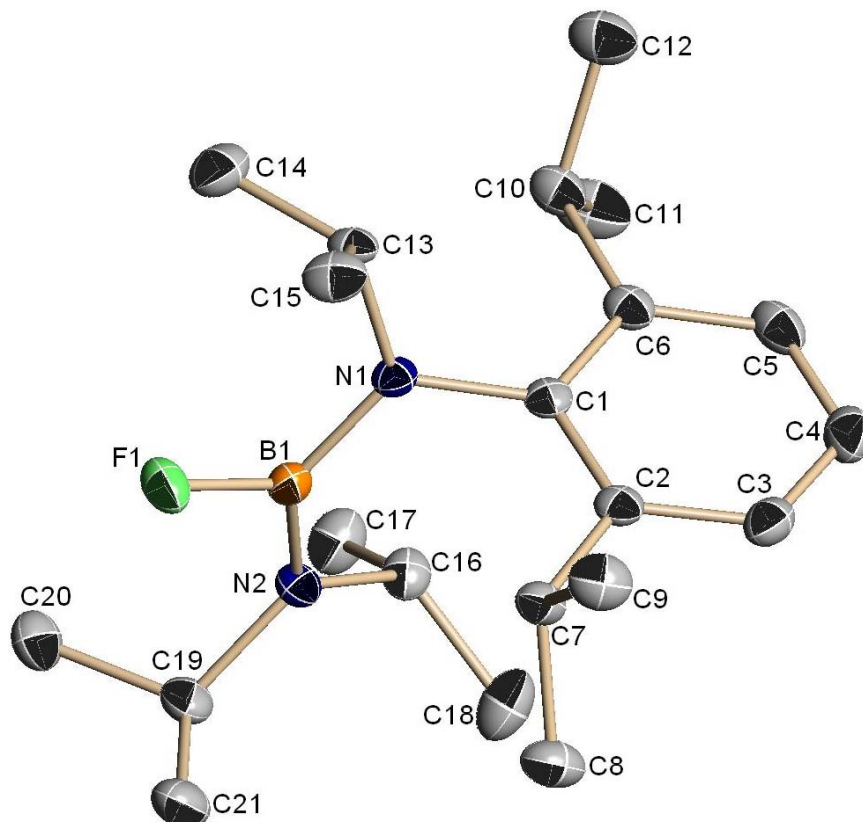


Abbildung 53: Kristallstruktur von **74** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

N1-B1	142,6(3)	N2-B1	140,8(3)	F1-B1	136,6(3)
N1-C1	143,4(3)	N1-C13	149,1(3)	N2-C16	147,6(3)

Tabelle 79: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **74**

Bindungswinkel/ $^\circ$ mit Standardabweichung

F1-B1-N2	116,54(19)	F1-B1-N1	115,6(2)	N2-B1-N1	127,9(2)
B1-N1-C1	123,47(17)	B1-N1-C13	121,53(17)	C1-N1-C13	114,07(16)
B1-N2-C16	122,65(18)	B1-N2-C19	121,51(18)	C16-N2-C19	115,41(17)

Tabelle 80: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **74**

3.5.13.2 Kristallstruktur von 75

75 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Boratom ist planar umgeben ($\Sigma \angle B1 = 360,0^\circ$).

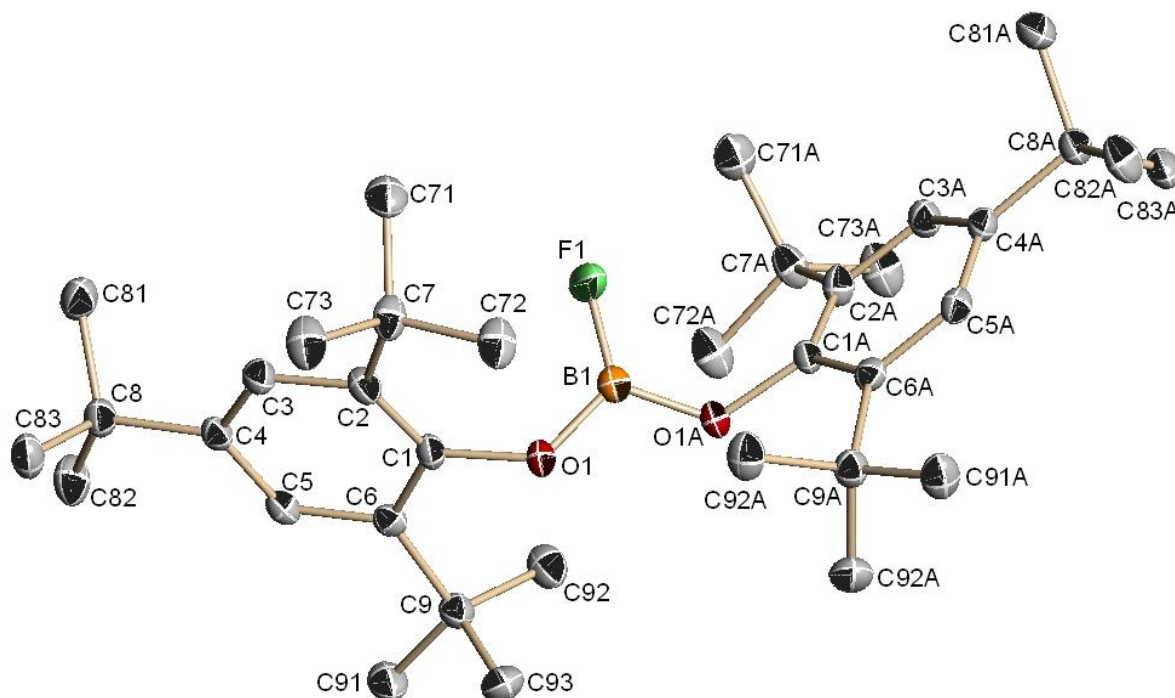


Abbildung 54: Kristallstruktur von **75** ohne Wasserstoffatome

Bindungslängen/pm mit Standardabweichung

O1-B1	135,27(13)	B1-O1A	135,26(13)	O1-C1	140,30(13)
F1-B1	132,5(2)				

Tabelle 81: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **75**

Bindungswinkel $^\circ$ mit Standardabweichung

B1-O1-C1	125,61(9)	F1-B1-O1A	121,75(7)	F1-B1-O1	121,75(7)
O1A-B1-O1	116,50(15)				

Tabelle 82: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **75**

3.6 Keramik 48X

Das Verhältnis der Silylgruppen zu den Chloratomen in **48** ist 3:3. Gelänge eine vollständige Abspaltung dieser drei Halogensilaneinheiten, so blieben Aluminium, Bor und Stickstoff im Molverhältnis 1:1:2 übrig. Damit erhalte man eine ternäre kohlenstofffreie AlN / BN - Keramik.

Beim Versuch der destillativen Aufarbeitung von **48** wurde ab 170 °C eine Chlortrimethylsilanabspaltung beobachtet. Ein anschließendes Erhitzen auf 1200 °C im Autoklaven führte zur Abspaltung von weiterem Chlorsilan.

Bei REM(SEM)-Aufnahmen von dem zurückbleibenden Feststoff (**48X**) zeigt sich eine (mit aufsitzenden Staubteilchen) einheitlich glatte Oberfläche.

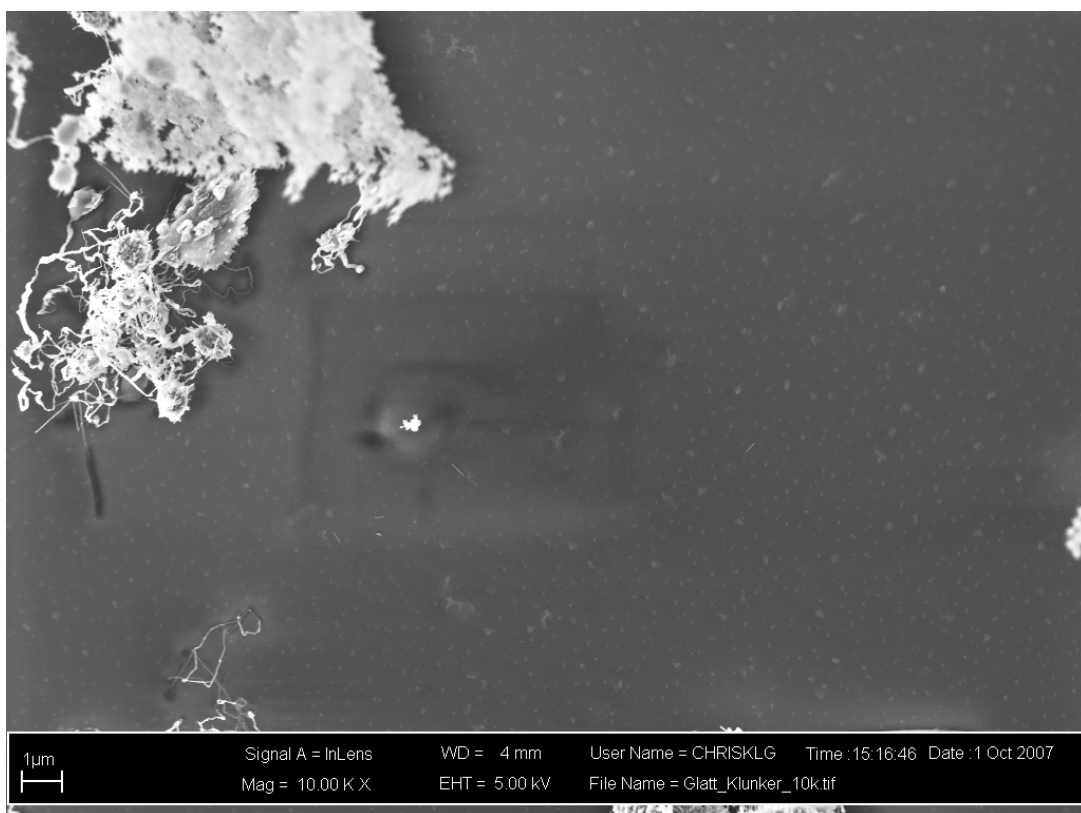


Abbildung 55: **48X**, REM(SEM)-Aufnahmen der Oberfläche, 10.000fache Vergrößerung

EDX-Spektren der Oberfläche* belegen, dass diese hauptsächlich aus SiO₂ aufgebaut ist. Da bis zum Ende des Thermolyseprozesses unter trockener Argonatmosphäre gearbeitet wurde, wird vermutet, dass während des Abbaus elementares Silicium entstanden ist, welches nach der Reaktion oberflächennah mit Luftsauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit zu Siliciumdioxid reagiert hat.

* Auf Grund der Anregungsenergie von $E_0 = 20 \text{ keV}$ findet eine Oberflächenanalyse bis zu einer Tiefe von 7,5 - 3,3 µm statt ^[a, 56].

Unter der Oberfläche findet man einheitlich eine zweite Spezies vor. Hierzu wurden an Bruchkanten (siehe Abbildung 56) REM(SEM)-Aufnahmen- und EDX-Spektren- (siehe Abbildung 57), fokussiert auf die globulären Aggregate (siehe Abbildung 58), aufgenommen.

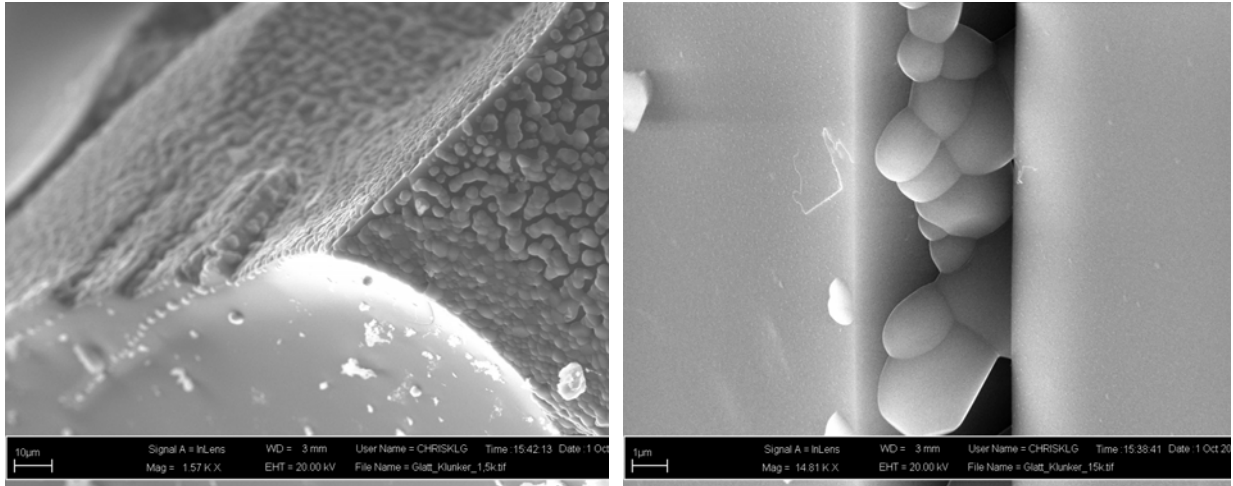


Abbildung 56: **48X**, REM(SEM)-Aufnahmen der Bruchkanten, 1.570fache- bzw. 14.810fache Vergrößerung

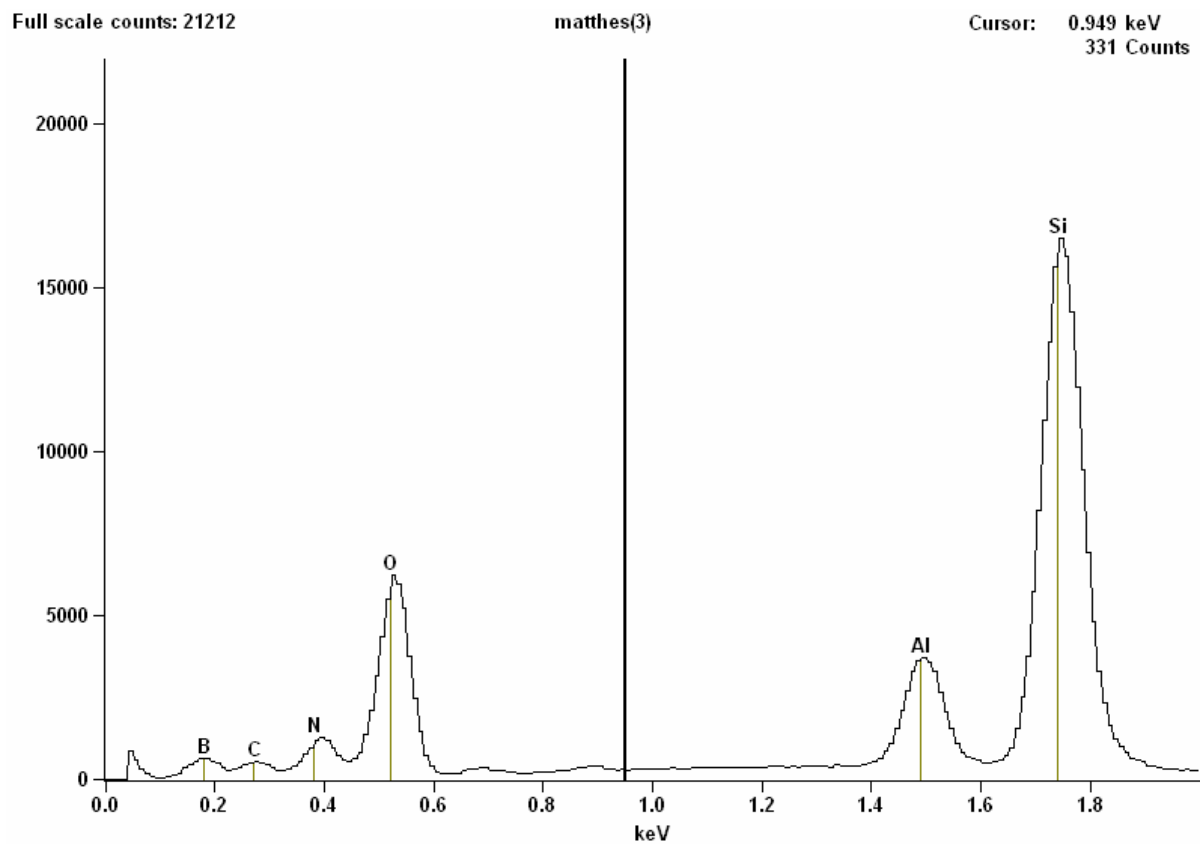


Abbildung 57: EDX-Spektrum, fokussiert auf die globulären Aggregate von **48X**

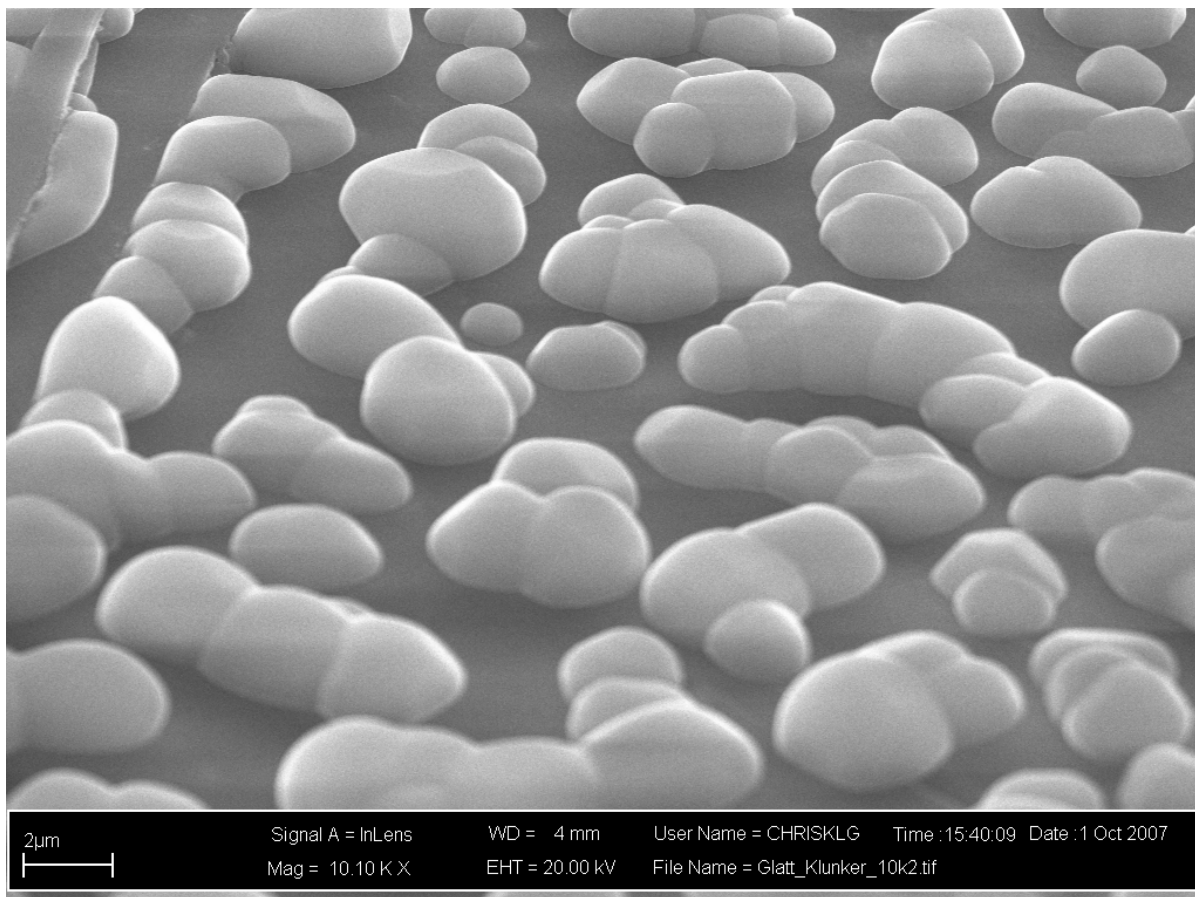


Abbildung 58: **48X**, REM(SEM)-Aufnahmen der globulären Aggregate, 10.100fache Vergrößerung

Neben den Oberflächen-SiO₂-Signalen wird Aluminium, Bor* und Stickstoff gefunden. Der Kohlenstoffanteil ist gering*.

Mit Verbindung **48** konnte ein Molekül synthetisiert werden, in welchem das gewünschte Verhältnis B:Al:N von 1:1:2 sowie Silyl:Halogen von 3:3 vorliegt. Leider scheint bei der Thermolyse der Verbindung **48** neben Halogensilan als Abgangsgruppe auch elementares Silicium zu entstehen, welches oberflächennah zu Siliciumdioxid reagiert. Gelingt eine vollständige Halogensilanabspaltung oder eine Trennung der Al, B, N haltigen, globulären Aggregate vom Silicium(dioxid), so sind weitere Untersuchungen wie Leitfähigkeitsmessungen an dieser Substanz von besonderem Interesse. Von mischkeramischen Werkstoffen bestehend aus BN/ AlN werden interessante Halbleitereigenschaften erwartet.

* Mit EDX können keine quantitativen Aussagen über den Kohlenstoff- wie auch den Boranteil getroffen werden. Mit Hilfe der Auger-Spektroskopie wären Aussagen über die quantitative Zusammensetzung bezüglich dieser Elemente möglich.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Chlordimethylsilyl-bis(silyl)-amine mit Ethylendiamin bzw. Hydrazin umgesetzt (siehe Gleichungen 22 und 30).

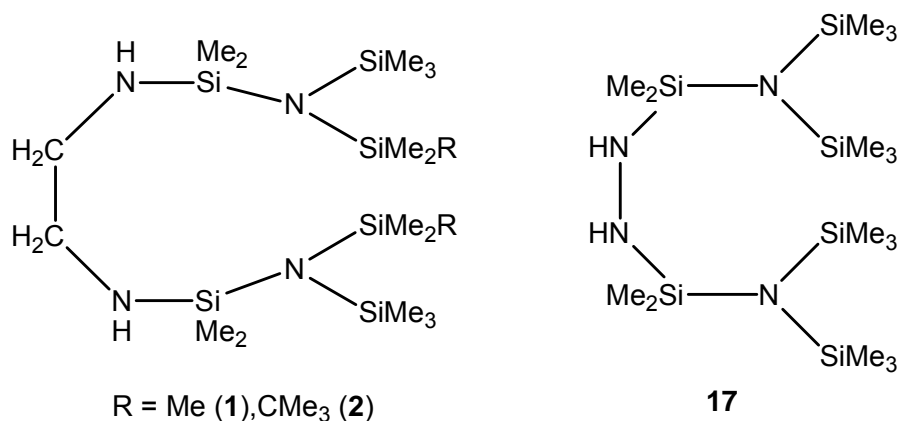
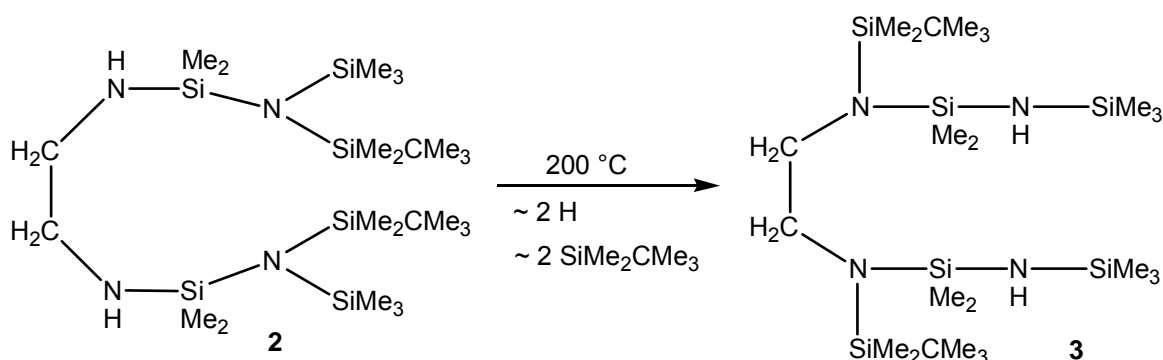


Abbildung 59: Verbindungen 1, 2 und 17

Während Verbindung 1 bis 260 °C stabil bleibt, isomerisiert 2 unter thermisch induzierter Silatropie bei 200 °C zu 3.



Gleichung 66: Thermisch induzierte Silatropie bei 2

Durch Metallierung mit *n*-Butyllithium können die Dilithiumsalze der Verbindungen 1 und 17 erhalten werden, wobei jeweils zwei Silylgruppen der Verbindung durch anionische Silatropie zu den Ethylendiaminstickstoffatomen gewandert sind (siehe Gleichungen 24 und 31).

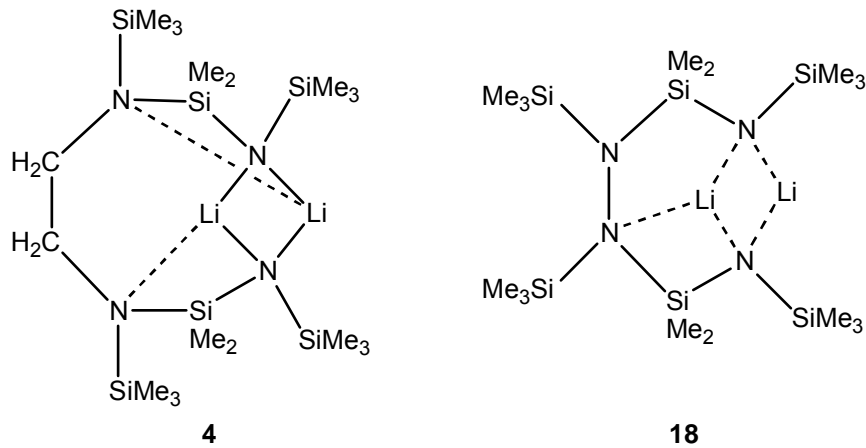


Abbildung 60: Dilithiumsalze **4** und **18**

Während beide Lithiumionen des monomeren Dilithium-Ethylenaminsalzes **4** einen intramolekularen Kontakt zum Aminstickstoff haben, ist beim Hydrazinsalz **18** ein Lithiumion zur Methylgruppe eines benachbarten Moleküls koordiniert.

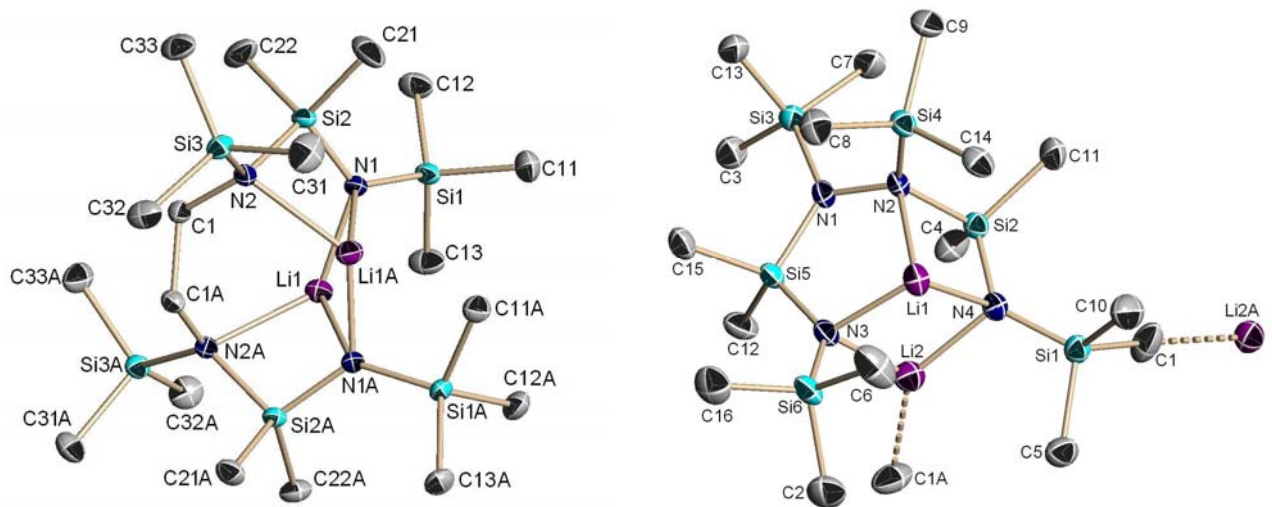


Abbildung 61: Kristallstrukturen der Verbindungen **4** und **18** ohne Wasserstoffatome

Durch Umkristallisation der Dilithiumsalze **4** und **18** aus THF oder TMEDA können Einkristalle gewonnen werden, welche röntgenographisch untersucht wurden. Während die Lithiumionen bei dem asymmetrisch aufgebauten THF-Salze **5** eine Koordination zu beiden Amidstickstoffatomen zeigen (siehe Abbildung 4), wird der neungliedrige Ring durch Zugabe des Komplexbildners TMEDA aufgebrochen, sodass ein symmetrisch aufgebautes Dilithiumsalz isoliert werden kann (**6**). Die Lithiumionen sind bei Verbindung **6** jeweils zu nur einem Amidstickstoff koordiniert.

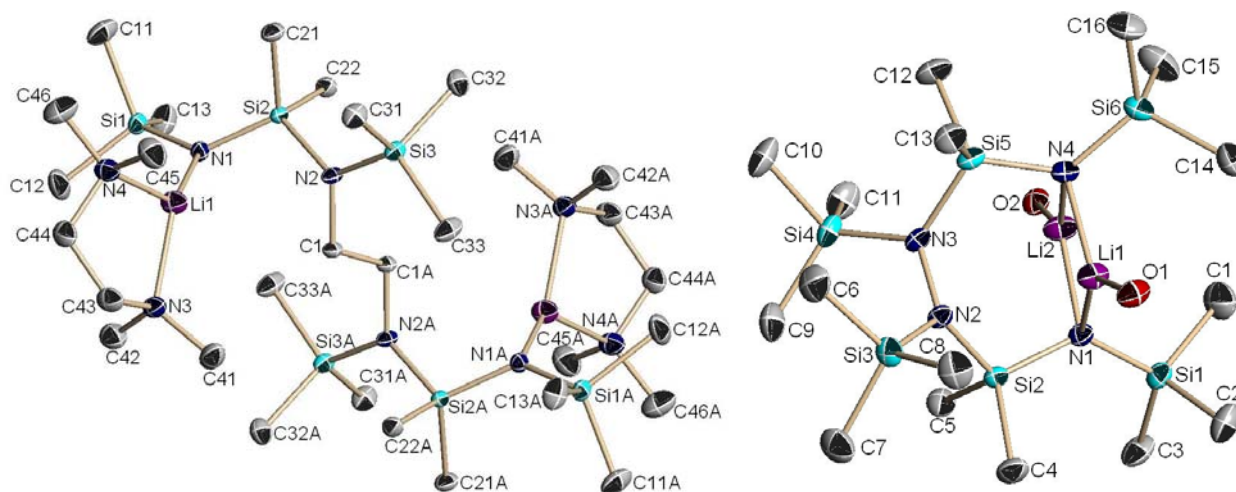
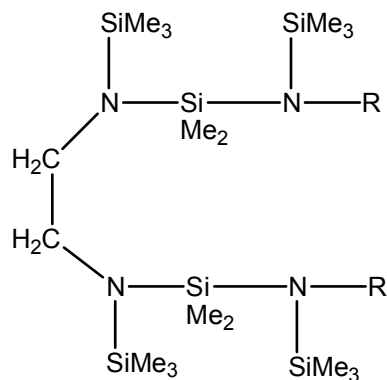


Abbildung 62: Kristallstrukturen der Verbindungen **6** und **19**
ohne Wasserstoffatome und Methylgruppen des THF

Durch Reaktion des Dilithiumsalzes **5** mit Halogenboranen und -silanen werden Bis(1,1,3-trisila-2-aza)- (**8 - 10**) und Bis(1-bora-1,3-disila-2-aza)bis(silyl)ethylenamine (**11 - 13**) erhalten (siehe Gleichung 27), welche z.T. röntgenographisch untersucht wurden.



8 - 13

	8	9	10	11	12	13
R	F ₂ SiCMe ₃	FSiMe ₂	SiMe ₃	FBN(CMe ₂ CH ₂) ₂ CH ₂	FBN(SiMe ₃) ₂	FBN(CHMe ₂) ₂
Hal	F	F	Cl	F	F	F

Abbildung 63: Verbindungen **7 - 13**

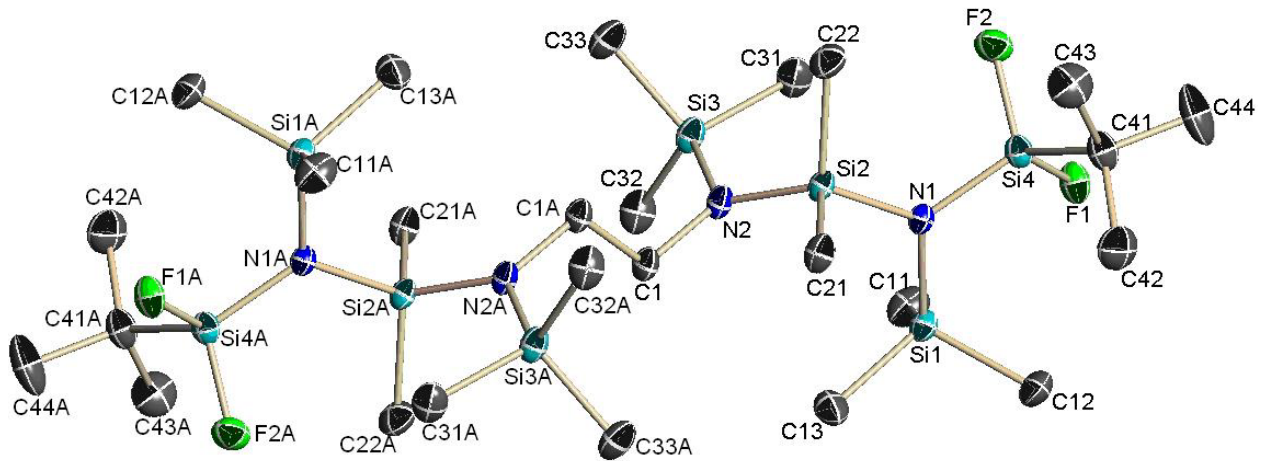


Abbildung 64: Kristallstruktur von **8** ohne Wasserstoffatome

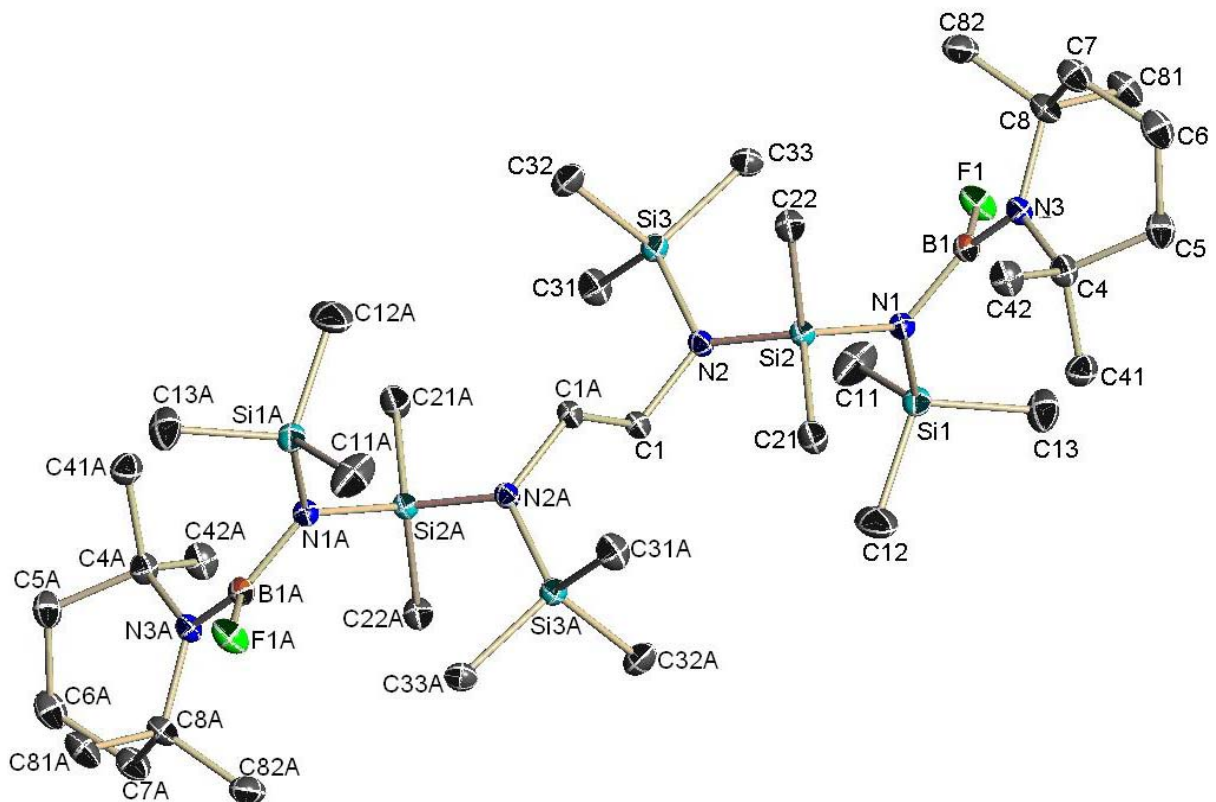


Abbildung 65: Kristallstruktur von **11** ohne Wasserstoffatome

Wird das *N,N'*-Bis[(1-fluorbornyl-1,1,5,5-tetramethylpiperidino)-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylen-diamin (**11**) auf 150 °C erhitzt, kommt es zur Fluorierung der Dimethylsilylgruppe unter Abspaltung eines Iminoborens, dessen Dimer (**14**) isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte (siehe Gleichung 28).

