

Reaktionen von Ketazinen mit halogenfunktionellen Boranderivaten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Thomas Groh

aus Göttingen

Göttingen 2000

D7

Referent: Prof. Dr. A. Meller

Korreferent: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 2000

*Ich wünsche mir die Sternbilder nicht näher,
Ich weiß, wo sie sind, sind sie gut,
Ich weiß, sie genügen denen, die zu ihnen
gehören.*

WALT WHITMAN, *Song of the Open Road*

Meinen Eltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1997 bis Juni 2000 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. A. Meller am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Professor Dr. A. Meller möchte ich neben der großzügigen Unterstützung, der interessanten Themenstellung und der fachlichen Beratung auch für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes danken.

Nicht nur für die unzähligen Kernresonanzspektroskopie-Messungen, sondern auch für zahlreiche Ratschläge, die ständige und unermüdliche Diskussionsbereitschaft und seine aufmerksame Betreuung danke ich besonders Herrn Dr. G. Elter. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. D. Böhler, A. Rehbein und T. Schuchardt für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn Dr. M. Noltemeyer und H.-G. Schmidt für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, bei Herrn Dr. W. Maringele und J. Teichgräber für ihre spontane und unkomplizierte Unterstützung bei der manchmal dringenden Bereitstellung von Labormaterialien und Chemikalien und bei dem technischen Personal für die mir entgegengebrachte große Unterstützung bedanken.

Dr. T. Albrecht, Dr. E. v. Steuber und F. Armbruster möchte ich besonders für ihre unermüdliche Diskussionsbereitschaft und das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. R. Wolfgramm, Dr. B. Jaschke und Dr. J. Niesmann, Dr. H. Witte-Abel und Dr. P. Neugebauer, Dr. E. Gellermann und Dr. M. Jendras, F. Diedrich sowie C. Reiche — besonders für seine nie versiegende Quelle innovativer und belustigender Wortschöpfungen — und N. Helmold bedanken, für die mir erwiesene Hilfsbereitschaft, die zahlreichen Anregungen, die kollegiale Zusammenarbeit und für so manche außerdienstliche, nachmittägliche Zerstreuung sportlicher und geselliger Art.

Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel danke ich für seine Anregungen, die zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. J. Magull möchte ich an dieser Stelle ausdrücklich für seine geduldige Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit mit dem Textsatzsystem $\LaTeX 2_{\epsilon}$ danken.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	iv
Abkürzungen im theoretischen und praktischen Teil	iv
Abkürzungen im Abschnitt Kernresonanzspektren	iv
1 Einleitung	1
1.1 Übersicht über die Eigenschaften der Azine	1
1.2 Physiologische Eigenschaften	1
1.3 Verwendung in der Industrie	2
1.4 Metallkomplexe	2
1.5 Ausgewählte Reaktionen der Azine	2
1.6 Niederkoordinierte Borverbindungen	3
1.7 Intramolekulare Komplexierungsreaktionen bei Elementen der 13. Gruppe - insbesondere bei Bor	4
1.8 Synthese von Diazaboracyclopentenene aus fluorfunktionellen Borylhydrazonen	5
2 Problemstellung	8
3 Ergebnisse und Diskussion	10
3.1 Reaktion von Ketazinen mit Trihalogenboranen am Beispiel von t-Butylmethylketazin	11
3.1.1 Reaktion von dilithiiertem Ketazin I mit Trihalogenbo- ranen im stöchiometrischen Verhältnis 1:2	11
3.1.2 Vergleich der kristallographischen Daten von 1 - 4	14
3.1.3 Dehydrohalogenierung der Diazoniadiboratabicycloocta- diene 2 und 3	16
3.1.4 Gezielte Substitution des Diazadiborabicyclooctadiens 5	17

3.1.5	Umsetzung des monolithiierten Ketazins I mit Trihalogenboranen in äquimolarer Stoffmenge	20
3.1.6	Umsetzung von dilithiiertem Ketazin I mit Trihalogenboranen in äquimolarer Stoffmenge	21
3.2	Darstellung und Umsetzung eines disilylierten Ketazins	21
3.2.1	Umsetzung von Ketazin 12 mit BCl_3	22
3.2.2	Umsetzung des dilithiierten Ketazins 12 mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	22
3.2.3	Umsetzung der dilithiierten Verbindung 12 mit BCl_3	23
3.3	Reaktionen von Ketazinen mit Mono- und Dihalogenboranen	24
3.3.1	Synthese der Diazaboracyclopentene 15 - 17	24
3.3.2	Umsetzung bzw. Darstellung von arylsubstituierten Ketazinen	25
3.3.3	Synthese der Diazaboracyclopentene 18 und 19	26
3.3.4	Reaktion des Ketazins IV mit Difluordiisopropylaminoboran	27
3.3.5	Überlegungen zum Verlauf der Reaktion von Aminodihalogenboranen mit Ketazinen	28
3.3.6	Reaktion von monolithiiertem Ketazin I mit einem Aminodifluorboran	28
3.3.7	Umsetzung von Difluordiisopropylaminoboran mit Ketazin I im Verhältnis 2:1	31
3.3.8	Umsetzung von Ketazin I mit einem Diaminochlorboran	31
3.3.9	Reaktion von Ketazin I mit Aryldihalogenboranen	32
4	Schlußbetrachtung	35
5	Kernresonanzspektren der dargestellten Verbindungen	36
5.1	Durchführung der Messungen	36

6	Präparativer Teil	60
6.1	Allgemeines	60
6.2	Darstellungsvorschriften der Verbindungen 1 - 26	62
6.3	Allgemeine Daten, Bindungslängen und -winkel zur Röntgen- strukturanalyse der Verbindungen 1 - 4, 8, 22 und 25	75
7	Behandlung und Entsorgung der Abfälle	86
8	Zusammenfassung	87
9	Verzeichnis der neuen Verbindungen	94
	Literaturverzeichnis	96

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzungen im theoretischen und praktischen Teil

ber.	berechnet
t-Bu	tert.-Butyl-, t-[C ₄ H ₉]-
DBCP	1,2-Diaza-3-bora-5-cyclopenten
d	Tag
Et	Ethyl-, [C ₂ H ₅]-
gef.	gefunden
gem.	gemäß
h	Stunde
i-Pr	Isopropyl-, i – [C ₃ H ₇]-
Me	Methyl [CH ₃]-
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl, [C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -
Molm	Molekulare Masse
Sdpkt	Siedepunkt
Smf	Summenformel
Smpkt	Schmelzpunkt
SMS	Supermesityl-, 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-, [C ₆ H ₂ (t-C ₄ H ₉) ₃]-
Sublp	Sublimationspunkt
ND	Normaldruck
Ph	Phenyl-, C ₆ H ₆ -
RT	Raumtemperatur
vgl.	vergleiche
X	allg. für Halogen (F, Cl, Br, I)

Fettgedruckte Verbindungen sind isoliert und charakterisiert.

Nicht fettgedruckte Verbindung konnten nicht analysenrein erhalten werden.

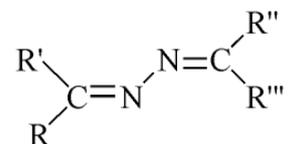
Abkürzungen im Abschnitt Kernresonanzspektren

d	= Dublett	dvd	= Dublett vom Dublett
t	= Triplet	dvsep	= Dublett vom Septett
q	= Quartett	tvd	= Triplet vom Dublett
sep	= Septett	qvsep	= Quartett vom Septett
br	= breites Signal	sepvd	= Septett vom Dublett
		m	= Multiplett

1 Einleitung

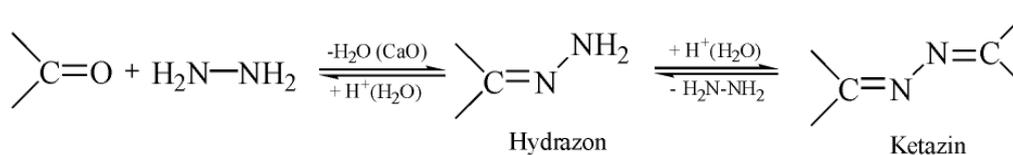
1.1 Übersicht über die Eigenschaften der Azine

Die Azine lassen sich ebenso wie die verwandten Hydrazone als Derivate des Hydrazins auffassen. Dabei werden die Azine mit der allgemeinen Struktur



Schema 1: Charakteristische Struktur von Azinen

bezeichnet, bei denen die Reste R, R', R'' und R''' Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl- bzw. Acylgruppen sein können. Üblicherweise lassen sich die Azine durch doppelte, die Hydrazone durch einfache Kondensation von Carbonylverbindungen und Hydrazin darstellen [1].



Schema 2: Übersicht über die Gleichgewichtsreaktionen von Ketonen mit Hydrazin

Die Chemie der Azine gründet sich auf T. CURTIS, der diese Stoffklasse Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckt und in mehrjähriger Arbeit untersucht hat. Sie sind zumeist gefärbt und besitzen im UV-Spektrum charakteristische Absorptionen. Viele Azine sind fluoreszenzfähig [2].

1.2 Physiologische Eigenschaften

Eine sehr große Anzahl der bereits synthetisierten Azine wurden auf ihre antibakterielle Wirkung untersucht. Es sind tuberkulostatische Wirkungen einer ganzen Reihe aliphatischer und aromatischer Azine in vivo und in vitro überprüft worden. Ferner können bestimmte Azine enzymatische Reaktionen stimulieren. Auch dienen einige Azine zur Herstellung anticancerogener Substanzen [3].

1.3 Verwendung in der Industrie

Azine finden Verwendung in unterschiedlichsten Industriezweigen. Sie dienen als Stabilisatoren für Benzin, Seifen, chlorierte Kohlenwasserstoffe in flüssiger und fester Phase sowie von Industrieölen. Desweiteren dienen sie als Festigungsmittel bei der Verarbeitung von Kunststoffen. Azine werden ebenfalls für die Herstellung von Harzen und Lacken verwendet [3].

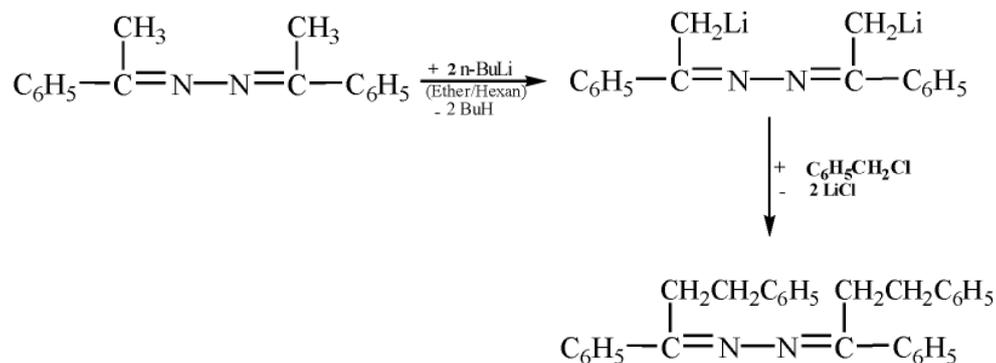
1.4 Metallkomplexe

Azine bilden mit verschiedenen Metallen wie Kupfer, Nickel, Cadmium und Cobalt Komplexe, die selbst bei Temperaturen von über 250 °C stabil sind. Aromatische und unsymmetrische Azine liefern im Unterschied zu aliphatischen Azinen besonders schöne kristalline Komplex-Salze [3].

1.5 Ausgewählte Reaktionen der Azine

Die Chemie der Azine ist wie die der verwandten Hydrazone sehr vielfältig. Die Azine können bei Anwesenheit von Mineralsäuren Azinium-Salze bilden, welche dann als Vorstufe für weitere Reaktionen eingesetzt werden. Große Bedeutung besitzen die Cycloadditionen der Azine. Die Azine aliphatischer Aldehyde und Ketone können unter Einwirkung verschiedener wasserfreier Säuren zu Pyrazolinen cyclisieren. Die wichtigsten Cycloadditionsreaktionen sind die 1,3-dipolaren Cycloadditionen [3, 2].

Ketazine mit einem aciden Wasserstoffatom am α -C-Atom, wie z.B. die methylsubstituierten Ketazine, können unter Einwirkung starker Basen 1,6-Dianionen bilden, die leicht zu neuen Azin-Derivaten umgesetzt werden können [2]. HENNOCH zeigte 1969 mit Acetophenonazin in Hexan/Ether unter Verwendung von 2 Moläquivalenten n-Butyllithium eine Alkylierung mit Benzylchlorid [4].



Schema 3: Alkylierungsreaktion von Azinen unter Verwendung starker Basen

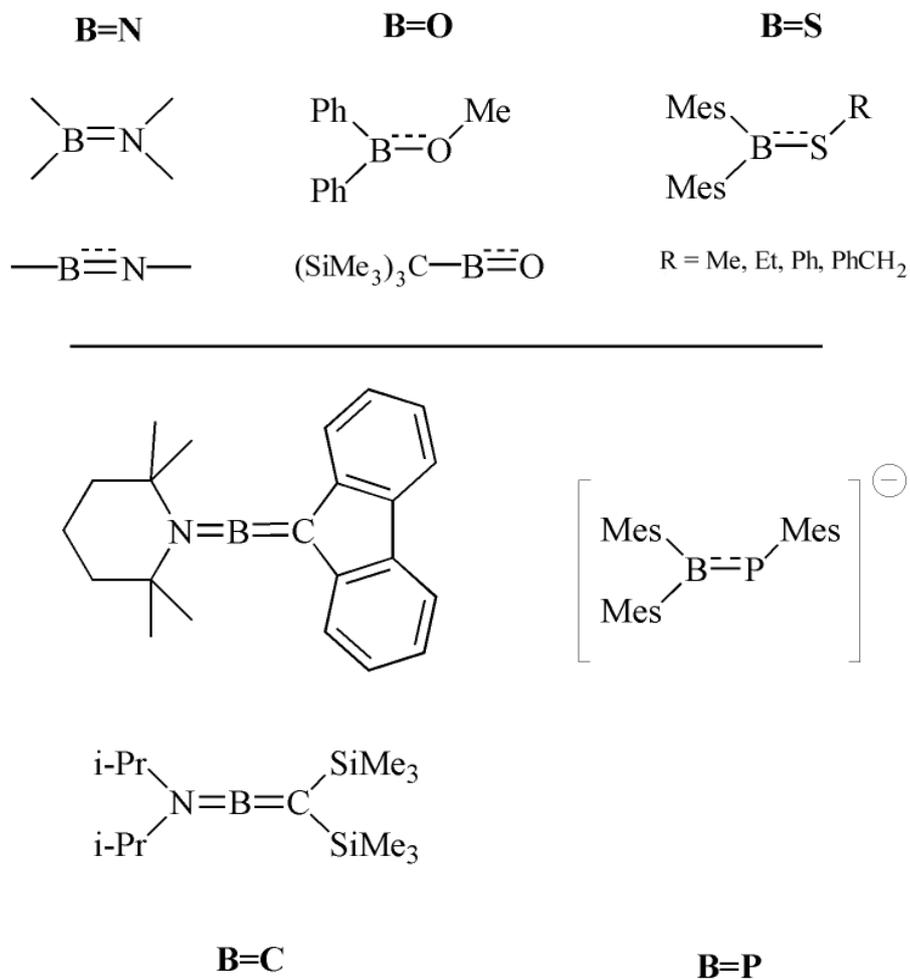
Die 1,6-Dianionen der Ketazine können auch zu Reaktionen mit Halogenverbindungen der Elemente der 13. Gruppe herangezogen werden. Es sind bislang noch keine Untersuchungen zu derartigen Umsetzungen bekannt. Die hier beschriebenen Eigenschaften der Ketazine lassen im Zusammenhang mit den Reaktionen der Elemente der 13. Gruppe auf eine Vielfalt an neuen Substanzklassen hoffen.

1.6 Niederkoordinierte Borverbindungen

In der Chemie des Bors interessierte man sich lange Zeit vorwiegend für Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen des Bors. Mitte der 50er Jahre erfuhr die Bor-Chemie auf dem Gebiet der Bor-Stickstoff-Verbindungen einen nennenswerten Aufschwung. Aufgrund der drei besetzten bzw. vier vorhandenen Valenzorbitale findet man häufig Borverbindungen mit Drei- bzw. Vierfachkoordination [5]. In den siebziger Jahren sind dann aber auch Verbindungen isoliert worden, in denen das Bor noch höher koordiniert vorliegt. Dazu zählen die Polyborane, Carborane, Metallaborane [6] und Metallboride [7].

WIBERG hat schon im Jahr 1948 Verbindungen mit zweifach koordiniertem Bor als Intermediate der Borazinsynthese postuliert [8]. Der experimentelle Nachweis gelang jedoch erst ca. 30 Jahre später mit der Identifizierung der Boroxane in der Gasphase [9, 10, 11, 12]. Bekannt sind mittlerweile eine Vielzahl von Elementen, die mit Bor niedervalente Verbindungen eingehen. Es ist auch möglich, daß der Elektronenmangel des Bors durch π -Donorbindungen eines Substituenten mit einem freien Elektronenpaar ausgeglichen wird. Bekannt sind Verbindungen mit B=N [13], B \equiv N [5], B=O [14, 15, 16, 17], B=S

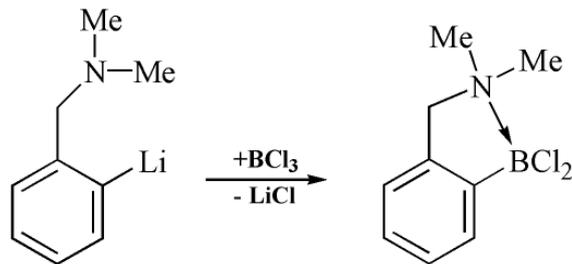
[18, 19], B=C [20, 21, 22, 23, 24, 37], B=P [25] und B=As-Bindungen [26]. Die wichtigsten Verbindungen sind in Schema 4 aufgeführt.



Schema 4: Übersicht über Bor-Mehrfachbindungssysteme

1.7 Intramolekulare Komplexierungsreaktionen bei Elementen der 13. Gruppe - insbesondere bei Bor

Das Prinzip durch intramolekulare Komplexierung instabile Verbindungen der Elemente der 13. Gruppe zu stabilisieren ist nicht neu [27, 28]. Das chelatisierende 2-[(Dimethylamino)methyl]benzol wurde in unserer Arbeitsgruppe einer näheren Untersuchung unterzogen. Entsprechende BX₂-Verbindungen mit X = Chlor und Brom wurden nach Schema 5 durch Lithiierung und Umsetzung mit den entsprechenden Trihalogenboranen in n-Hexan erhalten [29].



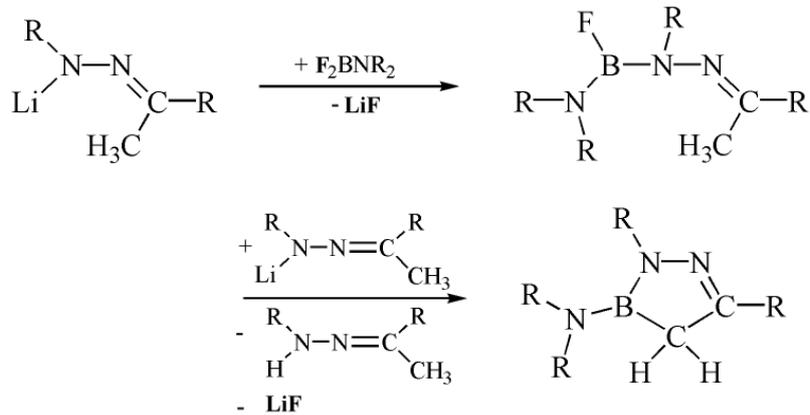
Schema 5: Intramolekulare Chelatisierung von Dihalogenboranen

Die Komplexierung erfolgt dabei über die freien Valenzen des Stickstoffatoms.

Im Vordergrund des Forschungsinteresses stand in weiterführenden Arbeiten aber nicht die sterische Abschirmung des Boratoms, sondern eine aus diesen Ergebnissen gewonnene Möglichkeit zur Darstellung einer koordinativ stabilisierten B=B-Doppelbindung durch Enthalo-genierung des in Schema 5 dargestellten Produkts [30].