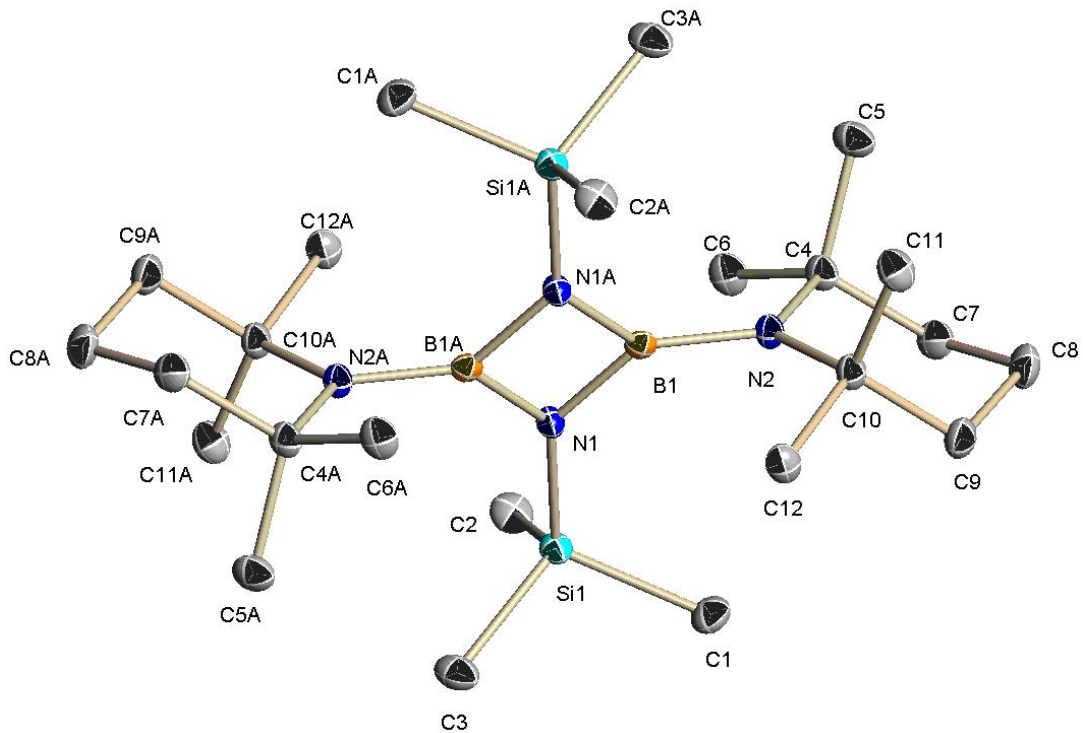


Abbildung 66: Kristallstruktur von **14** ohne Wasserstoffatome

Neben der Synthese offenkettiger Borazine und Silazane können bei Umsetzungen der Dilithiumsalze **4** und **18** mit Tetrafluorsilan bzw. Trifluorboran die cyclischen Verbindungen **15**, **16**, **21** und **22** erhalten werden (siehe Gleichungen 29 und 34).

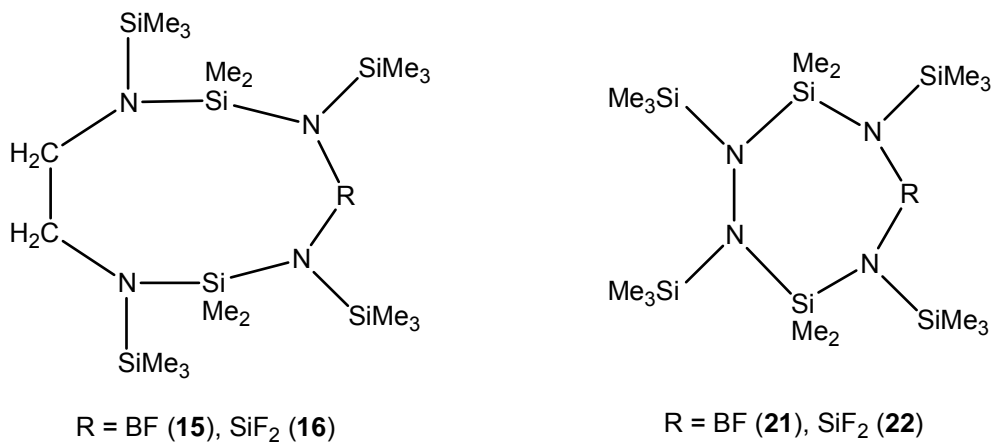


Abbildung 67: Cyclononane (**15**, **16**) und Cycloheptane (**21** und **22**)

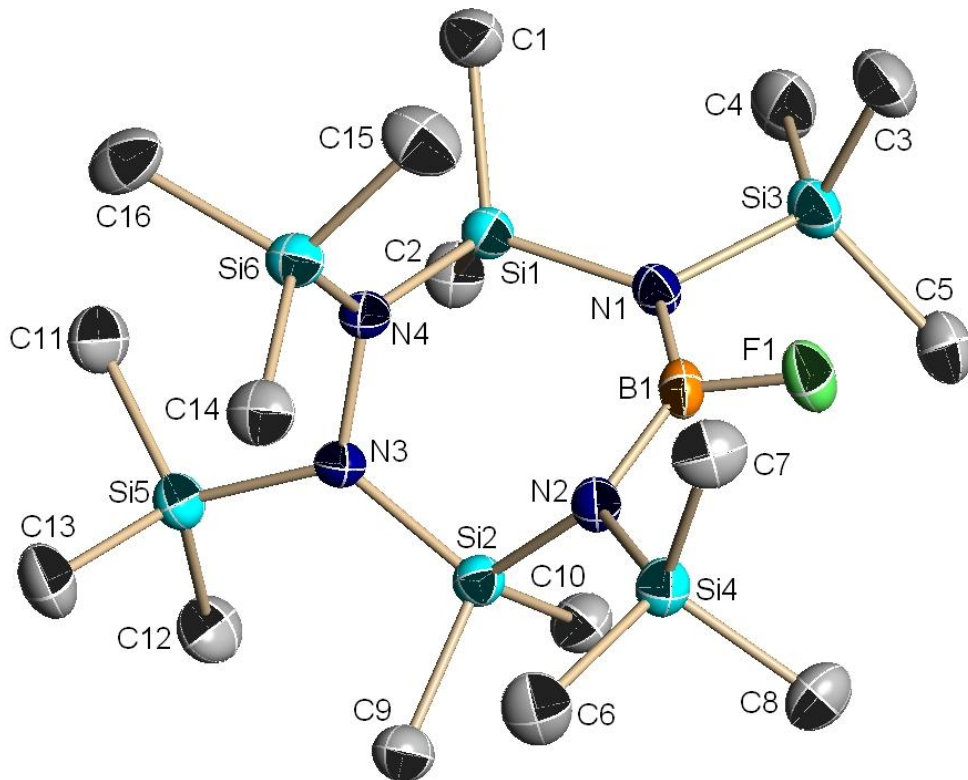
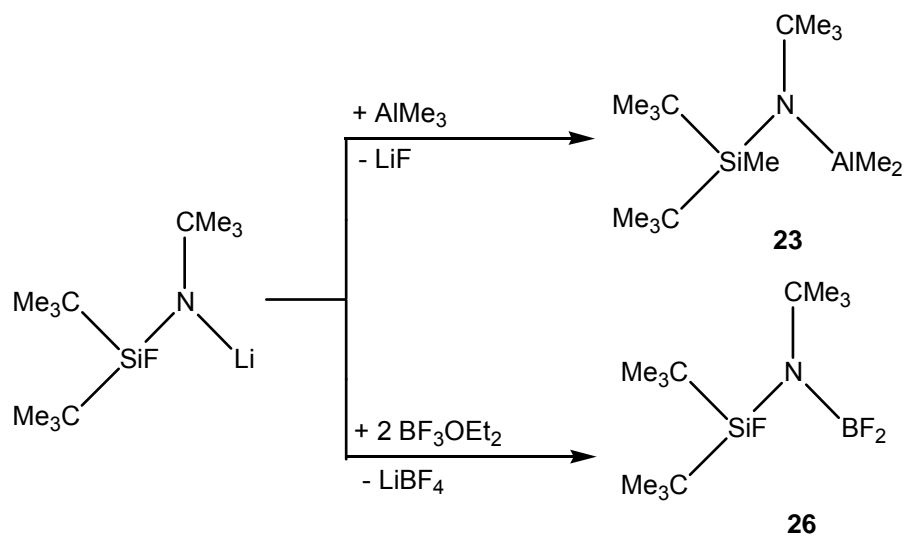


Abbildung 68: Kristallstruktur von **21** ohne Wasserstoffatome

Verbindung **21** zeigt in Diethylether eine reversible Farbänderung. Während sich bei ESR-spektroskopischen Messungen der farblosen Probe kein Signal findet, wird bei der blaugrünen Lösung (**21**_{E2}) das Auftreten eines Signals in einem komplizierten ESR-Spektrum beobachtet.

Trimethylalan und Fluorborane reagieren jeweils quantitativ mit lithiiertem Di(*tert*-butyl)fluorsilylamid.



Gleichung 67: Synthese der Verbindungen **23** und **26**

Wird das Hydrolyseprodukt von **23** mit *n*-Butyllithium metalliert, kann durch Umkristallisation aus *n*-Hexan das dimere Lithiumsalz isoliert werden konnte, welches Lithium in einer Zweifachkoordination zeigt.

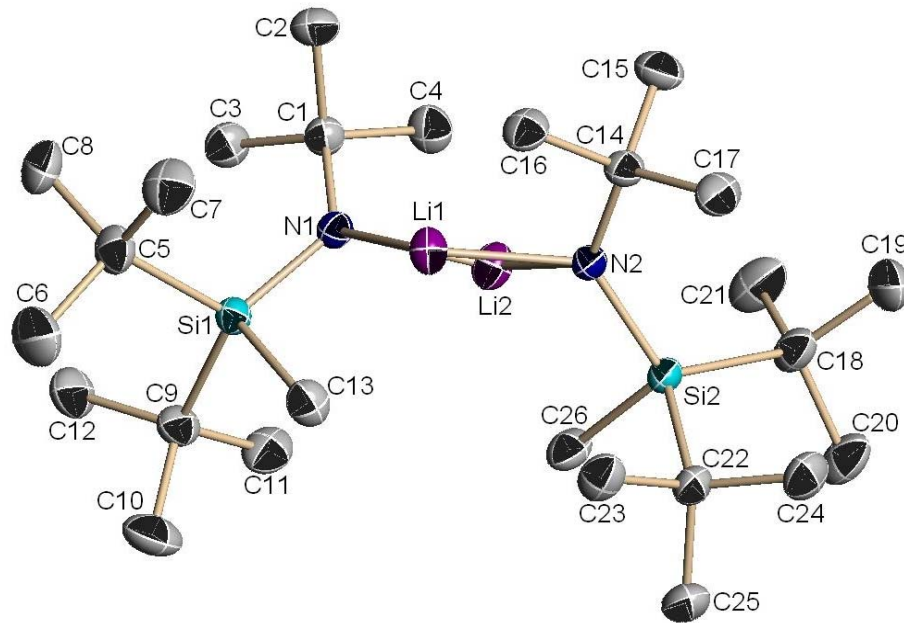


Abbildung 69: Kristallstruktur von **25** ohne Wasserstoffatome

Wird Lithium-bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]amid mit Trimethylalan, Trichloralan bzw. Chlortrimethylsilan in THF umgesetzt, können statt der erwarteten Iminosilolen(addukt)e die, unter Methanidionwanderung (**28**) bzw. Umchlorierung (**29, 30**) entstandenen, Bis[di(*tert*-butyl)silyl]amine isoliert werden (siehe Schema 2).

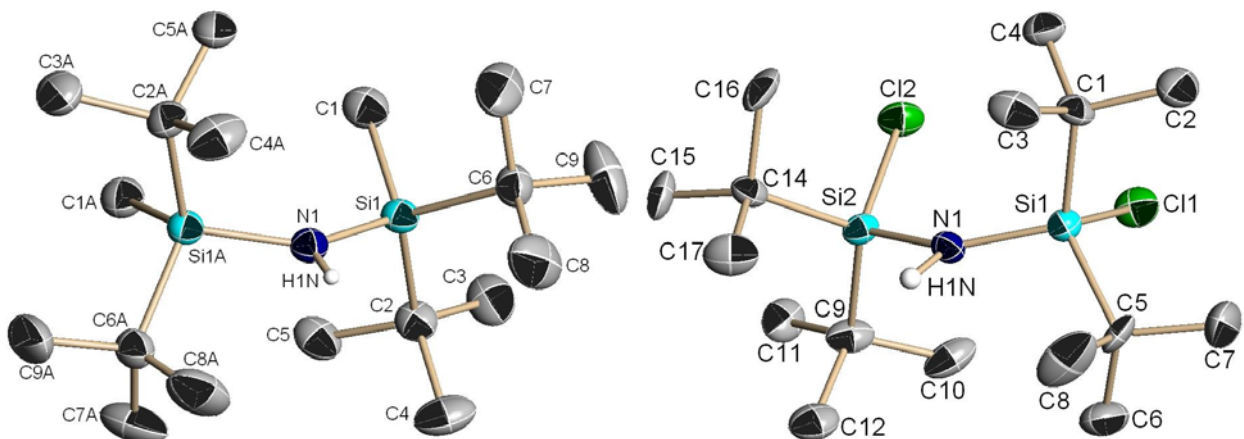


Abbildung 70: Kristallstrukturen der Verbindungen **28** und **29** ohne Methylwasserstoffatome

Als Vorstufe zur Synthese möglicher Lithium-fluorborylamide wurden Moleküle mit der Struktureinheit RNH-BFR' synthetisiert und z. T. kristallographisch untersucht (siehe Gleichungen 40 - 42).

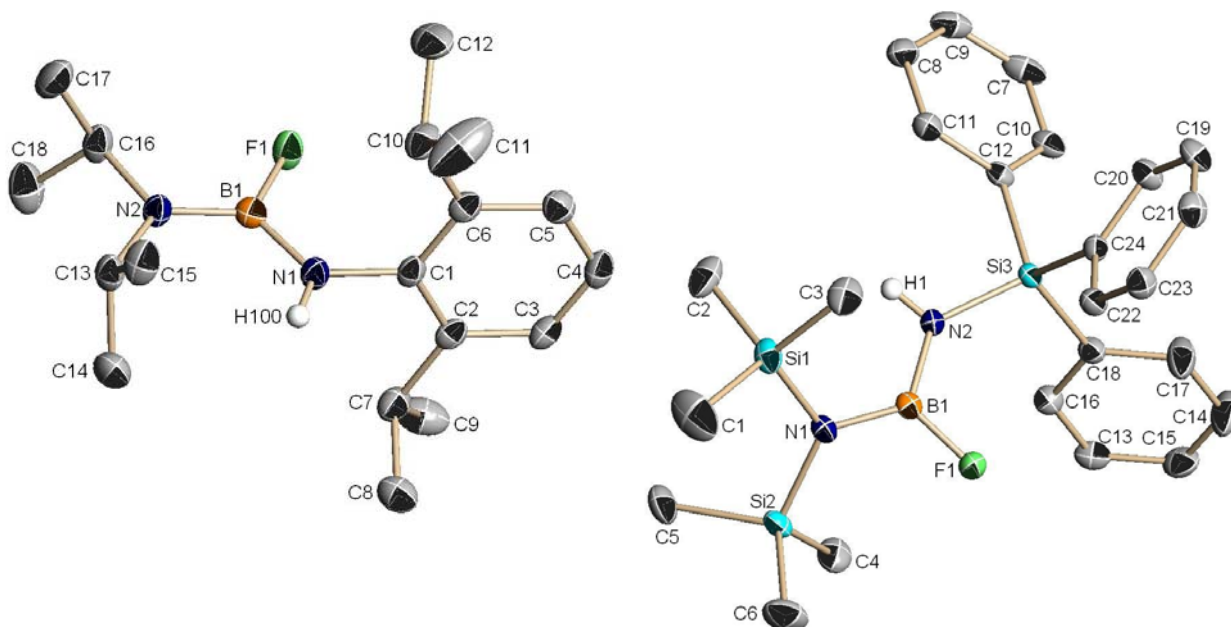


Abbildung 71: Kristallstrukturen der Verbindungen **33** und **37** ohne CH-Wasserstoffatome

Die Metallierung mit Lithiumorganyle liefert ausschließlich die Organylsubstitutionsprodukte, Iminoborene oder deren Oligomere. Die Lithiumfluoridabspaltungen werden bereits bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet.

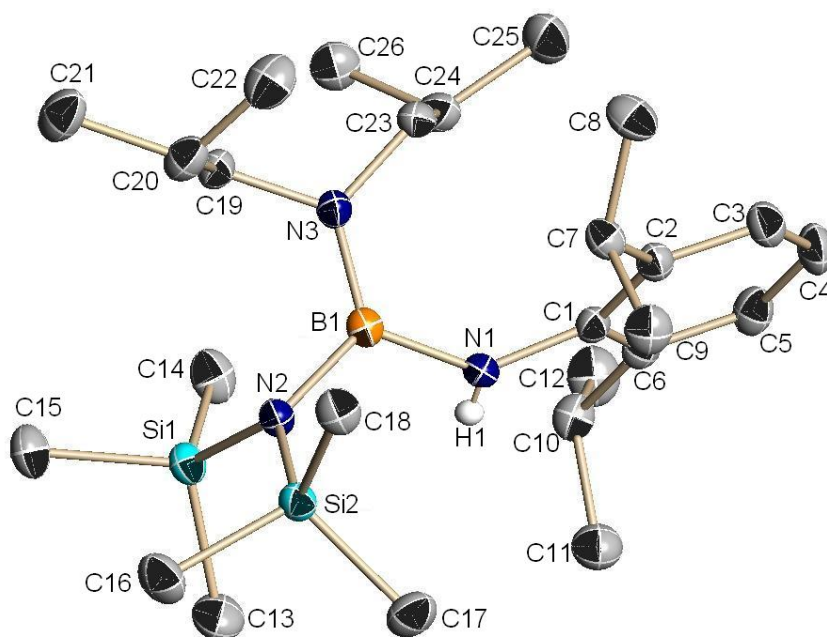


Abbildung 72: Kristallstruktur von **35** ohne CH-Wasserstoffatome

Wird lithiiertes *tert*-Butyldimethylsilylamid mit Difluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boran bzw. 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-difluor-boran umgesetzt, können, auf Grund einer auftretenden Umlithiierung, neben den Fluorboranen die jeweiligen Iminoborene **43** und **44** als Reaktionsprodukte isoliert werden (siehe Gleichung 43).

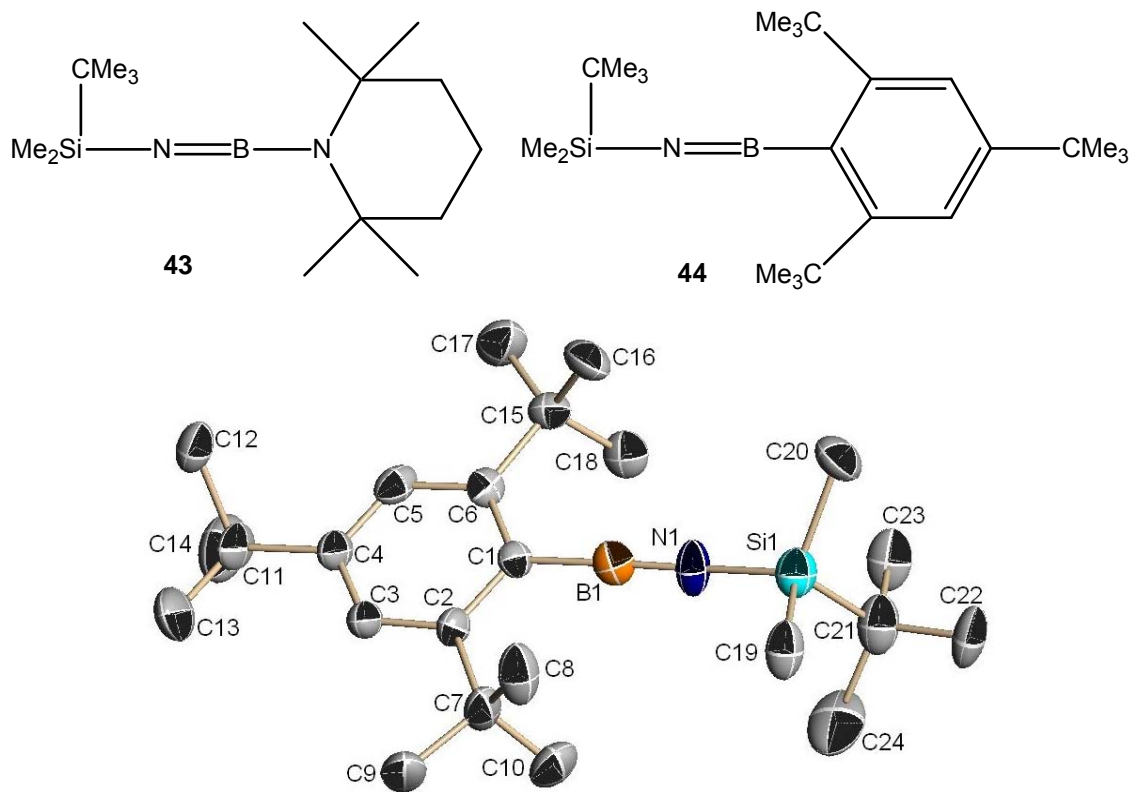


Abbildung 73: Iminoborene (**43** und **44**) sowie Kristallstruktur von **44** ohne Wasserstoffatome

Lewis-Säuren wie H₂O, MeOH oder NH₃ addieren an die B-N-Bindung.

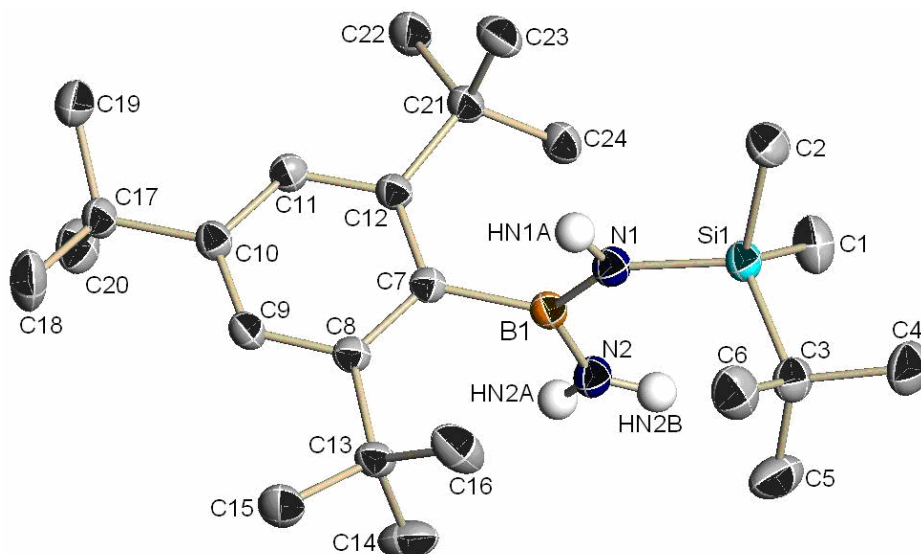
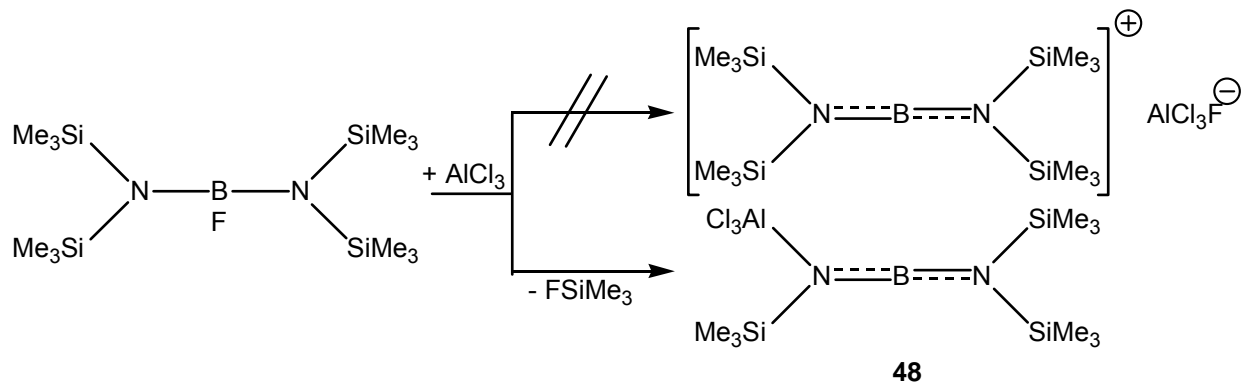


Abbildung 74: Kristallstruktur von **47** ohne Methylwasserstoffatome

Anstelle einer Kationenbildung wird bei der Reaktion von Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran mit Trichloralan eine Fluortrimethylsilanabspaltung bei 35 °C beobachtet. Es konnte das Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-boren als AlCl_3 -Addukt isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.



Gleichung 68: Synthese von **48**

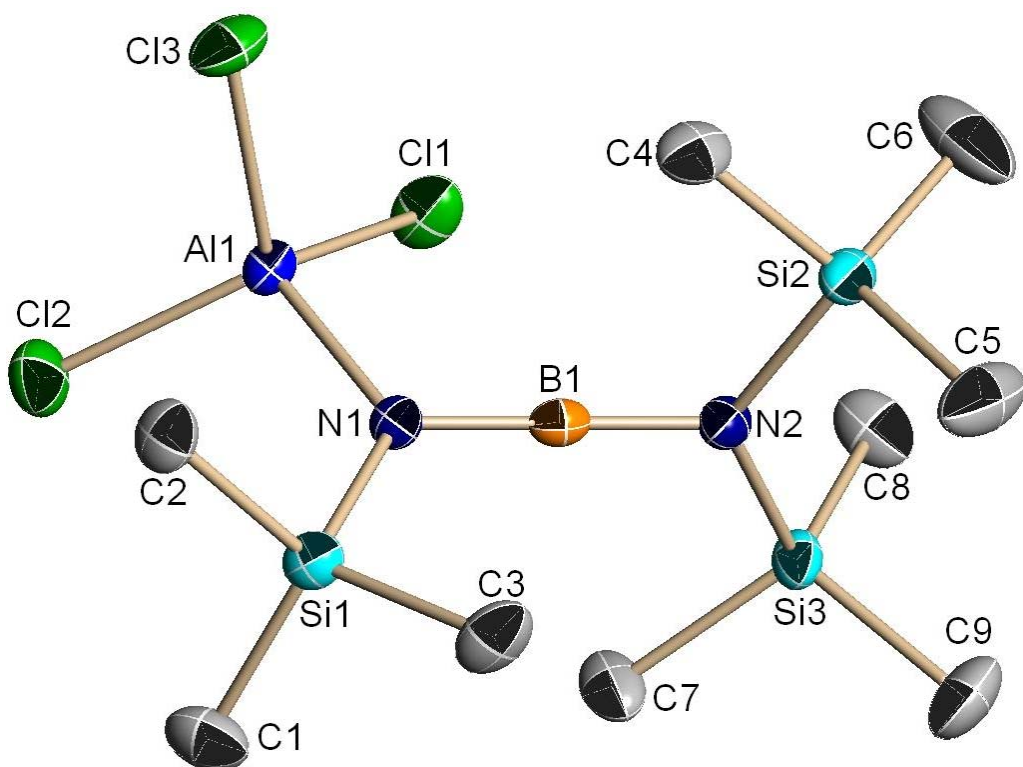


Abbildung 75: Kristallstruktur von **48** ohne Wasserstoffatome

DFT-Rechnungen zeigen einen exothermen Reaktionsverlauf. Der Verlauf der Reaktion über lediglich einen Übergangszustand konnte nicht bestätigt werden. Wahrscheinlich findet der Umlagerungsmechanismus über mehrere Stufen statt.

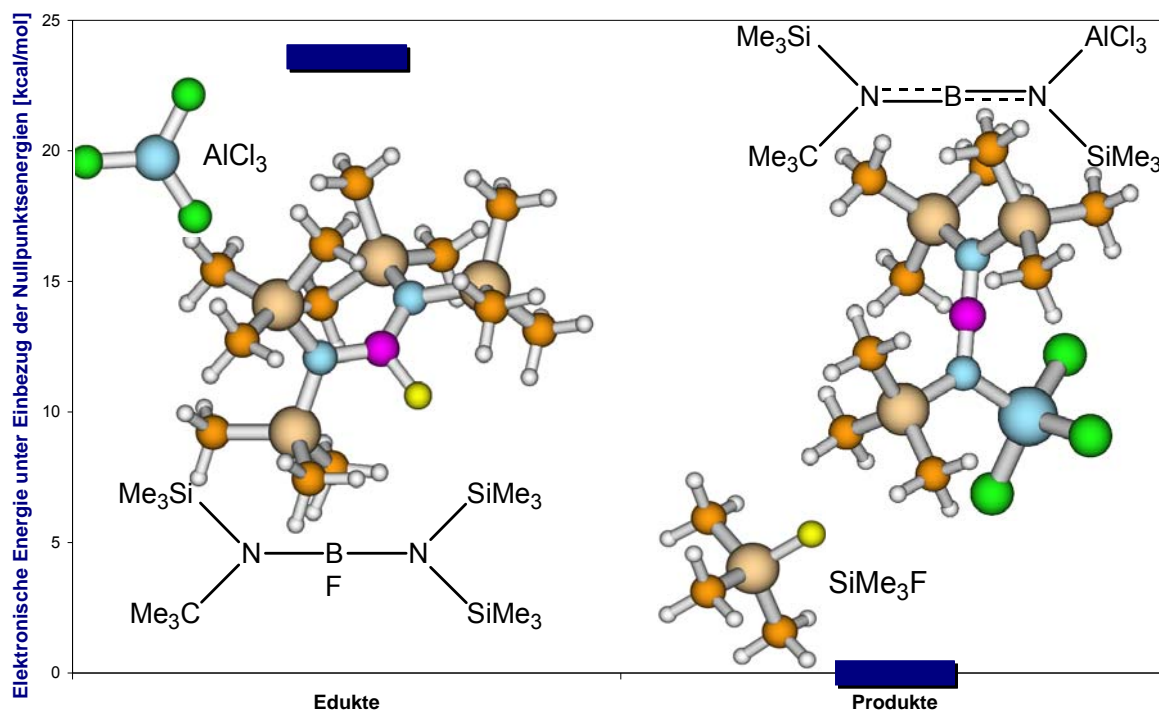


Abbildung 76: Vergleich der *Energien* der Edukte und Produkte der Synthese von **48**

Die katalysierte Fluorsilanabspaltung bei 35 °C am Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran gelingt ebenfalls durch eine Reaktion mit AlClMe_2 , AlBr_3 und GaCl_3 (siehe Gleichung 50).

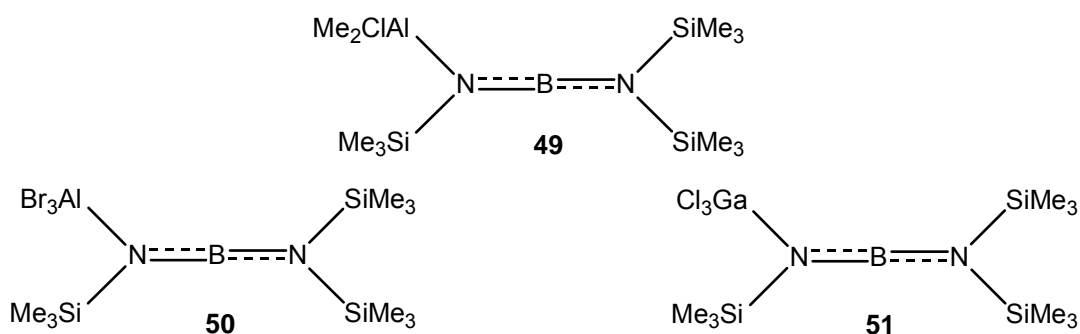
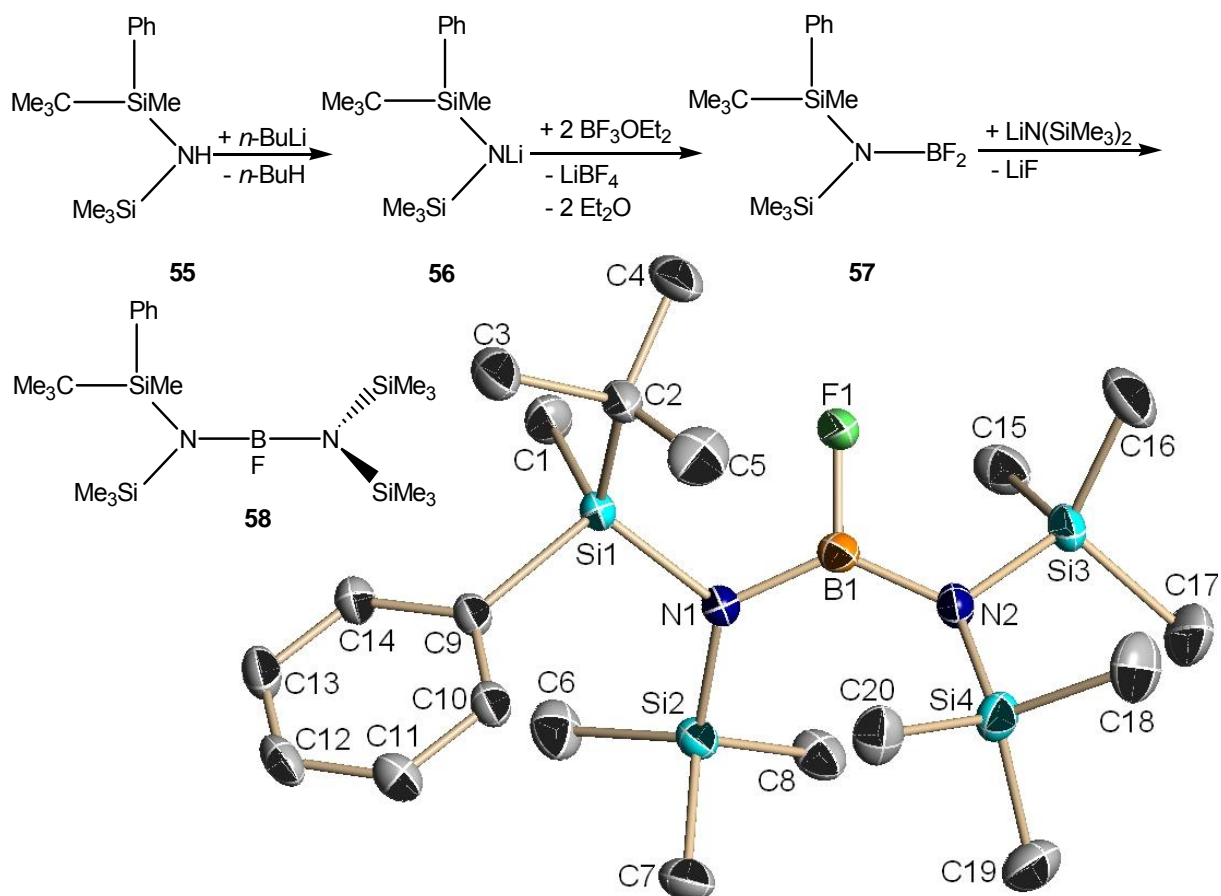


Abbildung 77: Verbindungen **49 - 51**

Bei Substitution einer oder mehrerer Trimethylsilylgruppen durch zwei *tert*-Butyldimethylsilyleinheiten (**52**) (siehe Gleichung 51) bzw. einer *tert*-Butylmethylphenylsilylgruppe (**58**) am Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran, konnten neuartige Fluor-tetrakis(silyl)-borane erhalten werden.



Gleichung 69: Synthese und Kristallstruktur (ohne Wasserstoffatome) von **58**

Wird eine Silylgruppe am Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran durch eine *tert*-Butyleinheit substituiert, kann mit Hilfe von AlCl_3 oder GaCl_3 ebenfalls eine Fluortrimethylsilaneliminierung bei 35°C erreicht werden. Unerwartet wird eine, am Bis(trimethylsilyl)-substituierten Stickstoff sitzende, Trimethylsilylgruppe abgespalten (siehe Gleichung 56).