1.8 Synthese von Diazaboracyclopenten aus fluor-funktionellen Borylhydrazonen

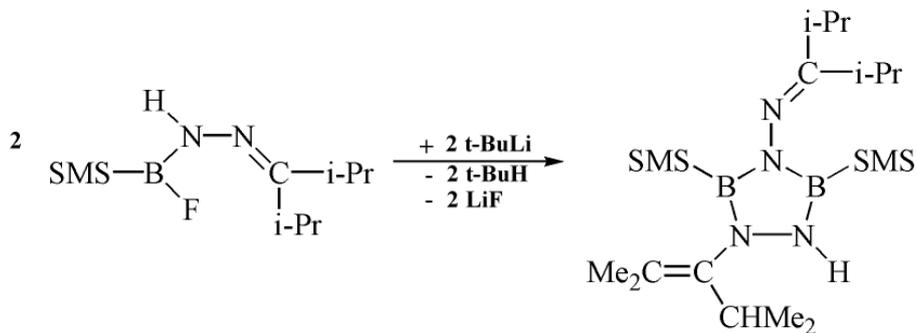
Methylsubstituierte Hydrazone besitzen genau wie die entsprechenden Keta-zine am α -C-Atom acide Wasserstoffatome. Unter Verwendung starker Basen bilden die Hydrazone 1,4-Dianionen, die mit Dihalogenboranen versetzt zu Diazaboracyclopenten, im folgenden als DBCP bezeichnet, reagieren. KLIN-GEBIEL et. al. zeigten, daß die intramolekulare Cyclisierung nach Darstellung eines halogenfunktionellen Borylhydrazons durch anschließende Dehydrohalo-genierung erfolgen kann.



Schema 6: Intramolekulare Cyclisierung eines halogenfunktionellen Borylhydrazons

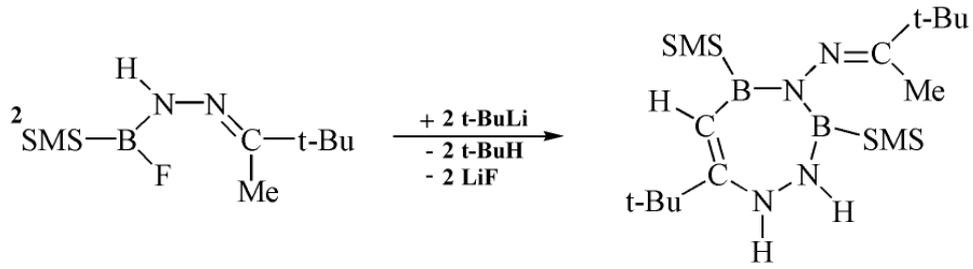
Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Hydrazon begünstigen dabei den Ringschluß, da sich durch ihre Größe sowohl der B-N-N-Winkel als auch der N-N=C-Winkel verkleinern. Die daraus resultierende Annäherung der reaktiven Zentren erleichtert die Cyclisierung [31].

Borylhydrazone müssen aber nicht zwangsläufig in dieser Weise cyclisieren. In der Arbeit von GESCHWENTNER aus unserem Arbeitskreis sind bei vergleichbaren Reaktionen Heterocyclen ganz anderer Art entstanden [32].



Schema 7: Synthese eines Triazadiboracyclopentans

Noch ungewöhnlicher verläuft die Cyclisierung des Borylhydrazons mit einer Methyl- und einer t-Butylgruppe als Hydrazonrest. Es entsteht sowohl eine endocyclische als auch eine exocyclische Doppelbindung [32].



Schema 8: Synthese eines Triazadiboracycloheptens

2 Problemstellung

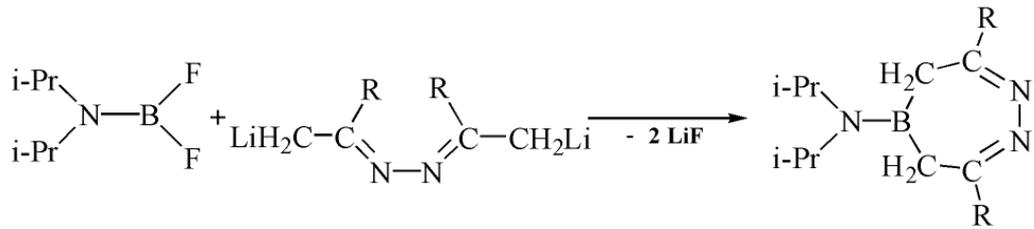
Ketazine können unter Einwirkung starker Basen 1,6-Dianionen bilden. HENNOCH hat gezeigt, daß nach Metallierung des Acetophenonazins eine Alkylierung mit Benzylchlorid möglich ist [4].

Fraglich ist, ob sich so metallierte Ketazine auch mit Boranen umsetzen lassen. Die große Affinität der Lewissäure Bor zu den im Azin vorhandenen Stickstoffatomen als Lewisbasen lassen auf Wechselwirkungen hoffen, die die Bor-Azinchemie grundlegend von der HENOCHS unterscheiden sollte. Denkbar wäre eine Stabilisierung der Folgeprodukte über intramolekulare Adduktbindungen zwischen den Azinstickstoffatomen und den Boratomen, wie es in ähnlicher Weise in unserem Arbeitskreis beobachtet wurde [27, 29].

In der Literatur sind noch keine Umsetzungen von Boranen mit Ketazinen beschrieben. Daher sollte es möglich sein, eine Vielzahl bisher unbekannter Verbindungen bzw. Substanzklassen zu isolieren und Aufschlüsse über die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Verbindungen zu erhalten.

Das vordringlichste Ziel dieser Arbeit ist zu untersuchen, ob und in welcher Weise metallierte Ketazine mit Boranen reagieren. Dabei soll durch Wahl von Substituenten mit unterschiedlichem sterischen Anspruch am Ketazin eine Abhängigkeit zwischen den verwendeten Substituenten und der Entstehung möglicher unterschiedlicher Folgeprodukte ermittelt werden. Es soll auch eine Abhängigkeit zwischen den entstehenden Produkten und Boranen mit unterschiedlichen Resten untersucht werden. Zum Einsatz kommen dabei Diaminohalogenborane, Aminodihalogenborane, Aryldihalogenborane und die Trihalogenborane.

Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, daß lithiierte Hydrazone an 1- und 4-Position metalliert werden können und mit Dihalogenboranen versetzt zu Diazaboracyclopenten reagen. Die Hydrazone cyclisieren dabei über die metallierten Stickstoff- und α -C-Atome [31, 35]. Im Gegensatz dazu sollten die Ketazine nur über die metallierten α -C-Atome in 1- und 6-Position cyclisieren können. Analog zu Schema 3 auf Seite 3 sollte ein Ringschluß über die jeweiligen Methylgruppen bzw. CH_2 -Gruppen des eingesetzten Ketazins und das Boratom des Borans möglich sein und so ein siebengliedriger Ring entstehen.



Schema 9: Denkbare Reaktionsverlauf am Beispiel eines dilithiierten Ketazins mit Difluordiisopropylaminoboran

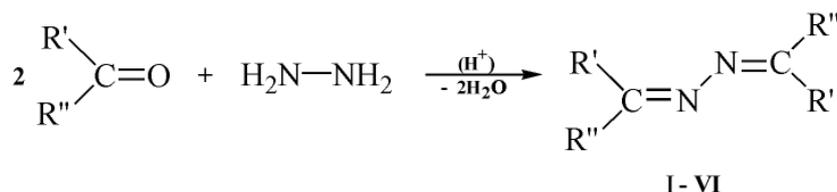
Daher ist ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit herauszufinden, ob und in welcher Weise mit den Borylketazinen Heterocyclen aufgebaut werden können.

Da die darzustellenden Borylazine noch acide Wasserstoffatome besitzen, ist eine Untersuchung der Folgechemie, die sich durch die Möglichkeit zur Halogenwasserstoffeliminierung ergibt, von weiterem Interesse. Es sollten sich BX-CH-Gruppierungen ergeben, die bei entsprechender Dehydrohalogenierung eine B=C-Doppelbindung entstehen lassen können. Diese Doppelbindungssysteme sind bislang sehr selten beobachtet worden [20, 21, 22, 23, 24, 37]. So soll untersucht werden, ob sich die dargestellten Borylazine als Precursor für B=C-Doppelbindungen eignen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen wie die verschiedenen Ketazine sowie die Alkyl- bzw. Aminoborane wurden in Anlehnung an die Literaturvorschriften dargestellt. Literaturhinweise zur Darstellung der entsprechenden Verbindungen befinden sich im präparativen Teil.

Symmetrische Ketazine lassen sich quantitativ aus den entsprechenden Ketonen und Hydrazin in Anwesenheit katalytischer Mengen H^+ durch intermolekulare Kondensation darstellen.



Schema 10: Darstellung der Ketazine I - VI aus Hydrazin und Ketonen

Substituenten						
$R' =$	t-Bu	i-Pr	Et	Me	Et	i-Pr
$R'' =$	Me	Me	Me	Me	Et	i-Pr
Verbindung	I	II	III	IV	V	VI

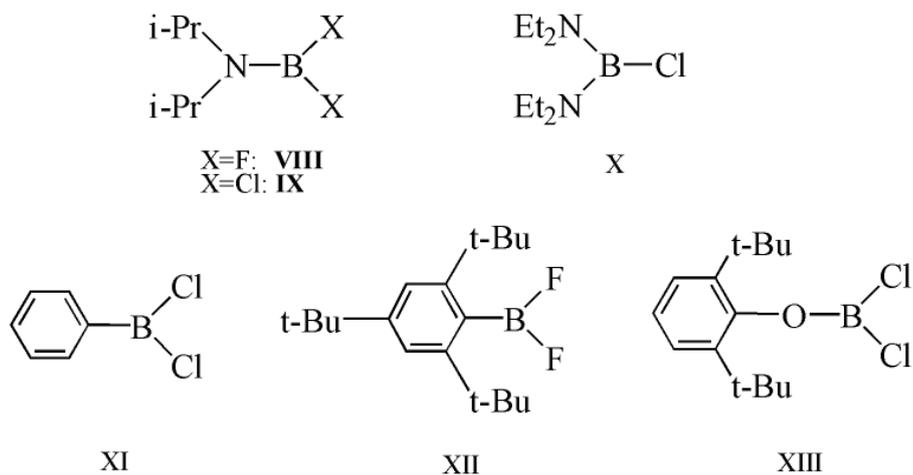
Tabelle 1: Substituenten der verwendeten Ketazine I - VI

Diese Methode ist für die Darstellung unsymmetrischer Ketazine nur eingeschränkt anwendbar. Die eingesetzten Ketone reagieren mit dem entsprechenden Hydrazon vor allem zum symmetrischen Ketazin [2]. Aus diesem Grund sind die unsymmetrischen Ketazine hier nicht weiter untersucht worden.

Die Arbeit gliedert sich in zwei wesentliche Teilbereiche. Dabei wurden die dargestellten Ketazine

1. mit Trihalogenboranen ($BF_3 \cdot OEt_2$, BCl_3 , BBr_3 , BI_3) und
2. mit Aminodihalogenboranen, Bisaminohalogenboranen, Arylboranen und einem Phenoxydihalogenboran (vgl. Schema 11)

versetzt.



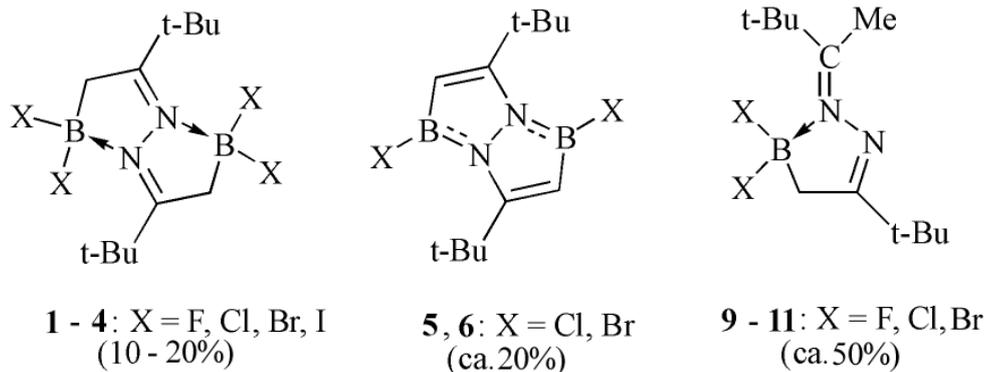
Schema 11: Verwendete Borane VIII - XIII

3.1 Reaktion von Ketazinen mit Trihalogenboranen am Beispiel von t-Butylmethylketazin

Ketazine mit einem aciden H-Atom am α -C-Atom, wie die methylsubstituierten Ketazine, können unter Einwirkung starker Basen 1,6-Dianionen bilden [4], die mit Halogenboranen versetzt werden und zu neuen Substanzklassen reagieren. Das t-Butylmethylketazin I vereint zwei wesentliche Eigenschaften. Zum einen sind die Methylgruppen metallierbar, und zum anderen besitzt es durch die t-Butylgruppen einen stabilisierenden Effekt für die Folgeprodukte. Aus diesen Gründen wird es in diesem Teil der Arbeit ausschließlich verwendet.

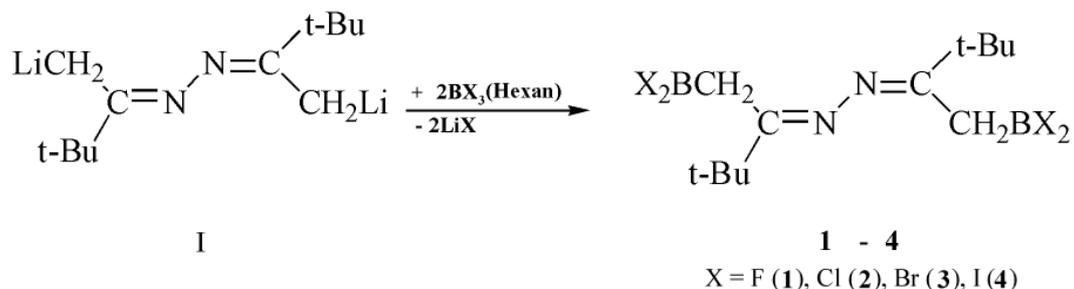
3.1.1 Reaktion von dilithiiertem Ketazin I mit Trihalogenboranen im stöchiometrischen Verhältnis 1:2

Die Reaktion von Ketazin I mit der doppelten Stoffmenge von n-Butyllithium verläuft innerhalb von vier Stunden Rückflußkochen quantitativ. Das konnte durch Auswiegen der Menge des freigewordenen Butans bestätigt werden. Die anschließende Umsetzung mit Trihalogenboranen (X = Fluor, Chlor, Brom, Iod) im Überschuß ergibt immer ein Produktgemisch aus drei im konstanten Verhältnis zueinander stehenden Substanzen.



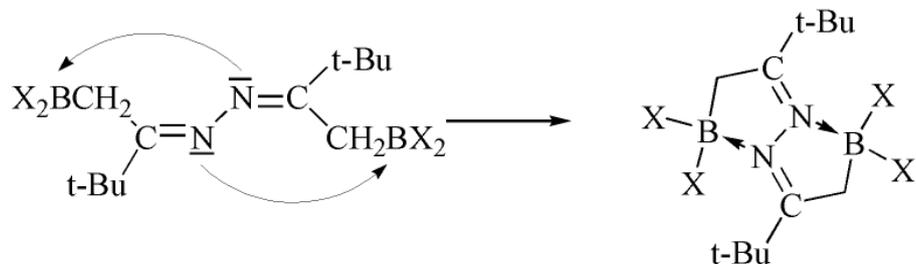
Schema 12: Übersicht über die entstehenden Reaktionsprodukte

Bei der Reaktion entstehen die Diazoniadiboratabicyclooctadiene **1 - 4** als Disubstitutionsprodukte in Ausbeuten von maximal 20%. Aufgrund der in jedem Fall vorhandenen Nebenreaktionen war es nicht möglich, die Ausbeuten der Verbindungen **1 - 4** wesentlich zu steigern.



Schema 13: Reaktion von dilithiertem Ketazin I mit Trihalogenboranen im Verhältnis 1:2

Die Analyse der ^{11}B -NMR-Spektren weist auf Grund der Signalschärfe und -verschiebungen von δ 6.7 für X = Fluor bis δ -34.2 für X = Iod auf eine Viefachkoordination des Boratoms in Lösung hin. Der Befund kann durch eine 1,5-Cyclisierung über Koordination mit den freien Valenzen der Azinstickstoffatome und den lewissauren Boratomen erklärt werden. Beobachtet wurden ähnliche intramolekulare Chelatisierungsreaktionen über freie Valenzen des Stickstoffatoms zur Stabilisierung von Verbindungen der 13. Gruppe in unserem Arbeitskreis [27, 29].



Schema 14: Intramolekulare Chelatisierung der Verbindungen 1 - 4

Durch Umkristallisation der entstandenen Diazoniadiboratabicyclooctadiene 1 - 4 in Dichlormethan können röntgenstrukturtaugliche Kristalle erhalten werden, die π -Donorbindungen zwischen den Stickstoff- und Boratomen und damit ein bicyclisches System belegen. Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur der Verbindungen 1 exemplarisch. Weiß sind Doppelbindungen und gestrichelt $N \rightarrow B$ -Adduktbindungen gezeichnet.

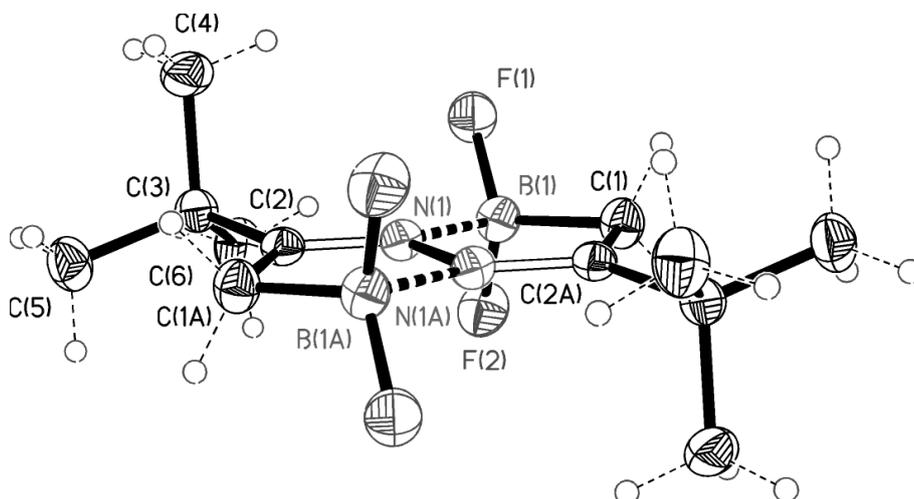


Abbildung 1: Röntgenstruktur von Verbindung 1. Gezeigt sind die anisotropen Auslenkungsparameter mit 50%iger Wahrscheinlichkeit

Die Kristallstruktur der Verbindung 4 weicht bereits erheblich von den Strukturen der anderen Verbindungen ab und ist in Abbildung 2 gezeigt.

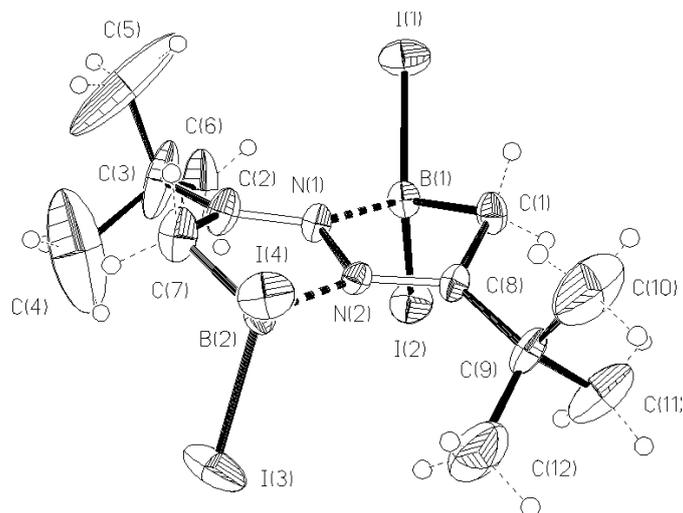


Abbildung 2: Röntgenstruktur von Verbindung **4**. Gezeigt sind die anisotropen Auslenkungsparameter mit 50%iger Wahrscheinlichkeit

3.1.2 Vergleich der kristallographischen Daten von **1** - **4**

Der Vergleich der aus den Röntgenstrukturen gewonnen Daten von **1** bis **3** zeigt eine gute Übereinstimmung, während die Daten der Verbindung **4** teilweise erheblich von denen der anderen Verbindungen abweichen.

Bindungswinkel	Verb. 1 X = F	Verb. 2 X = Cl	Verb. 3 X = Br	Verb. 4 X = I
N(1)-N(1)#1-B(1)	107.80(11)	107.71(13)	107.3(4)	106.6(5)
C(1)-B(1)-N(1)	97.97(10)	99.86(11)	100.7(3)	99.0(6)
N(1)-B(1)-X(1)	107.10(10)	109.02(9)	112.0(3)	114.4(5)
C(2)#1-C(1)-B(1)	106.76(11)	106.54(11)	105.9(4)	104.5(6)
C(1)-B(1)-X(1)	116.16(11)	111.65(11)	111.4(3)	109.7(6)
$\sum (\sphericalangle)$	539.36	538.61	539.6	532.9

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Vergleich

Für die Verbindungen **1** - **3** ist das fünfgliedrige Ringsystem nahezu eben. Lediglich bei **4** weicht die gefundene Innenwinkelsumme um 7.1° von der Winkelsumme eines planaren fünfgliedrigen Ringes ab. Außerdem ist diese Verbindung nicht mehr symmetrisch aufgebaut (vgl. Abbildung 3).

Die Planarität des Bicyclosystems scheint weitgehend unabhängig von den Halogensubstituenten zu sein (Iod ausgenommen).

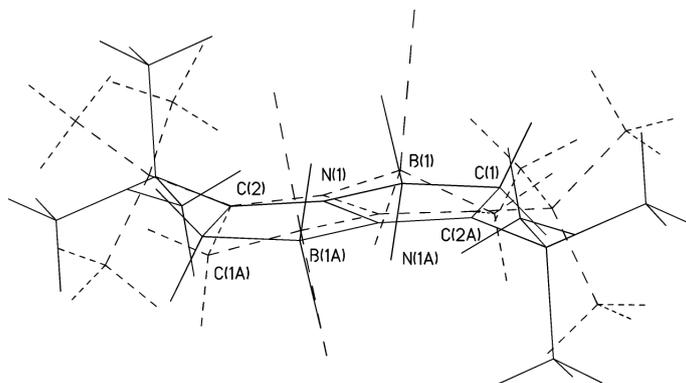


Abbildung 3: Vergleich von **1** (—) mit **4** (- - -)

Bindungslängen	Verb. 1 X = F	Verb. 2 X = Cl	Verb. 3 X = Br	Verb. 4 X = I
X(1)-B(1)	1.382(2)	1.855(2)	2.025(5)	2.239(9)
N(1)-N(1)#1	1.443(2)	1.460(1)	1.475(6)	1.488(8)
C(1)-C(2)#1	1.485(2)	1.487(2)	1.484(6)	1.493(11)
C(2)-C(3)	1.522(2)	1.522(2)	1.516(6)	1.509(11)
N(1)-C(2)	1.300(2)	1.306(2)	1.302(6)	1.302(10)
N(1)-B(1)	1.666(2)	1.608(2)	1.594(6)	1.584(10)
C(1)-B(1)	1.600(2)	1.588(2)	1.590(6)	1.588(12)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] der Diazoniadiboratabicyclooctadiene **1** - **4** im Vergleich

Eine nähere Betrachtung der Bindungslängen von B(1)-X(1) in der Reihe Fluor – Iod, läßt eine Verlängerung dieser Bindung bei gleichzeitiger Verkürzung der koordinativen Bindung N(1) \rightarrow B(1) von 1.666 \AA bis 1.584 \AA mit letztlich eindeutigem Einfachbindungscharakter erkennen. PAETZOLD gibt für eine B–N-Einfachbindung im Mittel eine Bindungslänge von 1.590 \AA an [33].

Die Bor-Stickstoff-Wechselwirkung zeigt sich auch in der elektronischen Umgebung des Boratoms. So sind hier ^{11}B -NMR-Verschiebungen bei Fluor von +6 ppm bis hin zum Iod von -34 ppm zu verzeichnen. Zum Vergleich findet man in der Literatur [34] Borverschiebungen für die Verbindungen des Typs $\text{R}'_3\text{B}-\text{NR}_3$ von -9 bis +5 ppm. Das tetrakoordinierte Bor weist im Lewis-Säure-Base-Komplex Dichlor-(phenyl-)boran mit Dimethylamin sogar eine Verschie-

bung von $\delta=10.9$ ppm auf. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zeigen damit deutlich hochfeldverschobene ^{11}B -NMR-Signale, was die Tetra-koordination letztlich bestätigt.

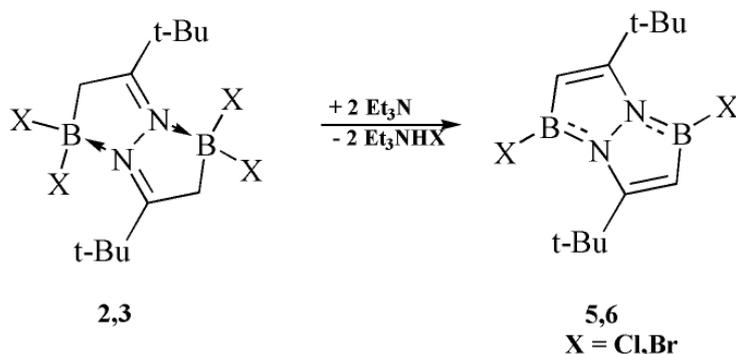
Diese elektronenreiche Umgebung des Bors wird auch in den ^{13}C -Verschiebungen der C=N-Doppelbindung deutlich. Bei den hier dargestellten Verbindungen ist eine erhebliche Verschiebung des Signals ins Tieffeld von $\delta=200$ ppm zu beobachten. Diazaboracyclopentene mit einer Diisopropylaminogruppe am Boratom anstelle zweier Halogenatome zeigen im Mittel Verschiebungen von $\delta=160$ ppm [35]. Ferner zeigen Untersuchungen an C=N-Systemen mit Alkylresten maximale ^{13}C -Verschiebungen von $\delta=150$ ppm - 170 ppm [36]. Offenbar wirken sich einerseits die Adduktbindung des benachbarten Stickstoffs und der elektronenziehende Effekt der zwei Halogenatome am Boratom entschirmend auf das C-Atom, andererseits π -Donorbindungen von den freien Elektronenpaaren der Halogenatome abschirmend auf das Boratom aus, so daß derartige Verschiebungen in den hier isolierten Verbindungen zu beobachten sind.

3.1.3 Dehydrohalogenierung der Diazonidiboratabicyclooctadiene **2** und **3**

Neben den Diazonidiboratabicyclooctadienen findet sich in der Reaktionslösung gemäß Schema 13 auf Seite 12 auch eine dehydrohalogenierte bicyclische Form mit einem konjugierten π -Elektronensystem in Ausbeuten um 20%. Im Falle von X= Chlor und X = Brom konnten diese Verbindungen anhand ihrer ^1H -, ^{11}B -NMR- und Massenspektren nachgewiesen werden (vgl. Schema 12, S. 12). Diese Diazadiboratabicyclooctadiene entstehen vermutlich durch Reaktion des dilithiierten Ketazins in der Reaktionslösung, welches dabei als HCl- bzw. HBr-Fänger wirkt. Das erklärt gleichzeitig auch das Entstehen des dritten, monosubstituierten Azaazoniaboratabicyclopentens, bei dem das lithiierte Ketazin in der Reaktionslösung partiell als HX-Fänger gewirkt hat und nur noch eine lithiierte Methylgruppe zur Substitution zur Verfügung steht. Beide Verbindungsklassen, die dehydrohalogenierte bicyclische Form wie auch die monosubstituierte monocyclische Form lassen sich aufgrund ähnlicher Massen und Löslichkeiten hier nicht aus dem Reaktionsgemisch isolieren.

Es gelingt aber, die Diazadiboratabicyclooctadiene **5** und **6** auf direktem Weg zu synthetisieren. Hierzu wird Triethylamin im 4-fachen Überschuß als HCl-

bzw. HBr-Fänger verwendet, um **5** und **6** aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen in Ausbeuten um 60% darzustellen.



*Schema 15: Gezielte Dehydrohalogenierung der Diazonidiboratabicyclooctadiene **2** u. **3** durch Triethylamin*

Die Verbindungen **5** und **6** sind sublimierbare Feststoffe und in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich. Sie sind unter Feuchtigkeitsausschluß über Wochen haltbar.

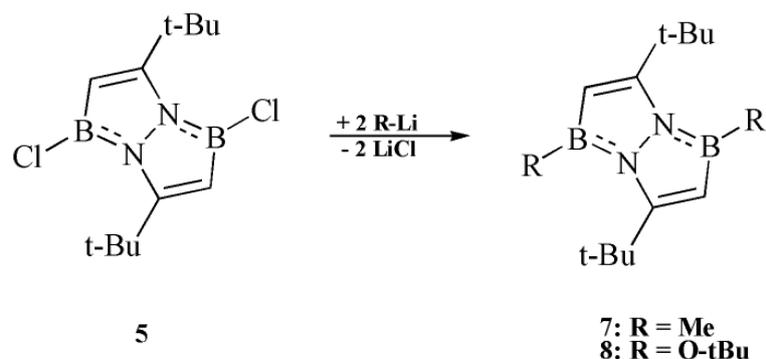
Bemerkenswert ist die Entstehung der Verbindungen **5** und **6**. Die Dehydrohalogenierung sollte zwischen der CH₂-Gruppe und der BX₂-Gruppe stattfinden und eine sehr reaktive B=C-Doppelbindung entstehen lassen. Die ¹¹B-NMR-Daten weisen mit einer Verschiebung von $\delta = 33$ ppm auf ein sp²-hybridisiertes Boratom in Form einer Bor-Stickstoff-Bindung hin, nicht aber auf eine B=C-Doppelbindung, die erwartungsgemäß tieffeldverschoben bei etwa $\delta = 55$ ppm zu finden sein sollte [23, 37, 38].

Wegen der guten Löslichkeit der Verbindungen ist es bislang nicht gelungen, röntgenstrukturtaugliche Einkristalle zu gewinnen. Durch eine gezielte Substitution der verbleibenden Halogenatome und eine geeignete Wahl der Substituenten sollte die Löslichkeit verändert und somit die Kristallisierbarkeit erleichtert werden, um letztlich die gefundenen NMR-Daten und die vorgeschlagene Struktur zu bestätigen.

3.1.4 Gezielte Substitution des Diazadiborabicyclooctadiens **5**

Durch Substitution von **5** mit Methyllithium bei 0 °C erhält man in großen Ausbeuten die bicyclische Verbindung **7** als weißen Feststoff. Auch diese Verbindung zeigt eine zu hohe Löslichkeit und ist für eine Kristallisation unge-

eignet. Eine Substitution mit t-Butyllithium führt zu keinem isolierbaren Produkt, da die im Ringsystem schon vorhandenen t-Butylgruppen des Ketazins zu voluminös sind und eine Substitution verhindern. Erst durch Substitution mit lithiiertem t-Butanol erhält man Verbindung **8** als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 64%.



Schema 16: Gezielte Substitution des Diazadiborabicyclooctadiens **5** mit Methyllithium bzw. Lithium-t-butanolat

Abbildung 4 zeigt die Röntgenstruktur der durch Umkristallisation in n-Hexan gewonnenen Kristalle von **8**.

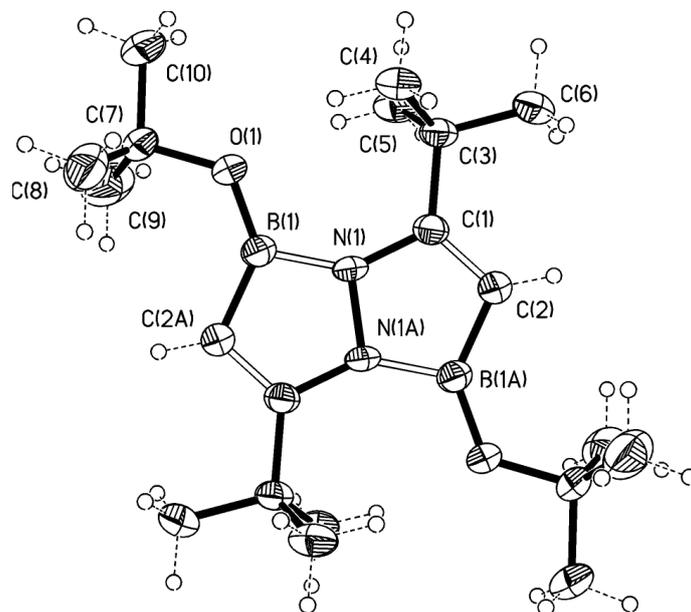


Abbildung 4: Molekülstruktur von **8**

Tabelle 4 zeigt den Vergleich der Bindungslängen von Verbindung **1** mit **8**.

Verbindung **1** weist zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatom (N(1)-C(2)) eine Bindungslänge von 1.300 Å auf, die sich nach Dehydrohalogenierung und

Verbindung 1	Bindungsl. [\AA]		Verbindung 8
	X = F	R = O-tBu	
X(1)-B(1)	1.382(2)	1.357(2)	B(1)-O(1)
N(1)-N(1)#1	1.443(2)	1.420(2)	N(1)-N(1)#1
C(1)-C(2)#1	1.485(2)	1.352(2)	C(1)-C(2)#1
N(1)-C(2)	1.300(2)	1.400(2)	N(1)-C(1)
N(1)-B(1)	1.666(2)	1.456(2)	N(1)-B(1)
C(1)-B(1)	1.600(2)	1.526(2)	B(1)-C(2)#1

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **1** und **8** im Vergleich

Substitution bei **8** auf 1.400 \AA verlängert. Die C-C-Einfachbindung in **1** (C(1)-C(2)#1) mit einer Länge von 1.458 \AA verkürzt sich im Reaktionsverlauf auf 1.352 \AA entsprechend einer C-C-Doppelbindung. Noch deutlicher wird die Bindungsverkürzung bei der Untersuchung der Adduktbindung N(1)→B(1) der Ausgangsverbindung von 1.666 \AA auf letztlich 1.456 \AA .

Tabelle 5 zeigt den Vergleich der Bindungswinkel der beteiligten Atome des bicyclischen Ringsystems von **1** mit **8**.

Verbindung 1	Bindungsw. [$^\circ$]		Verbindung 8
	X = F	R = O-tBu	
N(1)#1-N(1)-B(1)	107.80(11)	108.76(11)	N(1)#1-N(1)-B(1)
C(1)-B(1)-N(1)	97.97(10)	103.59(10)	N(1)-B(1)C(2)#1
N(1)-B(1)-X(1)	107.10(10)	120.78(11)	N(1)-B(1)-O(1)
C(2)#1-C(1)-B(1)	106.76(11)	107.82(11)	C(1)-C(2)-B(1)#1
C(1)-B(1)-X(1)	116.16(11)	135.63(12)	C(2)#1-B(1)-O(1)
Σ (InnenC)	539.36	540.0	

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **1** und **8** im Vergleich

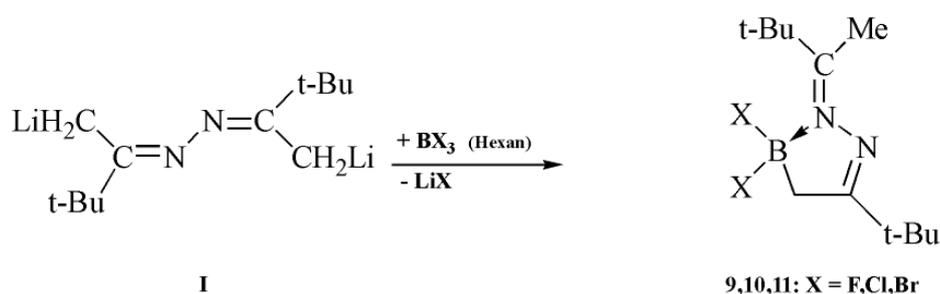
Die Summe der Innenwinkel eines der beiden fünfgliedrigeren Ringe des bicyclischen Systems beträgt bei **8** genau 540°. Die Winkelsumme der an beiden Ringen beteiligten Stickstoffatome beträgt 360°. Das läßt eindeutig auf ein planares bicyclisches System schließen. Die C(1)-C(2)#1-Bindung besitzt eine Länge von 1.352 \AA und weist damit einen eindeutigen Doppelbindungscharakter auf. Auch die B(1)-N(1)-Bindung besitzt mit einer Länge von 1.456 \AA einen

großen π -Bindungsanteil (z. Vgl. eine B-N-Einfachbindung: 1.580 Å [33]). Für die Länge einer B-N-Doppelbindung schlägt PAETZOLD 1.41 Å vor [33].

Diese Ergebnisse bestätigen die gefundenen NMR-Daten. Das Diazadiborabicyclooctadien stabilisiert sich nach der Dehydrohalogenierung durch Verschiebung des konjugierten π -Elektronensystems von einer hypothetischen B=C-Doppelbindung zu einer bindungsenergetisch günstigeren und damit stabileren Konfiguration, welche eine B-N-Bindung mit hohem π -Bindungsanteil besitzt. Alle weiteren Doppelbindungen des Ringsystems verschieben sich deshalb um eine Position.

3.1.5 Umsetzung des monolithierten Ketazins I mit Trihalogenboranen in äquimolarer Stoffmenge

Die dritte Substanzklasse, die bei der Umsetzung nach Schema 13 auf Seite 12 mit den größten Ausbeuten anfällt, ist ein fünfgliedriges Ringsystem mit einer intramolekularen N→B-Adduktbindung. Diese Azaazoniaboratacyclopentene erhält man direkt und quantitativ durch Umsetzung von einfach lithiiertem Ketazin mit Trihalogenboranen.



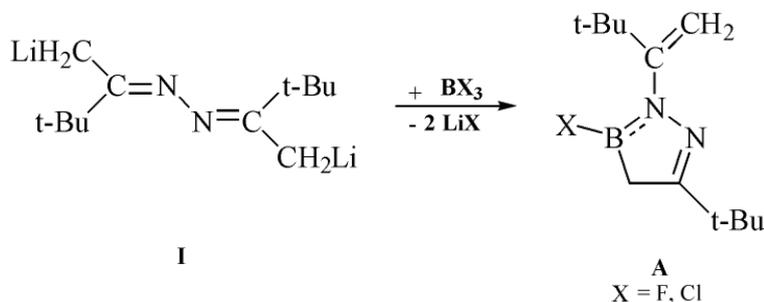
Schema 17: Darstellung der Azaazoniaboratacyclopentene 9 - 11

Es handelt sich bei den Verbindungen 9 - 11 um sublimierbare weiße bis gelbliche Feststoffe. Diese Azaazoniaboratacyclopentene enthalten zum einen ein vierfach koordiniertes Boratom und zum anderen ein, wenn auch nur über drei Bindungen ausgedehntes, konjugiertes π -Elektronensystem, was zusätzlich zur Stabilisierung der Verbindungen beiträgt.

Nach Zugabe von Dehydrohalogenierungsreagenzien wie n-Butyllithium, Triethylamin oder die starke Base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en läßt sich kein Folgeprodukt mehr isolieren.

3.1.6 Umsetzung von dilithiiertem Ketazin I mit Trihalogenboranen in äquimolarer Stoffmenge

Umsetzungen des dilithiierten Ketazins I mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und BCl_3 im Molverhältnis 1:1 zeigen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die gewünschte Verbindung A nur in Spuren.

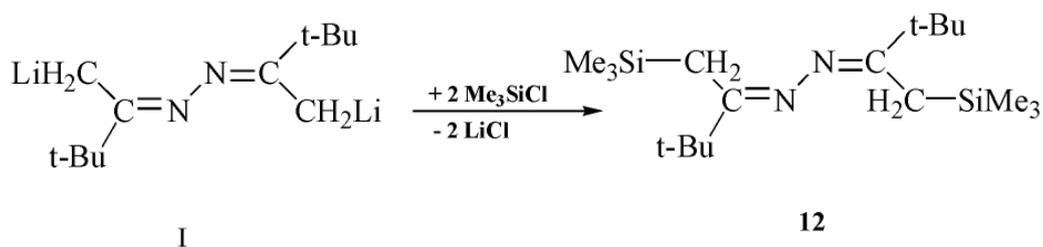


Schema 18: Versuchte Darstellung eines DBCP mit Halogenfunktion

Charakteristisch für diese Verbindung wäre ein Dublett der exocyclischen CH_2 -Gruppe bei einer Verschiebung von $\delta \approx 5$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, was marginal zu beobachten war. Es gelang nicht, diesen Verbindungstyp zu isolieren. Vermutlich ist die Reaktivität der Verbindung und damit die Tendenz bei der Aufarbeitung zu polymerisieren zu hoch.

3.2 Darstellung und Umsetzung eines disilylierten Ketazins

Durch Umsetzung des dilithiierten t-Butylmethylketazins I mit der doppelten Stoffmenge Trimethylchlorsilan erhält man Verbindung 12 in hoher Ausbeute als eine farblose Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt.