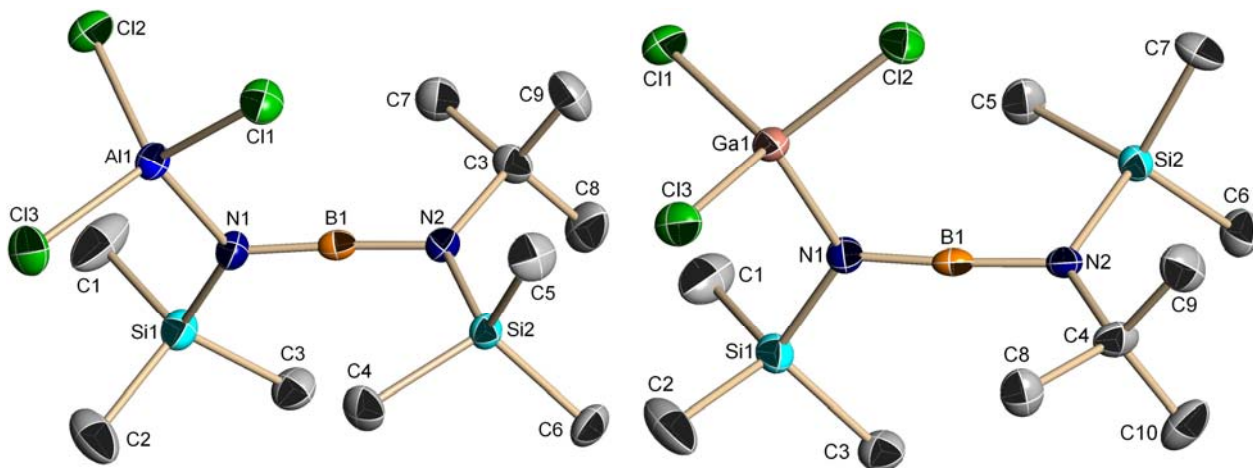


Abbildung 78: Kristallstrukturen der Verbindungen **59** und **60** ohne Wasserstoffatome

Arylsubstituierte Fluorsilylaminoborane können aus der Reaktion von lithiertem *N*-Trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilin mit Difluorboranen erhalten werden (siehe Gleichung 55).

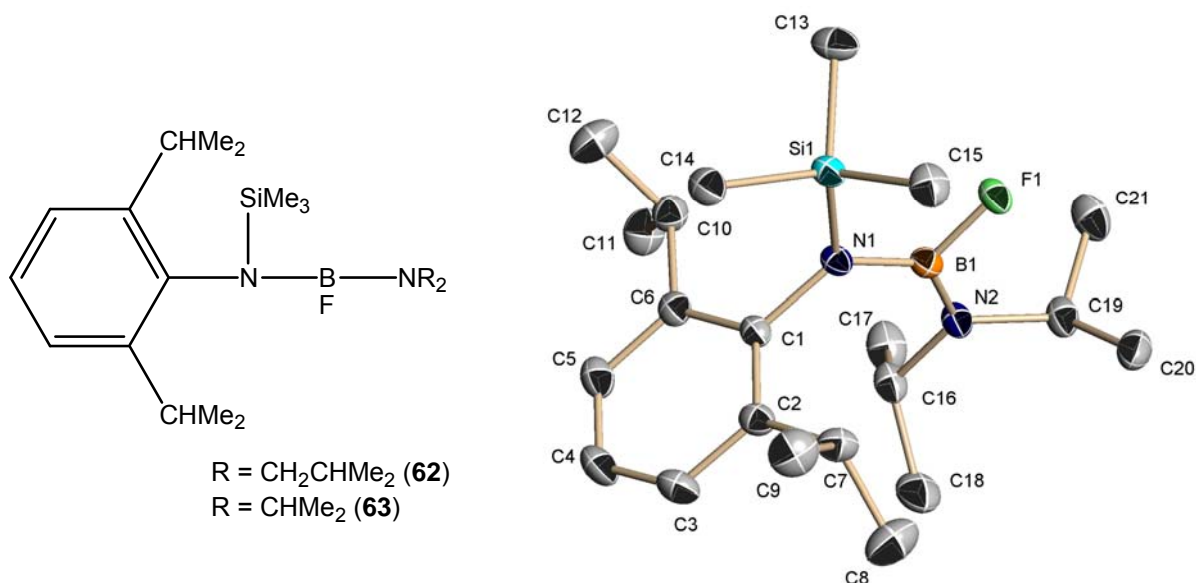
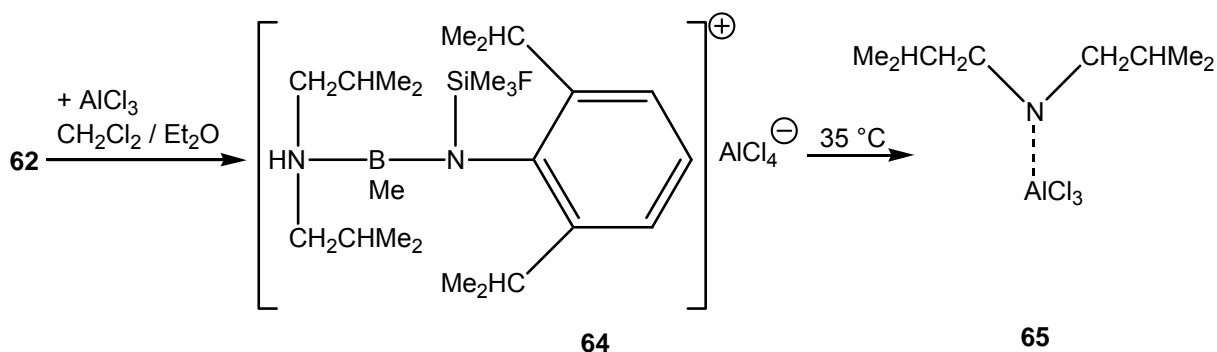


Abbildung 79: Verbindungen **62** und **63** sowie Kristallstruktur von **63** ohne Wasserstoffatome

Bei der Umsetzung von Verbindung **62** mit AlCl_3 in Methylenechlorid/ Diethylether konnte das erste strukturell untersuchte, acyclische, unter Umhalogenierung am Bor bzw. Silicium und Protonierung des Aminstickstoffatoms entstandene, Boriniumion-Aminaddukt isoliert werden (**64**), welches thermodynamisch instabil ist und zum Di(*iso*-butyl)amin·trichloralan (**65**) zerfällt.



Schema 7: Synthese von **64** und **65**

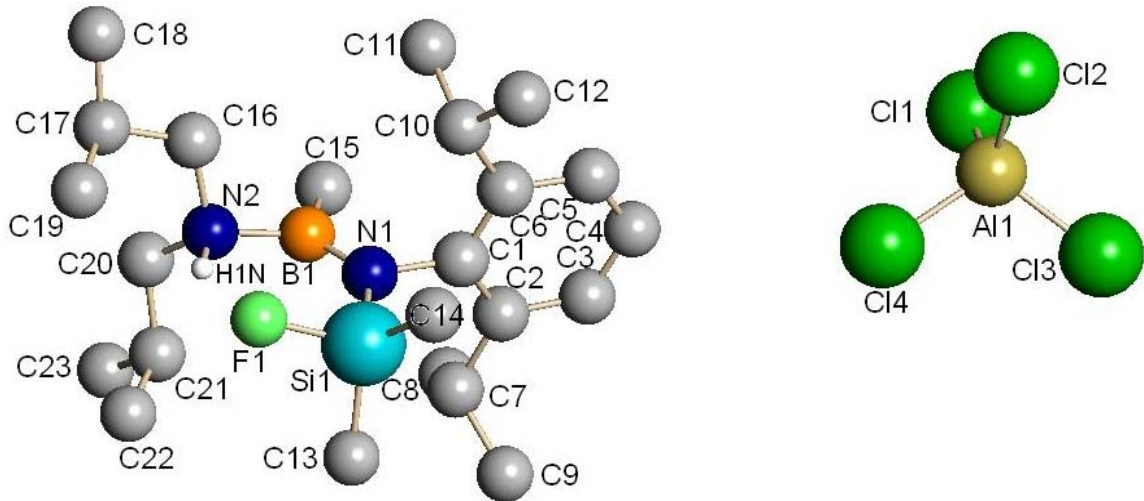


Abbildung 80: Ball-and-stick Modell der Kristallstruktur von **64** ohne CH-Wasserstoffatome

Wird **63** mit Trichloralandiethyletherat unter Ausschluss von Dichlormethan umgesetzt, bildet sich ebenfalls ein, durch Fluortrimethylsilaneliminierung und Diethyletherspaltung entstandenes, Boriniumion-Aminaddukt (**66**) (siehe Schema 4).

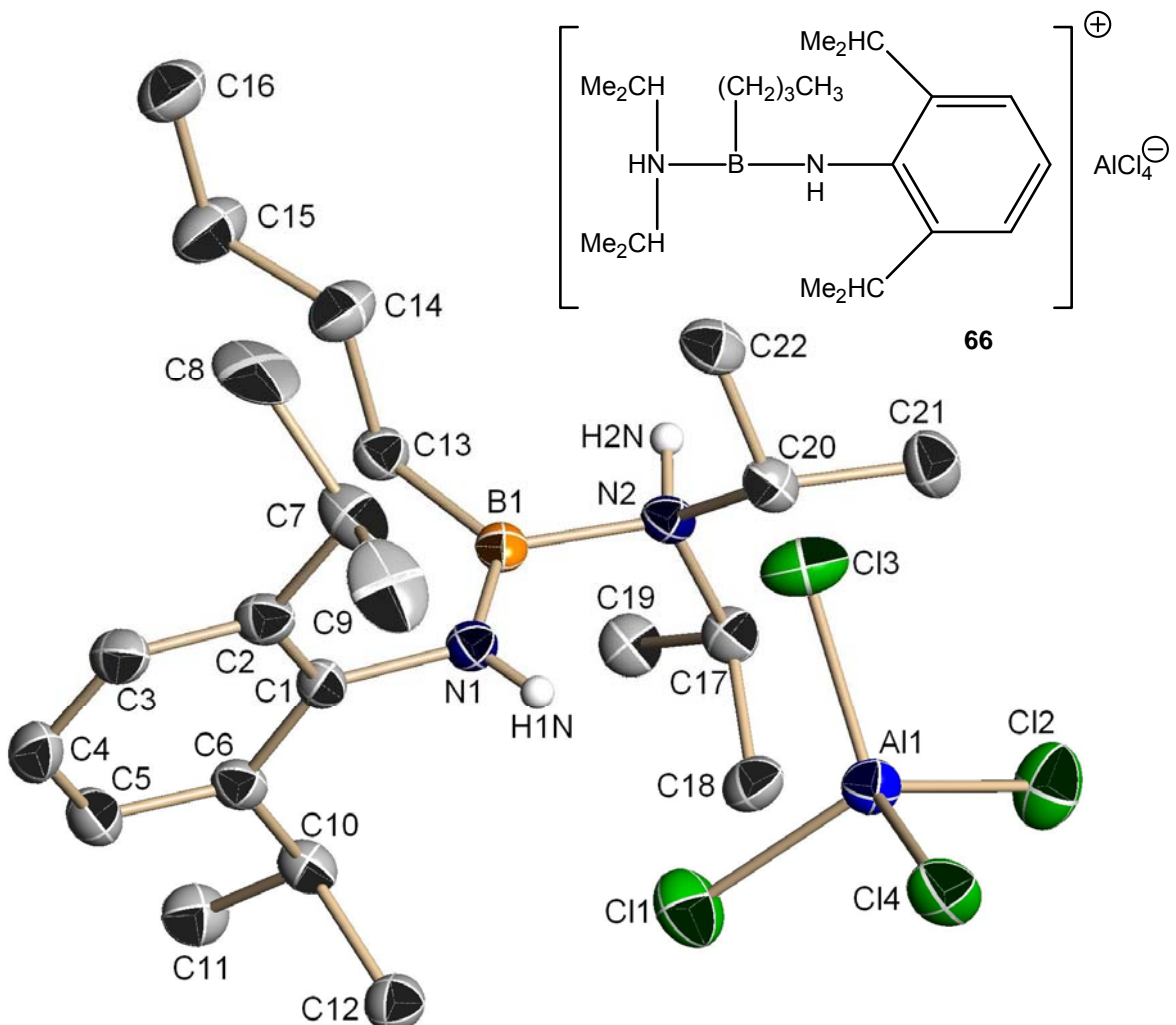
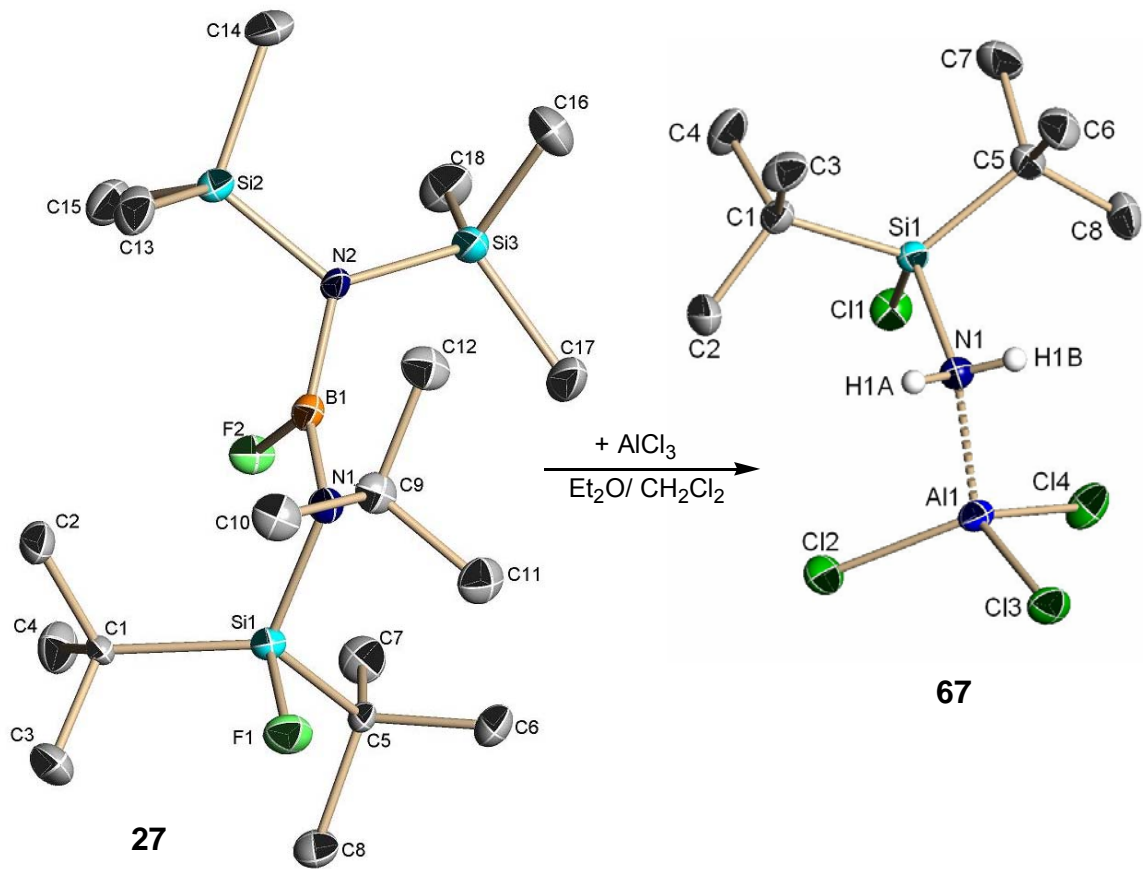


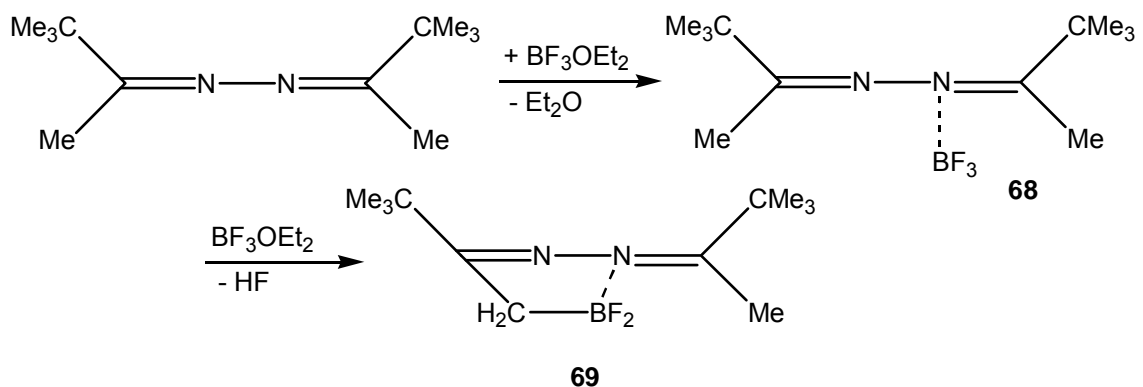
Abbildung 81: Kristallstruktur des Boriniumion-Aminaddukts **66**

Ein ähnlich unerwartetes Reaktionsverhalten zeigt Verbindung **27** bei der Umsetzung mit AlCl_3 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Auch hier finden eine Umhalogenierung am Silicium und eine Protonierung am Aminstickstoff statt (siehe Schema 5).



Schema 8: Kristallstruktur von **27** (ohne Wasserstoffatome) sowie Synthese und Kristallstruktur (ohne Methylwasserstoffatome) von **67**

Bis(*tert*-Butylmethyl)ketazin bildet mit Trifluorboran ein unzerstört destillierbares Addukt (**68**). Wird diese Verbindung in Trifluorborandiethyletherat unter Rückfluss erhitzt, kommt es zur Abspaltung von Fluorwasserstoff.



Gleichung 66: Synthese von **68** und **69** ^[76]

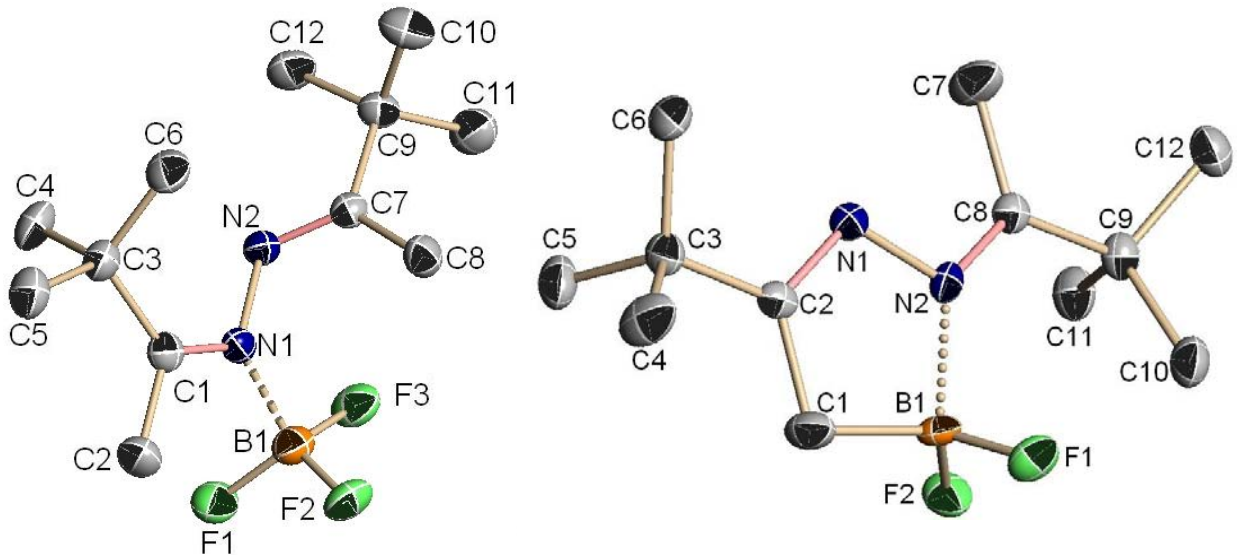
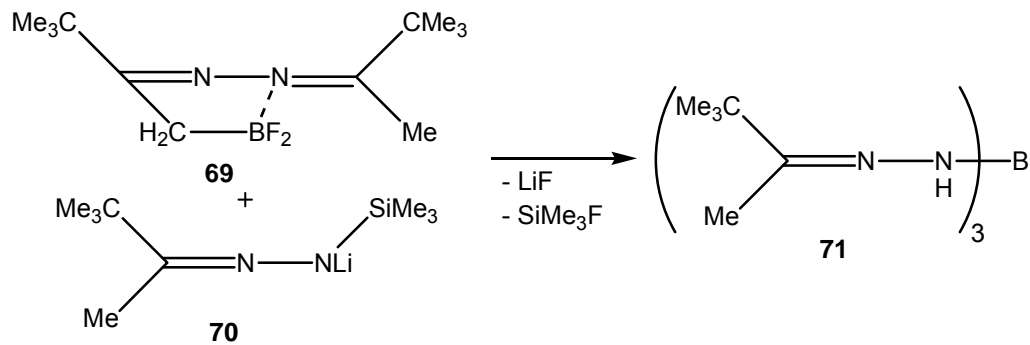


Abbildung 82: Kristallstrukturen der Verbindungen **68** und **69** ohne Wasserstoffatome

Wird Verbindung **69** mit Lithium-*tert*-butylmethyl-trimethylsilyl-hydraxon (**70**) umgesetzt, bildet sich das Tris(hyrazon)boran (**71**).



Schema 9: Synthese von **71**

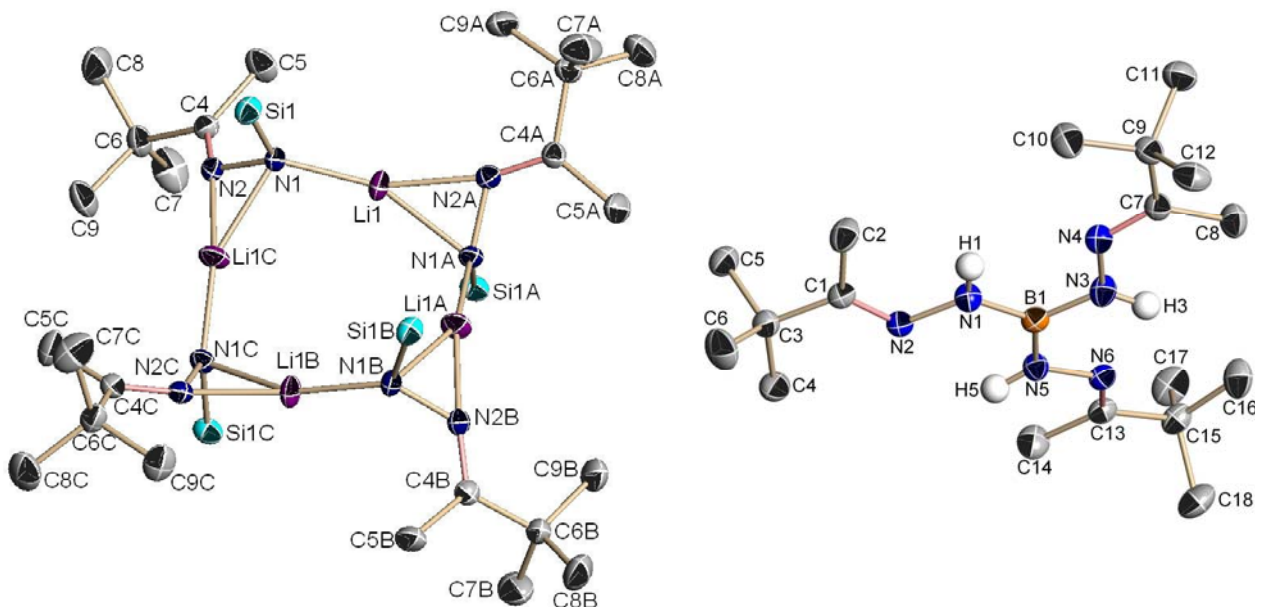


Abbildung 83: Kristallstruktur von **70** und **71** ohne Methylwasserstoffatome

70 reagiert mit Difluor-bis(trimethylsilyl)-amino-boran zum unzerstört destillierbaren (*tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-hydrzon)-fluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran (**72**) (siehe Gleichung 59).

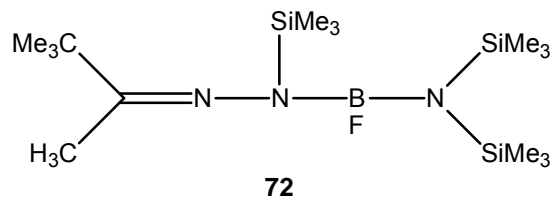


Abbildung 84: Verbindung **72**

Als Edukte zur Boreniumionenbildung wurden weitere Fluorborane mit voluminösen Bor-Stickstoffsubstituenten synthetisiert, um eine kinetische Stabilisierung der B-N-Niederkoordination zu gewährleisten.

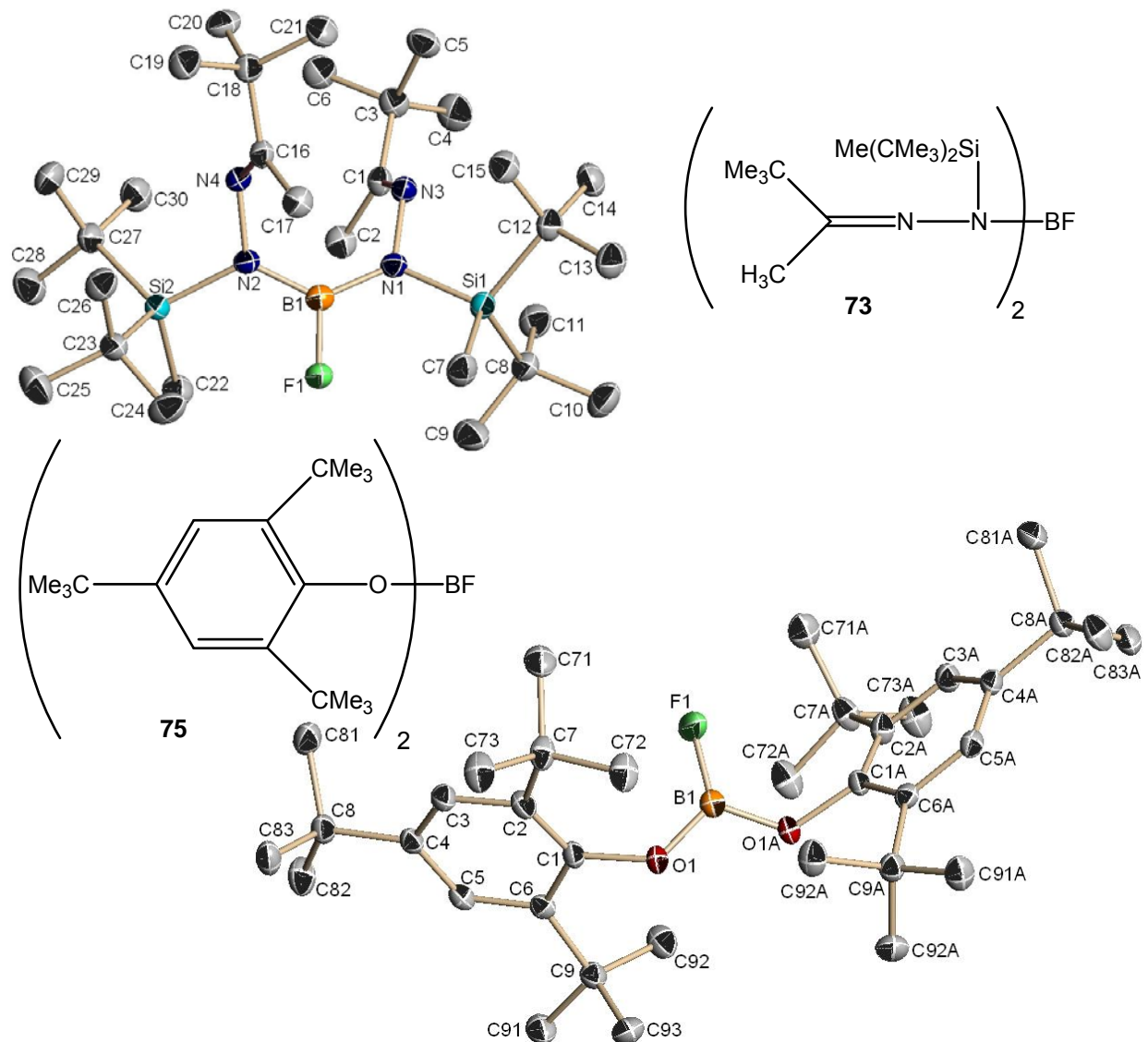
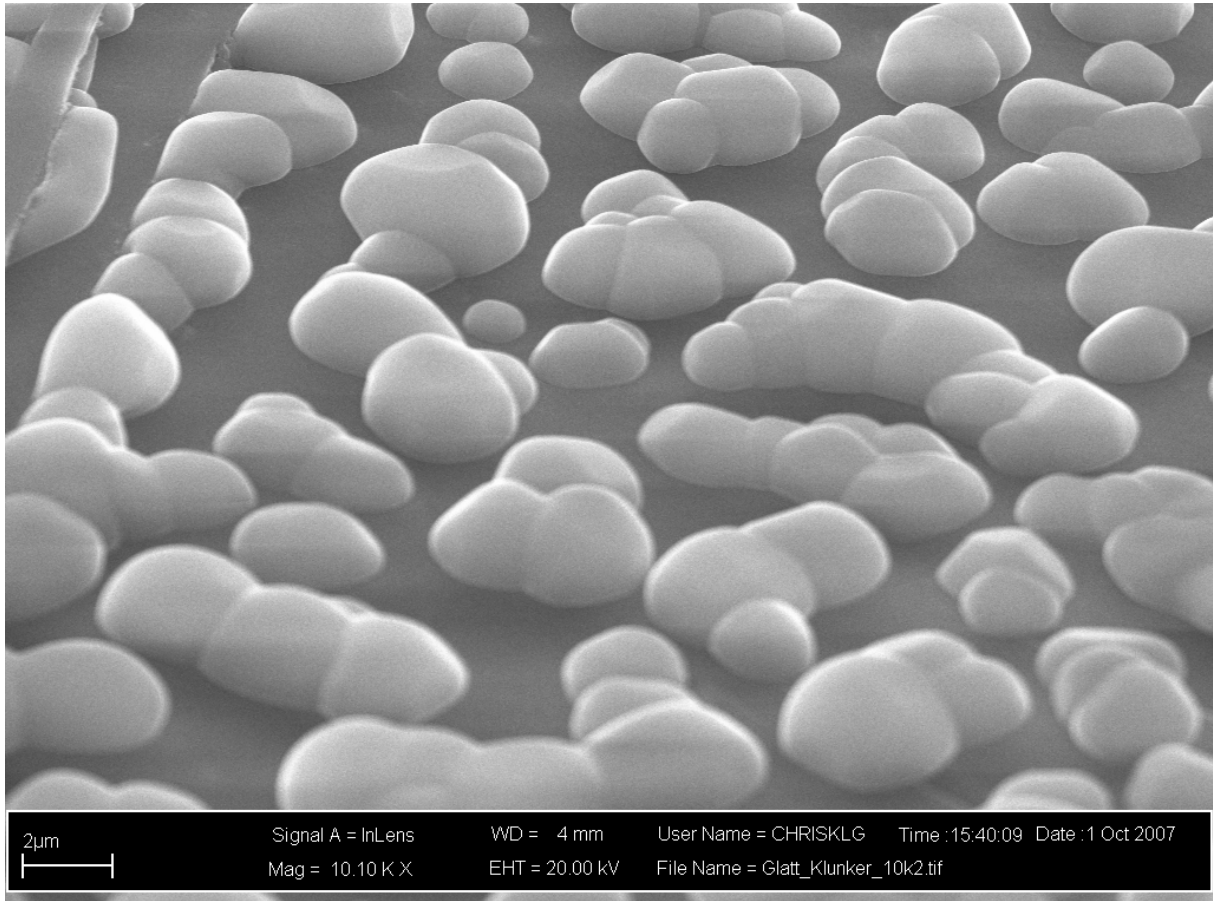


Abbildung 85: Kristallstrukturen der Verbindungen **73** und **75** ohne Wasserstoffatome

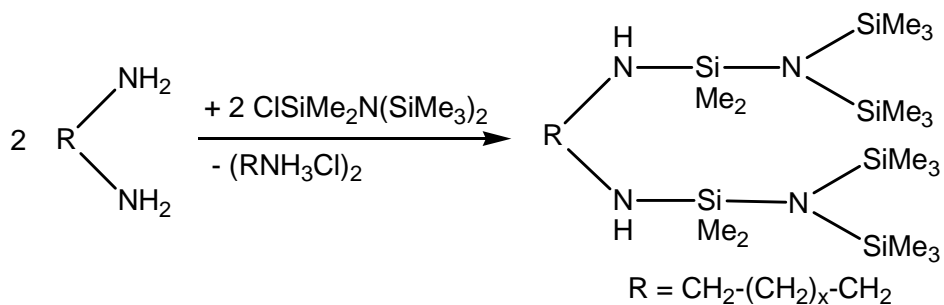
Das Trichloralanaddukt **48** wurde im Autoklaven auf 1200 °C erhitzt. Die entstandene Substanz wurde via EDX-Spektren und REM-Aufnahmen untersucht. Diese zeigen eine, unter der Oberfläche liegende, Al/B/N-haltige Spezies in Form von globulär verschmolzenden Aggregaten.



*Abbildung 86: **48X**, REM(SEM-)Aufnahme der globulär verschmolzenen Aggregate, 10.100fache Vergrößerung*

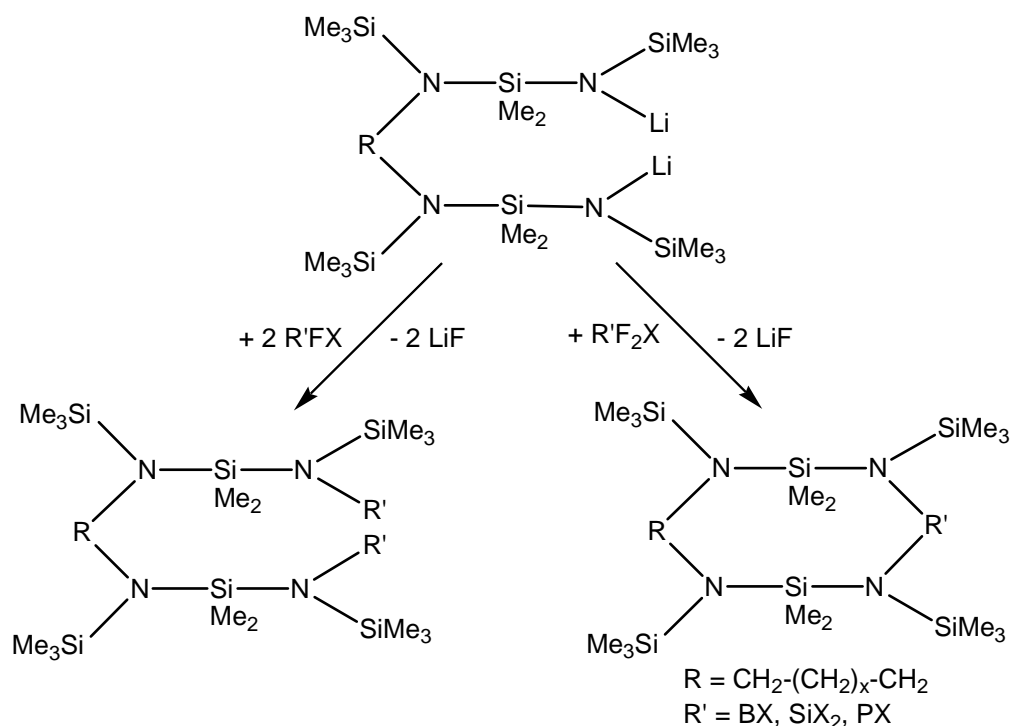
5 Ausblick

In der Reaktion der Alkyldiamine mit Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-amin kann durch Variation des Alkylrests die Kettenlänge der Silazane variiert werden.