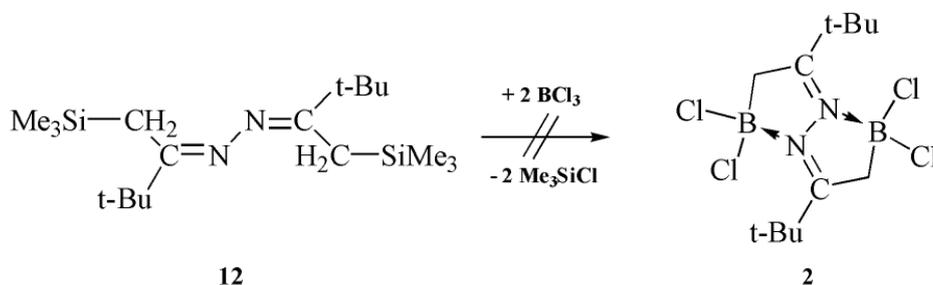
Schema 19: Darstellung des disilylierten Ketazins 12

Die Verbindung soll als Ausgangsverbindung für die Umsetzung mit Trihalogenboranen dienen, wobei eine Trimethylhalogensilanabspaltung erwartet wird.

3.2.1 Umsetzung von Ketazin **12** mit BCl_3

Die Ausbeute für die Darstellung des Diazoniadiboratabicyclooctadiens **2** beträgt nach Schema 13 auf Seite 12 ca. 20%. Eine Ausbeutesteigerung konnte aus den schon besprochenen Gründen nicht erreicht werden (vgl. Kapitel 3.1.1 auf Seite 11).

Durch die Umsetzung von disilyliertem t-Butylmethylketazin mit Trichlorboran im Verhältnis 1:2 sollte das entsprechende Diazadiboratabicyclooctadiene durch Trimethylchlorsilanabspaltung dargestellt werden.

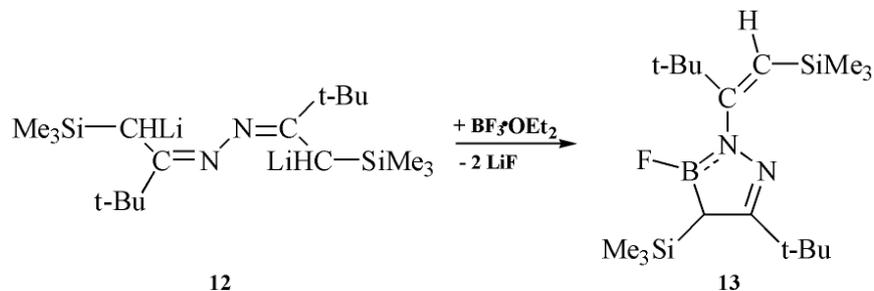


Schema 20: Umsetzung von **12** mit BCl_3

Es wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ BCl_3 einkondensiert und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf RT erwärmt. Eine Überprüfung im ^{11}B -NMR-Spektrum lieferte nur Ausgangsverbindungen, aber kein Hinweis auf das durch Trimethylchlorsilanabspaltung entstandene Produkt **2**.

3.2.2 Umsetzung des dilithiierten Ketazins **12** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Nach Umsetzung von dilithiiertem Ketazin **12** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ lässt sich keine Trimethylfluorsilanabspaltung beobachten. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung kann das Produkt **13** isoliert werden.

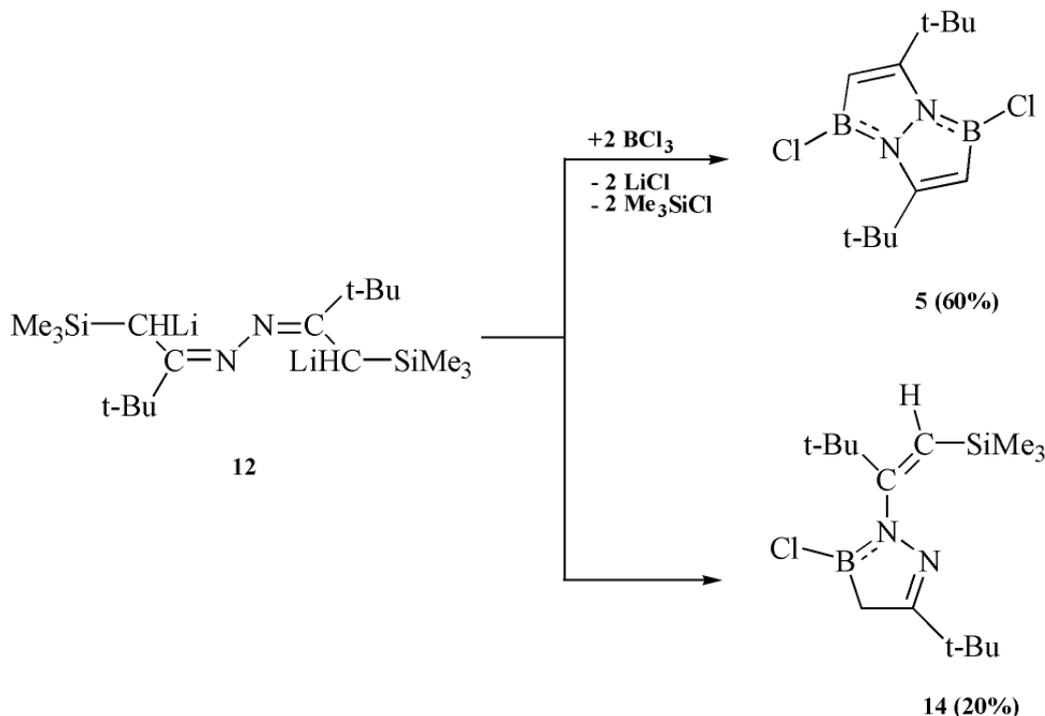


Schema 21: Darstellung von **13** aus dem disilylierten Ketazin **12**

Verbindung **13** ist eine leuchtend rote Flüssigkeit und unter Feuchtigkeitsausschluß über Wochen haltbar. Diese Verbindung unterscheidet sich von den auf Seite 20 erwähnten Azaazoniaboratacyclopentenene auf zweierlei Weise. Die Vierfachkoordination des Boratoms ist einer dreifachen Koordination gewichen. Damit einhergehend ist das konjugierte π -Elektronensystem über fünf Bindungen ausgeweitet. Die gewonnene Stabilität, verstärkt durch die sterische Abschirmung durch die tert.-Butyl- bzw. SiMe_3 -Gruppe läßt sodann ein in den Heterocyclus eingebettetes Boratom mit einer Halogenfunktion zu. Verbindung **13** ist die erste Verbindung, die in einem Diazaboracyclopenten ein dreifach koordiniertes Boratom mit einer Halogenfunktion enthält.

3.2.3 Umsetzung der dilithiierten Verbindung **12** mit BCl_3

Zunächst wurde das Ketazin **12** mit 2 Moläquivalenten n-Butyllithium versetzt. Nachdem die Lithiierung abgeschlossen war (vgl. Kapitel 3.2.2; die dilithiierte Spezies muß also vorgelegen haben), wurde die Reaktionslösung zu 2 Moläquivalenten BCl_3 bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. In der Reaktionslösung reagiert das dilithiierte Ketazin zum einen durch zweifache Trimethylchlorsilanabspaltung zu der erwünschten, ungesättigten bicyclischen Verbindung **5** und zum anderen zu Verbindung **14**. Die Entstehung ist vergleichbar mit der in Abschnitt 3.1.3 auf Seite 16 beschriebenen Reaktion, wo das lithiierte Ketazin als partielles Dehydrochlorierungsreagens wirken muß.



Schema 22: Darstellung von **5** und **14** durch Trimethylchlorsilanabspaltung

Es handelt sich bei **14** um einen leuchtend gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 41 °C.

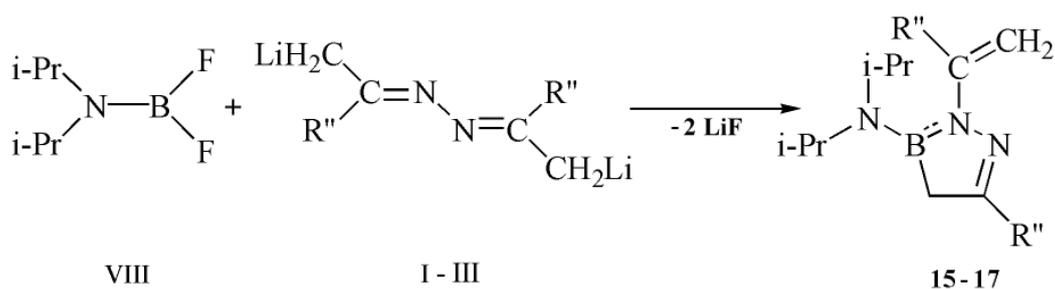
3.3 Reaktionen von Ketazinen mit Mono- und Dihalogenboranen

Nach erfolgter doppelter Lithiierung der Ketazine I - VI erhält man durch anschließendes Zutropfen des Difluordiisopropylaminoborans VIII bei -50 °C ausschließlich das entsprechende Diazaboracyclopenten in hohen Ausbeuten. Das Ergebnis der Reaktion ist dabei unabhängig von einer eversen bzw. inversen Reaktionsführung, ebenso wie von der Stöchiometrie des eingesetzten Diisopropylaminodifluorborans VIII. Wird VIII im Überschuß eingesetzt erhält man kein mit Schema 13 auf Seite 12 vergleichbares Disubstitutionsprodukt.

3.3.1 Synthese der Diazaboracyclopentene **15** - **17** aus methylsubstituierten Ketazinen

Die Azine vom Typ $\text{R}' = \text{Methyl}$ I - III lassen sich unabhängig vom sterischen Anspruch von R'' leicht dilithieren. Nach Umsetzung mit Difluordiisopropyl-

aminoboran VIII erhält man die entsprechenden DBCP **15**, **16** und **17**. Die Reaktion verläuft dabei nach folgendem Schema:



Schema 23: Reaktion der dilithiierten, methylsubstituierten Ketazine I - III mit Diisopropylaminodifluorboran VIII

Verbindung		
R'' =	t-Bu	i-Pr
	15	16
		17

Tabelle 6: Substituenten der verwendeten Ketazine I -III für die Verbindungen 15 - 17

Verbindung **15** habe ich bereits in meiner Examensarbeit isoliert, wobei deren Genese noch nicht eindeutig geklärt werden konnte [35]. Hier konnte nun nachgewiesen werden, daß das DBCP **15** bei der Reaktion nach Schema 23 aus dilithiiertem t-Butylmethylketazin mit Difluordiisopropylaminoboran entsteht. Verbindung **15** wird als gelbliche Flüssigkeit erhalten, die in der Vorlage zu einem hellgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 40 °C erstarrt. Verwendet man anstelle von Difluordiisopropylaminoboran VIII das entsprechende Dichloraminoboran IX und setzt es mit dilithiiertem t-Butylmethylketazin um, so ist eine Ausbeutensteigerung bei **15** von 68% auf 95% zu beobachten. Verbindung **16** ist eine hellgelbe Flüssigkeit. Verbindung **17** läßt sich zwar darstellen, jedoch ist sie nicht analysenrein zu isolieren.

3.3.2 Umsetzung bzw. Darstellung von arylsubstituierten Ketazinen

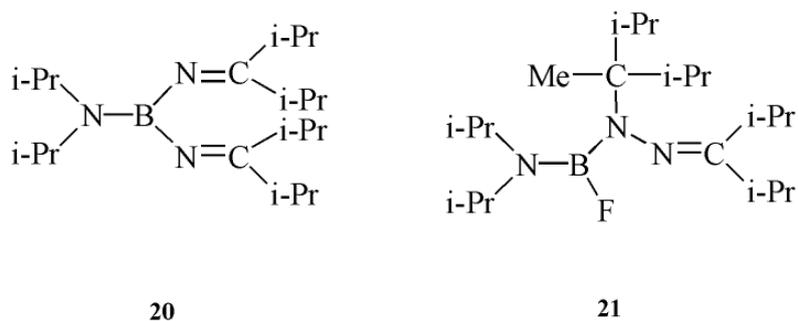
Das Phenylmethylketazin ist nach [2] darstellbar. Es ist jedoch nicht möglich, die Verbindung in Hexan mit n-Butyllithium umzusetzen, da sofort eine Polymerisation eintritt. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte in

Verbindung		
R''	Me	Et
R'''	H	Me
	18	19

Tabelle 7: Substituenten der verwendeten Ketazine IV und V

3.3.4 Reaktion des Ketazins IV mit Difluordiisopropylaminoboran

Bei der Reaktion des Diisopropylketazins IV mit Difluordiisopropylaminoboran VIII unter Verwendung von zwei Moläquivalenten n-Butyllithium konnte kein Produkt isoliert werden. Durch Metallierung mit t-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit VIII läßt sich Verbindung **20** als braune Flüssigkeit isolieren, jedoch verläuft die Reaktion nicht nach Schema 24. Es wird kein DBCP erhalten. Vielmehr wird das Azin zwischen beiden Stickstoffatomen gespalten, es ist dann über das jeweilige Stickstoffatom mit dem Boratom des Aminodifluorborans verknüpft. Auch durch Einsatz von Methylithium kann kein DBCP dargestellt werden. Es ist die gelbliche Flüssigkeit **21** isolierbar, bei der eine Methylgruppe an das Azin addiert ist.



Schema 25: Reaktionsprodukte der Umsetzung von dilithiiertem Diisopropylketazin VI mit Difluordiisopropylaminoboran VIII

Der Reaktionsverlauf und die Entstehung der Produkte **20** und **21** ist weitgehend unklar. Denkbar wäre hier eine direkte Koordination zweier Lithiumionen über die Stickstoffatome und daraus die resultierenden Folgeprodukte. Offenbar verhindern die zwei Methylgruppen des Isopropylrestes am α -C-Atom die Lithiierung des noch verbleibenden Wasserstoffatoms. Schon bei dem Ketazin II mit einer Methylgruppe am α -C-Atom kann eine vollständige Lithiierung nur mit der sehr starken Base t-Butyllithium erfolgen.

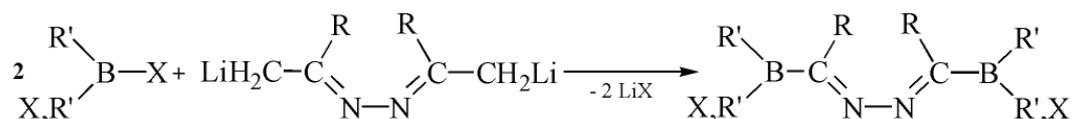
3.3.5 Überlegungen zum Verlauf der Reaktion von Aminodihalogenboranen mit Ketazinen

Die hier beschriebenen Reaktionen nach Schema 23 und 24 zeigen im Vergleich zur bekannten Literatur [4] und im Vergleich mit Schema 9 auf Seite 9 einen unerwarteten Reaktionsverlauf.

Die Reaktion verläuft nicht wie bei HENOCH beschrieben und im Falle der Trihalogenborane beobachtet über 1,6-Dianionen der Ketazine, sondern über eine intramolekulare Cyclisierung eines 1,4-Ketazindianions. Es entsteht bevorzugt ein fünfgliedriger Diazaboracyclopentenring, der über eine CH₂-Gruppe und über ein Azinstickstoffatom mit dem Boratom verknüpft ist.

Um zu klären, wie und in welchen Schritten die Bildung dieses 1,4-Dianions und die weitere Umsetzung der in dieser Arbeit verwendeten Ketazine und Halogenborane verläuft, muß also zunächst:

- eine Umsetzung mit monolithiertem Ketazin und Halogenboranen im Verhältnis 1:1 erfolgen, um zu zeigen, an welcher Stelle die Lithiierung bzw. die Substitution stattgefunden hat und
- durch Reaktion von dilithiertem Ketazin mit Diaminohalogenboranen oder Aminodihalogenboranen im Molverhältnis 1:2 ein Disubstitutionsprodukt dargestellt werden, wodurch die zweite Lithiierungsstelle bzw. der Substitutionsort identifiziert werden kann. Im Falle der Aminodihalogenborane ist die oben beschriebene Cyclisierung als Nebenreaktion nicht auszuschließen.

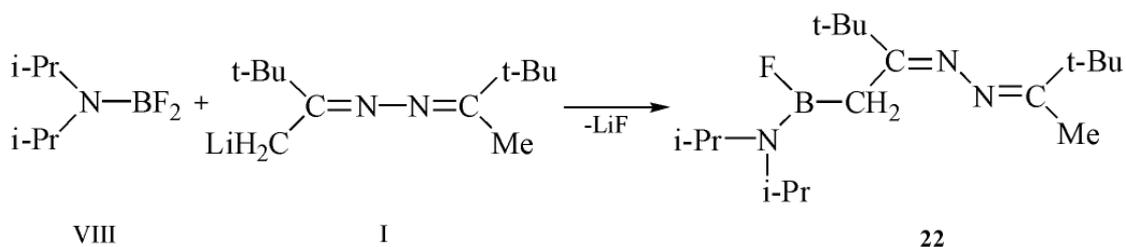


Schema 26: Denkbare Reaktion zum vermuteten Disubstitutionsprodukt

3.3.6 Reaktion von monolithiertem Ketazin I mit einem Aminodifluorboran

Setzt man monolithiertes t-Butylmethylketazin mit äquimolarer Menge Diisopropylaminodifluorboran um, so erhält man Verbindung **22** als kristallinen

Feststoff mit einer Ausbeute von 85%. Als Verunreinigung entsteht bereits das DBCP **15**.



Schema 27: Das Monosubstitutionsprodukt **22**

Von dieser Verbindung konnten durch Umkristallisation in n-Octan Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur ist in folgender Abbildung wiedergegeben.

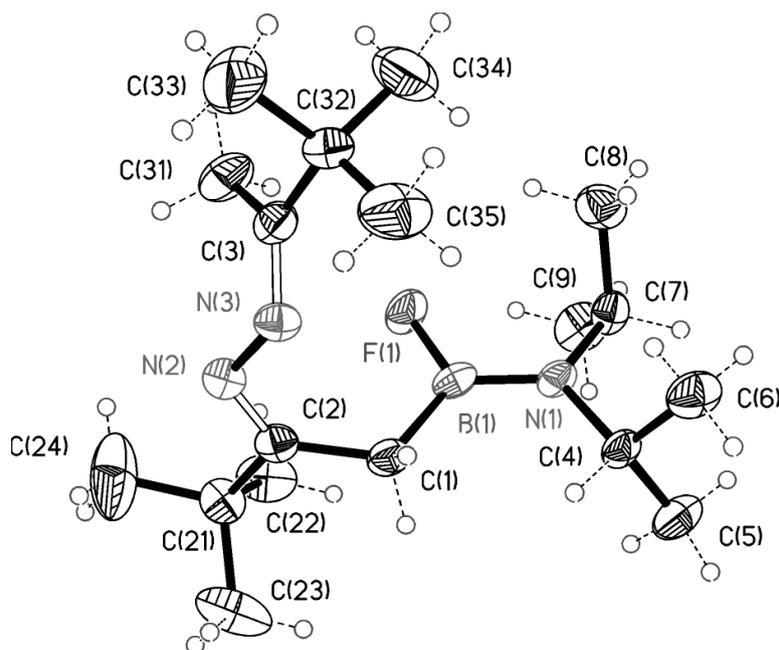


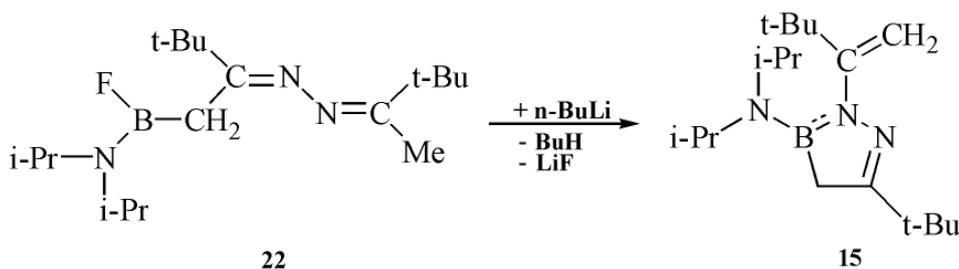
Abbildung 5: Röntgenstruktur von Verbindung **22**. Gezeigt sind die anisotropen Auslenkungsparameter mit 50%iger Wahrscheinlichkeit

Tabelle 8 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

beteiligte Atome	Bindungswinkel [°]	beteiligte Atome	Bindungslänge [Å]
F(1)-B(1)-N(1)	117.0(2)	F(1)-B(1)	136.9(3)
N(1)-B(1)-C(1)	126.1(2)	B(1)-C(1)	157.0(4)
F(1)-B(1)-N(1)	117.0(2)	C(1)-C(2)	150.2(4)
C(2)-N(2)-N(3)	116.7(2)	C(2)-N(2)	128.3(3)
C(3)-N(2)-N(3)	115.6(2)	N(2)-N(3)	140.0(3)
N(3)-C(3)-C(31)	122.3(3)	N(3)-C(3)	127.5(3)
N(3)-C(3)-C(32)	118.6(2)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **22**

Die Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsbereich. Es ist ersichtlich, daß die Bindungsbildung tatsächlich im ersten Schritt über B-C verläuft. Die weitere Dehydrofluorierung von **22** durch Verwendung von n-Butyllithium ergibt schließlich quantitativ wiederum das DBCP **15**.



Schema 28: Dehydrofluorierung von **22** mit n-Butyllithium zum DBCP **15**

Fraglich bleibt weiterhin die Position der Lithiierung des zweiten Schrittes. Zu erwarten wäre die Lithiierung der aciden Methylgruppe des Azins mit anschließender Reaktion zu dem siebengliedrigen Ring wie in Schema 9 gezeigt.

Das Endprodukt zeigt wiederum die Verknüpfung über den Azinstickstoff (vgl. Schema 28). Der Reaktionsverlauf läßt sich durch die 1-Alkenyl-hydrazin-Tautomerie erklären, bei der Protonen von der aciden Methylgruppe zum Azinstickstoff wandern können und die vorgefundene CH₂-Gruppe entsteht [4, 39].

3.3.7 Umsetzung von Difluordiisopropylaminoboran mit Ketazin I im Verhältnis 2:1

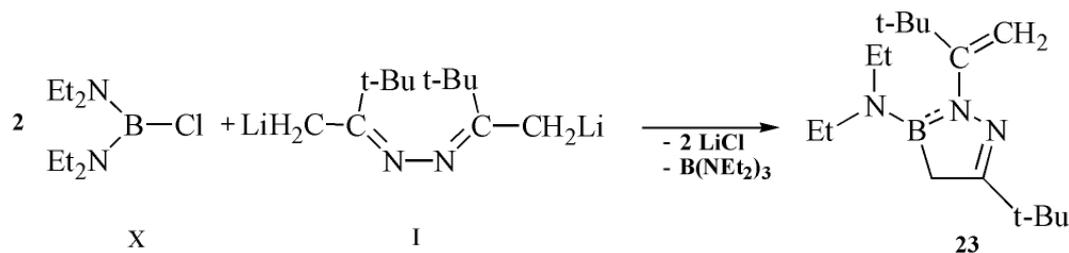
Ob die Reaktion an dieser Stelle über Umlithiierung oder über eine N→B-Adduktbindung verläuft, kann also noch nicht geklärt werden. Setzt man das Diisopropylaminodifluorboran bzw. das -dichlorboran in doppeltem Überschuß ein, so würde man ein Disubstitutionsprodukt erwarten können (vgl. Kap. 3.3.5 S. 28), welches dann entweder über den Azinstickstoff oder über die Methylgruppe des Azins gebunden ist.

Jedoch ist bei der Umsetzung von dilithiiertem Ketazin und Aminodihalogenboranen im Stoffmengenverhältnis 1:2 neben dem Aminodihalogenboran als Ausgangsverbindung wiederum nur das DBCP **15** zu isolieren. Es findet also eine direkte Reaktion zum fünfgliedrigen Ringsystem mit BC/BN-Verknüpfung statt. Eingesetzt wurden das Diisopropylaminodifluor- und das dichlorboran.

Ein Bisaminohalogenboran kann aufgrund nur einer Halogenfunktionalität nicht nach dem gleichen Schema wie die Dihalogenborane reagieren. Würde man ein Monohalogenboran mit doppeltem Überschuß einsetzen, so sollte das gewünschte Disubstitutionsprodukt zu erhalten sein.

3.3.8 Umsetzung von Ketazin I mit einem Diaminochlorboran

Die Umsetzung von Bis(diethylamino)chlorboran mit dem dilithiierten *t*-Butylmethylketazin im Molverhältnis 2:1 verläuft nach folgendem Schema:



Schema 29: Reaktion von Bis(diethylamino)chlorboran mit *t*-Butylmethylketazin

Verbindung **23** läßt sich als gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 48% destillieren. Das als Nebenprodukt entstehende Tris(diethylamino)boran wurde isoliert und massenspektroskopisch nachgewiesen. Ein Disubstitutionsprodukt läßt sich nicht isolieren. Ferner ist auch hier eine direkte Reaktion zum DBCP **23** durch Abspaltung einer Diethylaminogruppe zu beobachten.

Dies läßt an dieser Stelle den Schluß zu, daß Ketazine mit Bisaminoborhalogeniden bzw. Aminobordihalogeniden bevorzugt über die Bildung eines 1,4-Dianions zu dem jeweiligen DBCP reagieren, unabhängig von der Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen. Die Stabilität der DBCP könnte auf zwei Ursachen zurückzuführen sein: Zum einen kann durch die 1-Alkenyl-Hydrazin-Tautomerie und damit verbundene Koordination des Lithiumatoms eine bevorzugte Bindung über den Azinstickstoff erfolgen, und zum anderen ist das DBCP durch ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem stabilisiert. Bei dem zunächst naheliegenden Produkt (vgl. Schema 9) gibt es keine in diesem Maß vorhandenen Stabilisierungsmöglichkeiten, wodurch dessen Entstehung unwahrscheinlich wird. Der Vergleich in Abbildung 6 zeigt dies deutlich. Auch ist ein N_2BC -System im Vergleich zu einem NBC_2 -System energetisch günstiger.

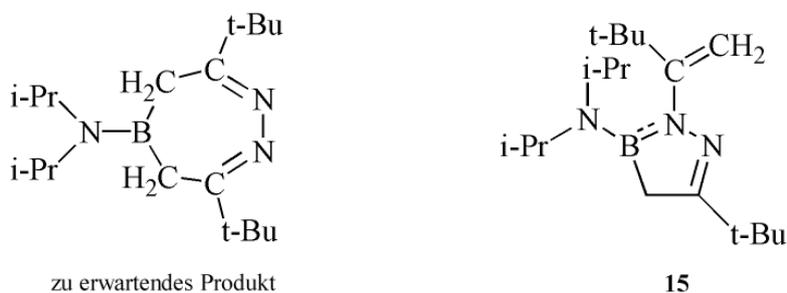
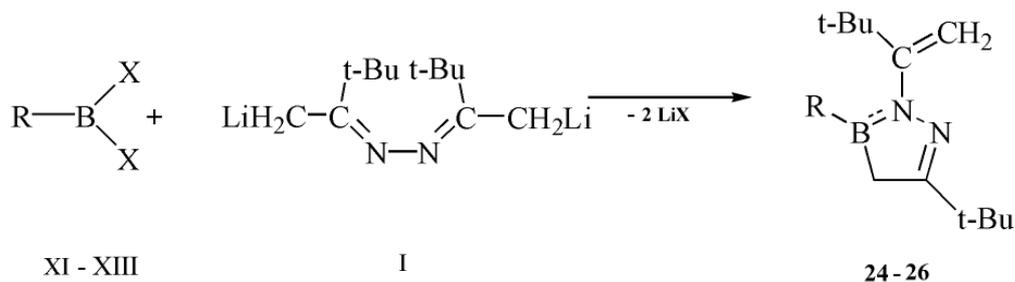


Abbildung 6: Vergleich der konjugierten π -Elektronen zwischen dem erwarteten Produkt und dem entstehenden DBCP **15**

3.3.9 Reaktion von Ketazin I mit Aryldihalogenboranen

Bislang wurden nur Aminoborane mit den Ketazinen umgesetzt. Ob auch die reaktiveren Aryldihalogenborane in ähnlicher Weise reagieren, soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Setzt man Aryldihalogenborane mit dilithiiertem t-Butylmethylketazin um, so erhält man die DBCP **24 - 26**.



Schema 30: Reaktion von Aryldihalogenboranen mit *t*-Butylmethylketazin

Verbindung			
R=	Ph	SMS	(<i>t</i> -Bu) ₂ Ph-O
	24	25	26
X=	Cl	F	Cl

Tabelle 9: Substituenten der verwendeten Aryldihalogenborane

Die Verbindungen **24** - **26** sind als viskose gelbliche Flüssigkeiten zu erhalten und unter Feuchtigkeitsausschluß über einen längeren Zeitraum lagerfähig. Während Verbindung **24** sofort in der Vorlage erstarrt, geschieht dies bei Verbindung **25** erst im Verlauf mehrerer Tage. **25** läßt sich in *n*-Hexan umkristallisieren und röntgenstrukturanalytisch vermessen. In Abbildung 7 ist die Kristallstruktur von **25** gezeigt.

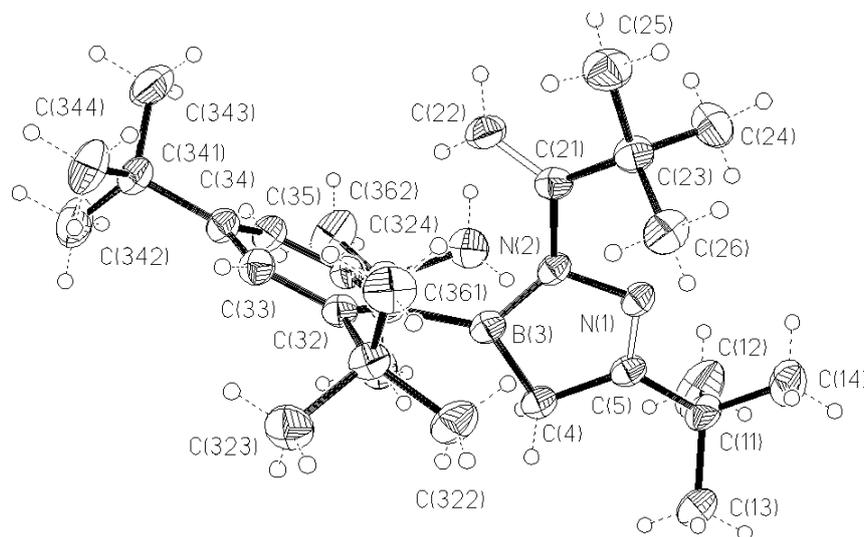


Abbildung 7: Röntgenstruktur von **25**

Tabelle 10 zeigt ausgewählte Bindungslängen- und winkel.

beteiligte Atome	Bindungswinkel [°]	beteiligte Atome	Bindungslänge [Å]
C(5)-N(1)-N(2)	108.56(14)	N(1)-C(5)	128.0(2)
N(2)-B(3)-C(4)	103.5(2)	N(2)-B(3)	142.4(3)
N(1)-C(5)-C(4)	114.9(2)	B(3)-C(4)	158.5(3)
C(22)-C(21)-C(23)	123.1(2)	C(4)-C(5)	149.4(2)
C(5)-C(4)-B(3)	101.0(2)	N(2)-C(21)	143.4(2)
C(22)-C(21)-N(2)	118.4(2)	C(21)-C(22)	132.5(3)
N(2)-C(21)-C(23)	118.52(14)	C(21)-C(23)	153.7(3)
B(3)-N(2)-N(1)	111.9(2)		

*Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **25***

Die gefundene Innenwinkelsumme des Diazaboracyclopentens spricht mit 539.86° für ein planares fünfgliedriges Ringsystem. Die Bindungslängen entsprechen den Erwartungen. Es zeigen sich deutlich verkürzte Bindungslängen für C(21)-C(22), N(1)-C(5) und B(3)-N(2). Sie sprechen für einen hohen π -Bindungsanteil und einen Doppelbindungscharakter der jeweiligen Bindungen.

Der Reaktionsverlauf der arylsubstituierten Dihalogenborane zeigt ein zu den Aminoboranen vergleichbares Reaktionsverhalten. Auch hier entstehen bevorzugt die DBCP.

4 Schlußbetrachtung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionen zeigen erstmals die Ergebnisse der Umsetzungen von metallierten Ketazinen mit Halogenboranen. Es konnten bisher unbekannte Verbindungsklassen synthetisiert und mit zahlreichen Verbindungen belegt werden. Im Falle der Trihalogenborane konnten Disubstitutionsprodukte der Ketazine erhalten werden. Diese dabei gebildeten Diazoniadiboratabicyclooctadiene eignen sich zwar prinzipiell für weitere Dehydrohalogenierungsreaktionen, aber nicht als Vorläufer für mögliche B=C-Bindungssysteme. Durch ihr ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem isomerisieren sie zu der stabileren Konfiguration mit B=N-Bindungen. Die Dehydrohalogenierung der monosubstituierten Azaazoniaboratacyclopentene führte zu keinen isolierbaren Folgeprodukten, so daß auch hier keine B=C-Doppelbindungen erhalten werden konnten.

Interessant und unerwartet verlaufen auch die Umsetzungen der Mono- und Dihalogenborane, die unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis des eingesetzten Borans bevorzugt zu den DBCP reagieren. Im Gegensatz zu den DBCP, die bei der Umsetzung der Trihalogenborane entstehen, wird eine kovalente B-N-Bindung durch Abspaltung eines aciden Wasserstoffatoms des Ketazins zugleich mit einer Verlagerung des vorhandenen konjugierten π -Elektronensystems beobachtet. Das System weicht auch hier einer B-C-Bindungsausbildung zugunsten einer stabileren B-N-Bindung aus.

Es konnte in vielfältiger Weise gezeigt werden, daß eine Chemie der Ketazine und Borane möglich ist. Es bleibt zu untersuchen, ob durch eine geeignete Wahl der Ketazinsubstituenten die Reaktivität erhöht werden kann, so daß die zu erhaltenen Azaazoniaboratacyclopentene dehydrohalogeniert werden können oder neue Diazoniadiboratabicyclooctadiene erhalten werden können. Verwendung könnte hier das Isopropylmethylketazin finden, welches im Vergleich zum t-Butylmethylketazin sterisch weniger gehindert ist. Außerdem könnten durch zusätzliches Einführen von Stickstoffatomen weitere Möglichkeiten für N \rightarrow B-Donorbindungen geschaffen werden, um so das Reaktionsverhalten von Boranen und Ketazinen weiter zu untersuchen. Als mögliche Verbindung würde sich das Amino-t-butylketazin eignen. Es besitzt einerseits acide Wasserstoffatome und andererseits zwei zusätzlich chelatisierende Stickstoffatome im Molekül.

5 Kernresonanzspektren der dargestellten Verbindungen

Die folgenden Tabellen enthalten die chemischen Verschiebungen δ [ppm] und die Kopplungskonstanten J [Hz] der ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren, die für die Verbindungen **1 - 14**, **16**, **18** und **20 - 26** bei Raumtemperatur angefertigt wurden.

5.1 Durchführung der Messungen

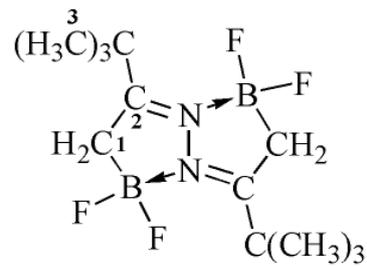
Die ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Messungen wurden an einem BRUKER AM250-Kernresonanzspektrometer vorgenommen. Dafür wurden folgende Lösungen verwendet:

- ^1H : 5%-ige Lösungen in CDCl_3 , interner Standard TMS, ^1H - ^1H -Verknüpfungen über ^1H -Homo-Entkopplungsexperimente
- ^{13}C : 30%-ige Lösungen in CDCl_3 , interner Standard TMS, ^{13}C -Verschiebungen protonenbreitbandentkoppelt, ^{13}C -Editierung über DEPT, ^{13}C - ^1H -Verknüpfungen über $^1J_{\text{CH}}$ -2D-Korrelation
- ^{11}B : 30%-ige Lösungen in CDCl_3 , externer Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
- ^{29}Si : 30%-ige Lösungen in CDCl_3 , interner Standard TMS, protonenbreitbandentkoppelte Messungen unter Zusatz von $\text{Cr}(\text{acac})$ / Inverse Gated

Die ^{19}F -NMR-Messungen wurden an einem BRUKER WP80 SY-Kernresonanzspektrometer durchgeführt. Folgende Lösung wurde zur Messung verwendet:

- ^{19}F : 10%-ige Lösungen in CDCl_3 , interner Standard C_6F_6

Verbindung 1:

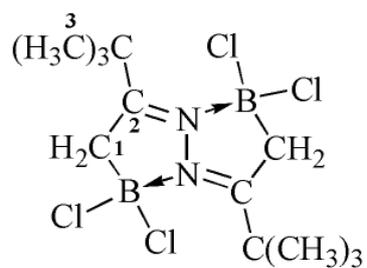


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH ₂	2.08 t $^3J_{\text{HF}} = 8.4 \text{ Hz}$	30.0 br
2	N=C	—	199.8 t $^3J_{\text{CF}} = 3.1 \text{ Hz}$
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.39 s	28.6 t $^5J_{\text{CF}} = 3.8 \text{ Hz}$
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	39.4 t $^4J_{\text{CF}} = 0.7 \text{ Hz}$

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 6.7 \text{ ppm}$
 $\delta^{19}\text{F} = 20.7 \text{ ppm}$

Tabelle 11: NMR-Daten der Verbindung 1

Verbindung 2:

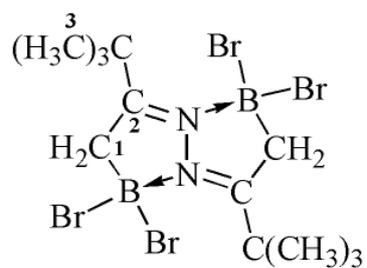


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH ₂	2.95 s	45.7 br
2	N=C	—	202.0
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.60 s	29.5
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	40.9

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 4.1$ ppm

Tabelle 12: NMR-Daten der Verbindung 2

Verbindung 3:

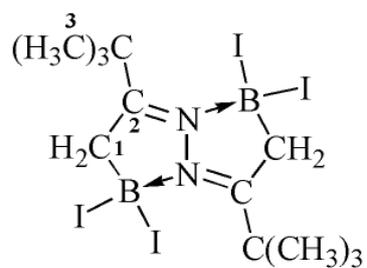


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH ₂	3.38 s	50.0 br
2	N=C	—	202.6
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.67 s	29.8
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	41.2

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = -5.9$ ppm

Tabelle 13: NMR-Daten der Verbindung 3

Verbindung 4:

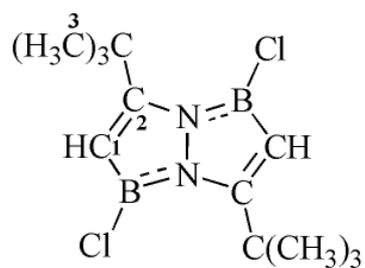


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH_2	3.93 s	55.7 br
2	$\text{N}=\text{C}$	—	201.9
3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.75 s	30.1
	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	—	40.9

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = -34.2$ ppm

Tabelle 14: NMR-Daten der Verbindung 4

Verbindung 5:

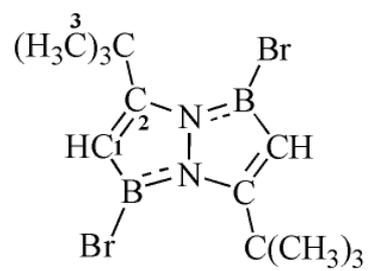


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH	5.19 s	108 br
2	N-C	—	170.8
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.38 s	29.3
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	33.7

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 33.7$ ppm

Tabelle 15: NMR-Daten der Verbindung 5

Verbindung 6:

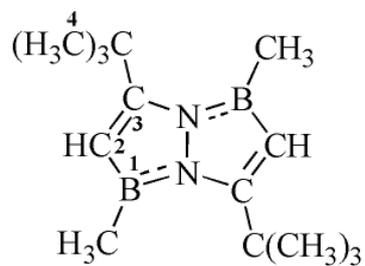


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH	5.29 s	112 br
2	N-C	—	170.4
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.42 s	29.7
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	33.6

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 32.1$ ppm

Tabelle 16: NMR-Daten der Verbindung 6

Verbindung 7:

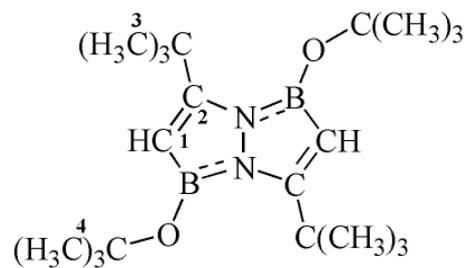


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	B-CH ₃	0.85 s	3.4 br
2	CH	5.08 s	110.4 br
3	N-C	—	168.8
4	<u>C(CH₃)₃</u>	1.31 s	30.1
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	33.0

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 39.0$ ppm

Tabelle 17: NMR-Daten der Verbindung 7

Verbindung 8:

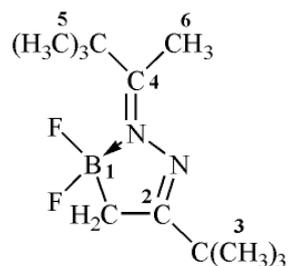


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH	4.85 s	94.8 br
2	N-C	—	170.9
3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.32 s	29.0
	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	—	33.8
4	$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	1.37 s	30.6
	$\text{O}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	—	74.3