Gleichung 71: Synthese neuartiger Bis(1,1,3-trisila-2-aza)alkyldiamine

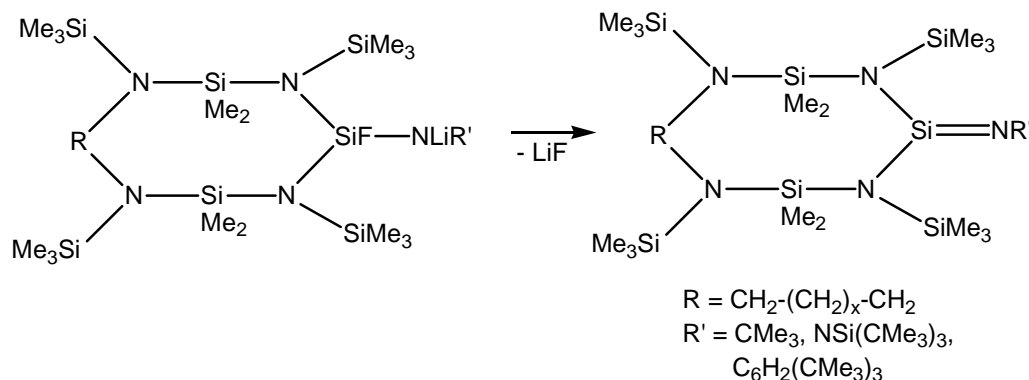
Werden diese mit Fluorboranen, -silanen oder auch -phospanen zur Reaktion gebracht, können neuartige offenkettige- oder ringförmige Silazane synthetisiert werden.



Gleichung 72: Synthese neuartiger Bis(1,3-disila-2-aza-silyl)alkyldiamine bzw. Cyclosilazane

Gelingt eine Fluorsilanabspaltung an diesen ringförmigen Verbindungen und reicht die kinetische Stabilisierung, so könnten Silazane mit einer endocyclischen Iminobor-, -silen- oder Phosphazaneinheit dargestellt werden.

Denkbar wäre ebenfalls eine Substitution der Difluorcyclosilazane mit der äquimolaren Menge an LiNHR und anschließender Lithiierung. Möglich wäre dabei die Bildung von exocyclischen Iminosilengruppen an Cyclosilazanen.



Gleichung 73: Möglicher Syntheseweg von Iminosilenen

Interessant wäre hierbei zu untersuchen, inwieweit die sterische Abschirmung des Rings bzw. der Substituenten am Cyclosilazan ausreicht, um das Iminosilen zu stabilisieren.

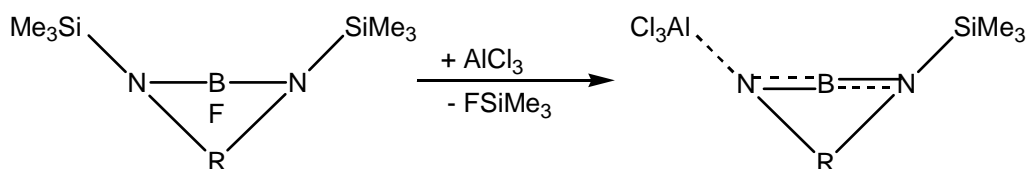
Weiterhin wäre die Polymerisierung der (Cyclo)Silazane durch das Chemical-Vapor-Deposition- oder Pyrolyseverfahren von Interesse. Jüngere Ergebnisse zeigen unerwartete optische Eigenschaften solcher ternären Keramiken ^[58, 78, b].

Durch Variation der Si-C-N-Verhältnisse in den Precursormolekülen werden unterschiedliche keramische Strukturen mit dementsprechend variierenden physikalischen Eigenschaften erwartet.

Durch die Polymerisation der Verbindungen mit Heteroatomen wie Bor oder Phosphor könnten quarternäre Keramiken erhalten werden.

Weiterhin interessant erscheint die Polymerisation der Trichlorgallan-substituierten Verbindung **51**. Wie auch einer Aluminiumnitrid/ Bornitrid-Mischkeramik werden einem ternären GaN/ BN-Werkstoff interessante elektrische Eigenschaften zugesprochen, welche durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht werden können.

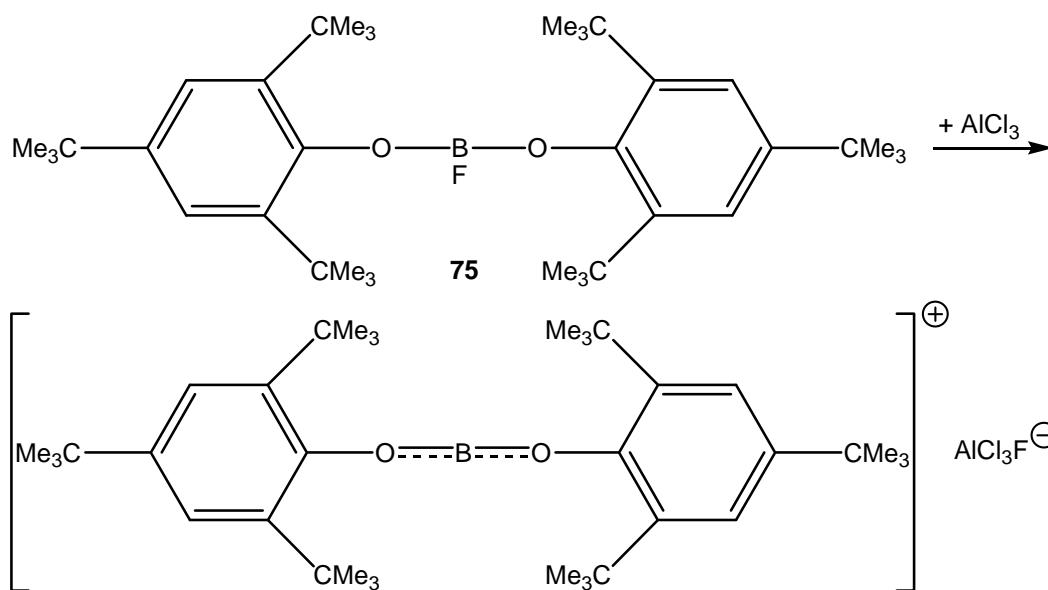
Die Möglichkeit der katalytischen Fluorsilanabspaltung bietet neue Möglichkeiten in der Synthese neuer Verbindungen mit Bor in niedriger Koordination. So könnten Doppelbindungssysteme z. B. an cyclischen Verbindungen synthetisiert werden.



Gleichung 74: Möglichkeit der Synthese ringförmiger Iminoborene- AlCl_3 -Addukte

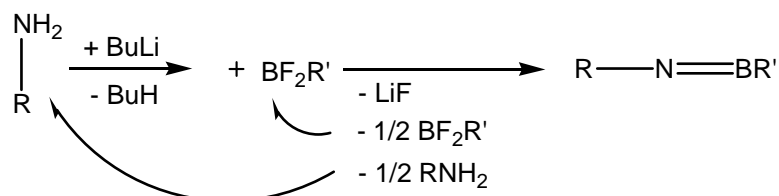
Des Weiteren ist die Aufklärung der Reaktionsmechanismen zur Bildung der Verbindungen **64** - **66** von besonderem Interesse. Durch Variation des Lösungsmittels und der Stickstoffsubstituenten können durch diese Synthesemethode zahlreiche Aminaddukte von Borkationen dargestellt werden.

Gelingt in einer Umsetzung der Verbindungen **73** - **75** mit AlCl_3 die Abspaltung des Fluorids, so können hierbei ebenfalls neuartige Borkationen hergestellt werden. Die Bildung eines Dioxoboriniumions wäre von Interesse.



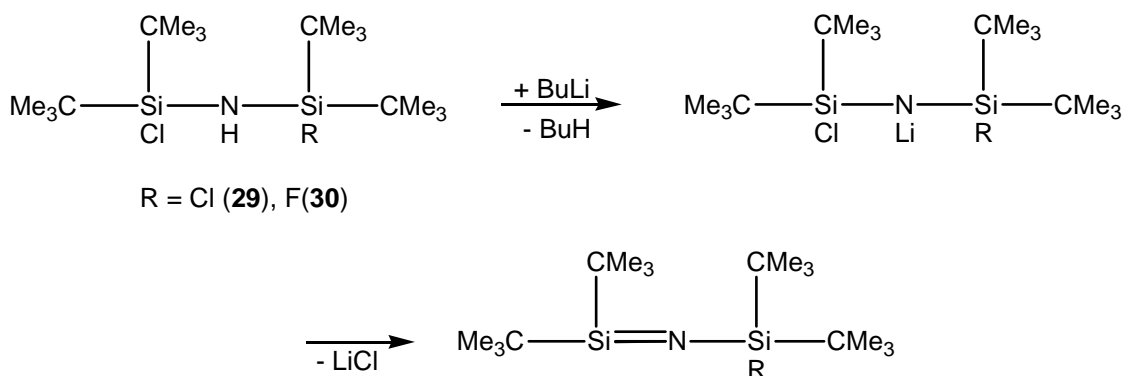
Gleichung 75: Umsetzung von **75** mit AlCl_3

Weiterhin könnten Untersuchungen bezüglich des Phänomens der Umlithiierung bei der Synthese von Iminoborenen (siehe 3.4.8, Gleichung 43) helfen, einfachere Reaktionswege zu beschreiten. Die, bei der Darstellung entstehenden Edukte, können hierbei (nach destillativer Trennung und erneuter Lithiierung des Amins) wiederholt miteinander zum gewünschten Produkt umgesetzt werden.



Gleichung 76: Synthesemöglichkeit von Iminoborenen

Durch die Reaktion der Lithium-fluorsilylamide mit Trichloralan in THF konnte eine Umchlorierung beobachtet werden (siehe 3.3.4, Schema 2). Problemlos müsste hierbei die Metallierung der Chlorsilylamine mit *tert*-Butyllithium sein, wobei die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der LiCl-Salze sowie der Iminosilene von besonderem Interesse sind.



Gleichung 77: Mögliche Synthese von Iminosilenen durch Lithiierung von **29** bzw. **30**

6 Präparativer Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden in einer trockenen Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) durchgeführt.

Soweit die benötigten Ausgangsverbindungen nicht über den Handel erhältlich waren, wurden sie nach den bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

Die verwendeten Lösungsmittel (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Di(*n*-butyl)ether, Toluol) wurden nach den im Labor üblichen Methoden getrocknet und über Natriumdraht aufbewahrt.

Das bei Umsetzungen verwendete *n*-Butyllithium (C₄H₉Li) lag als 23-%ige Lösung in *n*-Hexan vor. *Tert*-Butyllithium lag als 15-%ige Lösung in *n*-Pentan vor.

Bei der Lithiierung frei werdendes Butan wurde in einer Kühlfalle einkondensiert und ausgewogen, wodurch kontrolliert wurde, ob die Lithiierung vollständig abgeschlossen war.

Soweit möglich, wurde der Reaktionsverlauf ¹H- bzw. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Die dargestellten Verbindungen wurden, wenn möglich, massen- und kernresonanzspektroskopisch auf ihre Reinheit überprüft.

Das *Kapitel 6.2* enthält die Arbeitsvorschriften für die Herstellung der Verbindungen **1** bis **75**.

Der im folgenden Text als „Hochvakuum“ (HV) bezeichnete Unterdruck beträgt ca. 0,01 mbar.

6.2 Arbeitsvorschriften für die dargestellten Verbindungen 1 - 75

N,N'-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl]ethylendiamin 1;

N,N'-Bis(1-*tert*-butyldimethylsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl)ethylendiamin 2

Zu 0,1 mol Ethylendiamin in 50 mL Diethylether werden unter Kühlung (0 °C) 1 mol Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-amin ^[40] (1) bzw. *tert*-Butyldimethylsilyl-chlordimethylsilyl-trimethylsilyl-amin (2) gegeben. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch durch eine Fritte vom Hydrochlorid getrennt und fraktioniert destilliert (1) bzw. in Diethylether umkristallisiert (2).

N,N'-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl)ethylendiamin 3

0,03 mol 2 werden für 2 h bei 200 °C getempert. Die anschließende fraktionierte Destillation liefert 3.

Dilithium-N,N'-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamin 4 - 6

Zu 0,2 mol 1 werden 0,4 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Dilithiumsalz im Hochvakuum vom Lösungsmittel getrennt und fraktioniert destilliert. Man erhält die Verbindung 4 rein. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan (4), THF (5) bzw. TMEDA (6) werden farblose Kristalle erhalten.

N,N'-Bis(1-trimethylsilyl-2-dimethylsilyl-2-aza-trimethylsilyl)ethylendiamin 7

0,05 mol 5 werden langsam mit 0,1 mol Wasser (in 50 mL *n*-Pentan) zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird durch Umkondensieren in eine Kühlfalle im HV vom Lithiumhydroxid getrennt. 7 wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

N,N'-Bis(1-*tert*-butyldifluorsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamin 8

0,1 mol 4 in 100 mL *n*-Hexan und 100 mL THF werden unter Kühlung (0 °C) zu 0,2 mol *tert*-Butyltrifluorsilan (in 50 mL THF) hinzugegeben. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Gemisch im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Durch fraktionierte Destillation wird die Verbindung 8 rein erhalten. Eine Umkristallisation in *n*-Hexan liefert farblose Kristalle.

N,N'-Bis(1-fluordimethylsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamin 9

0,1 mol **4** in 100 mL *n*-Hexan und 100 mL THF werden zu 0,2 mol Difluordimethylsilan (in 50 mL THF bei -30 °C) langsam hinzugegeben. Nach 5 h Rühren bei RT unter Rückfluss wird das Gemisch im HV vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Durch fraktionierte Destillation und Umkristallisation in *n*-Hexan wird die Verbindung **9** rein erhalten.

N,N'-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylendiamin 10

Zu je 0,1 mol **4** in 100 mL *n*-Hexan und 100 mL THF werden 0,2 mol Chlortrimethylsilan langsam hinzugegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluss wird das LiCl durch eine Fritte abgetrennt, das Rohprodukt fraktioniert destilliert und in *n*-Hexan umkristallisiert, sodass farblose Kristalle erhalten werden.

N,N'-Bis[(1-fluorboryl-1,1,5,5-tetramethylpiperidino)-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylendiamin 11;**N,N'-Bis[1-fluorboryl-bis(trimethylsilyl)amino-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylendiamin 12;****N,N'-Bis[1-fluorboryl-diisopropylamino-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylendiamin 13;****1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(1,1,5,5-tetramethylpiperidino)-1,3-diaza-2,4-dibora-cyclobutan 14**

Je 0,1 mol **4** in 100 mL *n*-Hexan und 100 mL THF werden zu jeweils 0,2 mol Difluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boran (**11**), Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran (**12**) bzw. Difluor-diisopropylamino-boran (**13**), langsam hinzugegeben. Nach Zugabe von 50 mL THF und 5 h Erhitzen unter Rückfluss wird das jeweilige Gemisch im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Verbindung **11** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten. **12** - **14** werden fraktioniert destilliert, wobei **14** beim Erhitzen von **11** über 150 °C entsteht. **12** und **14** werden anschließend in *n*-Hexan umkristallisiert.

1-Fluor-2,4,7,9-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,7,7-tetramethyl-1-bora-2,4,7,9-tetraaza-3,7-disila-cyclononan 15

Zu 0,1 mol **4** in 100 mL *n*-Hexan werden 0,3 mol Trifluorboran-Diethylether gegeben. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch durch eine Fritte vom LiBF₄ getrennt und anschließend fraktioniert destilliert. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan werden farblose Kristalle von **15** erhalten.

1,1-Difluor-2,4,7,9-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,8,8-tetramethyl-2,4,7,9-tetraaza-1,3,8-trisila-cyclononan 16

Zu 0,1 mol **4** in 200 mL *n*-Hexan werden bei -70 °C 0,1 mol Tetrafluorsilan eingeleitet (10% Überschuss). Das Gemisch lässt man über einen Zeitraum von 6 h Raumtemperatur annehmen und treibt 1 h unter Sieden des *n*-Hexans überschüssiges SiF₄ aus. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum vom Lithiumfluorid durch Kondensation in eine Kühlfalle getrennt. Durch fraktionierte Destillation wird die Verbindung **16** rein erhalten.

N,N'-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl]hydrazin 17

Zu 1 mol Hydrazin in 250 mL Diethylether werden unter Kühlung (0 °C) 1 mol Chlor-dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-amin gegeben. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch durch eine Fritte vom Hydrochlorid getrennt und fraktioniert destilliert.

Dilithium-N,N'-bis[1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]hydrazin 18, 19

Zu 0,2 mol **17** werden 0,4 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Dilithiumsalz im Hochvakuum vom Lösungsmittel getrennt. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan (**18**) bzw. THF (**19**) werden farblose Kristalle erhalten.

N,N'-Bis(1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazin 20

0,05 mol **19** werden langsam mit 0,1 mol Wasser (in 50 mL *n*-Pentan) zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird durch Umkondensieren in eine Kühlfalle im HV vom Lithiumhydroxid getrennt. **20** wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

1-Fluor-2,4,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,6,6-tetramethyl-1-bora-2,4,5,7-tetraaza-3,6-disila-cycloheptan 21

Zu 0,1 mol **18** in 100 mL *n*-Hexan werden 0,3 mol Trifluorboran-Diethylether gegeben. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch durch eine Fritte vom LiBF₄ getrennt und anschließend fraktioniert destilliert. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan werden farblose Kristalle von **21** erhalten.

1,1-Difluor-2,4,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,6,6-tetramethyl-2,4,5,7-tetraaza-1,3,6-trisila-cycloheptan 22

Zu 0,1 mol **18** in 200 mL *n*-Hexan werden bei -70 °C langsam 0,1 mol Tetrafluorsilan eingeleitet (10% Überschuss). Das Gemisch lässt man über einen Zeitraum von 6 h Raumtemperatur annehmen. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum vom Lithiumfluorid durch Kondensation in eine Kühlfalle getrennt. Durch fraktionierte Destillation wird die Verbindung **22** rein erhalten.

***tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-dimethylalan-amin 23**

Zu 0,1 mol *tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-amin werden 0,1 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Lithiumsalz mit 0,1 mol Trimethylalan (2 molare Lsg. in *n*-Heptan) versetzt. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Eine fraktionierte Destillation bei 10 mbar liefert das wachsartige Produkt **23**.

***tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-amin 24**

0,05 mol **23** werden langsam mit 0,05 mol Wasser (in 25 mL *n*-Pentan) zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird durch Umkondensieren in eine Kühlfalle im HV vom Alaun getrennt. **24** wird durch fraktionierte Destillation bei 0,1 mbar rein erhalten.

Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-amid 25

Zu 0,05 mol **24** in 50 mL *n*-Hexan werden 0,05 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Lithiumsalz durch Umkristallisation in *n*-Hexan kristallin erhalten.

tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-difluorboryl-amin 26*1,1,2-Tri(*tert*-butyl)-2,4-diaza-1,3-difluor-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-boran 27**

Zu je 0,1 mol *tert*-Butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-amin werden 0,1 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Lithiumsalz mit 0,2 mol Trifluorboran-Diethylether (**26**) bzw. 0,1 mol Difluor-bis(trimethylsilyl)-amin-boran (**27** - Syntheseweg **a**) versetzt. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom entstandenen LiBF₄ (**26**) bzw. LiF (**27**) getrennt. Eine fraktionierte Destillation liefert die Produkte **26** und **27**. Durch Umkristallisation von **27** in *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten.

27 - Syntheseweg **b**: Zu 0,05 mol **26** werden die äquimolare Menge Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid gegeben, 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend in eine Kühlfalle im HV einkondensiert und fraktioniert destilliert.

Bis[di(*tert*-butyl)methylsilyl]amin 28**Bis[di(*tert*-butyl)chlorsilyl]amin ^[66] 29****Di(*tert*-butyl)chlorsilyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amin ^[66] 30**

Zu jeweils 3 mmol Bis[di(*tert*-butyl)methylsilyl]amin werden 3 mmol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Lithiumsalz in 25 mL THF gelöst und mit jeweils 3 mmol Trimethylalan (**28**; 2 molare Lsg. in *n*-Heptan), Trichloralan (**29**, **30** - Syntheseweg **a**) bzw. frisch destilliertem Chlortrimethylsilan (**30** - Syntheseweg **b**) versetzt. Nach dem Erhitzen unter Rückfluss (**28**, 168 h; **29** und **30**, 48 h), werden die Rohprodukte durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom LiF getrennt und destillativ gereinigt, wobei Verbindung **30** sowohl als Produkt der Reaktion des Amids mit Trichloralan (**30** - Syntheseweg **a**), als auch mit Chlortrimethylsilan (**30** - Syntheseweg **b**) charakterisiert werden konnte. Die Verbindungen **28** und **29** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan kristallin erhalten.

Fluor-2,6-diisopropylanilino-(methyl-trimethylsilyl)amino-boran 31**Di(*iso*-butyl)amino-fluor-2,6-diisopropylanilino-boran 32****Fluor-diisopropylamino-2,6-diisopropylanilino-boran 33**

Jeweils 0,2 mol 2,6-Diisopropylanilin werden unter Eiskühlung mit 0,2 mol *n*-Butyllithium versetzt, 1 h unter Rückfluss erhitzt und in je 100 mL THF gelöst. Die Salzlösungen werden anschließend zu je 0,2 mol Difluor-(methyl-trimethylsilyl)amino-boran (**31**), Di(*iso*-butyl)amino-difluor-boran (**32**) bzw. Difluor-diisopropylamino-boran (**33**)

gegeben. Nach dem Erhitzen der Gemische unter Rückfluss für 3 h werden die Produkte durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom entstandenen LiF getrennt und durch eine fraktionierte Destillation gereinigt. Anschließend werden die Verbindungen aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Diisopropylamino-bis(2,6-diisopropylanilino)-boran 34

Zu 0,05 mol **32** in 100 mL *n*-Hexan werden bei -78 °C 0,05 mol des Lithiumsalzes von 2,6-Diisopropylanilin (in 100 mL THF, ebenfalls auf -78 °C gekühlt) gegeben. Nach dem Rühren des Gemisches bei -78 °C für 6 h wird die Lösung weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend durch Umkondensation in eine Kühlfalle im HV vom LiF getrennt, destillativ gereinigt und durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

Bis(trimethylsilyl)amino-diisopropylamino-2,6-diisopropylanilino-boran 35

Di(*iso*-butyl)amino-(*tert*-butyl-trimethylsilyl)amino-2,6-diisopropylanilino-boran 36

Zu je 0,1 mol **32** in 200 mL *n*-Hexan werden bei -78 °C 0,1 mol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (**35**) bzw. 0,1 mol Lithium-*tert*-butyl-trimethylsilyl-amid (**36**) (jeweils in 100 mL *n*-Hexan, auf -78 °C gekühlt) gegeben. Nach dem Rühren der Gemische bei -78 °C für 6 h werden die Lösungen weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend durch Umkondensation in eine Kühlfalle im HV vom LiF getrennt, destillativ gereinigt und durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

Fluor-bis(trimethylsilyl)amino-triphenylsilylamino-boran 37

Fluor-triphenylsilylamino-diisopropylamino-boran 38

Fluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-triphenylsilylamino-boran 39

Je 0,05 mol Triphenylsilylamin in 50 mL *n*-Hexan werden unter Eiskühlung mit 0,05 mol *n*-Butyllithium versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufschlämmung wird anschließend zu je 0,05 mol Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran (**37**), Difluor-diisopropylamino-boran (**36**) bzw. Difluor-1,1,5,5-tetramethyl-piperidino-boran (**38**) gegeben und für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Rohprodukt im HV vom Lithiumfluorid durch Kondensation in eine Kühlfalle getrennt. Eine fraktionierte Destillation liefert die Verbindungen **37** - **39** rein. Röntgentaugliche Einkristalle von **37** und **38** werden durch Umkristallisation in Toluol erhalten.

(*tert*-Butyldimethylsilyl)amino-fluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran 40

(*tert*-Butyldimethylsilyl)amino-fluor-diisopropylamino-boran 41

(*tert*-Butyldimethylsilyl)amino-fluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boran 42

(*tert*-Butyldimethylsilyl)imino-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boren 43

(*tert*-Butyldimethylsilyl)imino-2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl-boren 44

Je 0,1 mol (*tert*-Butyldimethylsilyl)amin (in 100 mL *n*-Hexan) werden unter Eiskühlung mit 0,1 mol *n*-Butyllithium metalliert und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösungen werden anschließend bei RT zu je 0,1 mol Difluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran (**40**), Difluor-diisopropylamino-boran (**41**), Difluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boran (**42**, **43**) bzw. 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-difluor-boran (**44**) gegeben und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden die Produktgemische in eine Kühlfalle ein-kondensiert und durch eine fraktionierte Destillation (**40** - **43**) bzw. fraktionierte Sublimation (**44**) gereinigt, wobei **40** nicht über 100°C erhitzt werden darf. Einkristalle des Iminoborens **44** werden durch Umkristallisation in Diethylether bei -20°C erhalten.

(*tert*-Butyldimethylsilyl)amino-2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl-hydroxi-boran 45

(*tert*-Butyldimethylsilyl)amino-2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl-methoxi-boran 46

(*tert*-Butyldimethylsilyl)amino-2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl-amino-boran 47

Jeweils 5 mmol von **44** werden mit 5 mmol Wasser (**45**; in 10 mL *n*-Pentan), 5 mmol Methanol (**46**; in 10 mL *n*-Hexan) bzw. 5 mmol Ammoniak (**47**; bei -40°C in 25 mL Diethylether, 10% Überschuss) versetzt, im Anschluss 1 h unter Rückfluss erhitzt, im HV vom Lösungsmittel befreit und fraktioniert sublimiert. Einkristalle von **45** und **47** werden durch Umkristallisation in Diethylether erhalten.

(Trichloralan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran 48

(Chlordimethylalan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran 49

(Tribromalan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran 50

(Trichlorgallan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran 51

Jeweils 0,1 mol Fluor-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-boran werden mit je 0,1 mol Tri-chloralan in 50 mL Diethylether (**48**), Chlordimethylalan (2 molare Lösung in *n*-Hexan) (**49**), Tribromalan in 50 mL Diethylether (**50**) bzw. Galliumtrichlorid in 50 mL Diethylether (**51**) versetzt. Die Reaktionsgemische werden 48 h unter Rückfluss er-hitzt und anschließend bei vermindertem Druck vom Fluortrimethylsilan und Diethyl-

ether befreit. Die zurückbleibenden Feststoffe werden aus Diethylether umkristallisiert.

Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl-trimethylsilyl)amino]-fluor-boran 52

0,2 mol *tert*-Butyldimethylsilyl-trimethylsilyl-amin (in 150 mL *n*-Hexan) werden mit 0,2 mol *n*-Butyllithium metalliert und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird anschließend unter Eiskühlung zu 0,3 mol Trifluorborandiethyletherat gegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produktgemisch wird im Anschluss in eine Kühlfalle ein-kondensiert und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

(*tert*-Butyldimethylsilyl-phenyldimethylsilyl)amin 53

0,1 mol *tert*-Butyldimethylsilylamin (in 50 mL *n*-Hexan) werden mit 0,1 mol *n*-Butyllithium metalliert und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird anschließend mit 0,1 mol Chlordimethylphenylsilan (in 50 mL THF) versetzt und 7 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV wird das Reaktionsgemisch vom Lithiumchlorid getrennt und fraktioniert destilliert, wodurch **53** rein erhalten wird.

***tert*-Butylmethylphenylsilylamin 54**

In 0,4 mol *tert*-Butylchlormethylphenylsilan in 200 mL Diethylether werden bei 0 °C 0,8 mol Ammoniak eingeleitet. Das Produktgemisch wird durch eine Fritte vom ent-standenen Ammoniumchlorid getrennt und fraktioniert destilliert.

(*tert*-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amin 55

0,3 mol *tert*-Butylmethylphenylsilylamin (in 50 mL *n*-Hexan) werden mit 0,3 mol *n*-Butyllithium metalliert und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird an-schließend mit 0,1 mol Chlortrimethylsilan (in 50 mL THF) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV wird das Reaktions-gemisch vom Lithiumchlorid getrennt. Eine fraktionierte Destillation liefert **55**.

Lithium-(*tert*-butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amid 56

Zu 0,2 mol **55** werden 0,2 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rück-fluss wird das Lithiumsalz durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

(*tert*-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amino-difluor-boran 57

0,2 mol **56** werden unter Eiskühlung zu 0,4 mol Trifluorborandiethyletherat gegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produktgemisch wird im Anschluss in eine Kühlfalle einkondensiert und durch eine fraktionierte Destillation gereinigt.

(*tert*-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amino-fluor-bis(trimethylsilyl)-amino-boran 58

Zu 0,1 mol **57** werden 0,1 mol lithiiertes HMDS (in 50 mL Hexan) gegeben, 3 h unter Rückfluss erhitzt, durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom Lithiumfluorid getrennt und anschließend fraktioniert destilliert. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten.

(*tert*-Butyl-trimethylsilyl)amino-(trichloralan-trimethylsilyl)amino-boran 59**(*tert*-Butyl-trimethylsilyl)amino-(trichlorgallan-trimethylsilyl)amino-boran 60**

Jeweils 0,1 mol (*tert*-Butyl-trimethylsilyl)amino-fluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran werden mit je 0,1 mol Trichloralan in 50 mL Diethylether (**59**) bzw. Galliumtrichlorid in 50 mL Diethylether (**60**) versetzt. Die Reaktionsgemische werden 24 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei vermindertem Druck vom Fluortrimethylsilan und Diethylether befreit. Die zurückbleibenden Feststoffe werden in Diethylether umkristallisiert.

1-Diisopropylamino-3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-2,4-diaza-1-bora-3silacyclobutan 61

Zu 0,1 mol Aminodimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-amin werden 0,2 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Dilithiumsalz mit 0,1 mol Difluor-diisopropylamino-boran und 50 mL THF versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt wurde, werden das Produkt und die Lösungsmittel durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom Lithiumfluorid getrennt. Eine fraktionierte Destillation liefert **61** rein. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan können wachsartige, farblose Kristalle erhalten werden.

Di(*iso*-butyl)amino-fluor-(*N*-trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilino)-boran 62**Fluor-diisopropylamino-(*N*-trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilino)-boran 63**

Jeweils 0,2 mol Trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilin werden unter Eiskühlung mit 0,2 mol *n*-Butyllithium versetzt, 1 h unter Rückfluss erhitzt und in je 100 mL THF gelöst. Die Salzlösungen werden anschließend zu jeweils 0,2 mol Di(*iso*-butyl)amino-difluor-boran (**62**) bzw. Difluor-diisopropylamino-boran (**63**) gegeben. Nach dem Erhitzen der Gemische unter Rückfluss für 4 h, werden die Produkte durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt und durch eine fraktionierte Destillation gereinigt. Aus *n*-Hexan werden röntgentaugliche Einkristalle von **63** erhalten.

Di(*iso*-butyl)ammonium-(*N*-fluordimethylsilyl-2,6-diisopropylanilino)-methylboran-tetrachloraluminat 64**Di(*iso*-butyl)amin-trichloralan 65****Diisopropylammonium-2,6-diisopropylanilino-*n*-butyl-boran-tetrachloroaluminat 66****Di(*tert*-butyl)chlorsilylamin-trichloralan 67**

Jeweils 0,1 mol **62** (**64** - **66**) bzw. **27** (**67**) in 100 mL Diethylether werden bei -20 °C mit 0,1 mol Trichloralan, in 50 mL Diethylether (**64**, **67** - und 50 mL Dichlormethan) versetzt und 4 h unter Eiskühlung gerührt. Eine Umkristallisation in Diethylether bei 0 °C liefert Kristalle von **64** und **67**. Wird **64** 1 h in der Siedehitze des Diethylethers erhitzt, zersetzt sich die Verbindung. Durch Umkristallisation in Diethylether können Kristalle von **65** isoliert werden.

Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin-trifluorboran 68

0,3 mol Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin werden unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge an Trifluorborandiethyletherat versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Eine fraktionierte Destillation liefert **68**. Durch Umkristallisation in Diethylether werden farblose Kristalle erhalten.

5-*tert*-Butyl-3,3-difluor-2-(1,1-dimethylbutyliden-2)-1,2,3-azaazoniaborata-5-cyclopenten ^[76] **69**

0,2 mol **68** werden mit der äquimolaren Menge an Trifluorborandiethyletherat versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Eine fraktionierte Destillation liefert **69**. Durch Umkristallisation in Diethylether werden farblose Kristalle erhalten.

Lithium-*tert*-butylmethylketon-trimethylsilyl-hydrazonid **70**

Zu 0,2 mol *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-hydrazon werden 0,2 mol *n*-Butyllithium gegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Lithiumsalz durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

Tris(*tert*-butylmethylketon-hydrazono)boran **71****(*tert*-Butylmethylketon-trimethylsilyl-hydrazono)-fluor-bis(trimethylsilyl)-boran** **72**

Je 0,1 mol **69** (in 50 mL THF, **71**) bzw. Difluor-bis(trimethylsilyl)-amin-boran (in 50 mL Diethylether, **72**) werden mit je 0,1 mol **70** (in 50 mL *n*-Hexan) versetzt, 4 h unter Rückfluss erhitzt und durch Umkondensation in eine Kühlfalle im HV vom Lithiumfluorid getrennt. Eine fraktionierte Destillation liefert **71** und **72** rein. Röntgentaugliche Einkristalle von **71** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan erhalten.

Bis[*tert*-butylmethylketon-di(*tert*-butyl)methylsilyl-hydrazono]-fluor-boran ^[77] **73**

Verbindung **73** wird gemäß der Literaturvorschrift ^[77] synthetisiert. Röntgenstrukturaugliche Einkristalle werden durch Umkristallisation von **73** aus Toluol erhalten.

Fluor-diisopropylamino-*N*,2,6-triisopropylanilino-boran **74**

0,1 mol *N*,2,6-Triisopropylanilin werden mit 0,1 mol *n*-Butyllithium versetzt, 2 h unter Rückfluss erhitzt und in 50 mL THF gelöst. Die Salzlösung wird anschließend zu 0,1 mol Difluor-diisopropylamino-boran gegeben. Nach dem Erhitzen des Gemisches unter Rückfluss für 4 h, wird das Produkt durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom entstandenen LiF getrennt und durch eine fraktionierte Destillation gereinigt. Aus *n*-Hexan wird die Verbindungen anschließend umkristallisiert.

Bis[2,4,6-tri(*tert*-butyl)-1-oxi-phenyl]-fluor-1-boran 75

0,1 mol 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenol in 100 mL *n*-Hexan werden bei 0 °C mit 0,1 mol *n*-Butyllithium versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Salzlösung wird anschließend zu 0,15 mol Trifluorborandiethyletherat gegeben. Nach dem Erhitzen des Gemisches unter Rückfluss für 3 h, wird das Produkt durch Kondensation in eine Kühlfalle im HV vom entstandenen LiBF₄ getrennt und durch eine fraktionierte Sublimation gereinigt. Aus *n*-Hexan wird die Verbindungen anschließend umkristallisiert.

6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die verwendeten Lösungsmittel wurden abdestilliert oder in Kühlfallen einkondensiert. Falls sie nicht wieder verwendet werden konnten, wurden sie nach halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmittelabfällen getrennt und in den dafür bereitgestellten Behältern gesammelt.

Zum Trocknen von Lösungsmitteln verwendetes Natrium wurde mit Ethanol zersetzt und dem alkalischen Ethanolreinigungsbad zugeführt. Andere Trockenmittelreste wie KOH und Ca(OH)₂ wurden nach vollständiger Hydrolyse in Säure- und Basenabfälle überführt.

Zur Kühlung verwendetes Ethanol wurde ebenfalls dem Reinigungsbad zugesetzt.

Die zum Reinigen von Glasgeräten verwendete Kaliummethanolat-Lösung wurde durch Eindampfen eingeeengt und in den dafür vorgesehenen Kanistern an die zentrale Sammelstelle gegeben.

Säurebäder wurden mit Na₂CO₃ neutralisiert und der zentralen Entsorgung zugeführt.

Die bereitgestellten Behälter, in denen die Abfälle ordnungsgemäß gelagert werden, wurden deklariert und in die ausliegenden Listen eingetragen.

7 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen

7.1 Verwendete Messgeräte und -methoden

Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch an einem Finnigan MAT 8200 oder einem Finnigan MAT 9500 mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen. Die Charakterisierung aller beschriebenen Verbindungen erfolgte mit Hilfe der Elektronenstoßionisation (E.I.). Hinter der Massenzahl m/z , die in der relativen Atommasseeinheit [u] gemessen wird, ist die relative Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben. Die charakteristischen Fragmentpeaks werden mit abnehmender relativer Atommasse aufgeführt.

Bei der Anfertigung der ^1H -, ^7Li -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{27}Al -NMR-Spektren wurde ein Bruker Avance 300-MHz-Kernresonanzspektrometer bzw. ein Bruker Avance 500-MHz-Kernresonanzspektrometer verwendet. Die ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten an einem Bruker Avance 200-MHz-Kernresonanzspektrometer. Als Standard für die ^1H -, ^{13}C - diente TMS als interner-, für die ^{29}Si -NMR-Messungen als externer Standard. Bei den ^7Li -NMR-Messungen wurde LiCl -, bei ^{11}B - BF_3OEt_2 -, bei ^{15}N - MeNO_2 -, bei ^{19}F - C_6F_6 - und bei ^{27}Al -NMR-Aufnahmen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als externer Standard verwendet. Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug 5 % (bei ^1H -, ^7Li -, ^{11}B - ^{19}F - und ^{27}Al -NMR-Messungen) bzw. 30 - 40 % (bei ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Messungen) in CDCl_3 bzw. C_6D_6 . Die ^7Li -, ^{11}B -, ^{13}C - ^{19}F - und ^{27}Al -NMR-Spektren wurden protonenbreitbandentkoppelt-, die ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren teilweise über INEPT oder inverse-gated protonenentkoppelt aufgenommen.

Im Abschnitt **7.3** findet eine Auflistung der neu synthetisierten Verbindungen statt. Hier sind auch die jeweiligen Registernummern zu finden unter denen die Kristalldaten in den Arbeitskreisen verwahrt werden.

Alle Kristalle wurden aus den Schlenkkolben unter Argon entnommen. Proben passender Größe und genügender Qualität wurden in perfluoriniertem Polyether- bzw. Siliconöl, teilweise unter dem kalten Stickstoffstrom eines X-TEMP2 Geräts^[79], ausgewählt. Die Kristalle wurden auf der Spitze eines Glasfadens (befestigt am Goniometerkopf) montiert und schockgefroren^[80].

Die Daten von **4 - 6, 8, 11, 12, 14, 27, 31, 37, 38, 44, 45, 48, 63, 67** und **71** wurden mittels graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) im AK Stalke auf einem Bruker D8 Dreikreis-Diffraktometer mit einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen (ω -Scans, $\Delta\omega = 0.3^\circ$), wobei die Probe mit einem kalten Stickstoffstrom auf 100(2) K temperiert wurde. Die Messung und eine erste Zellbestimmung wurden mit dem APEX2-Programmpaket^[81] vorgenommen. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[82] integriert, wobei genaue Zellparameter erhalten wurden, und empirisch absorptionskorrigiert mit dem Programm SADABS^[83].

Die Daten von **9, 15, 18, 19, 25, 28, 29, 32 - 34, 36, 47, 58, 64 - 66, 68 - 70** und **73** wurden im AK Magull mit einem Stoe IPDSII Zweikreis-Diffraktometer bei 133(2) K mittels graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) und einem Imageplate-Detektor aufgezeichnet (ω -Scans, $\Delta\omega = 1,0^\circ$). Die Messung, die Zellbestimmung und die Datenreduktion erfolgten mit dem X-AREA Softwarepaket von Stoe & Cie^[84]. Eine numerische Korrektur wurde mit dem Programm X-Area^[85] durchgeführt.

Die Datensammlung für **10, 35, 61, 74** und **75** erfolgte im AK Sheldrick auf einer Bruker D8 Drehanode mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,184$ pm) und einem SMART6000 Detektor (ω -Scans, $\Delta\omega = 0,3^\circ$). Messung und Zellbestimmung wurden mit dem PROTEUM-Softwarepaket^[86] durchgeführt. Alle weiteren Schritte entsprachen dem Vorgehen bei dem Bruker D8 Diffraktometer mit Mo-Röntgenröhre.

Die jeweiligen Daten wurden in XPREP^[87] vereinigt und für die folgenden Schritte aufbereitet. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden in SHELXS^[88], die anschließende Verfeinerung nach "full-matrix least-squares procedures" gegen F^2 mit SHELXL^[89]. Alle Grafiken und Tabellen wurden mit XSELL und XCIF im SHELXTL-Programmpaket^[90] erstellt.

Der Schmelzpunkt der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen wurde in einer Apparatur nach Dr. Totolli in abgeschmolzenen Glaskapillaren ermittelt.

Die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen **29 - 31, 69**, und **73** wurden im Rahmen dieser Arbeit erneut bzw. auf neuen Reaktionswegen synthetisiert und charakterisiert, um fehlende NMR-spektroskopische- bzw. röntgenstrukturanalytische Daten zu ergänzen.

Im folgenden Abschnitt sind die dargestellten Verbindungen unter Angabe folgender Daten aufgeführt:

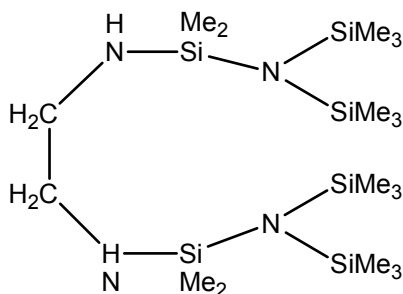
Systematischer Name, Summenformel, molare Masse, Fest- bzw. Siedepunkt, Ausbeute, massenspektroskopische Ergebnisse, chemische Verschiebungen δ [ppm], Signalform und Kopplungskonstanten J [Hz]. Für die ^1H -NMR-Signale wird zudem die Anzahl der Protonen aus den Integrationen angegeben.

Zur Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplett), m (Multiplett), sept (Septett) und t (Triplett).

7.2 Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen 1 - 75

N,N'-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl]ethyldiamin

1



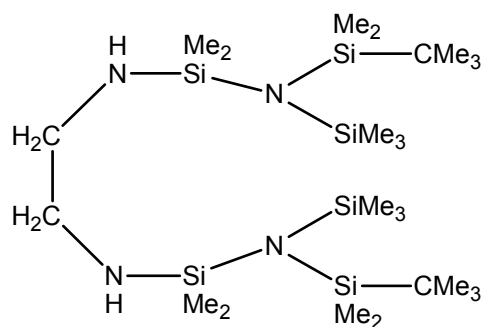
Summenformel:	C ₁₈ H ₅₄ N ₄ Si ₆		
Molare Masse:	494,16 g/mol		
Siedepunkt:	104 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	84 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	479	[M-Me] ⁺ 20 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,16	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		12 H
0,17	Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		36 H
2,66	<u>CH</u> ₂	m		4 H
δ ¹³C [ppm]				
4,07	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
5,42	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
45,32	<u>C</u> H ₂	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-348,99	<u>N</u> H	d	¹ J _{NH} = 74,6	
δ ²⁹Si [ppm]				
-6,32	<u>Si</u> Me ₂	s		
1,45	<u>Si</u> Me ₃	s		

***N,N'*-Bis(1-*tert*-butyldimethylsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl)ethylendiamin**

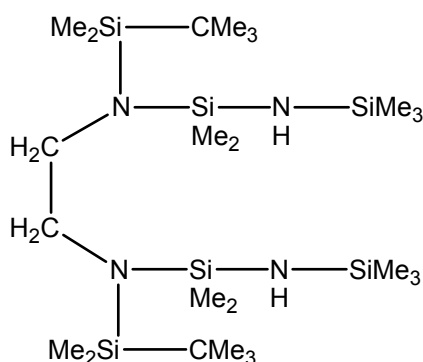
2



Summenformel:	C ₂₄ H ₆₆ N ₄ Si ₆		
Molare Masse:	579,32 g/mol		
Festpunkt:	49 °C		
Ausbeute:	93 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	563	[M-Me] ⁺ 35 %
		521	[M-Bu] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

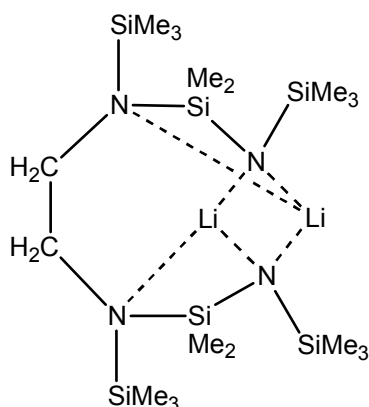
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,17	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		12 H
0,20	NH-Si(CH ₃) ₂	s		12 H
0,21	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,90	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		18 H
2,66	CH ₂	m		4 H
δ ¹³C [ppm]				
2,63	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
5,05	NH-Si(CH ₃) ₂	s		
6,54	Si(CH ₃) ₃	s		
20,05	SiCMe ₃ Me ₂	s		
28,40	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
45,74	CH ₂	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-348,51	NH	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-5,08	NH-SiMe ₂	s		
1,94	SiMe ₃	s		
7,10	SiCMe ₃ Me ₂	s		

N,N'*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl)ethyldiamin*3**

Summenformel:	C ₂₄ H ₆₆ N ₄ Si ₆		
Molare Masse:	579,32 g/mol		
Siedepunkt:	142 °C, 0,01 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	563	[M-Me] ⁺	35 %
	521	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,02	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		12 H
0,14	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,16	NH-Si(CH ₃) ₂	s		12 H
0,85	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		18 H
2,79	CH ₂	s		4 H
δ ¹³C [ppm]				
-2,58	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
3,15	Si(CH ₃) ₃	s		
4,52	NH-Si(CH ₃) ₂	s		
17,90	SiCMe ₃ Me ₂	s		
26,21	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
48,61	CH ₂	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-353,27	NH	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-7,52	NH-SiMe ₂	s		
3,07	SiMe ₃	s		
7,98	SiCMe ₃ Me ₂	s		

Dilithium-*N,N'*-bis(1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamine 4 - 6

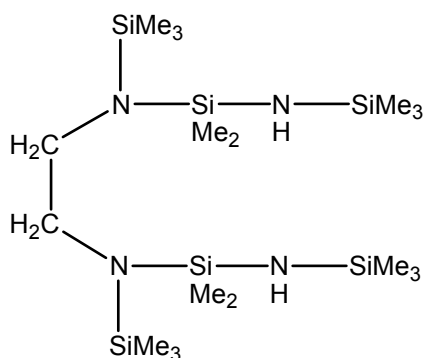
Summenformel:	$C_{18}H_{52}Li_2N_4Si_6$	
Molare Masse:	507,03 g/mol	
Festpunkt:	127 °C	(4)
	89 °C	(5)
	87 °C	(6)
Siedepunkt:	190°C / 0,01 mbar	(4)
Ausbeute:	97 %	

Kernmagnetische Resonanz (NMR) von 4 (C_6D_6)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,09	Li-N-Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
0,19	CH ₂ -N-Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
0,24	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		12 H
2,91	<u>CH</u> ₂	s		4 H
δ 7Li [ppm]				
1,64	<u>Li</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
1,91	Li-N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
4,75	CH ₂ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
6,17	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
51,27	<u>C</u> H ₂	s		
δ ^{29}Si [ppm]				
-12,93	Li-N- <u>Si</u> Me ₃	s		
-8,11	<u>Si</u> Me ₂	s		
5,73	CH ₂ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		

***N,N'*-Bis(1-trimethylsilyl-2-dimethylsilyl-2-aza-trimethylsilyl)ethyldiamin**

7



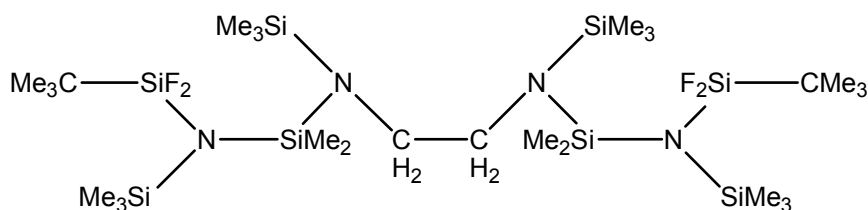
Summenformel:	C ₁₈ H ₅₄ N ₄ Si ₆		
Molare Masse:	495,16 g/mol		
Siedepunkt:	104 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	94 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	479	[M-Me] ⁺ 20 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,06	NH-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,13	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,15	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
2,78	CH ₂	s		4 H
δ ¹³C [ppm]				
2,49	NH-Si(CH ₃) ₃	s		
3,24	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
4,42	Si(CH ₃) ₂	s		
47,14	CH ₂	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-346,13	NH	d	¹ J _{NH} = 66,2	
δ ²⁹Si [ppm]				
-3,95	N-SiMe ₂	s		
1,42	NH-SiMe ₃	s		
5,15	CH ₂ -N-SiMe ₃	s		

***N,N'*-Bis(1-*tert*-butyldifluorsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendi-amin**

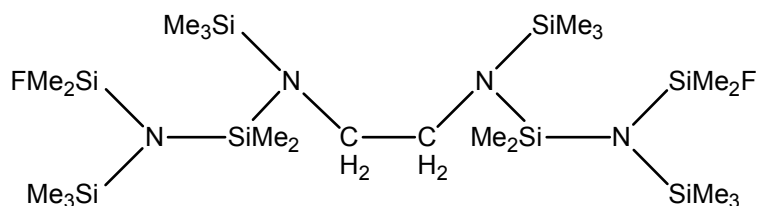
8



Summenformel:	C ₂₆ H ₇₀ N ₄ F ₄ Si ₈		
Molare Masse:	739,54 g/mol		
Festpunkt:	112 °C		
Siedepunkt:	170°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	738	[M] ⁺ 8 %
		723	[M-Me] ⁺ 36 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,21	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,24	SiCMe ₃ F ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 0,9	18 H
0,37	Si(CH ₃) ₂	t	⁵ J _{HF} = 1,2	12 H
1,04	SiC(CH ₃) ₃ F ₂	t	⁴ J _{HF} = 1,2	18 H
2,87	CH ₂	s		4 H
δ ¹³C [ppm]				
3,19	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
4,35	SiCMe ₃ F ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 2,0	
6,24	Si(CH ₃) ₂	t	⁴ J _{CF} = 2,3	
18,89	SiC(CH ₃) ₃ F ₂	t	² J _{CF} = 22,2	
27,52	SiC(CH ₃) ₃ F ₂	s		
49,20	CH ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
34,13	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-34,68	<u>Si</u> CMe ₃ F ₂	t	¹ J _{SiF} = 297,1	
-2,33	<u>Si</u> Me ₂	t	³ J _{SiF} = 1,7	
5,24	SiCMe ₃ F ₂ -N- <u>Si</u> Me ₃	t	³ J _{SiF} = 2,6	
6,11	CH ₂ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		

***N,N'*-Bis(1-fluordimethylsilyl-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)ethylendiamin 9**

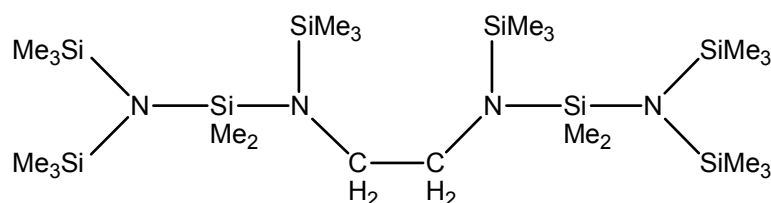
Summenformel:	C ₂₂ H ₆₄ N ₄ F ₂ Si ₈		
Molare Masse:	647,45 g/mol		
Festpunkt:	107 °C		
Siedepunkt:	134 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	646	[M] ⁺	8 %
	631	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,07	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,10	SiMe ₂ F-N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,20	Si(CH ₃) ₂ F	d	³ J _{HF} = 7,5	12 H
0,29	Si(CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,8	12 H
2,87	CH ₂	s		4 H
δ ¹³C [ppm]				
0,17	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
2,31	Si(CH ₃) ₂ F	d	² J _{CF} = 20,2	
5,50	Si(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,8	
6,39	SiMe ₂ F-N-Si(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,6	
46,68	CH ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
30,78	F	sept	³ J _{FH} = 7,5	
δ ²⁹Si [ppm]				
-6,12	SiMe ₂ F	d	¹ J _{SiF} = 201,3	
-3,72	SiMe ₂	d	³ J _{SiF} = 3,6	
2,29	SiMe ₂ F-N-SiMe ₃	d	³ J _{SiF} = 4,5	
7,62	CH ₂ -N-SiMe ₃	s		

***N,N'*-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethyldiamin**

10



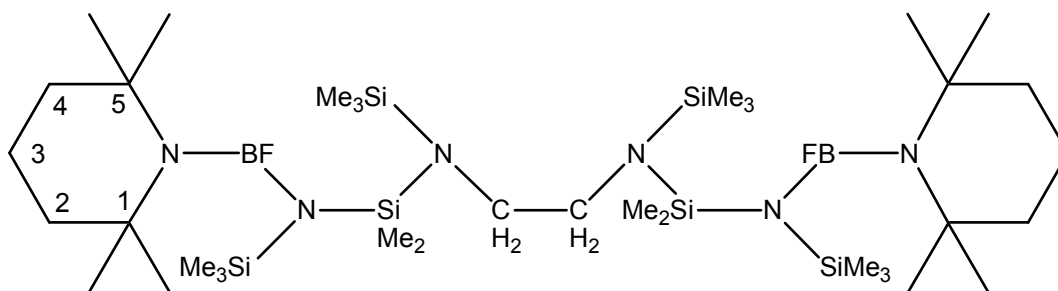
Summenformel:	C ₂₄ H ₇₀ N ₄ Si ₈		
Molare Masse:	639,52 g/mol		
Festpunkt:	106 °C		
Siedepunkt:	158 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	638	[M] ⁺	5 %
	623	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,16	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,17	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	s		36 H
0,27	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
2,77	CH ₂	s		4 H
δ ¹³C [ppm]				
3,21	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
5,43	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	s		
7,16	Si(CH ₃) ₂	s		
48,88	CH ₂	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-2,21	SiMe ₂	s		
1,67	N-(SiMe ₃) ₂	s		
4,63	CH ₂ -N-SiMe ₃	s		

***N,N'*-Bis[(1-fluorboryl-1,1,5,5-tetramethylpiperidino)-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylendiamin**

11



Summenformel: $C_{36}H_{88}B_2N_6F_2Si_6$

Molare Masse: 833,26 g/mol

Festpunkt: 158 °C

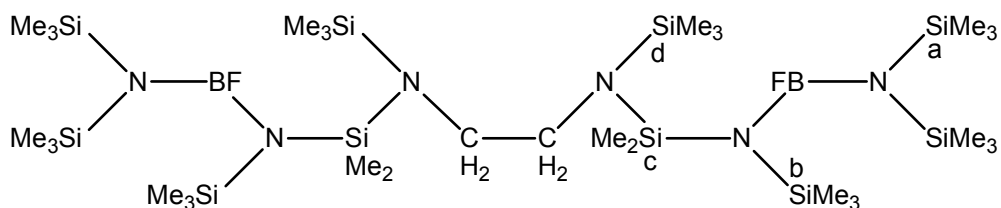
Ausbeute: 86 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C_6D_6)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,36	BF-N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,42	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,58	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
1,44	1/5 C(CH ₃) ₂	m		24 H
1,78	2/3/4 CH ₂	m		12 H
3,25	N-CH ₂	s		4 H
δ ^{11}B [ppm]				
25,28	<u>B</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
3,76	BF-N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
4,26	CH ₂ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
5,63	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
15,84	3 <u>C</u> H ₂	s		
32,36	1 C(<u>C</u> H ₃) ₂	d	$^4J_{CF} = 3,1$	
32,62	5 C(<u>C</u> H ₃) ₂	d	$^4J_{CF} = 5,3$	
37,78	2/4 <u>C</u> H ₂	s		
49,77	N- <u>C</u> H ₂	s		
53,91	1/5 <u>C</u> Me ₂	s		
δ ^{19}F [ppm]				
103,29	<u>F</u>	s		
δ ^{29}Si [ppm]				
-6,59	<u>Si</u> Me ₂	d	$^3J_{SiF} = 0,9$	
1,34	BF-N- <u>Si</u> Me ₃	d	$^3J_{SiF} = 3,1$	
5,89	CH ₂ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		

***N,N'*-Bis[1-fluorboryl-bis(trimethylsilyl)amino-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethyldiamin**

12



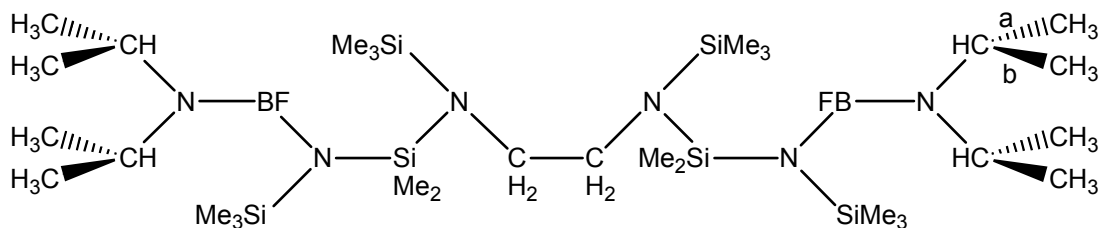
Summenformel:	$C_{30}H_{88}B_2N_6F_2Si_{10}$
Molare Masse:	873,53 g/mol
Siedepunkt:	170°C / 0,01 mbar
Ausbeute:	85 %
Massenspektrum:	(E.I.) m/z 857 [M-Me] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) ($CDCl_3$)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,18	b Si(<u>CH</u> ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,7	18 H
0,19	d Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
0,20	a Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		36 H
0,34	c Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		12 H
2,87	<u>CH</u> ₂	s		4 H
δ ¹¹B [ppm]				
27,20	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
3,28	b Si(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 1,5	
3,72	a Si(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 1,6	
3,75	d Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
5,15	c Si(<u>C</u> H ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,9	
49,43	<u>C</u> H ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
106,77	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-4,86	c <u>Si</u> Me ₂	d	³ J _{SiF} = 3,1	
2,80	b <u>Si</u> Me ₃	d	³ J _{SiF} = 5,4	
4,09	a <u>Si</u> Me ₃	d	³ J _{SiF} = 6,8	
5,58	d <u>Si</u> Me ₃	s		

***N,N'*-Bis[1-fluorboryl-diisopropylamino-1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]ethylendiamin**

13

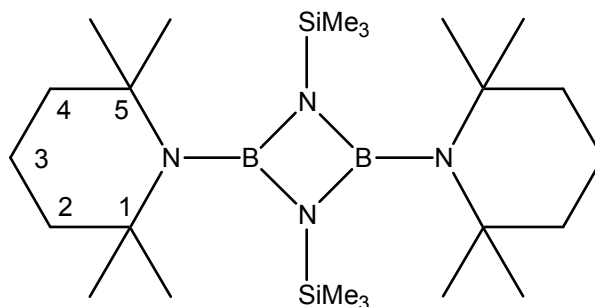


Summenformel:	C ₃₀ H ₈₀ B ₂ N ₆ F ₂ Si ₆		
Molare Masse:	753,13 g/mol		
Siedepunkt:	159 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	60 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	737	[M-Me] ⁺ 20 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,05	BF-N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,12	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,24	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
1,07	a CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,6	12 H
1,18	b CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,6	12 H
2,83	CH ₂	s		4 H
3,04	a CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,6	2 H
3,91	b CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,6	2 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,62	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
2,42	BF-N-Si(CH ₃) ₃	s		
2,82	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
4,40	Si(CH ₃) ₂	s		
21,72	a CH(CH ₃) ₂	s		
23,70	b CH(CH ₃) ₂	s		
42,97	a CHMe ₂	s		
47,20	b CHMe ₂	s		
49,35	CH ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
74,54	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-3,81	SiMe ₂	s		
1,46	BF-N-SiMe ₃	s		
5,87	CH ₂ -N-SiMe ₃	s		

1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(1,1,5,5-tetra-methylpiperidino)-1,3-diaza-2,4-dibora-cyclobutan 14



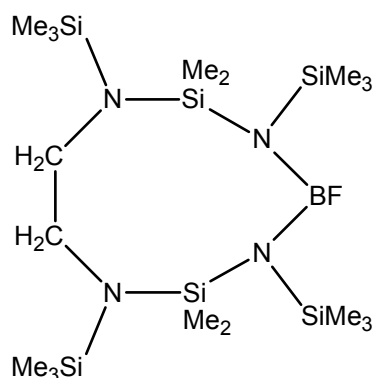
Summenformel:	C ₂₄ H ₅₄ B ₂ N ₄ Si ₂		
Molare Masse:	476,51 g/mol		
Festpunkt:	84 °C		
Siedepunkt:	123 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	461	[M-Me] ⁺	25 %
	336	[M-TMP] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,24	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
1,29	1/5 C(CH ₃) ₂	s		24 H
1,40	2/4 CH ₂	t	³ J _{HH} = 6,2	8 H
1,70	3 CH ₂	m		4 H
δ ¹¹B [ppm]				
35,16	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
4,48	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
18,39	3 <u>C</u> H ₂	s		
31,63	1/5 C(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
39,09	2/4 <u>C</u> H ₂	s		
51,19	1/5 <u>C</u> Me ₂	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-8,24	<u>Si</u>	s		

1-Fluor-2,4,7,9-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,8,8-tetramethyl-1-bora-2,4,7,9-tetraaza-3,8-disilacyclononan

15



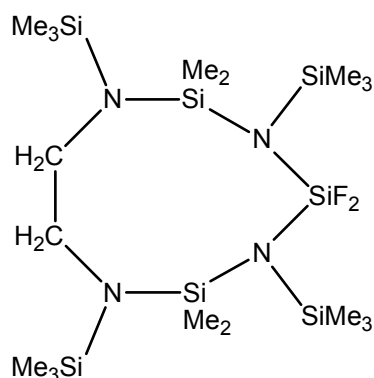
Summenformel:	C ₁₈ H ₅₂ BN ₄ FSi ₆		
Molare Masse:	522,95 g/mol		
Festpunkt:	93 °C		
Siedepunkt:	125 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	507	[M-Me] ⁺ 5 %
		503	[M-F] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,09	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,17	BF-N-Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,9	18 H
0,27	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
2,77	CH ₂	s		4 H
δ ¹¹B [ppm]				
26,32	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
1,61	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
3,55	BF-N-Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 3,5	
5,85	Si(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,6	
45,41	CH ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
100,35	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-3,17	SiMe ₂	d	³ J _{SiF} = 6,6	
4,47	CH ₂ -N-SiMe ₃	s		
4,73	BF-N-SiMe ₃	d	³ J _{SiF} = 9,1	

1,1-Difluor-2,4,7,9-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,8,8-tetramethyl-1,3,8-trisila-2,4,7,9-tetraaza-cyclo-nonan

16



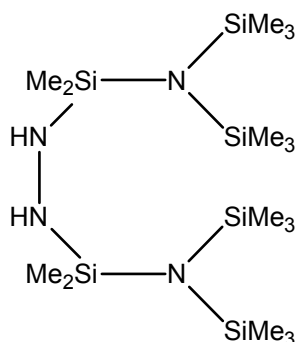
Summenformel:	C ₁₈ H ₅₂ N ₄ F ₂ Si ₇		
Molare Masse:	559,23 g/mol		
Siedepunkt:	125 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	20 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	558	[M] ⁺	40 %
	543	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,10	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,24	SiF ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,2	18 H
0,35	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
2,91	CH ₂	s		4 H
δ ¹³C [ppm]				
2,08	CH ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
4,48	SiF ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 2,3	
5,37	Si(CH ₃) ₂	s		
48,60	CH ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
51,07	F	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-61,08	SiF ₂	t	¹ J _{SiF} = 232,1	
-2,08	SiMe ₂	t	³ J _{SiF} = 1,3	
5,34	CH ₂ -N-SiMe ₃	s		
6,55	SiF ₂ -N-SiMe ₃	t	³ J _{SiF} = 1,2	

***N,N'*-Bis[1,1-bis(trimethylsilyl)-2-aza-3-dimethylsilyl]hydrazin**

17



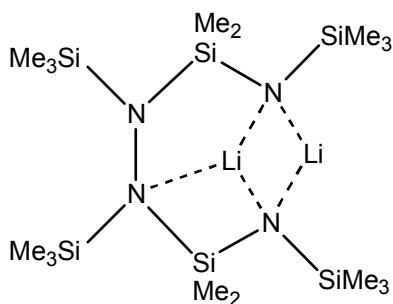
Summenformel:		$C_{16}H_{50}N_4Si_6$		
Molare Masse:		467,11 g/mol		
Siedepunkt:		113 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:		84 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	468	$[M]^+$	30 %
		467	$[M-H]^+$	40 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) ($CDCl_3$)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,18	$Si(CH_3)_2$	s		12 H
0,19	$Si(CH_3)_3$	s		36 H
2,28	NH	s		2 H
δ ^{13}C [ppm]				
2,82	$Si(CH_3)_2$	s		
5,47	$Si(CH_3)_3$	s		
δ ^{15}N [ppm]				
-323,96	NH	d	$^1J_{NH} = 76,6$	
δ ^{29}Si [ppm]				
-4,51	$SiMe_2$	s		
1,98	$SiMe_3$	s		

Dilithium-*N,N'*-bis[1-trimethylsilyl-2-amido-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl]hydrazine

18, 19



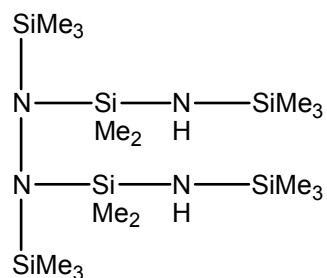
Summenformel:	$C_{16}H_{48}Li_2N_4Si_6$
Molare Masse:	478,97 g/mol
Festpunkt:	95 °C
Siedepunkt:	124 °C / 0,01 mbar
Ausbeute:	93 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C_6D_6)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ^1H [ppm]				
0,12	Li-N-Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
0,15	N-N-Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
0,31	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		12 H
δ^7Li [ppm]				
1,46	<u>Li</u>	s		
$\delta^{13}C$ [ppm]				
3,39	Li-N-Si(<u>C</u> CH ₃) ₃	s		
5,69	N-N-Si(<u>C</u> CH ₃) ₃	s		
7,66	Li-N-Si(<u>C</u> CH ₃) ₂	s		
$\delta^{29}Si$ [ppm]				
-12,86	Li-N- <u>Si</u> Me ₃	s		
-5,87	<u>Si</u> Me ₂	s		
6,74	N-N- <u>Si</u> Me ₃	s		

***N,N'*-Bis(1-trimethylsilyl-2-aza-3-dimethylsilyl-trimethylsilyl)hydrazin**

20



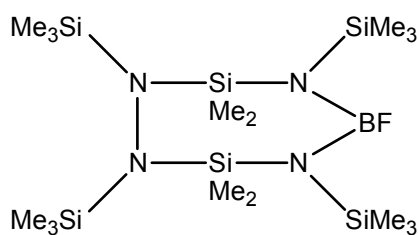
Summenformel:	C ₁₆ H ₅₀ N ₄ Si ₆		
Molare Masse:	467,11 g/mol		
Siedepunkt:	104 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	94 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	451	[M-Me] ⁺ 30 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,15	NH-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,28	N-N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,33	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
δ ¹³C [ppm]				
3,20	NH-Si(CH ₃) ₃	s		
3,81	N-N-Si(CH ₃) ₃	s		
7,49	Si(CH ₃) ₂	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-0,08	N-SiMe ₂	s		
8,80	NH-SiMe ₃	s		
9,21	N-N-SiMe ₃	s		

1-Fluor-2,4,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,6,6-tetramethyl-1-bora-2,4,5,7-tetraaza-3,6-disilacycloheptan

21



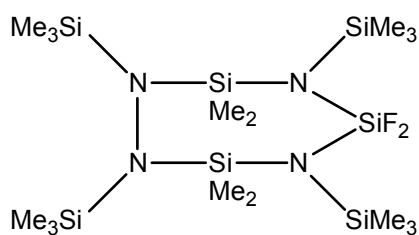
Summenformel:	C ₁₆ H ₄₈ BN ₄ FSi ₆		
Molare Masse:	494,90 g/mol		
Festpunkt:	93 °C		
Siedepunkt:	133 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	494	[M] ⁺	100 %
	479	[M-Me] ⁺	80 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,23	N-N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,29	BF-N-Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 2,3	18 H
0,33	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
δ ¹¹B [ppm]				
26,58	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
3,20	N-N-Si(CH ₃) ₃	s		
3,85	BF-N-Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 4,3	
5,17	Si(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,9	
δ ¹⁹F [ppm]				
94,52	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-1,37	<u>Si</u> Me ₂	d	³ J _{SiF} = 7,4	
5,40	BF-N- <u>Si</u> Me ₃	d	³ J _{SiF} = 10,9	
9,34	N-N- <u>Si</u> Me ₃	s		

1,1-Difluor-2,4,5,7-tetra(trimethylsilyl)-3,3,6,6-tetramethyl-2,4,5,7-tetraaza-1,3,6-trisila-cycloheptan

22



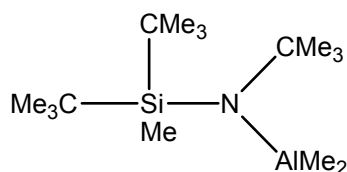
Summenformel:	C ₁₆ H ₄₈ N ₄ F ₂ Si ₇		
Molare Masse:	531,17 g/mol		
Siedepunkt:	136 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	42 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	530	[M] ⁺	100 %
	515	[M-Me] ⁺	80 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,13	N-N-Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,25	SiF ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,1	18 H
0,32	Si(CH ₃) ₂	t	⁵ J _{HF} = 1,3	12 H
δ ¹³C [ppm]				
2,60	N-N-Si(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 4,3	
4,06	SiF ₂ -N-Si(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 4,3	
5,34	Si(CH ₃) ₂	t	⁴ J _{CF} = 1,9	
δ ¹⁹F [ppm]				
48,32	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-61,08	<u>Si</u> F ₂	t	¹ J _{SiF} = 232,1	
0,48	<u>Si</u> Me ₂	t	³ J _{SiF} = 1,3	
5,71	SiF ₂ -N- <u>Si</u> Me ₃	t	³ J _{SiF} = 1,4	
9,24	N-N- <u>Si</u> Me ₃	s		

tert-Butyl-di(tert-butyl)methylsilyl-dimethylalan-amin

23



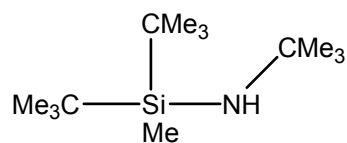
Summenformel:	C ₁₅ H ₃₆ NAISi
Molare Masse:	285,52g/mol
Siedepunkt:	90°C / 10 mbar
Ausbeute:	87 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
-0,34	Al(<u>C</u> H ₃) ₂	s		6 H
0,21	Si(CMe ₃) ₂ <u>C</u> H ₃	s		3 H
1,04	Si[C(<u>C</u> H ₃) ₃] ₂ Me	s		18 H
1,26	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		9 H
δ ¹³C [ppm]				
-3,31	Al(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
-0,70	Si(CMe ₃) ₂ <u>C</u> H ₃	s		
21,94	Si(<u>C</u> Me ₃) ₂ CH ₃	s		
29,82	Si[C(<u>C</u> H ₃) ₃] ₂ Me	s		
36,11	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
52,82	N- <u>C</u> Me ₃	s		
δ ²⁷Al [ppm]				
68,16	<u>Al</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-0,84	<u>Si</u>	s		

tert-Butyl-di(tert-butyl)methylsilyl-amin

24



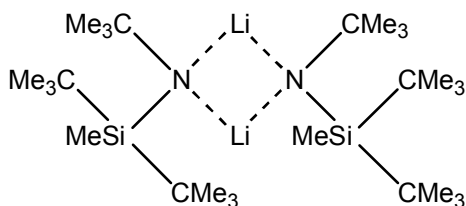
Summenformel:	C ₁₃ H ₃₁ NSi		
Molare Masse:	229,48 g/mol		
Siedepunkt:	28 °C / 0,1 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	229	[M-Me] ⁺	10 %
	172	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,10	Si(CMe ₃) ₂ CH ₃	s		3 H
0,92	Si[C(CH ₃) ₃] ₂ Me	s		18 H
1,14	N-C(CH ₃) ₃	s		9 H
δ ¹³C [ppm]				
-6,43	Si(CMe ₃) ₂ CH ₃	s		
20,37	Si(CMe ₃) ₂ Me	s		
28,47	Si[C(CH ₃) ₃] ₂ Me	s		
34,36	N-C(CH ₃) ₃	s		
49,37	N-CMe ₃	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
4,47	Si	s		