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 27.3$ ppm

Tabelle 18: NMR-Daten der Verbindung 8

Verbindung 9:

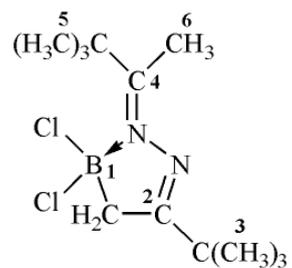


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH ₂	1.54 t	22.0 br
		$^3J_{\text{HF}} = 8.5 \text{ Hz}$	
2	N=C	—	187.1
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.16 s	27.8
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	37.4 t
			$^4J_{\text{CF}} = 1 \text{ Hz}$
4	N=C	—	190.0 t
			$^3J_{\text{CF}} = 4.5 \text{ Hz}$
5	<u>C(CH₃)₃</u>	1.39 s	28.6 t
			$^5J_{\text{CF}} = 4.4 \text{ Hz}$
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	40.1 t
			$^4J_{\text{CF}} = 0.8 \text{ Hz}$
6	CH ₃	2.42 s	20.6

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 9.7 \text{ ppm t}$, $^1J_{\text{BF}} = 60 \text{ Hz}$
 $\delta^{19}\text{F} = 21.9 \text{ ppm}$

Tabelle 19: NMR-Daten der Verbindung 9

Verbindung 10:

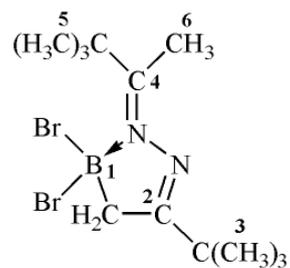


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH ₂	2.22 s	34.0 br
2	N=C	—	188.6
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.20 s	27.8
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	36.8
4	N=C	—	189.4
5	<u>C(CH₃)₃</u>	1.39 s	28.0
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	41.2
6	CH ₃	2.72 s	21.3

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 7.4$ ppm

Tabelle 20: NMR-Daten der Verbindung 10

Verbindung 11:

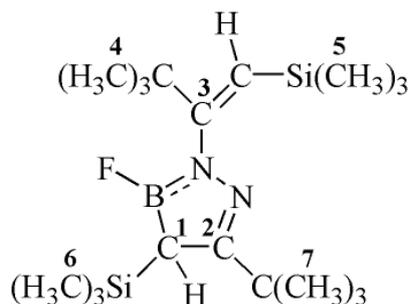


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	CH ₂	2.58 s	37.0 br
2	N=C	—	189.4
3	<u>C(CH₃)₃</u>	1.21 s	27.8
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	36.7
4	N=C	—	190.4
5	<u>C(CH₃)₃</u>	1.39 s	28.0
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	41.5
6	CH ₃	2.79 s	23.2

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = -1.3$ ppm

Tabelle 21: NMR-Daten der Verbindung 11

Verbindung 13:



Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	BCH	2.06 s	29.1 sbr
2	N=C	—	167.4 d
			$^3J_{\text{CF}} = 7.6 \text{ Hz}$
3	N-CCH	—	161.6 d
			$^3J_{\text{CF}} = 1.6 \text{ Hz}$
	N-CCH	5.53 s	122.2
4	C(CH ₃) ₃	—	38.8
	C(CH ₃) ₃	1.19 s	29.9
5	Si(CH ₃) ₃	-0.05 s	-0.33
6	Si(CH ₃) ₃	0.20 d	-1.15 d
		$^5J_{\text{HF}} = 1.1 \text{ Hz}$	$^4J_{\text{CF}} = 1.5 \text{ Hz}$
7	C(CH ₃) ₃	—	35.8
	C(CH ₃) ₃	1.07 s	29.3

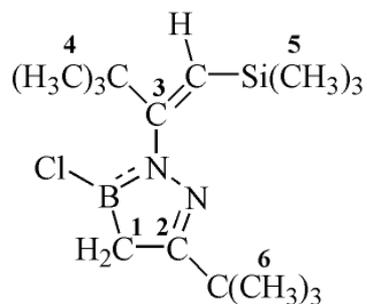
weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 35.2 \text{ ppm}$

$\delta^{19}\text{F} = 33.2 \text{ ppm}$

$\delta^{29}\text{Si} = -9.7, +1.43 \text{ ppm}$

Tabelle 23: NMR-Daten der Verbindung 13

Verbindung 14:



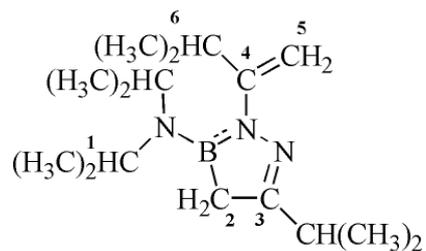
Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	BCH ₂	2.15 s	27.7 sbr
2	N=C	—	170.8
3	N-C $\underline{\text{C}}\text{H}$	—	161.2
	N-C $\underline{\underline{\text{C}}}\text{H}$	5.60 s	123.3
4	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	—	38.8
	$\underline{\underline{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$	1.17 s	29.7
5	Si(CH ₃) ₃	-0.04 s	-0.4
6	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	—	35.3
	$\underline{\underline{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$	1.10 s	28.9

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 39.6$ ppm

$\delta^{29}\text{Si} = -9.2$ ppm

Tabelle 24: NMR-Daten der Verbindung 14

Verbindung 16:

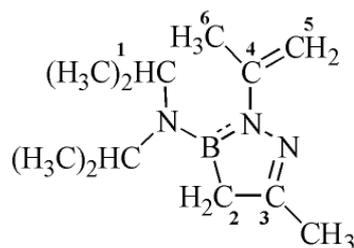


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.06 d $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	22.5
	$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	3.6 br $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	45.4
2	CH_2	1.93 s	23.1 br
3 / 6	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	1.06 d / 1.09 d $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	20.8/21.1
	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	2.63 sep / 2.79 sep $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	31.7/32.3
	$\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	—	163.4
4	N–C	—	158.0
5	CH_2	4.69 d	102.8

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 32.3 \text{ ppm}$

Tabelle 25: NMR-Daten der Verbindung 16

Verbindung 18:

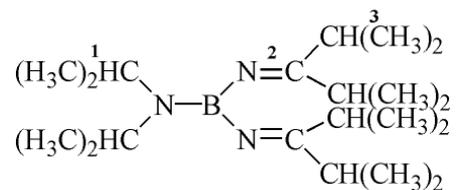


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	3.54 sep $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	45.6
	CH(<u>CH₃</u>) ₂	1.04 d $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	22.5
2	CH ₂	1.96 q $^4J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$	29.7 br
3	<u>C</u> CH ₃	—	156.0
	C <u>CH₃</u>	1.94 t $^4J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$	18.9
4	N-C	—	148.1
5	CH ₂	a) 4.60 dvq $^2J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$	105.6
		b) 4.62 dvq $^2J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$	105.6
6	CH ₃	1.97 dvd $^4J_{\text{HH}_\alpha} = 0.6 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HH}_\beta} = 1.2 \text{ Hz}$	22.0

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 32.2 \text{ ppm}$

Tabelle 26: NMR-Daten der Verbindung 18

Verbindung 20:

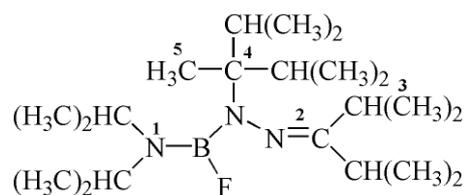


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	0.99 d ³ J _{HH} = 6.8 Hz	22.9
	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	3.30 sep ³ J _{HH} = 6.8 Hz	44.8
2	N=C	—	177.4
3	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	1.08 d ³ J _{HH} = 6.8 Hz	20.7
	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	2.52 sep ³ J _{HH} = 6.8 Hz	36.5

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 28.6$ ppm

Tabelle 27: NMR-Daten der Verbindung 20

Verbindung 21:



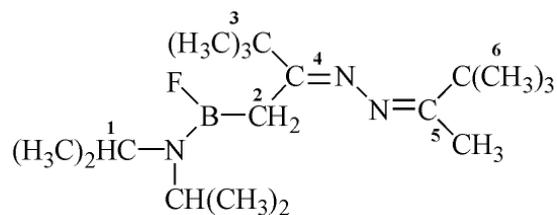
Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	<u>N</u> CH(CH ₃) ₂	3.0 br / 3.6 br	43.2 br / 45.8 br
	CH(<u>CH</u> ₃) ₂	1.1 sbr	22.1 br
	CH(<u>CH</u> ₃) ₂	1.1 sbr	23.7 br
2	N=C	—	170.2 d
			$^4\text{J}_{\text{CF}} = 1.3 \text{ Hz}$
3	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	2.54 sep	29.5
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	
	CH(<u>CH</u> ₃) ₂	1.09 d	23.1
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	
4	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	3.32 dvsep	28.5
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz} /$	$^6\text{J}_{\text{HF}} = 2.0 \text{ Hz}$
	CH(<u>CH</u> ₃) ₂	1.00 d	19.3
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	
5	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	2.23 br	33.9 br
	CH <u>CH</u> ₃) ₂	0.89 d	18.4(4) d
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	
	CH <u>CH</u> ₃) ₂	0.92 d	18.3(7) d
	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$		
	N-C	—	66.4 d
			$^3\text{J}_{\text{CF}} = 6.8 \text{ Hz}$
5	CH ₃	1.01 d	17.1 d
		$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	$^5\text{J}_{\text{CF}} = 3 \text{ Hz}$

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 23.3 \text{ ppm}$

$\delta^{19}\text{F} = 59.5 \text{ ppm}$

Tabelle 28: NMR-Daten der Verbindung 21

Verbindung 22:



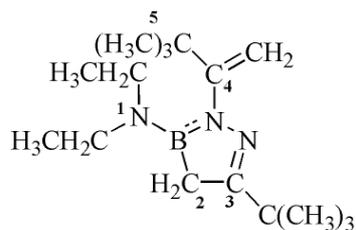
Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	1.06 d	21.7
		$^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$	
	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	3.49 dvsep	47.1 d
		$^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{CF}} = 4.3 \text{ Hz}$
		$^4J_{\text{HF}} = 1.4 \text{ Hz}$	
2	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	1.12 d	23.8 d
		$^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$	$^4J_{\text{CF}} = 3.2 \text{ Hz}$
	<u>CH</u> (CH ₃) ₂	3.09 dvsep	43.5
	$^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$		
	$^4J_{\text{HF}} = 1.3 \text{ Hz}$		
3	BCH ₂	2.05 d	17.1
		$^3J_{\text{HF}} = 8.8 \text{ Hz}$	
4	<u>C</u> (CH ₃) ₃	1.12 s	28.0
	<u>C</u> (CH ₃) ₃	—	38.4
5	N=C	—	168.3
6	N=C	—	166.8
	<u>C</u> CH ₃	1.76 d	12.5 d
		$^8J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$	$^7J_{\text{CF}} = 3.8 \text{ Hz}$
6	<u>C</u> (CH ₃) ₃	1.10 s	27.9
	<u>C</u> (CH ₃) ₃	—	38.3

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 31.8 \text{ ppm}$

$\delta^{19}\text{F} = 63.7 \text{ ppm}$

Tabelle 29: NMR-Daten der Verbindung 22

Verbindung 23:

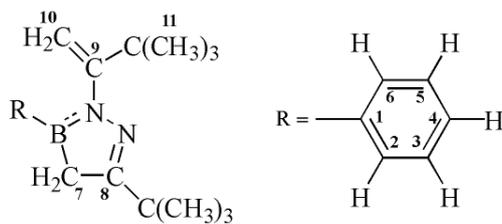


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	<u>CH₂</u> CH ₃	3.0 br	40.0 / 44.7
	CH ₂ <u>CH₃</u>	0.98 br	14.7 br
2	CH ₂	1.82 s	21.4 br
3	N=C	—	163.5
	<u>C</u> (CH ₃) ₃	—	34.8
	C(<u>CH₃</u>) ₃	1.12 s	28.7
4	<u>C</u> =CH ₂	—	158.9
	C= <u>CH₂</u>	4.79 / 4.95 d ² J _{HH} = 0.9 Hz	106.4
5	<u>C</u> (CH ₃) ₃	—	37.0
	C(<u>CH₃</u>) ₃	1.15 s	30.0

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 33.0$ ppm

Tabelle 30: NMR-Daten der Verbindung **23**

Verbindung 24:

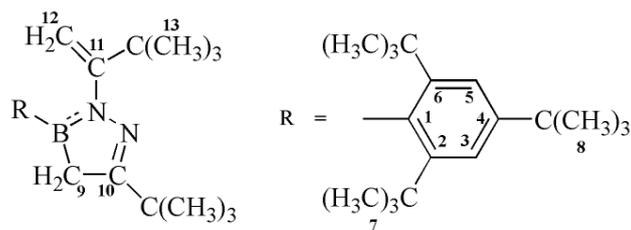


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	C(Ph)	—	134.3 br
2/6	CH (Ph)	7.3-7.8 m	127.6/134.8
3/5	CH (Ph)		
4	CH (Ph)		
7	CH ₂	2.47 s	28.3 br
8	<u>C</u> C(CH ₃) ₃	—	171.4
	<u>C</u> C(CH ₃) ₃	—	35.1
	<u>C</u> C(CH ₃) ₃	1.23 s	29.1
9	N-C	—	157.8
10	CH ₂	5.08 / 5.17 d	109.5
		$^2J_{\text{HH}} = 0.5 \text{ Hz}$	
11	<u>C</u> (CH ₃) ₃		36.8
	<u>C</u> (CH ₃) ₃	1.27 s	29.9

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 42.8 \text{ ppm}$

Tabelle 31: NMR-Daten der Verbindung 24

Verbindung 25:

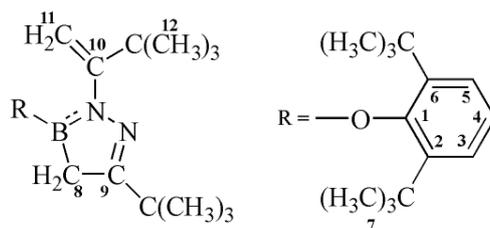


Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	C (Ph)	—	130.1
2/6	C (Ph)	—	151.0
3/5	CH (Ph)	7.38 s	122.3
4	C (Ph)	—	148.6
7	<u>C(CH₃)₃</u>	1.27 s	33.2
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	38.3
8	<u>C(CH₃)₃</u>	1.33 s	31.4
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	34.7
9	CH ₂	2.31 s	35 sbr
10	N=C	—	169.8
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	35.2
	<u>C(CH₃)₃</u>	1.25 s	29.2
11	N-C	—	156.3
12	CH ₂	4.23/4.37 d	98.2
13	<u>C(CH₃)₃</u>	—	36.9
	<u>C(CH₃)₃</u>	1.28 s	30.2

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 47.9$ ppm

Tabelle 32: NMR-Daten der Verbindung 25

Verbindung 26:



Position		$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
1	C (Ph)	—	156.0
2/6	C (Ph)	—	140.4
3/5	CH (Ph)	7.30 m	125.9
4	C (Ph)	7.04 m	122.6
7	<u>C(CH₃)₃</u>	1.27 s	33.2
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	38.3
8	CH ₂	1.53 s	21.3 sbr
9	N=C	—	165.8
	<u>C(CH₃)₃</u>	—	35.3
	<u>C(CH₃)₃</u>	1.12 s	28.5
10	N-C	—	155.1
11	CH ₂	4.94/5.15 s	101.5
12	<u>C(CH₃)₃</u>	—	36.7
	<u>C(CH₃)₃</u>	1.34 s	30.2

weitere Kerne: $\delta^{11}\text{B} = 36.1$ ppm

Tabelle 33: NMR-Daten der Verbindung 26

6 Präparativer Teil

6.1 Allgemeines

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Edukte (ausgenommen die dargestellten Ketazine) sowie der dargestellten Verbindungen wurden alle Reaktionen in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und aufbewahrt [40].

Die als Ausgangssubstanzen verwendeten Ketone zur Darstellung der entsprechenden Ketazine, sowie $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Dichlorphenylboran, die zur Darstellung der verwendeten Aminodifluorborane eingesetzten Alkylamine und das Hydrazin-Hydrat bzw. das Hydrazin sind handelsüblich und wurden unverändert eingesetzt. Ebenfalls käuflich zu erhalten sind die zur Dehydrohalogenierung bzw. Lithiierung eingesetzten Basen *t*-Butyllithium (als 15%-ige Lösung in *n*-Pentan), *n*-Butyllithium (als 15%-ige Lösung in *n*-Hexan) und Methyllithium (1.6 molar in Diethylether).

Die Darstellung der bereits bekannten Ausgangsverbindungen erfolgte nach bzw. in Anlehnung an die aufgeführten Arbeitsvorschriften:

Bezeichnung	Verbindung	Literatur
I - VII	Ketazine	[2]
X - XII	Aminohalogenborane	[41, 42, 43]
XIII - XV	Arylhalogenborane	[44, 45, 46]

Tabelle 34: Literaturverweise zu den dargestellten Ausgangsverbindungen I - VII und X - XV

Mit Hilfe von ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -Kernresonanzspektren wurde der Verlauf der durchgeführten Reaktionen verfolgt. Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte mittels Massenspektroskopie durch Elektronenstoßionisation (70 eV) und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen. Darüber hinaus wurde die chemische Reinheit der Substanzen durch C/H-Elementaranalyse gesichert.

Auf den folgenden Seiten finden sich die Arbeitsvorschriften zur Darstellung der dargestellten Verbindungen **1 - 14**, **16**, **18** und **20 - 26** sowie deren systematische Namen. Darüberhinaus sind die physikalischen, C/H-analytischen und massenspektroskopischen Daten dieser Verbindungen aufgeführt. Für die Verbindungen, die röntgenstrukturanalytisch erfaßt werden konnten, sind die allgemeinen Daten neben Bindungslängen und -winkeln aufgelistet.

Die Erstellung der Massenspektren erfolgte mit Hilfe eines FINNIGAN MAT 8200- und eines FINNIGAN MAT 9500-Spektrometers.

Die Untersuchungen der Verbindungen **1 - 4**, **8**, **22** und **25** wurden als Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse unter Verwendung eines STOE-Vierkreisdiffraktometers der Firma SIEMENS durchgeführt. Auswertung und Verfeinerung der Daten erfolgte mit SHELXTL.

Die C/H-Elementaranalysen wurden im Analytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Die Schmelzpunkte der dargestellten kristallinen Substanzen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren in einer Apparatur nach TOTTOLI bestimmt.

6.2 Darstellungsvorschriften der Verbindungen 1 - 26

Darstellung der Verbindungen 1 - 4

In 150 mL Hexan werden 9.8 g (0.05 mol) des t-Butylmethylketazins I gelöst und mit 43.5 g (0.1 mol) n-Butyllithium (15%-ig in n-Hexan) versetzt. Anschließend wird 4h unter Rückfluß gekocht und die Aufschlammung des lithiierten Azins nach dem Abkühlen in einen Tropftrichter überführt. Danach werden 0.01 mol ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 14.2 g, Cl: 11.8 g, Br: 25.0 g, I: 39.2 g) des entsprechenden Trihalogenborans in 100mL Hexan bzw. bei $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 100 mL Toluol gelöst und auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das dilithiierte Azin wird langsam zuge-
tropft und das Reaktionsgemisch über Nacht aufgetaut. Von der verbleibenden Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand sublimiert. Der erhaltene Feststoff wird in 200 mL Hexan/Methylenchlorid im Verhältnis 3:1 umkristallisiert und abschließend filtriert.