Lithium-*tert*-butyl-di(*tert*-butyl)methylsilyl-amid

25



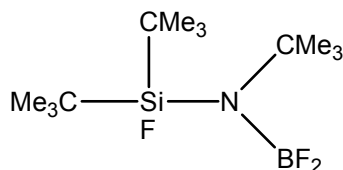
Summenformel:	$C_{26}H_{60}Li_2N_2Si_2$
Molare Masse:	470,82 g/mol
Festpunkt:	68 °C
Ausbeute:	95 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C_6D_6)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,01	Si(CMe ₃) ₂ <u>CH</u> ₃	s		6 H
1,16	Si[C(<u>CH</u> ₃) ₃] ₂ Me	s		36 H
1,33	N-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
δ 7Li [ppm]				
1,45	<u>Li</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
-2,30	Si(CMe ₃) ₂ <u>C</u> H ₃	s		
13,94	Si(<u>C</u> Me ₃) ₂ Me	s		
31,01	Si[C(<u>C</u> H ₃) ₃] ₂ Me	s		
36,81	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
51,22	N- <u>C</u> Me ₃	s		
δ ^{29}Si [ppm]				
-5,32	<u>Si</u>	s		

tert-Butyl-di(tert-butyl)fluorsilyl-difluorboryl-amin

26



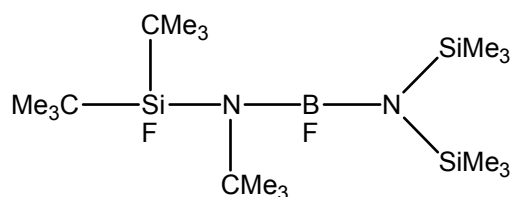
Summenformel:	C ₁₂ H ₂₇ BNF ₃ Si		
Molare Masse:	281,24 g/mol		
Siedepunkt:	80°C / 10 mbar		
Ausbeute:	60 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	266	[M-Me] ⁺ 18 %
		224	[M-Bu] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,06	SiF(C(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{HF} = 0,8	18 H
1,37	N-C(CH ₃) ₃	dt	⁵ J _{HF} = 3,1	9 H
			t ⁵ J _{HF} = 1,3	
δ ¹¹B [ppm]				
25,38	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
22,13	SiF(CMe ₃) ₂	d	² J _{CF} = 13,5	
28,36	SiF(C(CH ₃) ₃) ₂	dt	t ³ J _{CF} = 3,6	
			d ⁵ J _{CF} = 1,8	
32,92	N-C(CH ₃) ₃	dt	t ⁴ J _{CF} = 2,6	
			d ⁴ J _{CF} = 6,1	
55,16	N-CMe ₃	t	³ J _{CF} = 0,6	
δ ¹⁹F [ppm]				
6,35	Si <u>F</u>	s		
54,26	B <u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
10,68	<u>Si</u> F(CMe ₃) ₂	dt	d ¹ J _{SiF} = 301,2	
			t ³ J _{SiF} = 4,9	

1,1,2-Tri(*tert*-butyl)-2,4-diaza-1,3-difluor-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-boran

27



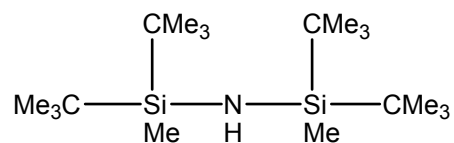
Summenformel:	C ₁₈ H ₄₅ BN ₂ F ₂ Si ₃		
Molare Masse:	422,63 g/mol		
Siedepunkt:	93 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	92 % (Syntheseweg a), 87 % (Syntheseweg b)		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	407	[M-Me] ⁺ 5 %
		365	[M-Bu] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,20	Si(<u>CH</u> ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,2	18 H
1,06	SiF(<u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	dd	⁴ J _{HF} = 1,5 ⁶ J _{HF} = 0,3	18 H
1,37	N-C(<u>CH</u> ₃) ₃	dd	⁵ J _{HF} = 0,7 ⁵ J _{HF} = 0,3	9 H
δ ¹¹B [ppm]				
25,38	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
3,69	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
22,71	SiF(<u>C</u> Me ₃) ₂	dd	² J _{CF} = 12,7 ⁴ J _{CF} = 1,5	
25,17	SiF(<u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	dd	³ J _{CF} = 3,7 ⁵ J _{CF} = 2,0	
33,98	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 6,8	
53,22	N- <u>C</u> Me ₃	dd	³ J _{CF} = 5,9 ³ J _{CF} = 1,2	
δ ¹⁹F [ppm]				
11,09	Si <u>F</u>	d	⁴ J _{FF} = 2,2	
97,41	B <u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
2,05	<u>Si</u> Me ₃	d	³ J _{SiF} = 0,9	
5,58	<u>Si</u> F(CMe ₃) ₂	dd	¹ J _{SiF} = 300,3 ³ J _{SiF} = 12,4	

Bis[di(*tert*-butyl)methylsilyl]amin

28



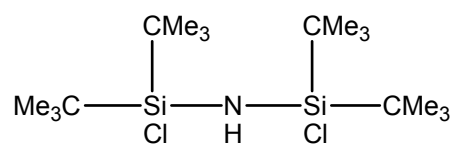
Summenformel:	C ₁₈ H ₄₃ NSi ₂		
Molare Masse:	329,71 g/mol		
Festpunkt:	57 °C		
Siedepunkt:	75 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	30 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	329	[M] ⁺	20 %
	272	[M-Bu] ⁺	70 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,07	Si(CMe ₃) ₂ <u>CH</u> ₃	s		6 H
0,99	S[C(<u>CH</u> ₃) ₃] ₂ Me	s		36 H
δ ¹³C [ppm]				
1,09	Si(CMe ₃) ₂ <u>C</u> H ₃	s		
21,04	Si(<u>C</u> Me ₃) ₂ Me	s		
28,71	Si[C(<u>C</u> H ₃) ₃] ₂ Me	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-378,81	<u>N</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
8,62	<u>Si</u>	s		

Bis[di(*tert*-butyl)chlorsilyl]amin ^[66]

29



Summenformel: C₁₆H₃₇NSi₂Cl₂

Molare Masse: 370,55 g/mol

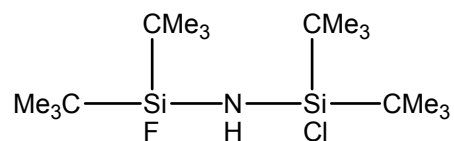
Ausbeute: 30 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform
δ ¹⁵N [ppm]		
-364,84	<u>N</u>	s

Di(*tert*-butyl)chlorsilyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-amin ^[66]

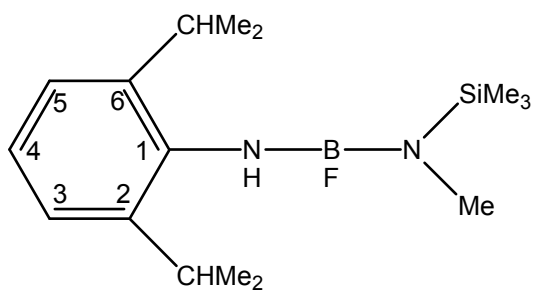
30



Summenformel:	C ₁₆ H ₃₇ NFSi ₂ Cl
Molare Masse:	354,09 g/mol
Ausbeute:	30 % (Syntheseweg a); 40 % (Syntheseweg b)

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]
δ ¹⁵N [ppm]			
-364,11	<u>N</u>	d	² J _{NF} = 6,2
δ ¹⁹F [ppm]			
2,72	<u>F</u>	d	³ J _{FH} = 8,4

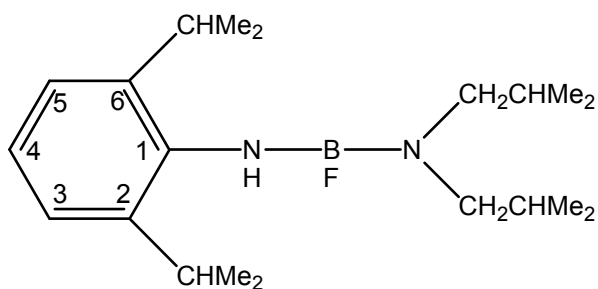
Fluor-2,6-diisopropylanilino-(methyl-trimethylsilyl)amino-boran ^[68]**31**

Summenformel:	C ₂₀ H ₃₇ BN ₂ F
Molare Masse:	334,32 g/mol
Festpunkt:	62 °C

Verbindung **31** wird hier, auf Grund bekannter kernresonanz- und massenspektroskopischer Daten ^[68], ausschließlich röntgenstrukturanalytisch beschrieben.

Di(*iso*-butyl)amino-fluor-2,6-diisopropylanilino-boran

32



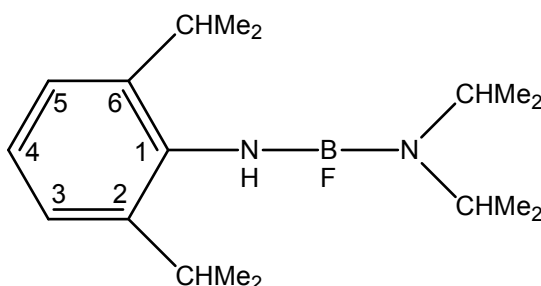
Summenformel:	C ₂₀ H ₃₇ BN ₂ F		
Molare Masse:	334,32 g/mol		
Festpunkt:	81 °C		
Siedepunkt:	80°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	334	[M] ⁺ 18 %
		291	[M-CHMe ₂] ⁺ 18 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,91	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,6	12 H
1,19	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,9	12 H
1,88	CH ₂ -CHMe ₂	m		2 H
2,72	CH ₂ -CHMe ₂	d	³ J _{HH} = 7,4	4 H
3,29	2/6 C-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,9	2 H
3,49	NH	d	³ J _{HF} = 17,2	1 H
7,13-7,36	3/4/5 CH	m		3 H
δ ¹¹B [ppm]				
21,99	B	s		
δ ¹³C [ppm]				
20,13	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	s		
23,46	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	s		
26,93	CH ₂ -CHMe ₂	s		
28,43	2/6 C-CHMe ₂	s		
53,56	CH ₂ -CHMe ₂	s		
122,85	3/5 C	s		
125,17	4 C	s		
136,04	2/6 C	s		
145,13	1 C	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
22,75	F	s		

Fluor-diisopropylamino-2,6-diisopropylanilino-boran

33



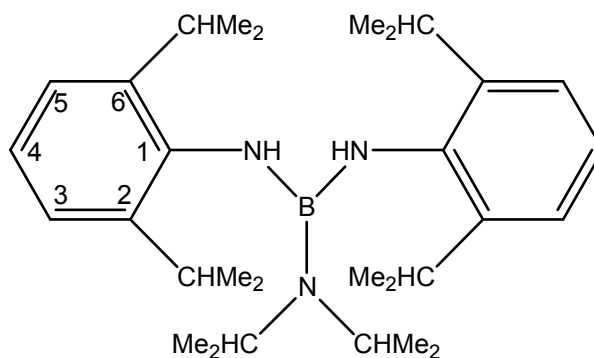
Summenformel:	C ₁₈ H ₃₂ BN ₂ F		
Molare Masse:	306,27 g/mol		
Festpunkt:	83 °C		
Siedepunkt:	70 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	97 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	306	[M] ⁺	20 %
	205	[M-N(CHMe ₂) ₂] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,19	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	12 H
1,19	N-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	12 H
3,27	2/6 C-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,8	2 H
3,37	N-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,8	2 H
3,39	NH	d	³ J _{HF} = 0,6	1 H
7,02-7,11	3/4/5 CH	m		3 H
δ ¹¹B [ppm]				
21,78	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
22,43	N-CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
23,40	2/6 C-CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
28,51	2/6 C- <u>C</u> HMe ₂	s		
44,58	N- <u>C</u> HMe ₂	s		
122,88	3/5 <u>C</u>	s		
125,10	4 <u>C</u>	s		
132,43	2/6 <u>C</u>	s		
145,11	1 <u>C</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
28,98	<u>F</u>	s		

Diisopropylamino-bis(2,6-diisopropylanilino)-boran

34



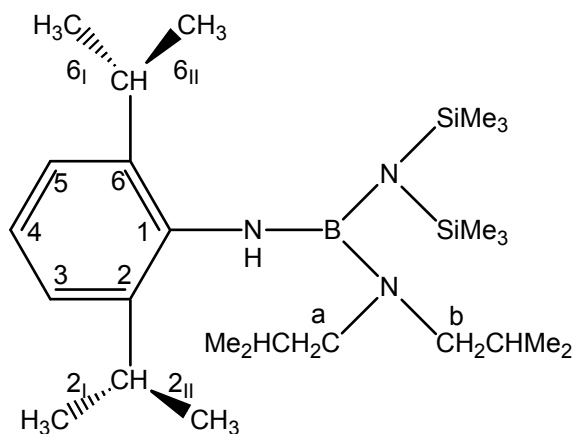
Summenformel:	C ₃₀ H ₅₀ BN ₃		
Molare Masse:	463,55 g/mol		
Siedepunkt:	90°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	77 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	463	[M] ⁺ 10 %
		420	[M-CHMe ₂] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,19	N-CH(<u>CH</u> ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,4	12 H
1,26	2/6 C-CH(<u>CH</u> ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,7	24 H
2,92	2/6 C- <u>CH</u> Me ₂	sept	³ J _{HH} = 6,7	4 H
3,13	N- <u>CH</u> Me ₂	sept	³ J _{HH} = 6,4	2 H
3,71	<u>NH</u>	s		2 H
6,79	4 <u>CH</u>	t	³ J _{HH} = 7,6	2 H
7,03	3/5 <u>CH</u>	d	³ J _{HH} = 7,6	4 H
δ ¹¹B [ppm]				
23,49	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
21,14	N-CH(<u>C</u> ₃) ₂	s		
22,43	2/6 C-CH(<u>C</u> ₃) ₂	s		
27,82	2/6 C- <u>C</u> Me ₂	s		
46,47	N- <u>C</u> Me ₂	s		
118,51	3/5 <u>C</u>	s		
122,75	4 <u>C</u>	s		
132,43	2/6 <u>C</u>	s		
140,23	1 <u>C</u>	s		

Bis(trimethylsilyl)amino-diisopropylamino-2,6-diisopropylanilino-boran

35



Summenformel:	C ₂₆ H ₅₄ BN ₃ Si ₂		
Molare Masse:	475,71 g/mol		
Siedepunkt:	100°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	475	[M] ⁺	8 %
	432	[M-CHMe ₂] ⁺	35 %

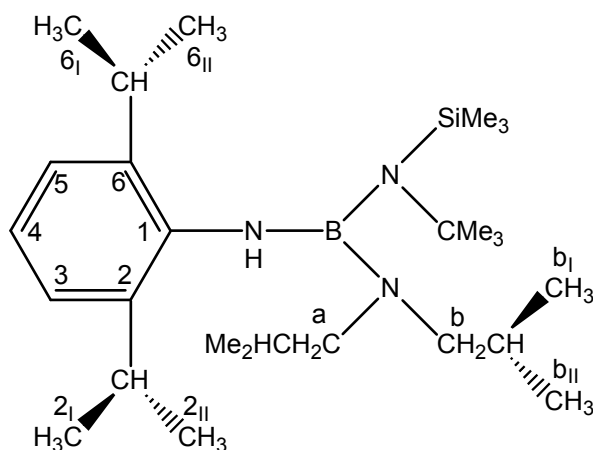
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,21	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,35	a CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,6	6 H
0,86	b CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,6	6 H
1,09	2I/6I C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,9	6 H
1,25	2II/6II C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,9	6 H
1,87	a/b CH ₂ -CHMe ₂	m		2 H
2,36	a CH ₂ -CHMe ₂	d	³ J _{HH} = 6,4	2 H
2,89	b CH ₂ -CHMe ₂	d	³ J _{HH} = 7,6	2 H
3,47	2/6 C-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,9	2 H
3,63	NH	s		1 H
7,04	3/4/5 CH	s		3 H
δ ¹¹B [ppm]				
25,04	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
3,76	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
20,45	a CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		

21,03	b CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s
21,76	2 _I /6 _I C-CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s
25,37	2 _{II} /6 _{II} C-CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s
27,31	a CH ₂ - <u>C</u> HMe ₂	s
28,09	2/6 C- <u>C</u> HMe ₂	s
29,51	b CH ₂ - <u>C</u> HMe ₂	s
53,93	a <u>C</u> H ₂ -CHMe ₂	s
57,79	b <u>C</u> H ₂ -CHMe ₂	s
122,43	3/5 <u>C</u>	s
124,38	4 <u>C</u>	s
140,03	2/6 <u>C</u>	s
144,25	1 <u>C</u>	s
δ ²⁹Si [ppm]		
-0,01	<u>Si</u>	s

Di(*iso*-butyl)amino-(*tert*-butyl-trimethylsilyl)amino-2,6-diisopropylanilino-boran

36



Summenformel:	C ₂₇ H ₅₄ BN ₃ Si		
Molare Masse:	459,63 g/mol		
Festpunkt:	116 °C		
Siedepunkt:	104 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	459	[M] ⁺ 8 %
		416	[M-CHMe ₂] ⁺ 35 %

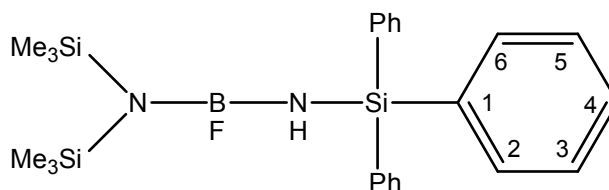
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,24	Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,53	a CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,6	6 H
0,89	2 _I C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,0	3 H
0,90	2 _{II} C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,0	3 H
1,11	b _I CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	3 H
1,12	b _{II} CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	3 H
1,27	6 _I C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,2	3 H
1,28	6 _{II} C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,2	3 H
1,39	N-C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,93	a CH ₂ -CHMe ₂	m		1 H
1,93	b CH ₂ -CHMe ₂	m		1 H
2,27	a CH ₂ -CHMe ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	2 H
2,51	b CH ₂ -CHMe ₂	d	³ J _{HH} = 5,6	2 H

3,46	2 C- <u>CH</u> Me ₂	sept	³ J _{HH} = 7,0	1 H
3,52	6 C- <u>CH</u> Me ₂	sept	³ J _{HH} = 7,2	1 H
3,83	<u>NH</u>	s		1 H
7,11-7,35	3/4/5 <u>CH</u>	m		3 H
δ ¹¹B [ppm]				
25,70	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
4,93	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
20,24	2 _I CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
20,83	2 _{II} CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
21,00	a CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
21,77	6 _I CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
21,99	6 _{II} C-CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
24,92	b _I CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
25,81	b _{II} CH ₂ -CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
26,37	a CH ₂ - <u>CH</u> Me ₂	s		
28,03	2 C- <u>CH</u> Me ₂	s		
28,10	6 C- <u>CH</u> Me ₂	s		
28,72	b CH ₂ - <u>CH</u> Me ₂	s		
33,64	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
52,39	N- <u>C</u> Me ₃	s		
53,04	a <u>CH</u> ₂ -CHMe ₂	s		
56,81	b <u>CH</u> ₂ -CHMe ₂	s		
122,47	3/5 <u>C</u>	s		
123,90	4 <u>C</u>	s		
140,49	2/6 <u>C</u>	s		
144,03	1 <u>C</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-4,80	<u>Si</u>	s		

Fluor-bis(trimethylsilyl)amino-triphenylsilylamino-boran

37



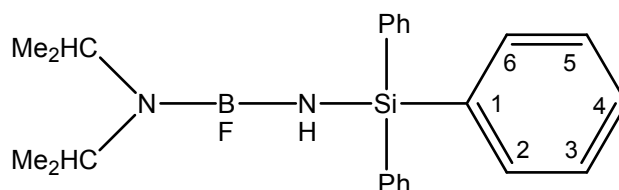
Summenformel:	C ₂₄ H ₃₄ BN ₂ FSi ₃		
Molare Masse:	464,61 g/mol		
Festpunkt:	105 °C		
Siedepunkt:	132 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	70 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	305	[M-Me] ⁺ 20 %
		263	[M-Bu] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,09	Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
7,19-7,79	2/3/4/5/6 <u>CH</u>	m		15 H
δ ¹¹B [ppm]				
25,62	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
3,25	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
127,79	3/5 <u>C</u>	s		
129,68	4 <u>C</u>	s		
135,31	2/6 <u>C</u>	s		
135,28	1 <u>C</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
72,98	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-15,93	<u>Si</u> (C ₆ H ₅) ₃	s		
4,45	<u>Si</u> Me ₃	d	³ J _{SiF} = 6,3	

Fluor-triphenylsilylamino-diisopropylamino-boran

38



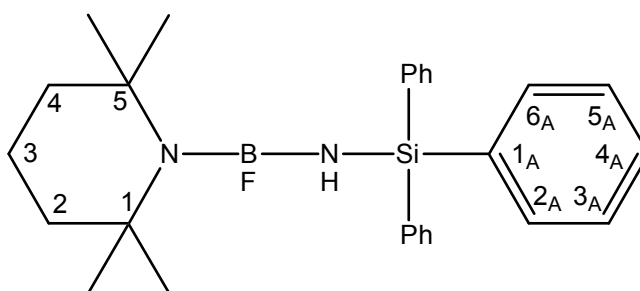
Summenformel:	C ₂₄ H ₃₀ BN ₂ FSi		
Molare Masse:	404,40 g/mol		
Siedepunkt:	88 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	404	[M] ⁺	5 %
	393	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,08	CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,2	12 H
2,96	CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,2	2 H
7,11-7,73	2/3/4/5/6 CH	m		15 H
δ ¹¹B [ppm]				
15,72	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
22,37	CH(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
45,83	<u>C</u> HMe ₂	s		
127,59	3/5 <u>C</u>	s		
129,98	4 <u>C</u>	s		
134,57	2/6 <u>C</u>	s		
135,35	1 <u>C</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
41,19	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-16,79	<u>Si</u>	s		

Fluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-triphenylsilylamino-boran

39



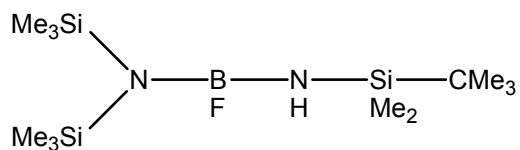
Summenformel:	C ₂₇ H ₃₄ BN ₂ FSi		
Molare Masse:	444,26 g/mol		
Siedepunkt:	121 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	64 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	429	[M-Me] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,35	1/5 C(CH ₃) ₂	s		12 H
1,62	2/4 CH ₂	m		4 H
1,71	3 CH ₂	m		2 H
7,39-7,61	2 _A -6 _A CH	m		15 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,64	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
16,09	3 <u>CH</u> ₂	s		
32,72	1/5 C(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 3,9	
37,96	2/4 <u>CH</u> ₂	s		
52,32	1/5 <u>C</u>	s		
128,19	3 _A /5 _A <u>CH</u>	s		
129,92	4 _A <u>CH</u>	s		
135,68	2 _A /6 _A <u>CH</u>	s		
136,47	1 _A <u>CH</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
63,52	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-16,62	<u>Si</u>	d	³ J _{SiF} = 2,3	

(tert-Butyldimethylsilyl)amino-fluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran

40



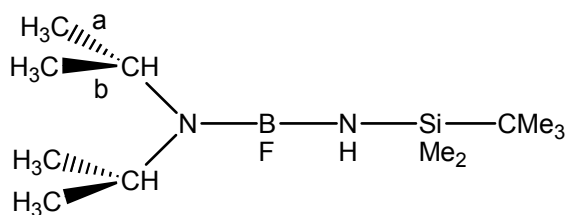
Summenformel:	C ₁₂ H ₃₄ BN ₂ FSi ₃		
Molare Masse:	320,48 g/mol		
Siedepunkt:	52 °C / 0,01 mbar		
Zersetzungspunkt:	100°C		
Ausbeute:	70 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	305	[M-Me] ⁺	20 %
	263	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,09	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,32	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
1,07	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
δ ¹¹B [ppm]				
25,08	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
2,59	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
4,31	Si(CH ₃) ₃	s		
19,86	SiCMe ₃ Me ₂	s		
27,13	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
100,45	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
2,31	<u>Si</u> Me ₃	s		
5,62	<u>Si</u> CMe ₃ Me ₂	d	³ J _{SiF} = 7,0	

(tert-Butyldimethylsilyl)amino-fluor-diisopropylamino-boran

41



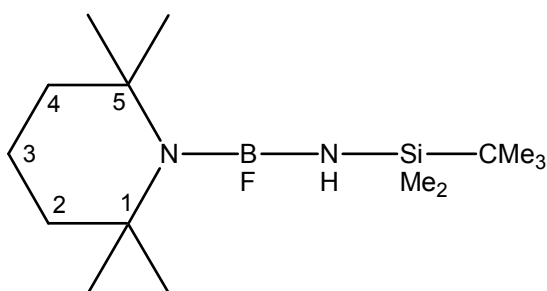
Summenformel:	C ₁₂ H ₃₀ BN ₂ FSi
Molare Masse:	260,27 g/mol
Festpunkt:	5 °C
Siedepunkt:	25 °C / 0,01 mbar
Ausbeute:	85 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,05	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,4	6 H
0,84	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,08	a CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,3	6 H
1,10	b CH(CH ₃) ₂	dd	³ J _{HH} = 6,8	6 H
			⁵ J _{HF} = 3,3	
2,96	CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,3	1 H
3,23	CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,8	1 H
δ ¹¹B [ppm]				
23,59	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
-3,69	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2,6	
17,77	SiCMe ₃ Me ₂	s		
22,74	a CH(CH ₃) ₂	s		
23,11	b CH(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,4	
25,94	SiC(CH ₃)Me ₂	s		
44,47	b CHMe ₂	d	³ J _{CF} = 2,9	
45,68	a CHMe ₂	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
63,88	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
9,19	<u>Si</u>	d	³ J _{SiF} = 2,7	

(tert-Butyldimethylsilyl)amino-fluor-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boran

42



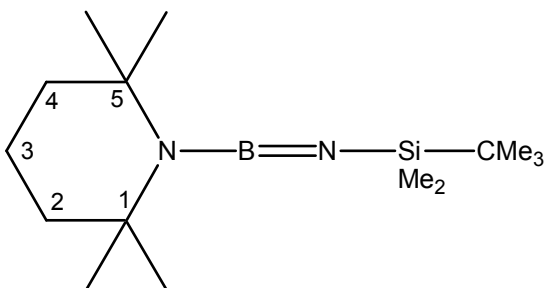
Summenformel:	C ₁₅ H ₃₄ BN ₂ FSi		
Molare Masse:	300,34 g/mol		
Siedepunkt:	64 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	15 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	285	[M-Me] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,06	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,5	6 H
0,86	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,24	1/5 C(CH ₃) ₂	s	⁵ J _{HF} = 1,4	12 H
1,48	2/4 CH ₂	m		4 H
1,60	3 CH ₂	m		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
29,50	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
-3,50	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2,8	
17,40	SiCMe ₃ Me ₂	s		
18,12	3 CH ₂	s		
26,19	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
32,14	1/5 C(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 4,1	
37,61	2/4 CH ₂	d	⁴ J _{CF} = 0,7	
51,28	1/5 C	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
64,9	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
9,89	<u>Si</u>	d	³ J _{SiF} = 7,9	

(tert-Butyldimethylsilyl)imino-1,1,5,5-tetramethylpiperidino-boren

43



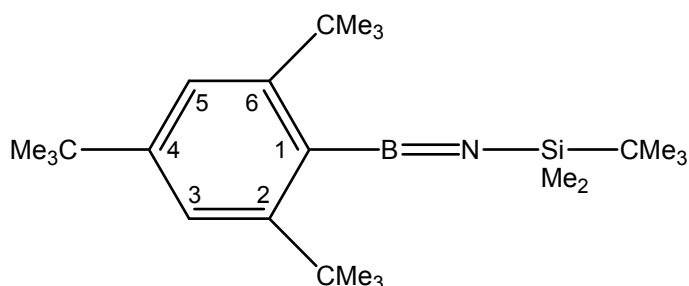
Summenformel:	C ₁₅ H ₃₃ BN ₂ Si		
Molare Masse:	280,33 g/mol		
Siedepunkt:	64 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	223	[M-Bu] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
-0,03	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,86	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,29	1/5 C(CH ₃) ₂	s		12 H
1,38	2/4 CH ₂	m		4 H
1,53	3 CH ₂	m		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
17,97	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
-2,28	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
17,38	SiCMe ₃ Me ₂	s		
18,12	3 CH ₂	s		
26,24	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
32,12	1/5 C(CH ₃) ₂	s		
38,10	2/4 CH ₂	s		
51,28	1/5 C	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-4,20	<u>Si</u>	s		

(tert-Butyldimethylsilyl)imino-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-boren

44



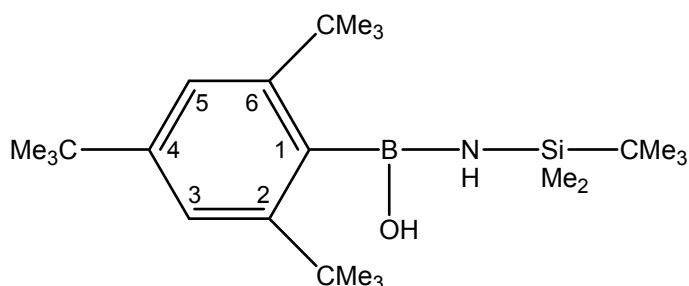
Summenformel:	C ₂₄ H ₄₄ BNSi		
Molare Masse:	385,51 g/mol		
Siedepunkt:	95 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	370	[M-Me] ⁺	5 %
	328	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,12	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,97	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,34	4 C-C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,59	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		18 H
7,34	3/5 CH	s		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
20,18	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
-3,23	SiCMe ₃ (C _H) ₂	s		
17,91	SiC _{Me} ₃ Me ₂	s		
26,14	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
31,23	4 C-C(C _H) ₃	s		
32,03	2/6 C-C(C _H) ₃	s		
35,45	4 C-C(C _H) ₃	s		
36,79	2/6 C-C _{Me} ₃	s		
113,10	1 <u>C</u>	s		
119,72	3/5 <u>C</u>	s		
153,46	4 <u>C</u>	s		
159,98	2/6 <u>C</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-4,16	<u>Si</u>	s		

(tert-Butyldimethylsilyl)amino-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-hydroxi-boran

45



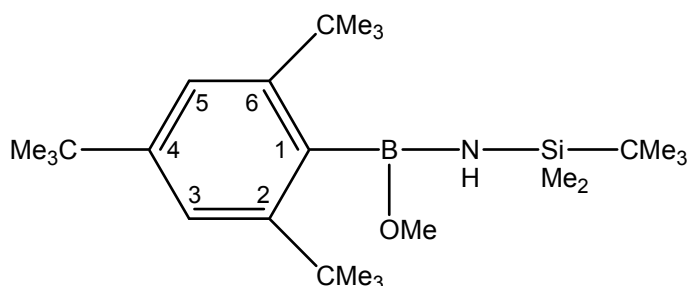
Summenformel:	C ₂₄ H ₄₆ BNOSi		
Molare Masse:	403,52 g/mol		
Siedepunkt:	97 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	97 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	403	[M] ⁺	45 %
	346	[M-Bu] ⁺	60 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,21	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,89	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,32	4 C-C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,47	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		18 H
2,61	NH	d	⁴ J _{HH} = 2,3	1 H
3,94	BOH	d	⁴ J _{HH} = 2,3	1 H
7,43	3/5 CH	s		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
36,04	B	s		
δ ¹³C [ppm]				
-3,91	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
17,63	SiCMe ₃ Me ₂	s		
26,47	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
31,72	4 C-C(CH ₃) ₃	s		
32,92	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		
37,52	4 C-CMe ₃	s		
38,29	2/6 C-CMe ₃	s		
121,91	3/5 C	s		
133,61	1 C	s		
149,47	4 C	s		
153,14	2/6 C	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
8,46	Si	s		

(tert-Butyldimethylsilyl)amino-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-methoxy-boran

46



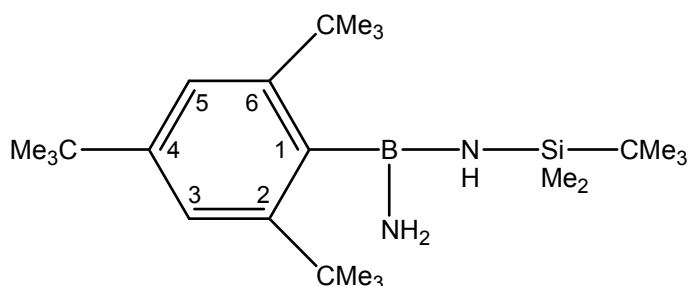
Summenformel:	C ₂₅ H ₄₈ BNOSi		
Molare Masse:	417 g/mol		
Siedepunkt:	99 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	370	[M-Me] ⁺	5 %
	328	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,06	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,87	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,31	4 C-C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,43	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		18 H
2,47	NH	s		1 H
3,31	OCH ₃	s		3 H
7,37	3/5 CH	s		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
36,26	B	s		
δ ¹³C [ppm]				
-4,23	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
17,18	SiCMe ₃ Me ₂	s		
26,17	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
32,51	4 C-C(CH ₃) ₃	s		
33,10	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		
34,79	4 CMe ₃	s		
37,99	2/6 C-CMe ₃	s		
53,92	OCH ₃	s		
121,78	3/5 C	s		
130,82	1 C	s		
148,61	4 C	s		
152,13	2/6 C	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
7,65	Si	s		

(tert-Butyldimethylsilyl)amino-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-amino-boran

47



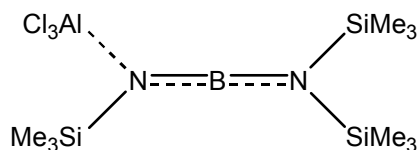
Summenformel:	C ₂₄ H ₄₇ BN ₂ Si		
Molare Masse:	402,54 g/mol		
Siedepunkt:	96 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	370	[M-Me] ⁺	5 %
	328	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,17	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,89	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
1,32	4 C-C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,50	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		18 H
2,24	SiCMe ₃ Me ₂ -NH	s		1 H
2,82	NH ₂	s		2 H
7,42	3/5 CH	s		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
35,29	B	s		
δ ¹³C [ppm]				
-3,89	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
17,68	SiCMe ₃ Me ₂	s		
26,04	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
31,41	4 C-C(CH ₃) ₃	s		
33,85	2/6 C-C(CH ₃) ₃	s		
34,84	4 C-CMe ₃	s		
38,35	2/6 C-CMe ₃	s		
121,47	3/5 C	s		
136,22	1 C	s		
148,06	4 C	s		
152,67	2/6 C	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
6,64	Si	s		

(Trichloralan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran

48



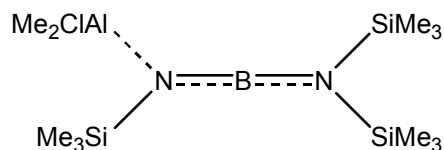
Summenformel:	C ₉ H ₂₇ BN ₂ AlSi ₃ Cl ₃		
Molare Masse:	391,73 g/mol		
Festpunkt:	56 °C		
Ausbeute:	94 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	375	[M-Me] ⁺	95 %
	355	[M-Cl] ⁺	25 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,10	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	s		18 H
0,30	AlCl ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
δ ¹¹B [ppm]				
38,63	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
1,57	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	s		
2,01	AlCl ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		
δ ²⁷Al [ppm]				
102,75	<u>Al</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
12,81	AlCl ₃ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		
15,35	N-(<u>Si</u> Me ₃) ₂	s		

(Chlordimethylalan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran

49



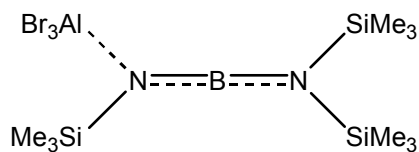
Summenformel:	C ₁₁ H ₃₃ BN ₂ AlSi ₃ Cl		
Molare Masse:	350,89 g/mol		
Festpunkt:	42 °C		
Ausbeute:	91 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	350	[M] ⁺	8 %
	335	[M-Me] ⁺	45 %
	315	[M-Cl] ⁺	5 %
	259	[M-AlMe ₂ Cl] ⁺	20 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
-0,32	AlCl(CH ₃) ₂	s		6 H
0,10	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	s		18 H
0,42	AlCl ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
δ ¹¹B [ppm]				
33,63	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
1,03	AlCl(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
1,94	N-[Si(<u>C</u> H ₃) ₃] ₂	s		
2,48	AlCl ₃ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
δ ²⁷Al [ppm]				
63,24	<u>Al</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
11,15	AlCl ₃ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		
12,85	N-(<u>Si</u> Me ₃) ₂	s		

(Tribromalan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran

50



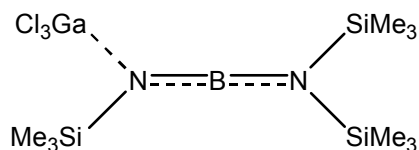
Summenformel:	$C_9H_{27}BN_2AlSi_3Br_3$
Molare Masse:	525,09 g/mol
Festpunkt:	122 °C
Ausbeute:	95 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) ($CDCl_3$)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,39	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	s		18 H
0,51	AlBr ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
δ ^{11}B [ppm]				
26,19	<u>B</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
1,94	N-[Si(<u>C</u> H ₃) ₃] ₂	s		
2,30	AlBr ₃ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
δ ^{27}Al [ppm]				
91,47	<u>Al</u>	s		
δ ^{29}Si [ppm]				
13,70	AlBr ₃ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		
15,74	N-(<u>Si</u> Me ₃) ₂	s		

(Trichlorgallan-trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-boran

51



Summenformel: $C_9H_{27}BN_2Si_3Cl_3Ga$

Molare Masse: 434,47 g/mol

Festpunkt: 157 °C

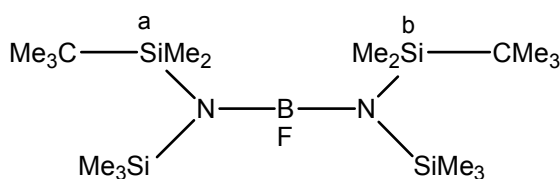
Ausbeute: 82 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) ($CDCl_3$)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,33	$GaCl_3-N-Si(\underline{C}H_3)_3$	s		9 H
0,36	$N-[Si(\underline{C}H_3)_3]_2$	s		18 H
δ ^{11}B [ppm]				
30,10	<u>B</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
1,74	$N-[Si(\underline{C}H_3)_3]_2$	s		
1,83	$GaCl_3-N-Si(\underline{C}H_3)_3$	s		
δ ^{29}Si [ppm]				
13,68	$GaCl_3-N-SiMe_3$	s		
15,67	$N-(\underline{S}iMe_3)_2$	s		

Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl-trimethylsilyl)amino]-fluor-boran

52



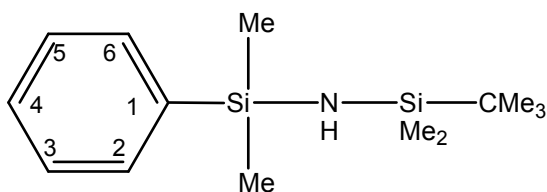
Summenformel:	C ₁₈ H ₄₈ BN ₂ FSi ₄		
Molare Masse:	434,74 g/mol		
Siedepunkt:	128 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	97 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	419	[M-Me] ⁺	18 %
	377	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,18	a SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,7	6 H
0,20	b SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,5	6 H
0,25	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,93	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,1	18 H
δ ¹¹B [ppm]				
26,73	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
-0,16	a SiCMe ₃ (C <u>H</u>) ₃ ₂	d	⁴ J _{CF} = 3,7	
-0,04	b SiCMe ₃ (C <u>H</u>) ₃ ₂	d	⁴ J _{CF} = 3,5	
4,98	Si(C <u>H</u>) ₃	d	⁴ J _{CF} = 0,7	
19,87	Si <u>C</u> Me ₃ Me ₂	s		
28,15	SiC(C <u>H</u>) ₃ Me ₂	d	⁵ J _{CF} = 2,4	
δ ¹⁹F [ppm]				
116,22	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
2,88	<u>Si</u> Me ₃	d	³ J _{SiF} = 5,5	
9,51	<u>Si</u> CMe ₃ Me ₂	d	³ J _{SiF} = 4,9	

(tert-Butyldimethylsilyl-phenyldimethylsilyl)amin

53



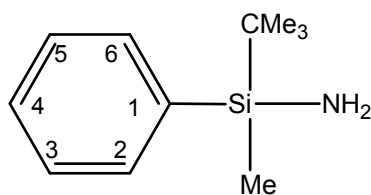
Summenformel:	C ₁₄ H ₂₇ NSi ₂		
Molare Masse:	265,54 g/mol		
Siedepunkt:	65 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	208	[M-Bu] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,08	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		6 H
0,38	Si(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂	s		6 H
0,93	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		9 H
7,36-7,71	2/3/4/5/6 CH	m		5 H
δ ¹³C [ppm]				
-2,88	SiCMe ₃ (CH ₃) ₂	s		
0,92	Si(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂	s		
18,09	SiCMe ₃ Me ₂	s		
25,65	SiC(CH ₃) ₃ Me ₂	s		
127,67	3/5 C	s		
129,13	4 C	s		
132,95	2/6 C	s		
140,20	1 C	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-2,73	Si(C ₆ H ₅)Me ₂	s		
11,54	SiCMe ₃ Me ₂	s		

tert-Butylmethylphenylsilylamin

54



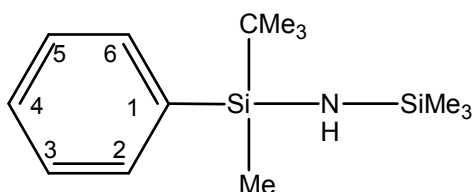
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₉ NSi		
Molare Masse:	193,36 g/mol		
Siedepunkt:	35 °C / 0,1 mbar		
Ausbeute:	98 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	193	[M] ⁺	55 %
	178	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,37	SiCH ₃	s		3 H
0,95	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
7,38-7,63	2/3/4/5/6 CH	m		5 H
δ ¹³C [ppm]				
4,60	SiCH ₃	s		
17,62	SiC(CH ₃) ₃	s		
26,19	SiC(CH ₃) ₃	s		
127,37	3/5 C	s		
128,86	4 C	s		
134,24	2/6 C	s		
138,20	1 C	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-380,41	N	t	¹ J _{NH} = 71,7	
δ ²⁹Si [ppm]				
1,02	Si	s		

(tert-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amin

55



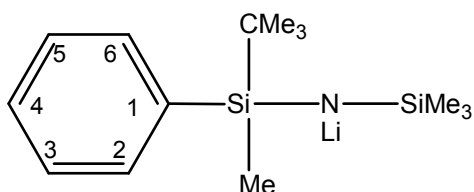
Summenformel:	C ₁₄ H ₂₇ NSi ₂		
Molare Masse:	265,54 g/mol		
Siedepunkt:	70°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	250	[M-Me] ⁺	10 %
	208	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,04	Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,38	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ CH ₃	s		3 H
0,89	Si(C ₆ H ₅)C(CH ₃) ₃ Me	s		9 H
7,16-7,31	2/3/4/5/6 CH	m		5 H
δ ¹³C [ppm]				
-4,31	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ CH ₃	s		
2,56	Si(CH ₃) ₃	s		
17,82	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ Me	s		
26,32	Si(C ₆ H ₅)C(CH ₃) ₃ Me	s		
127,18	3/5 C	s		
128,67	4 C	s		
134,54	2/6 C	s		
139,04	1 C	s		
δ ¹⁵N [ppm]				
-366,42	N	d	¹ J _{NH} = 66,4	
δ ²⁹Si [ppm]				
0,53	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ Me	s		
4,07	SiMe ₃	s		

Lithium-(*tert*-butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amid

56



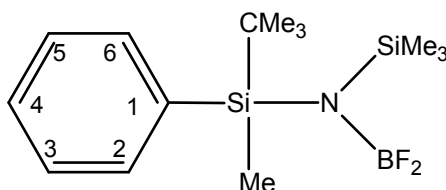
Summenformel:	$C_{14}H_{26}LiNSi_2$
Molare Masse:	271,47 g/mol
Festpunkt:	117 °C
Ausbeute:	95 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) ($CDCl_3$)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,05	$Si(\underline{C}H_3)_3$	s		9 H
0,38	$Si(C_6H_5)C\underline{M}e_3\underline{C}H_3$	s		3 H
0,88	$Si(C_6H_5)C(\underline{C}H_3)_3Me$	s		9 H
7,11-7,31	2/3/4/5/6 CH	m		5 H
δ 7Li [ppm]				
0,88	<u>Li</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
-4,01	$Si(C_6H_5)C\underline{M}e_3\underline{C}H_3$	s		
2,63	$Si(\underline{C}H_3)_3$	s		
17,94	$Si(C_6H_5)\underline{C}Me_3Me$	s		
26,46	$Si(C_6H_5)C(\underline{C}H_3)_3Me$	s		
127,65	3/5 <u>C</u>	s		
129,16	4 <u>C</u>	s		
134,85	2/6 <u>C</u>	s		
139,05	1 <u>C</u>	s		
δ ^{29}Si [ppm]				
-0,17	<u>Si</u> (C_6H_5) CMe_3Me	s		
4,13	<u>Si</u> Me_3	s		

(tert-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amino-difluor-boran

57



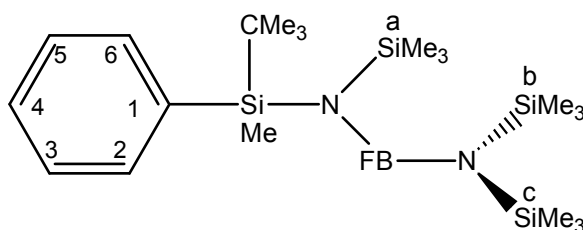
Summenformel:	C ₁₄ H ₂₆ BNF ₂ Si ₂		
Molare Masse:	313,34 g/mol		
Siedepunkt:	72 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	298	[M-Me] ⁺	10 %
	256	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,07	Si(<u>CH</u> ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,2	9 H
0,46	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ <u>CH</u> ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,8	3 H
1,14	SiC(<u>CH</u> ₃) ₃	t	⁶ J _{HF} = 0,5	9 H
7,31-7,72	2/3/4/5/6 CH	m		5 H
δ ¹¹B [ppm]				
18,44	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
0,64	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ <u>C</u> H ₃	t	⁴ J _{CF} = 3,2	
2,82	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 2,0	
19,52	Si(C ₆ H ₅) <u>C</u> Me ₃ Me	s		
27,66	Si(C ₆ H ₅)C(<u>C</u> H ₃) ₃ Me	t	⁵ J _{CF} = 1,3	
127,75	3/5 <u>C</u>	s		
129,17	4 <u>C</u>	s		
134,13	2/6 <u>C</u>	s		
138,59	1 <u>C</u>	t	⁴ J _{CF} = 0,8	
δ ¹⁹F [ppm]				
59,78	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
4,16	<u>Si</u> (C ₆ H ₅)CMe ₃ Me	t	³ J _{SIF} = 3,3	
11,52	<u>Si</u> Me ₃	t	³ J _{SIF} = 5,4	

(tert-Butylmethylphenylsilyl-trimethylsilyl)amino-fluor-bis(trimethylsilyl)amino-boran

58



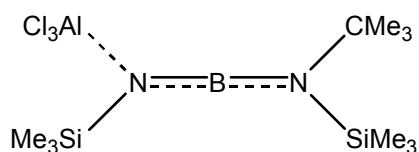
Summenformel:	C ₂₀ H ₄₄ BN ₂ FSi ₄		
Molare Masse:	454,73 g/mol		
Festpunkt:	95 °C		
Siedepunkt:	128 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	439	[M-Me] ⁺	15 %
	397	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,06	a Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,18	b Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,0	9 H
0,27	c Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,7	9 H
0,52	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ CH ₃	s		3 H
0,93	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
7,30-7,32	2/4/6 CH	m		3 H
7,62-7,64	3/5 CH	m		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
26,47	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
-2,05	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ CH ₃	d	⁴ J _{CF} = 0,9	
3,75	b Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,5	
4,03	c Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,2	
4,34	a Si(CH ₃) ₃	s		
20,75	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ Me	s		
28,75	Si(C ₆ H ₅)C(CH ₃) ₃ Me	d	⁵ J _{CF} = 3,3	
127,24	3/5 <u>C</u>	s		
128,77	4 <u>C</u>	s		
135,02	2/6 <u>C</u>	d	⁴ J _{CF} = 1,5	
138,86	1 <u>C</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
109,94	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
1,52	Si(C ₆ H ₅)CMe ₃ Me	s		
2,93	a SiMe ₃	d	³ J _{SiF} = 3,3	
4,54	b SiMe ₃	d	³ J _{SiF} = 9,4	
5,05	c SiMe ₃	d	³ J _{SiF} = 8,8	

(tert-Butyl-trimethylsilyl)amino-(trichloralanyl-trimethylsilyl)amino-boran

59



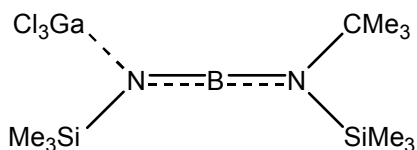
Summenformel:	C ₁₀ H ₂₇ BN ₂ AlSi ₂ Cl ₃			
Molare Masse:	375,66 g/mol			
Festpunkt:	72 °C			
Ausbeute:	91 %			
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	359	[M-Me] ⁺	5 %
		355	[M-AlCl ₃] ⁺	40 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,12	CMe ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,32	AlCl ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
1,07	N-C(CH ₃) ₃	s		9 H
δ ¹¹B [ppm]				
31,88	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
1,97	CMe ₃ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
1,99	AlCl ₃ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
32,28	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
58,35	N- <u>C</u> Me ₃	s		
δ ²⁷Al [ppm]				
103,07	<u>Al</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
11,33	AlCl ₃ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		
13,25	CMe ₃ -N- <u>Si</u> Me ₃	s		

(tert-Butyl-trimethylsilyl)amino-(trichlorgallan-trimethylsilyl)amino-boran

60



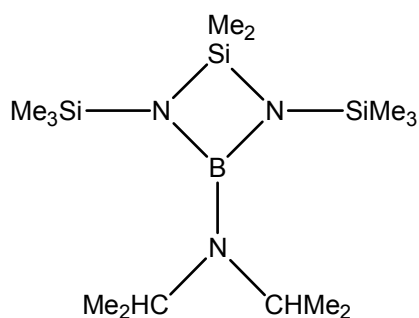
Summenformel:	C ₁₀ H ₂₇ BN ₂ Si ₂ Cl ₃ Ga			
Molare Masse:	418,40 g/mol			
Festpunkt:	72 °C			
Ausbeute:	98 %			
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	402	[M-Me] ⁺	5 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,40	CMe ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,44	GaCl ₃ -N-Si(CH ₃) ₃	s		9 H
1,47	N-C(CH ₃) ₃	s		9 H
δ ¹¹B [ppm]				
31,92	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
1,93	CMe ₃ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
2,30	GaCl ₃ -N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
32,64	N-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
58,54	N- <u>C</u> Me ₃	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
11,77	GaCl ₃ -N-Si <u>M</u> e ₃	s		
14,26	CMe ₃ -N-Si <u>M</u> e ₃	s		

1-Diisopropylamino-3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-2,4-diaza-1-bora-3sila-cyclobutan

61



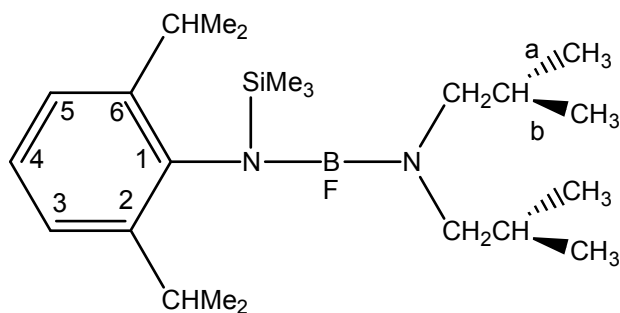
Summenformel:	C ₁₄ H ₃₆ BN ₃ Si ₃		
Molare Masse:	343,54 g/mol		
Festpunkt:	81 °C		
Siedepunkt:	72 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	343	[M] ⁺ 5 %
		328	[M-Me] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,06	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
0,29	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
1,23	CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,1	12 H
3,84	CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 7,1	2 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,57		s		
δ ¹³C [ppm]				
2,82	Si(CH ₃) ₃	s		
3,87	Si(CH ₃) ₂	s		
25,51	CH(CH ₃) ₂	s		
46,95	CHMe ₂	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
-6,13	SiMe ₃	s		
4,72	SiMe ₂	s		

Di(*iso*-butyl)amino-fluor-(*N*-trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilino)-boran

62



Summenformel:	C ₂₃ H ₄₄ BFN ₂ Si		
Molare Masse:	406,50 g/mol		
Siedepunkt:	89 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	88 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	406	[M] ⁺	6 %
	391	[M-Me] ⁺	18 %
	363	[M-CHMe ₂] ⁺	100 %

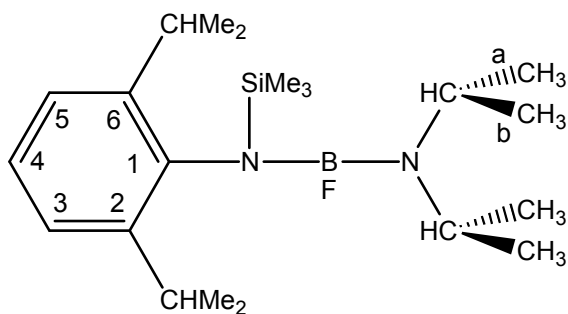
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,15	Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 2,2	9 H
0,71	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,7	12 H
1,22	a CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,9	6 H
1,25	b CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,9	6 H
2,43	CH ₂ CHMe ₂	d	³ J _{HH} = 6,1	4 H
2,92	2/6 C-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,7	2 H
3,39	CH ₂ CHMe ₂	m		2 H
7,06-7,13	3/4/5 CH	m		3 H
δ ¹³C [ppm]				
1,75	Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 4,5	
20,18	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	s		
24,28	a CH ₂ CH(CH ₃) ₂	s		
25,09	b CH ₂ CH(CH ₃) ₂	s		
27,29	2/6 C-CHMe ₂	s		
27,81	CH ₂ CHMe ₂	s		
52,56	CH ₂ CHMe ₂	d	³ J _{CF} = 4,7	
123,16	4 C	s		
125,25	3/5 C	s		

140.75	2/6 <u>C</u>	d	$^4J_{CF} = 8,4$
145,87	1 <u>C</u>	s	
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]			
21,73	<u>B</u>	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
46,06	<u>F</u>	s	
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
8,00	<u>Si</u>	d	$^3J_{SiF} = 9,5$

Fluor-diisopropylamino-(*N*-trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilino)-boran

63



Summenformel:	C ₂₁ H ₄₀ BFN ₂ Si		
Molare Masse:	378,46 g/mol		
Festpunkt:	83 °C		
Siedepunkt:	80°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	378	[M] ⁺	3 %
	363	[M-Me] ⁺	100 %
	335	[M-CHMe ₂] ⁺	90 %

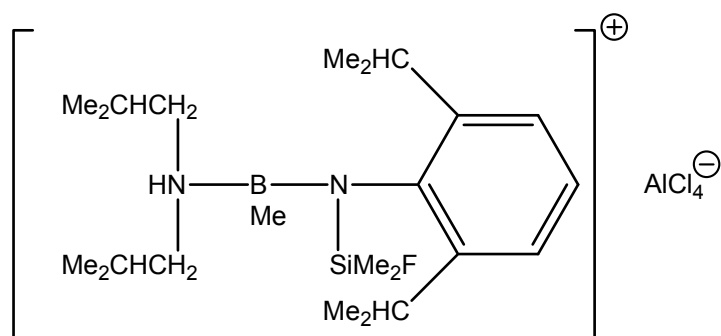
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,10	Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 2,2	9 H
0,97	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,5	12 H
1,18	a N-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	6 H
1,25	b N-CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,8	6 H
2,94	2/6 C-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,5	2 H
3,41	N-CHMe ₂	sept	³ J _{HH} = 6,8	2 H
6,8-7,07	3/4/5 CH	m		3 H
δ ¹³C [ppm]				
1,75	Si(CH ₃) ₃	s		
22,44	2/6 C-CH(CH ₃) ₂	s		
24,19	a N-CH(CH ₃) ₂	s		
25,20	b N-CH(CH ₃) ₂	s		
27,77	2/6 C-CHMe ₂	s		
44,07	N-CHMe ₂	d	³ J _{CF} = 2,4	
123,59	4 C	s		
124,99	3/5 C	s		

140,81	2/6 <u>C</u>	s	
145,74	1 <u>C</u>	s	
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]			
22,61	<u>B</u>	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
53,00	<u>F</u>	s	
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
8,30	<u>Si</u>	d	$^3J_{\text{SiF}} = 9,6$

Di(*iso*-butyl)ammonium-(*N*-fluordimethylsilyl-2,6-diisopropylanilino)-methyl-boran-tetrachloroaluminat

64

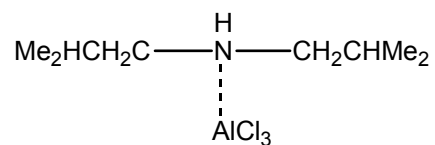


Summenformel:		$C_{23}H_{45}BN_2FAICl_4$	
Molare Masse:		576,30 g/mol	
Zersetzungspunkt:		38 °C	
Ausbeute:		5 %	
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	407	$[M-AlCl_4]^+$ 10 %
		278	$[M-(AlCl_4 + NH(CH_2CHMe_2))]^+$ 30 %

Verbindung **64** wird hier ausschließlich röntgenstrukturanalytisch und massenspektroskopisch beschrieben.

Di(*iso*-butyl)amin-trichloralalan

65



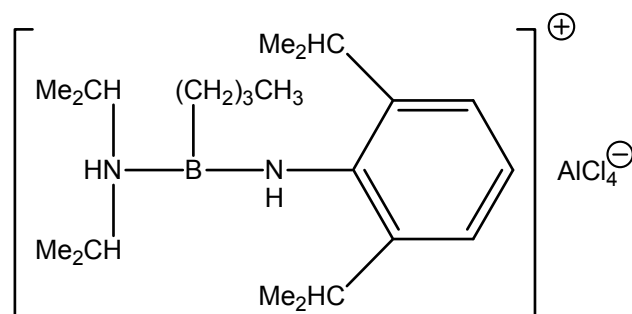
Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NAICl}_3$
Molare Masse: 262,58 g/mol
Festpunkt: 77 °C

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl_3)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ^1H [ppm]				
1,06	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	d	$^3J_{\text{HH}} = 6,7$	12 H
2,19	$\underline{\text{C}}\text{HMe}_2$	m		2 H
2,94	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHMe}_2$	m		4 H
δ ^{13}C [ppm]				
20,24	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s		
25,63	$\underline{\text{C}}\text{HMe}_2$	s		
56,04	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHMe}_2$	s		
δ ^{27}Al [ppm]				
103,41	<u>Al</u>	s		

Diisopropylammonium-2,6-diisopropylanilino-*n*-butyl-boran-tetrachloroaluminat

66



Summenformel: $C_{22}H_{42}BN_2AlCl_4$

Molare Masse: 514,19 g/mol

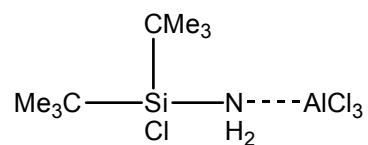
Zersetzungspunkt: 35 °C

Ausbeute: 20 %

Verbindung **66** wird hier ausschließlich röntgenstrukturanalytisch beschrieben.

Di(*tert*-butyl)chlorsilylamin-trichloralan

67

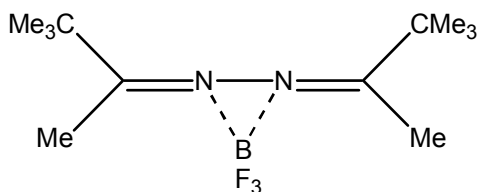


Summenformel:		$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NAISiCl}_4$		
Molare Masse:		327,13 g/mol		
Festpunkt:		85 °C		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	325	$[\text{M}]^+$	100 %
IR-Spektrum:	$[\text{cm}^{-1}]$	δ_{NH_2}	1566,3	
		$\nu_{\text{NH}_2 \text{ S}}$	3152,4	
		$\nu_{\text{NH}_2 \text{ AS}}$	3219,7	

Verbindung **67** wird hier ausschließlich röntgenstrukturanalytisch und massenspektroskopisch beschrieben.

Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin-trifluorboran

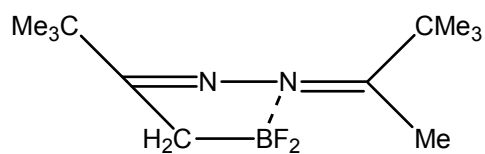
68



Summenformel:	C ₁₂ H ₂₄ BN ₂ F ₃		
Molare Masse:	264,14 g/mol		
Festpunkt:	70°C		
Siedepunkt:	61 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	97 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	264	[M] ⁺	30 %
	196	[M-BF ₃] ⁺	80 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,32	C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
2,26	CMe ₃ -C- <u>CH</u> ₃	s		6 H
δ ¹¹B [ppm]				
-1,40	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
15,87	CMe ₃ -C- <u>C</u> H ₃	s		
27,05	C-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
40,48	C- <u>C</u> Me ₃	s		
189,15	N= <u>C</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
11,82	¹⁰ B <u>F</u>	s		
11,87	¹¹ B <u>F</u>	s		

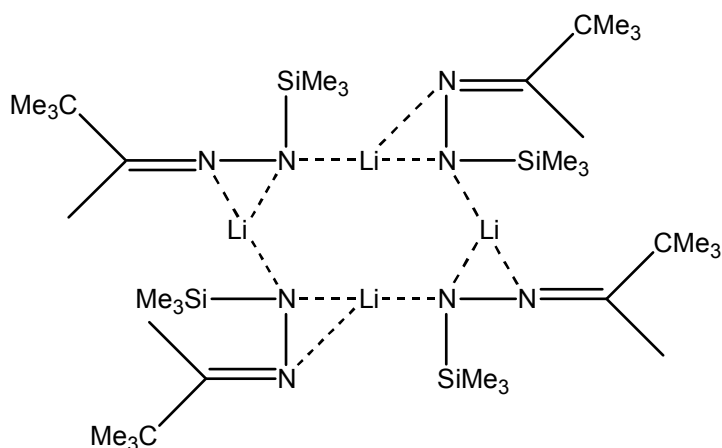
5-tert-Butyl-3,3-difluor-2-(1,1-dimethylbutyliden-2)-1,2,3-azaazoniaborata-5-cyclopenten ^[76] **69**

Summenformel:	C ₁₂ H ₂₃ BN ₂ F ₂
Molare Masse:	244,13 g/mol
Festpunkt:	72 °C
Ausbeute:	94 %

Auf Grund der bekannten kernresonanz- und massenspektroskopischen Daten wird Verbindung **69** ^[76] hier ausschließlich röntgenstrukturanalytisch besprochen.

Lithium-*tert*-butylmethylketon-trimethylsilyl-hydrazonid

70



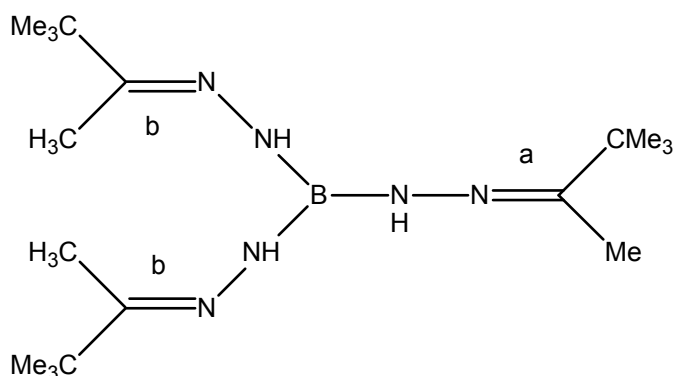
Summenformel:	$C_{36}H_{84}Li_4N_8Si_4$
Molare Masse:	769,21 g/mol
Festpunkt:	132 °C
Ausbeute:	95 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C_6D_6)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ^1H [ppm]				
0,25	N-N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		36 H
1,09	N=C-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		36 H
1,28	N=C- <u>C</u> H ₃	s		12 H
δ^7Li [ppm]				
0,3 - 0,9	<u>Li</u>	m		
$\delta^{13}C$ [ppm]				
-0,45	N-N-Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
8,48	N=C- <u>C</u> H ₃	s		
28,17	N=C- <u>C</u> Me ₃	s		
38,09	N=C-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
149,38	N= <u>C</u>	s		
$\delta^{29}Si$ [ppm]				
5,03	<u>Si</u>	s		

Tris(*tert*-butylmethylketon-hydrazono)boran

71



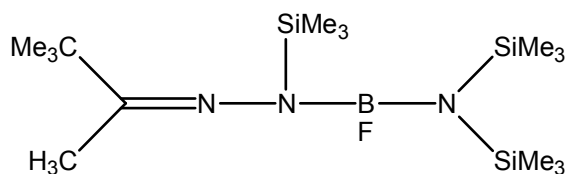
Summenformel:	C ₁₈ H ₃₉ BN ₆		
Molare Masse:	350,35 g/mol		
Siedepunkt:	96 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	30 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	350	[M] ⁺	15 %
	293	[M-Bu] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,07	a N=C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9 H
1,14	b N=C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
1,66	b N=C- <u>CH</u> ₃	s		6 H
1,70	a N=C- <u>CH</u> ₃	s		3 H
4,82	NH	s		3 H
δ ¹¹B [ppm]				
0,37	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
9,93	a N=C- <u>C</u> H ₃	s		
12,16	b N=C- <u>C</u> H ₃	s		
27,70	a N=C-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
27,80	b N=C-C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
38,14	a N=C- <u>C</u> Me ₃	s		
38,40	b N=C- <u>C</u> Me ₃	s		
157,82	a N= <u>C</u>	s		
164,49	b N= <u>C</u>	s		

(tert-Butylmethylketon-trimethylsilyl-hydrazono)-fluor-bis(trimethylsilyl)-boran

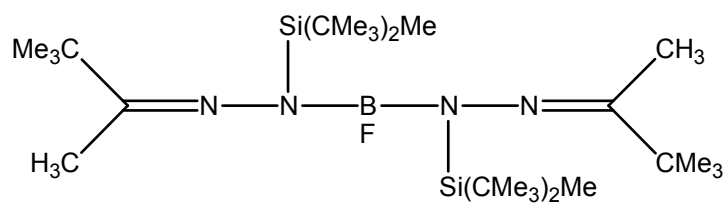
72



Summenformel:	C ₁₅ H ₃₉ BN ₃ FSi ₃		
Molare Masse:	375,56 g/mol		
Siedepunkt:	86 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	375	[M] ⁺	65 %
	360	[M-Me] ⁺	75 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,11	N-N-Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,8	9 H
0,14	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,7	18 H
1,15	N=C-C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,77	N=C-CH ₃	s		3 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,09	<u>B</u>	s		
δ ¹³C [ppm]				
0,34	N-N-Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 3,3	
3,12	N-[Si(CH ₃) ₃] ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,1	
13,72	N=C-CH ₃	d	⁵ J _{CF} = 0,8	
27,83	N=C-C(CH ₃) ₃	d	⁶ J _{CF} = 3,3	
39,55	N=C-CMe ₃	d	⁵ J _{CF} = 1,4	
177,93	N=C	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
66,24	<u>F</u>	s		
δ ²⁹Si [ppm]				
2,62	N-(SiMe ₃) ₂	d	³ J _{SiF} = 3,9	
8,51	N-N-SiMe ₃	d	³ J _{SiF} = 1,0	

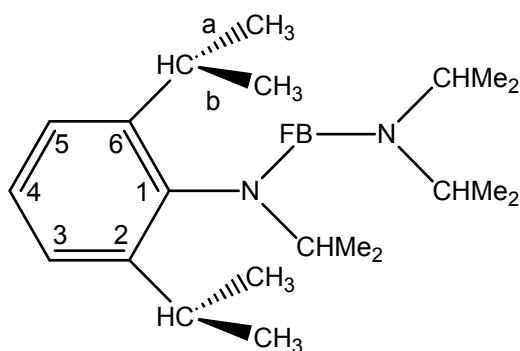
Bis[*tert*-butylmethylketon-di(*tert*-butyl)methylsilyl-hydrazone]-fluor-boran ^[77]**73**

Summenformel:	C ₃₀ H ₆₆ BN ₄ FSi ₂
Molare Masse:	568,85 g/mol
Festpunkt:	183 °C
Ausbeute:	95 %

Auf Grund bekannter Kernresonanz- und Massenspektroskopischer Daten ^[77] wird Verbindung **73** hier ausschließlich röntgenstrukturanalytisch besprochen.

Fluor-diisopropylamino-*N*,2,6-trisopropylanilino-boran

74



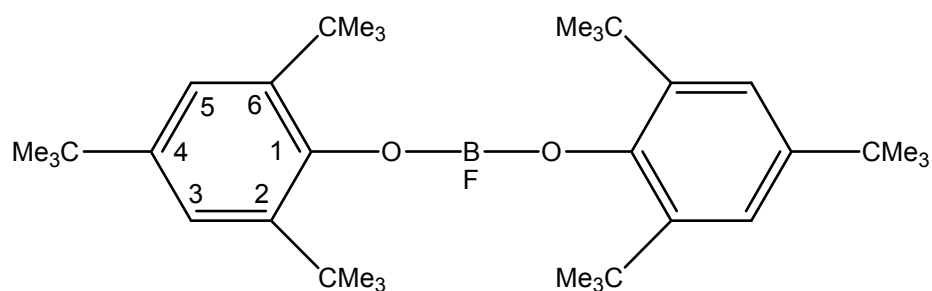
Summenformel:	$C_{21}H_{38}BN_2F$		
Molare Masse:	348,35 g/mol		
Siedepunkt:	110°C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	97 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	348	$[M]^+$	15 %
	333	$[M-Me]^+$	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) ($CDCl_3$)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ 1H [ppm]				
0,92	$N-[CH(CH_3)_2]_2$	d	$^3J_{HH} = 6,7$	12 H
1,19	a $CH(CH_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,8$	6 H
1,22	b $CH(CH_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,8$	6 H
1,29	$C_{12}H_{17}-N-CH(CH_3)_2$	dd	$^3J_{HH} = 6,7$ $^3J_{HF} = 1,9$	6 H
3,00	$N-(CHMe_2)_2$	sept	$^3J_{HH} = 6,7$	2 H
3,02	$C_{12}H_{17}-N-CHMe_2$	sept	$^3J_{HH} = 6,7$	1 H
3,30	2/6 C- $CHMe_2$	sept	$^3J_{HH} = 6,8$	2 H
7,01-7,15	3/4/5 CH	m		3 H
δ ^{11}B [ppm]				
23,39	<u>B</u>	s		
δ ^{13}C [ppm]				
22,56	$C_{12}H_{17}-N-CH(CH_3)_2$	d	$^3J_{CF} = 4,3$	
22,87	$N-[CH(CH_3)_2]_2$	s		
23,46	a C- $CH(CH_3)_2$	s		
24,64	b C- $CH(CH_3)_2$	s		
27,78	2/6 C- $CHMe_2$	s		
44,35	$N-(CHMe_2)_2$	s		
55,29	$C_{12}H_{17}-N-CHMe_2$	s		
124,26	3/5 <u>C</u>	s		
125,54	4 <u>C</u>	s		
142,14	2/6 <u>C</u>	s		
146,94	1 <u>C</u>	d	$^3J_{CF} = 1,9$	
δ ^{19}F [ppm]				
48,86	<u>F</u>	s		

Bis[2,4,6-tri(*tert*-butyl)-1-oxi-phenyl]-fluor-boran

75



Summenformel:	C ₃₆ H ₅₈ BO ₂ F		
Molare Masse:	552,65g/mol		
SFestpunkt:	169 °C / 0,01 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	552	[M]	100 %
	537	[M-Me] ⁺	40 %

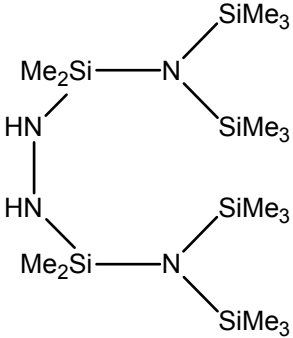
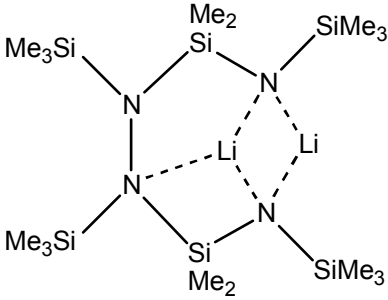
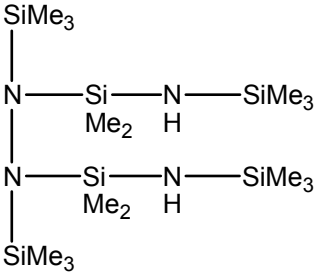
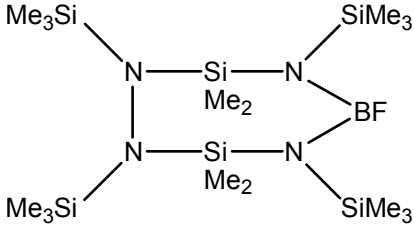
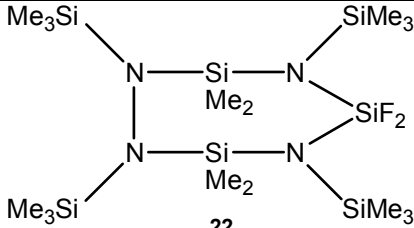
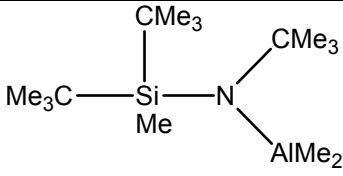
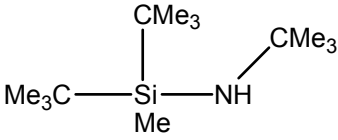
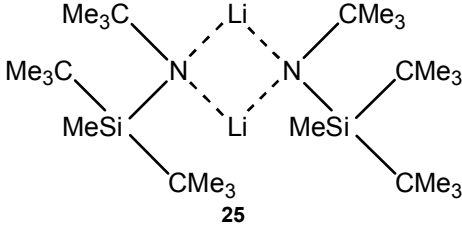
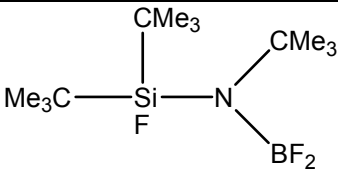
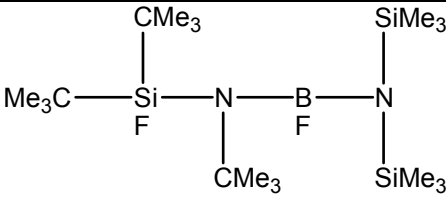
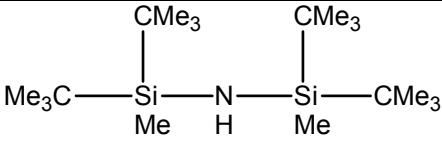
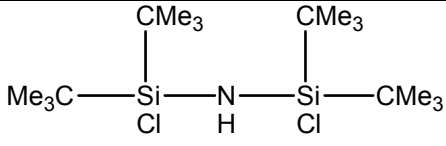
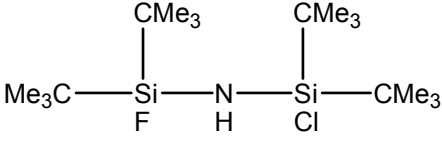
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃)