Verbindung 1: 4,8-Di-tert-butyl-2,2,6,6-tetrafluoro-1,5-diazonia-2,6-diborata-bicyclo[3.3.0]octa-1⁸,4-dien

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$291.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	<hr/>	
Sublp:	$95\text{ }^\circ\text{C}$ (0.01 Torr)	ber.[%]	gef.[%]
Smpkt:	$108\text{ }^\circ\text{C}$	C 49.37	49.66
Ausbeute:	2.2 g (15%)	H 9.60	9.66

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

277 (3) $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$, 273 (5) $[\text{M}^+-\text{F}]$, 235 (30) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$

Verbindung 2: 4,8-Di-tert-butyl-2,2,6,6-tetrachloro-1,5-diazonia-2,6-diborata-bicyclo[3.3.0]octa-1⁸,4-dien

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$357.75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	<hr/>	
Sublp:	$120\text{ }^\circ\text{C}$ (0.01 Torr)	ber.[%]	gef.[%]
Smpkt:	$217\text{ }^\circ\text{C}$	C 40.29	40.30
Ausbeute:	3.8 g (21%)	H 6.20	6.29

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

358 (1) [M⁺ (C₁₂H₂₂B₂N₂³⁵Cl₃³⁷Cl)], 343 (5) [M⁺-CH₃], 321 (15) [M⁺-³⁷Cl], 301 (20) [M⁺-C₄H₉], 285 (40) [M⁺-³⁵Cl, -H³⁷Cl], 57 (100) [C₄H₉⁺]

Verbindung 3: 2,2,6,6-Tetrabromo-4,8-di-tert-butyl-1,5-diazonia-2,6-diborata-bicyclo[3.3.0]octa-1⁸,4-dien

Summenformel:	C ₁₂ H ₂₂ B ₂ Br ₄ N ₂	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	535.56 $\frac{g}{mol}$	ber. [%]	gef. [%]
Sublp:	135 °C (0.01 Torr)	C	26.91 27.05
Smpkt:	238 °C	H	4.14 4.31
Ausbeute:	4.6 g (17%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

455 (25) [M⁺-Br (C₁₂H₂₂B₂N₂⁷⁹Br₂⁸¹Br)], 374 (100) [M⁺- 2HBr]

Verbindung 4: 4,8-Di-tert-butyl-2,2,6,6-tetraiodo-1,5-diazonia-2,6-diborata-bicyclo[3.3.0]octa-1⁸,4-dien

Summenformel:	C ₁₂ H ₂₂ B ₂ I ₄ N ₂	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	723.56 $\frac{g}{mol}$	ber. [%]	gef. [%]
Sublp:	168 °C (0.01 Torr)	C	19.92 20.11
Smpkt:	190 °C (Zersetzung)	H	3.06 3.07
Ausbeute:	4.0 g (11%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

597 (20) [M⁺-I], 468 (100) [M⁺-2HI]

Darstellung der Verbindungen 5 und 6

0.01 mol der Ausgangsverbindungen 2 bzw. 3 (Cl: 3.6 g, Br: 5.4 g) werden in 70 mL Hexan gelöst. Über ein Septum wird bei 0 °C mit Hilfe einer Spritze 4.0 g (0.04 mol) natriumgetrocknetes Triethylamin mit 100%-igem Überschuß

langsam zugetropft. Nach 2d Rühren wird abfiltriert und von der verbleibenden Lösung das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (20 Torr) abgetrennt. Durch anschließende Sublimation im Hochvakuum erhält man die Verbindungen **5** und **6** als gelbliche Feststoffe.

Verbindung 5: 4,8-Di-tert-butyl-2,6-dichloro-1,5-diaza-2,6-diborabicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien

Summenformel:	$C_{12}H_{20}B_2Cl_2N_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$284.83 \frac{g}{mol}$	<hr/>	
Sublp:	78 °C (0.01 Torr)	ber. [%]	gef. [%]
Smpkt:	144 °C	C	50.60 50.11
Ausbeute:	1.7 g (58%)	H	7.08 6.98

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

284 (40) $[M^+ (C_{12}H_{20}B_2^{35}Cl_2N_2)]$, 269 (100) $[M^+-CH_3]$

Verbindung 6: 2,6-Dibromo-4,8-di-tert-butyl-1,5-diaza-2,6-diborabicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien

Summenformel:	$C_{12}H_{20}B_2Br_2N_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$373.73 \frac{g}{mol}$	<hr/>	
Sublp:	95 °C (0.01 Torr)	ber. [%]	gef. [%]
Smpkt:	155 °C	C	38.57 38.45
Ausbeute:	2.3 g (61%)	H	5.39 5.34

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

374 (100) $[M^+ (C_{12}H_{20}B_2^{79}Br^{81}BrN_2)]$, 359 (100) $[M^+-CH_3]$

Darstellung der Verbindung 7

Zu 0.01 mol (2.8 g) von **5** in 70 mL Hexan werden bei 0 °C 0.02 mol (8.7 g) Methyllithium (5%-ige Lösung in Diethylether) durch ein Septum injiziert. Die Lösung wird für 24h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 60 °C (0.01 Torr) sublimiert. Man erhält **7** als weißen Feststoff.

Verbindung 7: 4,8-Di-tert-butyl-2,6-dimethyl-1,5-diaza-2,6-dibora-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien

Summenformel:	$C_{14}H_{26}B_2N_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$243.99 \frac{g}{mol}$	<hr/>	
Sublp:	60 °C (0.01 Torr)	ber. [%]	gef. [%]
Smpkt:	96 °C	C	68.92 69.01
Ausbeute:	1.3 g (53%)	H	10.74 10.84

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

244 (85) [M⁺], 229 (100) [M⁺-CH₃]

Darstellung von Verbindung 8

0.02 mol tert-Butanol werden in 50 mL Hexan gelöst und mittels Tropftrichter mit 0.02 mol (8.7 g) n-Butyllithium bei RT versetzt. Anschließend wird für 2h rückflußgekocht. Die erhaltene Lösung wird über eine Spritze aufgenommen und über ein Septum in eine Lösung von **5** (0.01 mol, 2.8g) in 50 mL Hexan bei 0 °C injiziert. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand bei 82 °C im Hochvakuum (0.01 Torr) sublimiert. Man erhält **8** als weißen Feststoff.

Verbindung 8: 4,8-Di-tert-butyl-2,6-di-tert-butoxy-1,5-diaza-2,6-dibora-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien

Summenformel:	$C_{20}H_{38}B_2N_2O_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$360.15 \frac{g}{mol}$	<hr/>	
Sublp:	82 °C (0.01 Torr)	ber. [%]	gef. [%]
Smpkt:	244 °C	C	66.70 66.48
Ausbeute:	2.1 g (57%)	H	10.63 10.45

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

360 (60) [M⁺], 345 (5) [M⁺-CH₃], 57 (100) [C₄H₉⁺]

Darstellung der Verbindungen 9 - 11

0.1 mol (19.8 g) des tert-Butylmethylketazins I werden in 150 mL Hexan gelöst und mit 0.1 mol (43.5 g) n-Butyllithium versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 4h unter Rückfluß gekocht. Das so entstandene monolithiierte Ketazin wird dann unter Rühren bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 0.1 mol des entsprechenden Trihalogenborans (14.2 g $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 11.75 g BCl_3 , 25.1 g BBr_3) in 100 mL Toluol im Falle von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird im Verlauf mehrerer Stunden auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird bei 0.01 Torr sublimiert.

Verbindung 9: 5-tert-Butyl-3,3-difluoro-2-(1,1-dimethylbutyliden-2)-1,2,3-azaazoniaborata-5-cyclopenten

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{N}_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$244.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	ber.[%]	gef.[%]
Sublp:	$45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.01 Torr)	C	59.04 59.07
Smpkt:	$58\text{ }^{\circ}\text{C}$	H	9.50 9.74
Ausbeute:	11.0 g (43%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

244 (1) $[\text{M}^+]$, 229 (10) $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$, 187 (25) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$

Verbindung 10: 5-tert-Butyl-3,3-dichloro-2-(1,1-dimethylbutyliden-2)-1,2,3-azaazoniaborata-5-cyclopenten

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BCl}_2\text{N}_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$277.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	ber.[%]	gef.[%]
Sublp:	$76\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.01 Torr)	C	52.03 51.95
Smpkt:	$104\text{ }^{\circ}\text{C}$	H	8.37 8.43
Ausbeute:	15.0 g (54%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

276 (5) $[\text{M}^+ (\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_2)]$, 261 (10) $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$, 241 (40) $[\text{M}^+-^{35}\text{Cl}]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$

Verbindung 11: 5-tert-Butyl-3,3-dibromo-2-(1,1-dimethylbutyliden-2)-1,2,3-azaazoniaborata-5-cyclopenten

Summenformel:	$C_{12}H_{23}BBr_2N_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$365.95 \frac{g}{mol}$	<u>ber.[%] gef.[%]</u>	
Sublp:	93 °C (0.01 Torr)	C	39.39 39.72
Smpkt:	127 °C	H	6.33 6.41
Ausbeute:	17.2 g (47%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

351 (15) $[M^+-CH_3]$, 285 (100) $[M^+-^{81}Br]$, 204 (50) $[M^+-2 \ ^{81}Br]$, 57 (38) $[C_4H_9^+]$

Darstellung der Verbindung 12

0.05 mol (9.8 g) des t-Butylmethylketazins I werden in ca. 150 mL n-Hexan gelöst und mit 0.1 mol (43.6 g) n-Butyllithium versetzt und für 4h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Aufschlämmung fügt man über einen Tropftrichter bei RT 0.1 mol (10.9 g) Trimethylchlorsilan zu. Das Reaktionsgemisch wird bis zur vollständigen Umsetzung noch für weitere 4h gerührt. Nach Abschluß der Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der verbleibende Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält **12** bei 75 °C (0.01 Torr) als leicht gelbliche Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt.

Verbindung 12: 1,4-Di-tert.-butyl-1,4-bis(trimethylsilylmethyl)-ketazin

Summenformel:	$C_{18}H_{40}N_2Si_2$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$340.70 \frac{g}{mol}$	<u>ber.[%] gef.[%]</u>	
Sdpkt:	75 °C (0.01 Torr)	C	63.46 63.50
Smpkt:	39 °C	H	11.83 11.85
Ausbeute:	16.4 g (96%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

340 (20) $[M^+]$, 325 (40) $[M^+-CH_3]$, 283 (20) $[M^+-C_4H_9]$, 114 (100) $[M^+-Si(CH_3)_3CH_2-CH=N]$, 57 (40) $[C_4H_9^+]$

Darstellung der Verbindung 13

0.05 mol (17.0 g) von **12** werden in 150 mL n-Hexan gelöst. Über einen Tropftrichter werden 0.1 mol (43.6 g) n-Butyllithium zugegeben und für 4h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 0.05 mol (7.1 g) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in 70 mL Toluol gegeben. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr destilliert. Man erhält **13** bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ als leuchtend orangefarbene Flüssigkeit.

Verbindung 13: 5-Tert.-butyl-2-(3,3-dimethyl-1-trimethylsilyl-1-butenyl-2) -3-fluor-4-trimethylsilyl-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

Summenformel:	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BFN}_2\text{Si}_2$	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	$368.49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.01 Torr)	C 58.67	58.25
Ausbeute:	13.6 g (74%)	H 10.39	10.36

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

368 (25) $[\text{M}^+]$, 353 (60) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 311 (50) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 73 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+]$ 57 (25) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$

Darstellung der Verbindung 14

0.05 mol (17.0 g) von **12** werden in 150 mL n-Hexan gelöst. Über einen Tropftrichter werden 0.1 mol (43.6 g) n-Butyllithium zugegeben und für 4h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 0.1 mol (11.8 g) BCl_3 in 70 mL n-Hexan gegeben. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr über eine Brücke sublimiert. Man erhält **14** bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur als leuchtend gelben Feststoff. Bei höherer Temperatur ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur) erhält man **5** in Ausbeuten von 58%.

Verbindung 14: 5-Tert.-butyl-2-(3,3-dimethyl-1-trimethylsilyl-1-butenyl-2) -3-chlor-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

Summenformel:	$C_{15}H_{30}BClN_2Si$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$312.76 \frac{g}{mol}$	<hr/>	
Sublpkt:	65 °C (0.01 Torr)	ber.[%]	gef.[%]
Smpkt:	41 °C	C	57.60 57.28
Ausbeute:	3.1 g (20%)	H	9.67 9.59

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

312 (20) [M⁺], 297 (85) [M⁺-CH₃], 255 (90) [M⁺-C₄H₉], 57 (100) [C₄H₉⁺]

Darstellung der Verbindungen 15 - 19

In einem 250 mL 2-Halskolben werden 0.05 mol des Ketazins in 100 mL n-Hexan vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden 0.1 mol (43.6 g) n-Butyllithium zugetropft. Anschließend wird die Aufschlämmung für 4 h rückflußgekocht. Nach Abschluß der Lithiierung wird das Reaktionsgemisch auf -50 °C abgekühlt und über einen Tropftrichter 0.05 mol (7.5 g) des Difluor-diisopropylaminoborans in 80 mL n-Hexan gelöst zugetropft. Im Verlauf mehrerer Stunden wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und dann noch für weitere 4 h rückflußgekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0.01 mbar im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ketazin	Einwaage	Lithierungsagensz
I	9.8 g	n-Butyllithium
II	8.4 g	n-Butyllithium
III	7.0 g	n-Butyllithium
IV	5.6 g	tert-Butyllithium
V	8.4 g	tert-Butyllithium

Verbindung 15: 3-Bis(diisopropyl)amino-2(3,3-dimethyl-1-butenyl-2)-5-tert-butyl-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

(siehe [35])

Verbindung 16: 3-Bis(diisopropyl)amino-2(3,3-dimethyl-1-butenyl-2)-5-isopropyl-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

Summenformel:	C ₁₆ H ₃₂ BN ₃	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	277.26 $\frac{g}{mol}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	67 °C (0.01 Torr)	C	69.31 69.25
Ausbeute:	12.3 g (89%)	H	11.63 11.58

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

277 (2) [M⁺], 262 (2) [M⁺-CH₃], 234 (15) [M⁺-C₃H₇], 183 (100) [M⁺-94], 43 (20) [C₃H₇⁺]

Verbindung 17: 1-Buten-2-yl-5-ethyl-3-bis(diisopropyl)amino-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

Summenformel:	C ₁₄ H ₂₈ BN ₃
Molare Masse:	249.21 $\frac{g}{mol}$
Sdpkt:	73 °C (0.01 Torr)
Ausbeute:	4.7 g (38%)

Verbindung 18: (2-Propen-2-yl)3-bis(diisopropyl)amino-5-methyl-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

Summenformel:	C ₁₂ H ₂₄ BN ₃	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	221.15 $\frac{g}{mol}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	52 °C (0.01 Torr)	C	65.17 65.24
Ausbeute:	6.2 g (56%)	H	10.94 11.02

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

221 (15) [M⁺], 206 (15) [M⁺-CH₃], 180 (45) [M⁺-CCH₂CH₃], 123 (100) [M⁺-98], 43 (25) [C₃H₇⁺]

Verbindung 19: 3-Bis(diisopropyl)amino-5-ethyl-4-methyl-2-(2-penten-3-yl)-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten

(siehe [35])

Darstellung der Verbindungen 20 und 21

In einen 250 mL 2-Halskolben werden zu 100 mL n-Hexan 0.05 mol (11.2 g) des Diisopropylketazins VI gegeben und 0.1 mol (43.6g) t-Butyllithium bei **20** bzw. 0.1 mol (63 mL) Methyllithium bei **21** zugetropft. Nach 4h Rückflußkochen und anschließendem Kühlen der Lösung auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0.05 mol (7.5 g) des Diisopropylaminodifluorborans zugetropft. Nach dem Auftauen der Lösung wird für weitere 6h unter Rückfluß gekocht, dann das überschüssige Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält **20** als gelbe und **21** als braune Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt.

Verbindung 20: Bis(2,5-dimethyl-3-pentylidenamino)(diisopropylamino)boran

Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{BN}_3$	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	$335.38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	$85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.01 Torr)	C	71.63 71.86
Ausbeute:	8.9 g (53%)	H	12.62 12.77

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

335 (2) $[\text{M}^+]$, 320 (2) $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$, 292 (10) $[\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7]$, 235 (15) $[\text{M}^+-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$, 223 (100) $[\text{M}^+-\text{N}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$

Verbindung 21: Fluor(diisopropylamino)[N-(1,1-diisopropylethyl)-N²-(3-pentyliden)hydrazino]boran

Summenformel:	$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{BFN}_3$	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	$369.42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	$145\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.01 Torr)	C	68.28 68.35
Smpkt:	$95\text{ }^{\circ}\text{C}$	H	12.28 12.32
Ausbeute:	8.8 g (48%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

369 (5) $[\text{M}^+]$, 326 (100) $[\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7]$, 57 (50) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$

Darstellung von Verbindung 22

In einem 250 mL 2-Halskolben werden 0.05 mol (9.8 g) des t-Butylmethylketazins I in 100 mL Hexan vorgelegt. 0.05 mol (21.8 g) n-Butyllithium werden zugetropft und die Lösung für 4h unter Rückfluß gekocht. Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0.05 mol (7.5 g) des Diisopropylaminodifluorborans VIII in 100 mL Hexan zugetropft. Nach dem Auftauen der Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr im Kugelrohr bei $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ sublimiert. Man erhält **22** als kristallinen Feststoff. Als Nebenprodukt fällt das Dehydrohalogenierungsprodukt **15** an.

Verbindung 22: 1-[(Fluordiisopropylaminoboryl)-3,3-dimethylbutyliden-2]2-(3,3-dimethylbutyliden-2)-hydrazin

Summenformel:	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{BFN}_3$	Elementaranalyse:	
Molare Masse:	$325.32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	<hr/>	
Subldpkt:	$72\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.01 Torr)	ber.[%]	gef.[%]
Smpkt:	$65\text{ }^{\circ}\text{C}$	C 66.46	66.17
Ausbeute:	14.0 g (86%)	H 11.46	11.56

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

325 (10) $[\text{M}^+]$, 310 (30) $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$, 225 (100) $[\text{M}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 57 (40) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$

Darstellung von Verbindung 23

In einem 250 mL 2-Halskolben werden 0.05 mol (9.8 g) des t-Butylmethylketazins I in 100 mL Hexan vorgelegt. 0.1 mol (43.6 g) n-Butyllithium werden zugetropft und die Lösung für 4h unter Rückfluß gekocht. Bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0.1 (19.0 g) mol des Bis(diethylamino)chlorborans X in 100 mL Hexan dazugetropt. Nach dem Auftauen der Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr destilliert. Man erhält **23** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung 23: 5-Tert.-butyl-3-diethylamino-2-(3,3-dimethyl-1-buten-2-yl)-1,2,3-diazabora-5-cyclopenten

Summenformel:	$C_{16}H_{32}BN_3$	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	$277.26 \frac{g}{mol}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	75 °C (0.01 Torr)	C	69.31 67.34
Ausbeute:	6.7 g% (48%)	H	11.63 11.49

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

277 (10) [M⁺], 262 (10) [M⁺-CH₃], 220 (100) [M⁺-C₄H₉]

Darstellung der Verbindungen 24 - 26

In einem 250 mL 2-Halskolben werden 0.03 mol (5.9 g) des t-Butylmethylketazins I in 70 mL Hexan vorgelegt. 0.06 mol (26.8 g) n-Butyllithium werden zugetropft und die Lösung für 4h unter Rückfluß gekocht. Bei -50 °C werden 0.03 mol des entsprechenden Alkyldihalogenborans in 70 mL Hexan zugetropft.

Bezeichnung	Name	Einwaage
XI	Dichlorphenylboran	4.8 g
XII	2,4,6-Tri-tert-butylphenyldifluorboran	8.8 g
XIII	2,6-Di-tert-butylphenoxydichlorboran	8.1 g

Nach dem Auftauen der Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 0.01 Torr destilliert. **24** und **25** sind gelbe viskose Flüssigkeiten, die in der Vorlage erstarren (**25** erst allmählich), lediglich Verbindung **26** wird als hochviskose orangebräunliche Flüssigkeit erhalten.