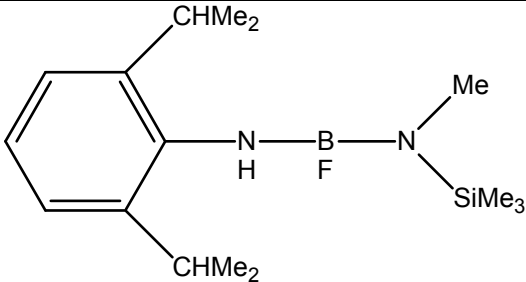
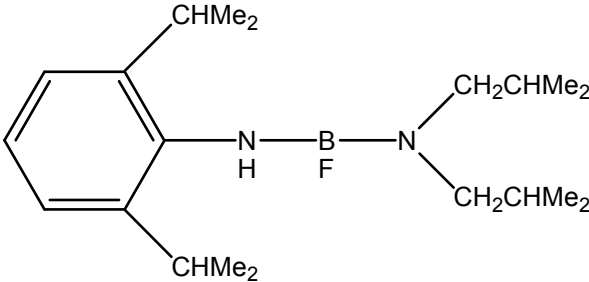
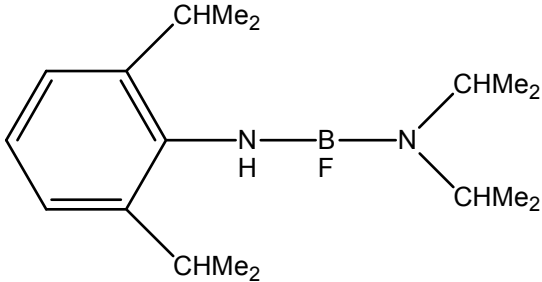
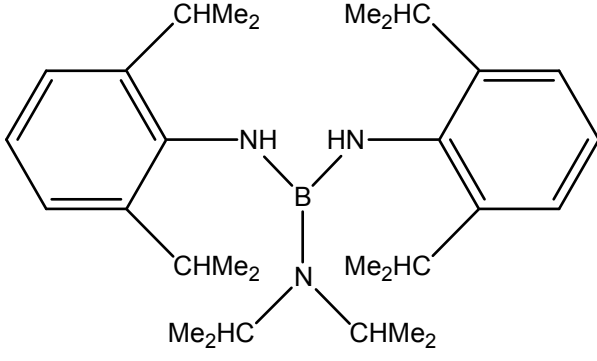
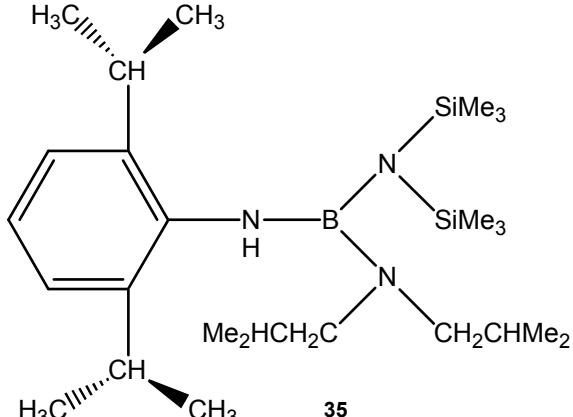
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,30	4 C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		18 H
1,43	2/6 C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		36 H
7,25	3/5 <u>CH</u>	s		4 H
δ ¹¹B [ppm]				
13,63	<u>B</u>			
δ ¹³C [ppm]				
30,43	2/6 C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		
31,53	4 C-C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		
34,52	2/6 C- <u>C</u> Me ₃	s		
35,94	4 C- <u>C</u> Me ₃	s		
123,13	3/5 <u>C</u>	s		
140,10	2/6 <u>C</u>	s		
144,66	4 <u>C</u>	s		
147,78	1 <u>C</u>	s		
δ ¹⁹F [ppm]				
55,17	<u>F</u>	s		

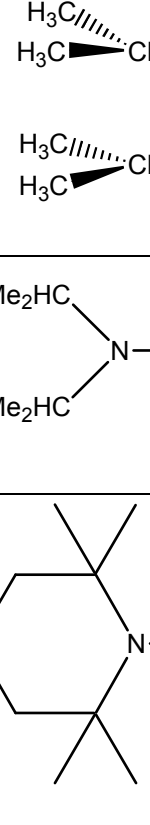
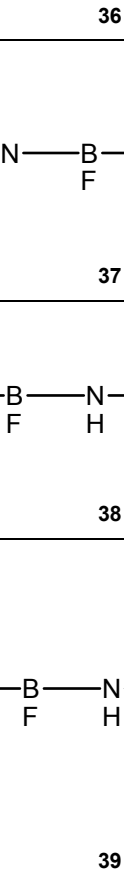
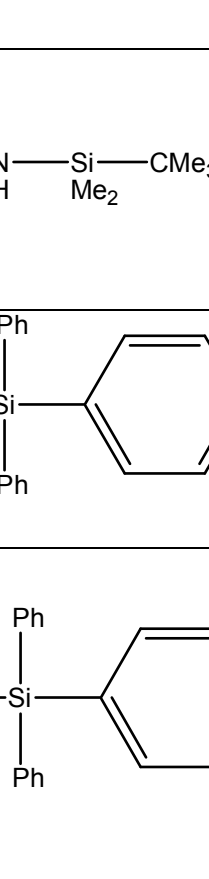
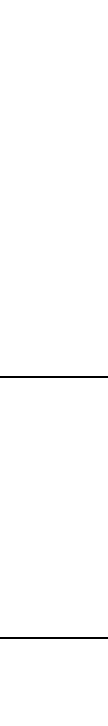

7.3 Übersicht über die neuen Verbindungen

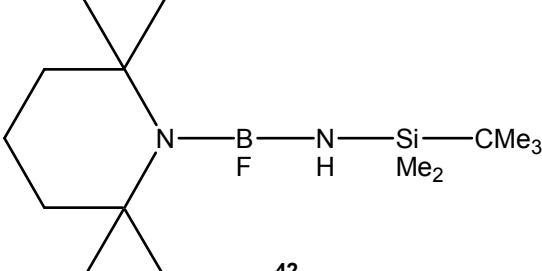
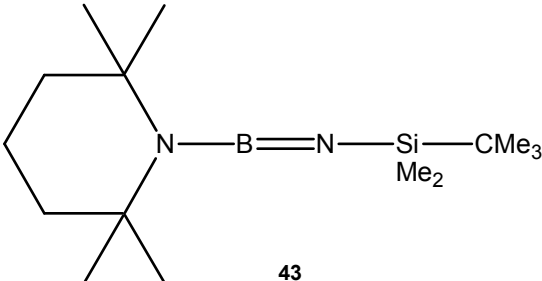
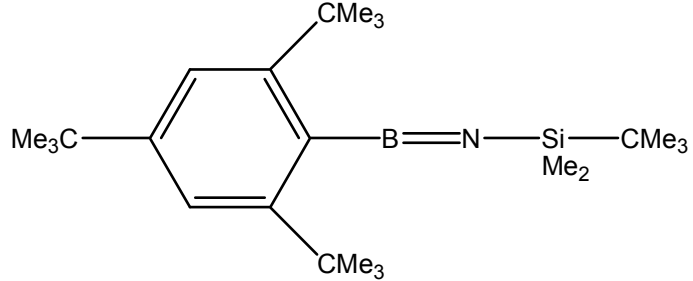
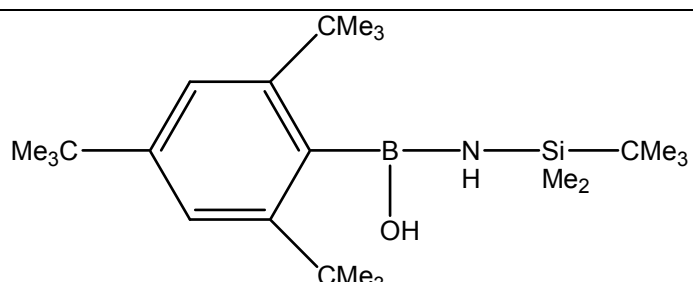
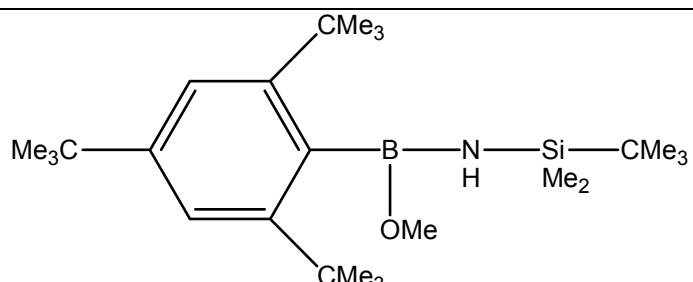
Verbindung	K-Strkt.	Verbindung	K-Strkt.
<p>1</p>		<p>2</p>	
<p>3</p>		<p>4, 5, 6</p>	AK Stalke 3003 a, 3003 b, 3003 c
<p>7</p>			
<p>8</p>			AK Stalke 3161
<p>9</p>			AK Magull 3554

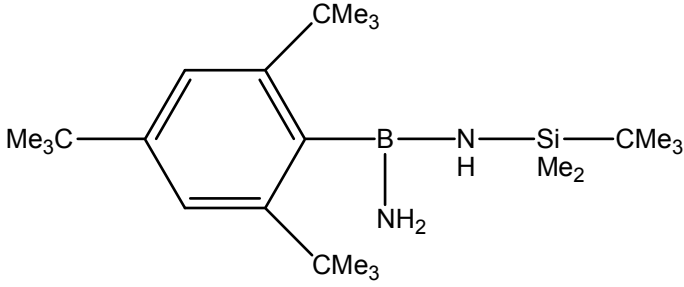
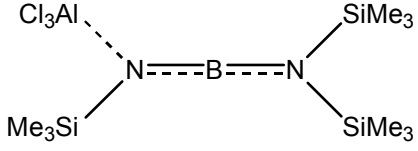
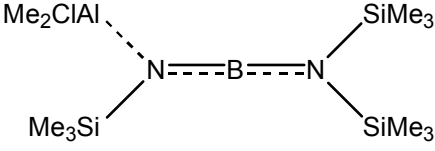
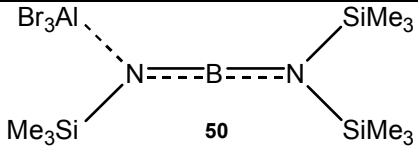
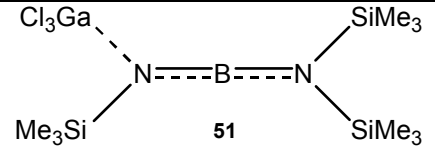
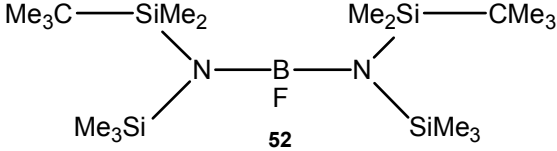
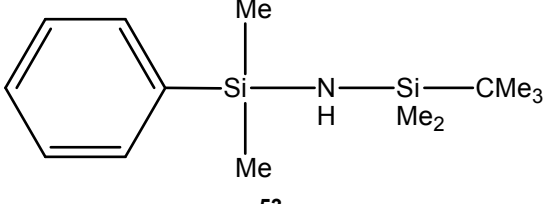
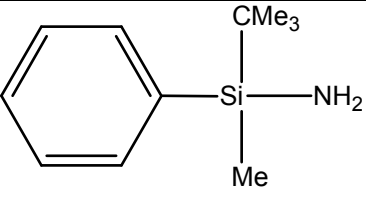
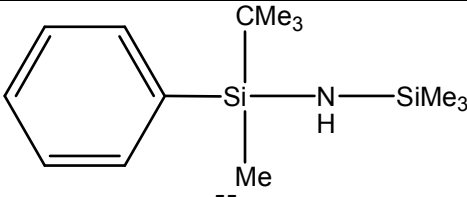
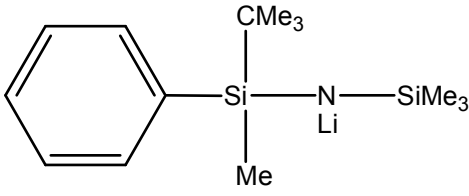
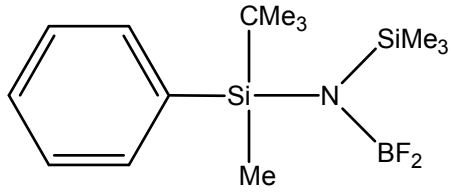
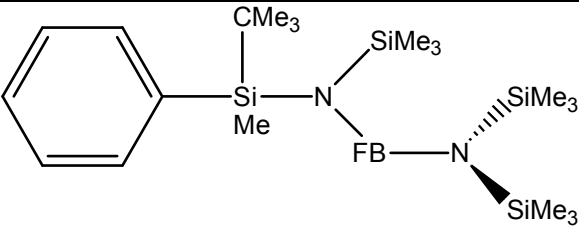
<p style="text-align: center;">10</p>	AK Shel- drick 3030	
<p style="text-align: center;">11</p>	AK Stalke 3140	
<p style="text-align: center;">12</p>	AK Stalke 3083	
<p style="text-align: center;">13</p>		
<p style="text-align: center;">14</p>	AK Stalke 3143	
<p style="text-align: center;">15</p>	AK Magull 3001	<p style="text-align: center;">16</p>

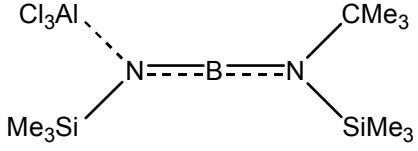
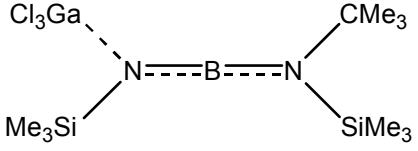
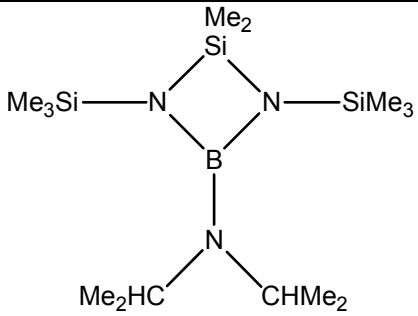
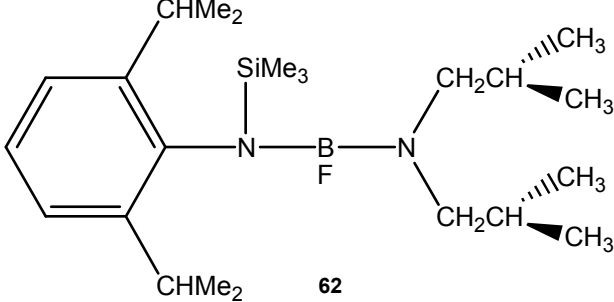
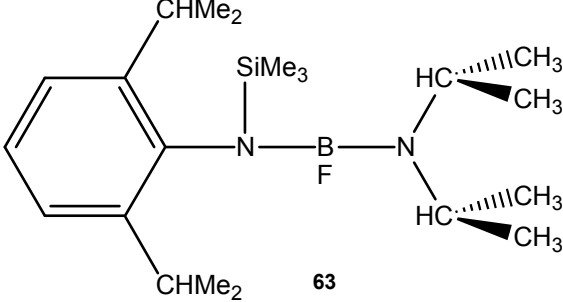
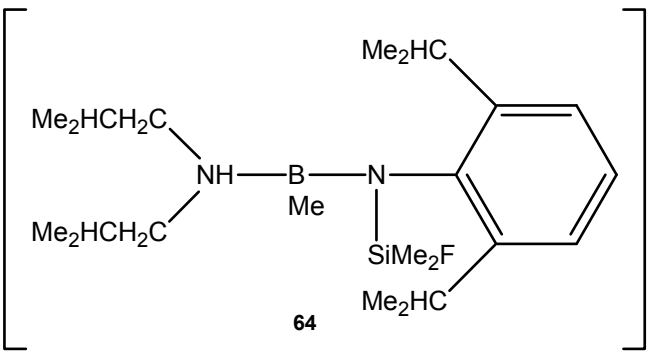
 <p style="text-align: center;">17</p>		 <p style="text-align: center;">18, 19</p>	AK Magull 3720, 3750
 <p style="text-align: center;">20</p>		 <p style="text-align: center;">21</p>	AK Magull 3732
 <p style="text-align: center;">22</p>		 <p style="text-align: center;">23</p>	
 <p style="text-align: center;">24</p>		 <p style="text-align: center;">25</p>	AK Magull 770
 <p style="text-align: center;">26</p>		 <p style="text-align: center;">27</p>	AK Stalke 7060
 <p style="text-align: center;">28</p>	AK Magull 835	 <p style="text-align: center;">29^[66]</p>	AK Magull 844
 <p style="text-align: center;">30^[66]</p>			

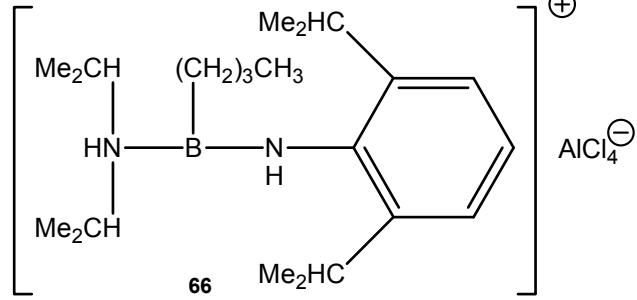
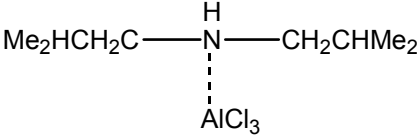
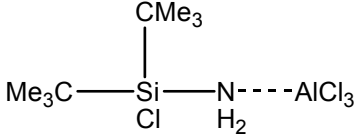
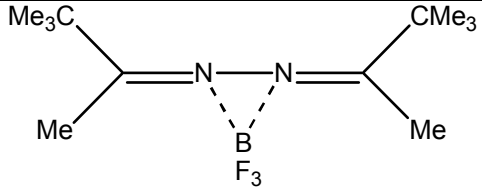
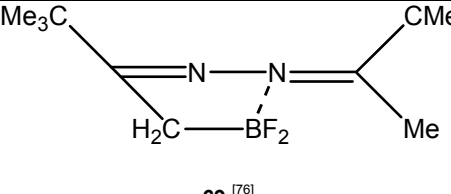
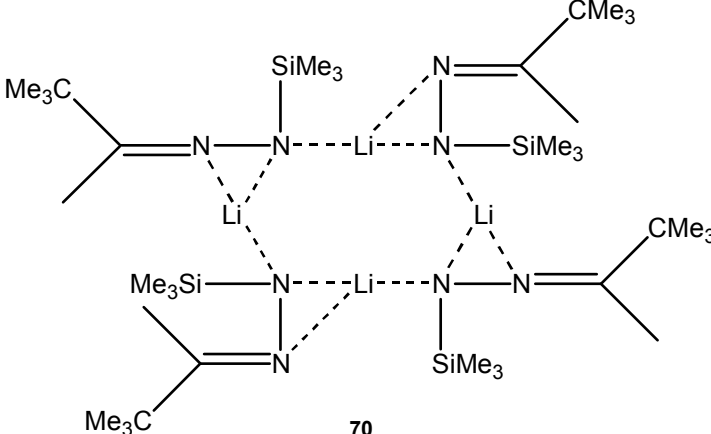
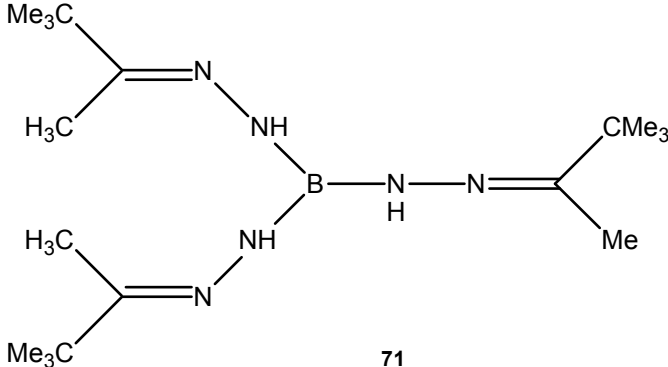
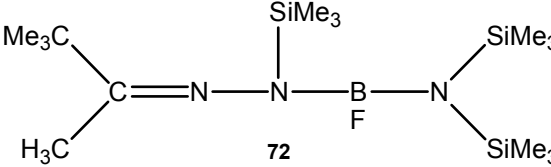
 <p style="text-align: center;">31^[68]</p>	AK Stalke 54
 <p style="text-align: center;">32</p>	AK Magull 5600
 <p style="text-align: center;">33</p>	AK Magull 5450
 <p style="text-align: center;">34</p>	AK Magull 5421
 <p style="text-align: center;">35</p>	AK Shel- drick 5922

<p style="text-align: center;">36</p>	<p>AK Magull</p> <p>5459</p>
 <p style="text-align: center;">37</p>	<p>AK Stalke</p> <p>4524</p>
 <p style="text-align: center;">38</p>	<p>AK Stalke</p> <p>5390</p>
 <p style="text-align: center;">39</p>	
 <p style="text-align: center;">40</p>	 <p style="text-align: center;">41</p>

 <p style="text-align: center;">42</p>	
 <p style="text-align: center;">43</p>	
 <p style="text-align: center;">44</p>	AK Stalke 4333
 <p style="text-align: center;">45</p>	AK Stalke 4336
 <p style="text-align: center;">46</p>	

 <p style="text-align: center;">47</p>		AK Magull 4350	
 <p style="text-align: center;">48</p>	AK Stalke 5001	 <p style="text-align: center;">49</p>	
 <p style="text-align: center;">50</p>		 <p style="text-align: center;">51</p>	
 <p style="text-align: center;">52</p>			
 <p style="text-align: center;">53</p>			
 <p style="text-align: center;">54</p>		 <p style="text-align: center;">55</p>	
 <p style="text-align: center;">56</p>	i.v. AK Magull 3311	 <p style="text-align: center;">57</p>	
 <p style="text-align: center;">58</p>			AK Magull 3352

 <p style="text-align: center;">59</p>	AK Stalke 3410	 <p style="text-align: center;">60</p>	AK Stalke	
 <p style="text-align: center;">61</p>	AK Shel- drick 4110			
 <p style="text-align: center;">62</p>				
 <p style="text-align: center;">63</p>				AK Stalke 5500
 <p style="text-align: center;">64</p>				AK Magull 870

 <p style="text-align: center;">66</p>	AK Magull		AK Magull 8202
 <p style="text-align: center;">65</p>	AK Magull 548	 <p style="text-align: center;">67</p>	AK Stalke 7065
 <p style="text-align: center;">68</p>	AK Magull 17	 <p style="text-align: center;">69 ^[76]</p>	AK Magull 18
 <p style="text-align: center;">70</p>	AK Magull 20		AK Magull 20
 <p style="text-align: center;">71</p>	AK Stalke 30		AK Stalke 30
 <p style="text-align: center;">72</p>			

	AK Magull 9001
	AK Shel- drick 5501
	AK Shel- drick 4301

8 Literaturverzeichnis

- [1] W.G. Mixter, Am. Chem. J. **2**, (1881)153.
- [2] E. Frankland, Ann. Chem. **124**, (1862) 129.
- [3] C.A. Kraus, E.H. Brown, J. Am. Chem. Soc. **51**, (1929) 2690.
- [4] A. Stock, E. Pohland, Ber. Dt. Chem. Ges. **59**, (1926) 2215.
- [5] E.L. Mutterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, John Wiley & Sons, New York (1967).
- [6] V.I. Matkovich (Hrsg.), Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- [7] W.N. Lipscomb, Boron Hydrides, Benjamin, New York (1963).
- [8] K. Wade, Electron Deficient Compounds, Nelson & Sons, London (1971).
- [9] K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. **93**, (1982) 38.
- [10] E.F. Pearson, R.V. McCormick, J. Chem. Phys. **58**, (1973) 1619.
- [11] C. Kirby, H.W. Kroto, J. Mol. Spectrosc. **83**, (1980) 130.
- [12] J. Henkelmann, G. Maier, H.P. Reisenauer, Angew. Chem. **97**, (1985) 1061.
- [13] P. Paetzold, Adv. Inorg. Chem. **31**, (1987) 123.
- [14] M. Haase, U. Klingebiel, Chem. Ber. **119**, (1986) 1117.
- [15] H. Nöth, Angew. Chem. **12**, (1988) 1664.
- [16] H. Nöth, S. Weber, Chem. Ber. **118**, (1985) 2554.
- [17] H. Nöth, S. Weber, Z. Naturforsch. **38 b**, (1983) 1460.
- [18] W. Dilthey, F. Eduardoff, F.J. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **344**, (1906) 300.
- [19] R.W. Parry, S.G. Shore, J. Am. Chem. Soc. **80**, (1958) 4.
- [20] H. Nöth, Nachr. Chem. Tech. Lab. **32**, (1984) 956.
- [21] J. Davis, Philos. Trans. **1**, (1812) 352.
- [22] A. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. **164**, (1872) 300.
- [23] U. Wannagat, Adv. Inorg. Radiochem. **6**, (1964) 225.
- [24] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, John Wiley & Sons, Chichester (1980).
- [25] S. D. Brewer, C. P. Haber, J. Am. Chem. Soc. **70**, (1948) 3888.
- [26] W. Fink, Angew. Chem. **73**, (1961) 736.
- [27] W. Fink, Chem. Ber. **96**, (1963) 1071.

- [28] J. Haiduc, D. B. Sowerby, The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Academic Press, London (1987).
- [29] U. Klingebiel, S. Schmatz, E. Gellermann, C. Drost, M. Noltemeyer, Monatsh. f. Chem. **132**, (2001) 1105.
- [30] U. Wannagat, W. Liehr, Angew. Chem. **69**, (1957) 783.
- [31] U. Wannagat, W. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. **297**, (1958) 129.
- [32] U. Wannagat, W. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. **299**, (1959) 341.
- [33] U. Wannagat, H. Niederprüm, Angew. Chem. **71**, (1959) 574.
- [34] U. Wannagat, H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, (1961) 32.
- [35] K. Bode, U. Klingebiel, Adv. Organomet. Chem. **40**, (1996) 1.
- [36] C. Drost, U. Klingebiel, Chem. Ber. **126**, (1993) 1413.
- [37] K. Bode, U. Klingebiel, H. Witte-Abel, M.W. Gluth, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, M. Schäfer, Phosphorus, Sulfur, and Silicon. **108**, (1996) 121.
- [38] R. West, Adv. Organomet. Chem. **16**, (1977) 1.
- [39] R. West, Pure Appl. Chem. **19**, (1969) 291.
- [40] C. Matthes, M. Noltemeyer, U. Klingebiel, S. Schmatz, Organometallics **26**, (2007) 838.
- [41] D. Grosskopf, L. Markus, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Phosphorus, Sulfur, and Silicon. **97**, (1994) 113.
- [42] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **42b**, (1987) 1237.
- [43] D. Stalke, U. Klingebiel, S. Vollbrecht, Z. Naturforsch. **47b**, (1992) 27.
- [44] D. Stalke, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **344**, (1988) 37.
- [45] H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, Chem. Ber. **128**, (1995) 105.
- [46] M. Metzler, H. Nöth, H. Sachdev, Angew. Chem. **106**, (1994) 1837.
- [47] I. Hemme, U. Klingebiel, Adv. Organomet. Chem. **39**, (1996), 159.
- [48] U. Klingebiel, J. Niesmann, Phosphorus, Sulfur, and Silicon **124 & 125**, (1997) 113.
- [49] U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H-G Schmidt, D. Schmidt-Bäse, Chem. Ber. **130**, (1997) 753.
- [50] W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neemann, G.M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **249**, (1983) 47.
- [51] N. Helmold, U. Klingebiel, S. Schmatz, Adv. Organomet. Chem. **54**, (2006) 1.

- [52] S. Schaible, R. Riedel, R. Boese, E. Werner, U. Klingebiel, M. Nieger, Appl. Organomet. Chem. **8**, (1994) 1.
- [53] U. Klingebiel, L. Skoda, Z. Naturforsch. **40b**, (1985) 913.
- [54] Ber. Dt. Keram. Ges. **44**, (1967) 209.
- [55] E. Werner, U. Klingebiel, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, (1994) 1093.
- [56] A.F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, (1994).
- [57] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, Angew. Chem. **103**, (1991) 1606.
- [58] B. Jaschke, U. Klingebiel, R. Riedel, N. Doslik, R. Gadow, Appl. Organomet. Chem. **14**, (2000) 671.
- [59] K.J. Wynne, R.W. Rice, Ann. Rev. Mater. Sci. **14**, (1984) 297.
- [60] T. Ballweg, H. Wolter, W. Storch, Keram. Z. **53**, (2001) 678.
- [61] S. Schaible, R. Riedel, E. Werner, U. Klingebiel, Appl. Organomet. Chem. **7**, (1993) 53.
- [62] D.J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G.R. Liewald, J. Organomet. Chem. **248**, (1983) 1.
- [63] U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel, D. Stalke, Angew. Chem. **102**, (1990) 218.
- [64] M. Jendras, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. **58**, B: Chem. Sciences, (2003) 246.
- [65] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, T. Pape, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, (1999) 1035.
- [66] J.P. Schneider, E. Popowski, K. Junge, H. Reinke, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, (2001) 2680.
- [67] H.W. Lerner, N. Wiberg, J.W. Bats, J. Organomet. Chem. **690**, (2005) 3898.
- [68] W. Luthin, J.G. Stratmann, G. Elter, A. Meller, A. Heine, H. Gornitzka, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, (1995) 1995.
- [69] H. Nöth, persönliche Mitteilung vom 11.10.2007.
- [70] P. Kölle, H. Nöth, Chem. Ber. **119**, (1986) 3849.
- [71] P. Geymayer, E.G. Rochow, U. Wannagat, Angew. Chem. **11**, (1964) 499.
- [72] C. R. Russ, A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. **11**, (1964) 500.
- [73] H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C.K. Navula, A. Konstantinov, Pure and Appl. Chem. **55**, (1983) 1453.
- [74] M. J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT (2004).

- [75] C. Matthes, M. Görth, U. Klingebiel, A. Ringe, J. Magull, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
- [76] T. Groh, Dissertation, Göttingen: Georg-August-Universität (2000).
- [77] C. Drost, Dissertation, Göttingen: Georg-August-Universität (1992).
- [78] M. Mänz, Diplomarbeit, Göttingen: Georg-August-Universität (2005).
- [79] D. Stalke, Chem. Soc. Rev. **27**, (1998) 171; T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **29**, (1996) 465.
- [80] H. Hope, Acta Crystallogr. **B44**, (1988) 22.
- [81] Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), (2007).
- [82] SAINT v7.34A in Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), (2005).
- [83] G.M. Sheldrick, SADABS 2004/1, Göttingen, (2004).
- [84] X-Area, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, (2002).
- [85] X-RED32, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, (2002).
- [86] Bruker PROTEUM v1.40, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), (2002).
- [87] G.M. Sheldrick, XPREP in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), (2000).
- [88] G.M. Sheldrick, SHELXS in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), (2000).
- [89] G.M. Sheldrick, SHELXL in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), (2000).
- [90] X-SHELL v4.01 in SHELXTL v6.12, B. A. I. Inc., Madison (WI, USA), (2000).

Quellen aus dem world wide web:

- [a] <http://www.diss.fu-berlin.de/2001/27/kap2.pdf>, S. 19, Stand 24.11.2007.
- [b] <http://www.dfg.de>, Stand 24.11.2007.

Publikationen

C. Matthes, M. Noltemeyer, U. Klingebiel, S. Schmatz, **Intramolecular Rearrangement of Organosilyl Groups in Silylamines: A Combined Experimental-Theoretical Study**, Organometallics **26**, (2007) 838.

U. Klingebiel, C. Matthes, **From Lithiumhalosilylamides to small and large Ring compounds, Iminosilenes and Iminosilanes**, J. Organomet. Chem. **692**, (2007) 2633.

C. Matthes, U. Klingebiel, S. Deuerlein, B. Heisen, H. Ott, D. Stalke, A. Ringe, J. Magull, ***N,N'*-Bis(1,3-disila-2-amino-) und *N,N'*-Bis(1,3-disila-2-amino(-2-amido)ethylendiamine, Sila- und Boracyclononane**, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.

C. Matthes, U. Klingebiel, H. Ott, D. Stalke, **Trichloroaluminium Adducts of Iminoborens: Synthesis and Crystal Structures**, Chem. Com., in Vorbereitung.

C. Matthes, M. Görth, U. Klingebiel, A. Ringe, J. Magull, **Lithium- und Bor-substituierte Hydrazone und Ketazine**, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.

C. Matthes, U. Klingebiel, A. Ringe, J. Magull, **Aminoadducts of Boriniumkations**, Chem. Com., in Vorbereitung.

Vorträge (*) und Poster ()**

C. Matthes, U. Klingebiel

From Lithiumhalosilylamides to small and large Ring compounds, Iminosilenes and Iminosilanes (*), 12. Deutscher Fluortag, Schmitten i. Taunus, September 2006.

C. Matthes, U. Klingebiel, S. Schmatz,

Intramolecular Rearrangement of Organosilyl Groups in Silylamines – A Joint Experimental-Theoretical Study- ()**,

11th International Symposium on Inorganic Ring Systems i. Oulu, Juli/August 2006.

C. Matthes, U. Klingebiel, S. Schmatz,

Intramolecular Rearrangement of Organosilyl Groups in Silylamines – A Joint Experimental-Theoretical Study- ()**,

1. Fakultätstag der Göttinger Chemie, i. Göttingen, 29. Juni 2007.

C. Matthes, U. Klingebiel, S. Schmatz,

Thermal and Anionic Rearrangements of Silylamines and -amides- ()**,

4th European Silicon Days, i. Bath, September 2007.

C. Matthes, U. Klingebiel, S. Schmatz,

Thermal and Anionic Rearrangements of Silylamines and -amides- ()**,

Chemisches Kolloquium der GDCh, i. Ulm, September 2007.

Lebenslauf

Am 08.05.1980 wurde ich als Sohn von Peter Matthes und seiner Ehefrau Sibylle Matthes, geb. Delitzsch, in Eisenach geboren.

Von 1986 - 1991 besuchte ich die 8. POS in Eisenach bzw. 114. POS in Dresden und wechselte anschließend auf das Ernst-Abbe-Gymnasium in Eisenach, wo ich am 09.07.1998 meine Reifeprüfung ablegte.

Vom November 1998 bis August 1999 leistete ich meinen Wehrdienst bei der 1. Gebirgsdivision ab.

Im Wintersemester 1999/2000 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität zu Göttingen in den Studienfächern Biologie und Chemie für das Lehramt an Gymnasien. Im Wintersemester 2000/2001 immatrikulierte ich mich im Erweiterungsfach Sport für das Lehramt an Gymnasien. Im Wintersemester 2003/2004 nahm ich am ERASMUS-Austauschprogramm teil und studierte Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives in Nizza.

Nach der Anfertigung einer experimentellen Staatsexamensarbeit in der Anorganischen Chemie bei Prof. Dr. U. Klingebiel, bei der ich durch ein Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie gefördert wurde, schloss ich am 22.11.2005 das wissenschaftliche Studium in den Fächern Biologie und Chemie-, am 11.05.2006 im Erweiterungsfach Sport mit dem Ersten Staatsexamen ab.

Am 01.01.2006 begann ich unter Leitung von Prof. Dr. U. Klingebiel mit den Arbeiten der hier vorliegenden Dissertation.

Im Zeitraum 01.10.2002 - 31.07.2003 sowie 01.07.2004 - 21.11.2005 war ich als studentische Hilfskraft, vom 22.11.2005 - 14.06.2007 als wissenschaftliche Hilfskraft der Georg-August-Universität Göttingen beschäftigt. Seit dem 15.06.2007 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Göttingen angestellt. Zum 01.08.2007 war ich für ein Stipendium der Otto-Vahlbruch-Stiftung vorgesehen. Neben der Betreuung von Tutorien, Seminaren und Praktika als Assistent leitete ich im Zeitraum März 2006 bis August 2007 das Schulversuchspraktikum für Lehramtskandidaten.