Verbindung 24: 5-Tert.-butyl-2-(3,3-dimethyl-1-buten-2-yl)-3-phenyl-1,2,3-diazabora-5-cyclopenten

Summenformel:	$C_{18}H_{27}BN_2$	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	$282.23 \frac{g}{mol}$	ber.[%]	gef.[%]
Sdpkt:	78 °C (0.01 Torr)	C	76.60 74.30
Smpkt:	68 °C	H	9.64 9.62
Ausbeute:	3.9 g (46%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

282 (20) [M⁺], 267 (2) [M⁺-CH₃], 225 (100) [M⁺-C₄H₉], 57 (20) [C₄H₉⁺]

Verbindung 25: 5-Tert.-butyl-3-[2,4,6-tris(tert.-butyl)phenyl]-2-(3,3-dimethyl-1-buten-2-yl)1,2,3-diazabora-5-cyclopenten

Summenformel:	C ₃₀ H ₅₁ BN ₂	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	450.56 $\frac{g}{mol}$	ber. [%]	gef. [%]
Sdpkt:	131 °C (0.01 Torr)	C 79.97	79.62
Smpkt:	108 °C	H 11.41	11.39
Ausbeute:	4.7 g (35%)		

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

450 (2) [M⁺], 435 (2) [M⁺-CH₃], 393 (25) [M⁺-C₄H₉], 57 (100) [C₄H₉⁺]

Verbindung 26: 5-Tert.-butyl-3-(2,6-di-tert.-butylphenoxi)2-(3,3-dimethyl-1-buten-2-yl) 1,2,3-diazabora-5-cyclopenten

Summenformel:	C ₂₆ H ₄₃ BN ₂ O	<u>Elementaranalyse:</u>	
Molare Masse:	410.45 $\frac{g}{mol}$	ber. [%]	gef. [%]
Sdpkt:	125 °C (0.01 Torr)	C 76.08	75.65
Ausbeute:	5.1 g (41%)	H 10.56	10.49

Massenspektrum/EI Intens. [%]:

410 (10) [M⁺], 395 (10) [M⁺-CH₃], 353 (100) [M⁺-C₄H₉], 57 (40) [C₄H₉⁺]

6.3 Allgemeine Daten, Bindungslängen und -winkel zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen 1 - 4, 8, 22 und 25

Allgemeine Daten von 1 - 4, 8, 22 und 25

Verbindung	1	2
Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ B ₂ F ₄ N ₂	C ₁₂ H ₂₂ B ₂ Cl ₄ N ₂
Temperatur [K]	153(2)	150 (2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Zelldimensionen [pm]	a = 568.86(5) b = 1203.02(2) c = 1059.40(13) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.702(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 592.41 (5) b = 1834.0 (3) c = 781.03 (10) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.416(9)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	0.72419(15), 2	0.8346(2), 2
Ber. Dichte [$\frac{Mg}{m^3}$]	1.339	1.423
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.113	0.699
F (000)	308	372
Kristallgröße [mm]	0.80 × 0.70 × 0.70	1.00 × 1.00 × 0.60
Gem. θ -Bereich	3.59 bis 25.05°	3.67 bis 25.05°
Indexgrenzen	-6 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 12	-7 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 9
Anzahl der gemessenen Reflexe	2570	2944
Unabhängige Reflexe	1285 (R _{int} = 0.0263)	1472 (R _{int} = 0.0392)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1283 / 0 / 94	1470 / 0 / 94
Goodness-of-Fit an F ²	1.064	1.106
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0988	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0678
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0393, wR = 0.1024	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0727
Größtes Maximum und Minimum [e.nm ⁻³]	240 und -250	297 und -239

Tabelle 35: Übersicht über die allgemeinen Daten der Verbindungen 1 und 2

Verbindung	3	4
Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ B ₂ Br ₄ N ₂	C ₁₂ H ₂₂ B ₂ I ₄ N ₂
Temperatur [K]	150(2)	150 (2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /n
Zelldimensionen [pm]	a = 615.1(3) b = 795.5(4) c = 959.4(5) $\alpha = 93.38(6)^\circ$ $\beta = 105.08(3)^\circ$ $\gamma = 102.39(3)^\circ$	a = 861.71(14) b = 1926.2(5) c = 1297.2(3) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.23(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	0.4394(4), 1	2.0450(7), 4
Ber. Dichte [$\frac{Mg}{m^3}$]	2.024	2.350
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.150	6.088
F (000)	258	1320
Kristallgröße [mm]	1.00 × 1.00 × 0.30	1.00 × 0.30 × 0.30
Gem. θ -Bereich	3.53 bis 25.01°	3.55 bis 25.03°
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 22, -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	3108	5673
Unabhängige Reflexe	1554 (R _{int} = 0.0579)	3615 (R _{int} = 0.0140)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1554 / 0 / 95	3615 / 0 / 187
Goodness-of-Fit an F ²	1.059	1.111
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1274	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1099
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0645, wR = 0.1320	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1122
Größtes Maximum und Minimum [e.nm ⁻³]	228.8 und -126.2	4424 und -3297

Tabelle 36: Übersicht über die allgemeinen Daten der Verbindungen **3** und **4**

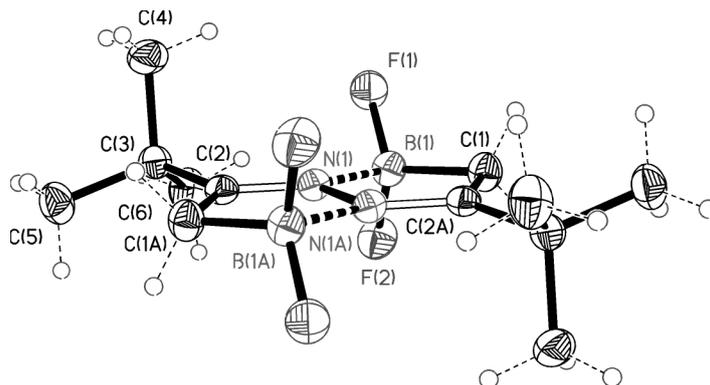
Verbindung	8	22
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ B ₂ N ₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₇ BFN ₃
Temperatur [K]	203(2)	153 (2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Zelldimensionen [pm]	a = 2075.3(4) b = 910.27(12) c = 1274.7(2) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.059(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 1231.2(2) b = 1712.5(5) c = 1050.5(2) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.229(14)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	2.2894(6), 4	2.1266(8), 4
Ber. Dichte [$\frac{Mg}{m^3}$]	1.045	1.016
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.065
F (000)	792	720
Kristallgröße [mm]	0.90 × 0.80 × 0.80	0.80 × 0.60 × 0.30
Gem. θ -Bereich	3.77 bis 25.03°	3.65 bis 22.45°
Indexgrenzen	-24 ≤ h ≤ 24, -10 ≤ k ≤ 10, -8 ≤ l ≤ 15	0 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 0, -11 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	3418	2752
Unabhängige Reflexe	2024 (R _{int} = 0.0241)	2752 (R _{int} = 0.0000)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	2022 / 0 / 124	2749 / 0 / 219
Goodness-of-Fit an F ²	1.062	1.059
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1200	R1 = 0.0582, wR2 = 0.1423
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0478, wR = 0.1259	R1 = 0.0775, wR2 = 0.1659
Größtes Maximum und Minimum [e.nm ⁻³]	162 und -216	329 und -227

Tabelle 37: Übersicht über die allgemeinen Daten der Verbindungen 8 und 22

Verbindung	25
Summenformel	C ₃₀ H ₅₁ BN ₂
Temperatur [K]	200(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen [pm]	a = 1041.2(2) b = 1062.2(2) c = 1549.9(3) $\alpha = 76.09(3)^\circ$ $\beta = 71.58(3)^\circ$ $\gamma = 66.09(3)^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	1.4741(5), 2
Ber. Dichte [$\frac{Mg}{m^3}$]	1.015
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.057
F (000)	500
Kristallgröße [mm]	1.20 × 1.20 × 1.00
Gem. θ -Bereich	2.68 bis 25.04°
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 5, -6 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	4235
Unabhängige Reflexe	4235 (R _{int} = 0.0000)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4228 / 0 / 321
Goodness-of-Fit an F ²	0.981
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1486
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0613, wR = 0.1615
Größtes Maximum und Minimum [e.nm ⁻³]	251 und -246

Tabelle 38: Übersicht über die allgemeinen Daten der Verbindungen 25

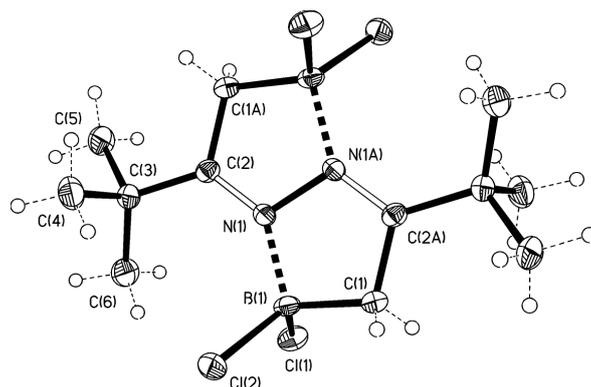
Bindungslängen und -winkel von Verbindung 1



B(1)-F(1)	138.2(2)	B(1)-F(2)	138.7(2)
B(1)-C(2)#1	160.0(2)	B(1)-N(1)	166.6(2)
N(1)-C(1)	130.0(2)	N(1)-N(1)#1	144.3(2)
C(1)-C(2)	148.5(2)	C(1)-C(3)	152.2(2)
C(2)-B(1)#1	160.0(2)	C(3)-C(6)	153.1(2)
C(3)-C(5)	153.6(2)	C(3)-C(4)	154.5(2)
F(1)-B(1)-F(2)	111.14(11)	F(1)-B(1)C(2)#1	116.16(11)
F(2)-B(1)-C(2)#1	114.40(12)	F(1)-B(1)-N(1)	108.74(11)
F(2)-B(1)-N(1)	107.10(10)	C(2)#1-B(1)-N(1)	97.97(10)
C(1)-N(1)-N(1)#1	112.35(12)	C(1)-N(1)B(1)	139.73(10)
N(1)#1-N(1)-B(1)	107.80(11)	N(1)-C(1)-C(2)	114.48(11)
N(1)-C(1)-C(3)	123.28(11)	C(2)-C(1)-C(3)	122.09(11)
C(1)-C(2)-B(1)#1	106.76(11)	C(1)-C(3)-C(6)	114.33(11)
C(1)-C(3)-C(5)	110.31(11)	C(6)-C(3)-C(5)	108.30(11)
C(1)-C(3)-C(4)	105.13(10)	C(6)-C(3)-C(4)	110.04(12)
C(5)-C(3)-C(4)	108.59(11)		

Tabelle 39: Bindungslängen und -winkel von 1

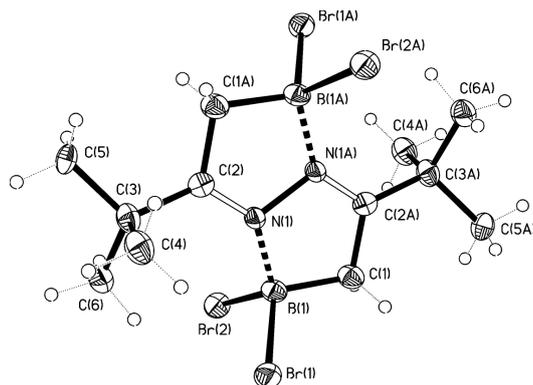
Bindungslängen und -winkel von Verbindung 2



Cl(1)-B(1)	185.5(2)	N(1)-C(2)	130.6(2)
N(1)-N(1)#1	146.0(2)	N(1)-B(1)	160.8(2)
C(1)-C(2)#1	148.7(2)	C(1)-B(1)	158(2)
B(1)-Cl(2)	185.2(2)	C(2)-C(1)#1	148.7(2)
C(2)-C(3)	152.2(2)	C(3)-C(6)	153.0(2)
C(3)-C(4)	154.5(2)	C(3)-C(5)	154.7(2)
C(2)-N(1)-N(1)#1	112.21(14)	C(2)-N(1)-B(1)	139.96(12)
N(1)#1-N(1)-B(1)	107.71(13)	C(2)#1-C(1)-B(1)	106.54(11)
C(1)-B(1)-N(1)	99.86(11)	C(1)-B(1)-Cl(2)	112.29(10)
N(1)-B(1)-Cl(2)	110.96(11)	C(1)-B(1)-Cl(1)	111.65(11)
N(1)-B(1)-Cl(1)	109.02(9)	Cl(2)-B(1)-Cl(1)	112.36(9)
N(1)-C(2)-C(1)#1	113.29(13)	N(1)-C(2)-C(3)	126.74(13)
C(1)#1-C(2)-C(3)	119.79(12)	C(2)-C(3)-C(6)	116.95(13)
C(2)-C(3)-C(4)	104.66(12)	C(6)-C(3)-C(4)	110.64(14)
C(2)-C(3)-C(5)	108.98(12)	C(6)-C(3)-C(5)	106.89(13)
C(4)-C(3)-C(5)	108.49(13)		

Tabelle 40: Bindungslängen und -winkel von 2

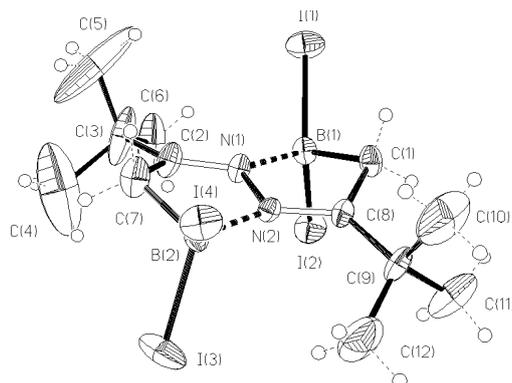
Bindungslängen und -winkel von Verbindung 3



B(1)-C(1)	159.0(6)	B(1)-N(1)	159.4(6)
B(1)-Br(2)	202.0(4)	B(1)-Br(1)	202.5(5)
N(1)-C(2)	130.2(6)	N(1)-N(1)#1	147.5(6)
C(1)-C(2)#1	148.4(6)	C(2)-C(1)#1	148.4(6)
C(2)-C(3)	151.6(6)	C(3)-C(6)	152.9(6)
C(3)-C(5)	153.7(7)	C(3)-C(4)	155.8(6)
C(1)-B(1)-N(1)	100.7(3)	C(1)-B(1)-Br(2)	110.1(3)
N(1)-B(1)-Br(2)	110.8(3)	C(1)-B(1)-Br(1)	111.4(3)
N(1)-B(1)-Br(1)	112.0(3)	Br(2)-B(1)-Br(1)	111.5(2)
C(2)-N(1)-N(1)#1	111.9(4)	C(2)-N(1)-B(1)	140.7(3)
N(1)#1-N(1)-B(1)	107.3(4)	C(2)#1-C(1)-B(1)	105.9(4)
N(1)-C(2)-C(1)#1	113.8(4)	N(1)-C(2)-C(3)	126.7(4)
C(1)#1-C(2)-C(3)	119.4(4)	C(2)-C(3)-C(6)	116.5(4)
C(2)-C(3)-C(5)	110.0(4)	C(6)-C(3)-C(5)	106.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	105.7(3)	C(6)-C(3)-C(4)	110.0(4)
C(5)-C(3)-C(4)	107.9(4)		

Tabelle 41: Bindungslängen und -winkel von 3

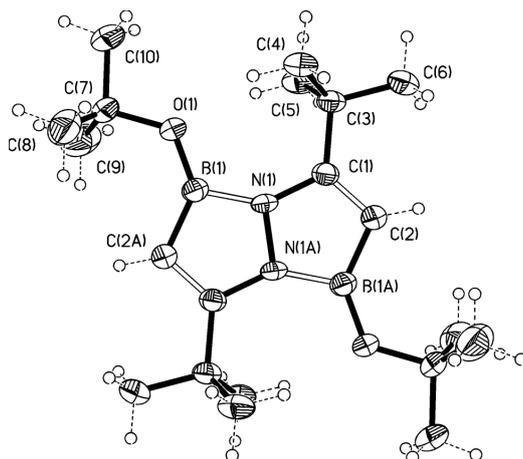
Bindungslängen und -winkel von Verbindung 4



B(1)-N(1)	158.4(10)	B(1)-C(1)	158.8(12)
B(1)-I(2)	223.2(9)	B(1)-I(1)	223.9(9)
B(2)-N(2)	159.3(10)	B(2)-C(7)	160.1(13)
B(2)-I(3)	222.1(9)	B(2)-I(4)	223.8(9)
N(1)-C(2)	129.2(10)	N(1)-N(2)	148.8(8)
N(2)-C(8)	130.2(10)	C(1)-C(8)	149.3(11)
C(2)-C(7)	149.5(11)	C(2)-C(3)	152.7(12)
C(3)-C(5)	148(2)	C(3)-C(6)	149.1(14)
C(3)-C(4)	157(2)	C(8)-C(9)	150.9(11)
C(9)-C(10)	147(2)	C(9)-C(12)	154(2)
C(9)-C(11)	154.6(14)		
N(1)-B(1)-C(1)	99.0(6)	N(1)-B(1)-I(2)	109.4(5)
C(1)-B(1)-I(2)	109.7(6)	N(1)-B(1)-I(1)	114.4(5)
C(1)-B(1)-I(1)	109.7(6)	I(2)-B(1)-I(1)	113.6(4)
N(2)-B(2)-C(7)	99.0(6)	N(2)-B(2)-I(3)	110.0(5)
C(7)-B(2)-I(3)	109.3(6)	N(2)-B(2)-I(4)	116.5(5)
C(7)-B(2)-I(4)	108.0(5)	I(3)-B(2)-I(4)	112.9(4)
C(2)-N(1)-N(2)	110.9(6)	C(2)-N(1)-B(1)	142.5(7)
N(2)-N(1)-B(1)	106.6(5)	C(8)-N(2)-N(1)	111.4(6)
C(8)-N(2)-B(2)	142.0(7)	N(1)-N(2)-B(2)	106.5(6)
C(8)-C(1)-B(1)	104.5(6)	N(1)-C(2)-C(7)	113.0(7)
N(1)-C(2)-C(3)	126.7(8)	C(7)-C(2)-C(3)	120.3(7)
C(5)-C(3)-C(6)	113.6(13)	C(5)-C(3)-C(2)	107.0(11)
C(6)-C(3)-C(2)	117.4(8)	C(5)-C(3)-C(4)	110.6(17)
C(6)-C(3)-C(4)	103.6(12)	C(2)-C(3)-C(4)	104.2(11)
C(2)-C(7)-B(2)	103.1(7)	N(2)-C(8)-C(1)	111.4(7)
N(2)-C(8)-C(9)	127.7(7)	C(1)-C(8)-C(9)	120.9(7)
C(10)-C(9)-C(8)	109.0(8)	C(10)-C(9)-C(12)	113.0(11)
C(8)-C(9)-C(12)	114.2(8)	C(10)-C(9)-C(11)	111.1(11)
C(8)-C(9)-C(11)	107.4(8)	C(12)-C(9)-C(11)	102.0(9)

Tabelle 42: Bindungslängen und -winkel von 4

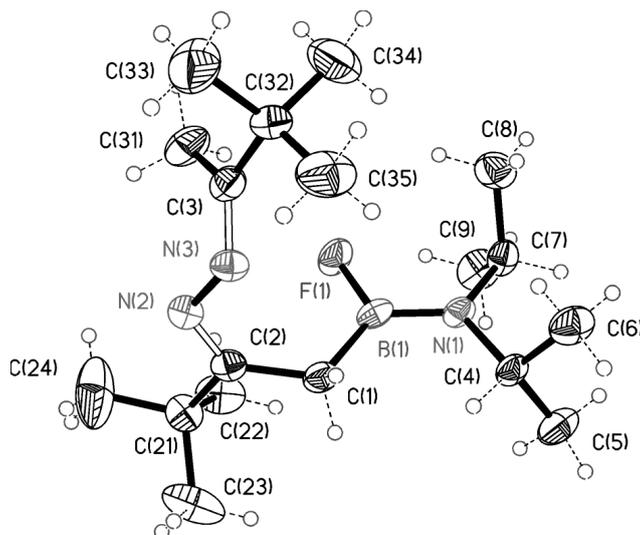
Bindungslängen und -winkel von Verbindung 8



B(1)-O(1)	135.7(2)	B(1)-N(1)	145.6(2)
B(1)-C(2)#1	152.6(2)	O(1)-C(7)	145.1(2)
N(1)-C(1)	140.0(2)	N(1)-N(1)#1	142.0(2)
C(1)-C(2)	135.2(2)	C(1)-C(3)	152.3(2)
C(2)-B(1)#1	152.6(2)	C(3)-C(6)	153.4(2)
C(3)-C(5)	153.4(2)	C(3)-C(4)	153.7(2)
C(7)-C(9)	150.8(2)	C(7)-C(8)	150.8(2)
C(7)-C(10)	151.9(2)		
O(1)-B(1)-N(1)	120.78(11)	O(1)-B(1)C(2)#1	135.63(12)
N(1)-B(1)-C(2)#1	103.59(10)	B(1)-O(1)-C(7)	125.89(10)
C(1)-N(1)-N(1)#1	108.27(11)	C(1)-N(1)-B(1)	142.97(10)
N(1)#1-N(1)-B(1)	108.76(11)	C(2)-C(1)-N(1)	111.56(11)
C(2)-C(1)-C(3)	127.80(12)	N(1)-C(1)-C(3)	120.64(10)
C(1)-C(2)-B(1)#1	107.82(11)	C(1)-C(3)-C(6)	109.33(11)
C(1)-C(3)-C(5)	110.06(11)	C(6)-C(3)-C(5)	108.44
C(1)-C(3)-C(4)	110.52(10)	C(6)-C(3)-C(4)	107.73(12)
C(5)-C(3)-C(4)	110.70(11)	O(1)-C(7)-C(9)	109.53(12)
O(1)-C(7)-C(8)	109.27(13)	C(9)-C(7)-C(8)	112.7(2)
O(1)-C(7)-C(10)	104.41(11)	C(9)-C(7)-C(10)	110.35(14)
C(8)-C(7)-C(10)	110.22(14)		

Tabelle 43: Bindungslängen und -winkel von 8

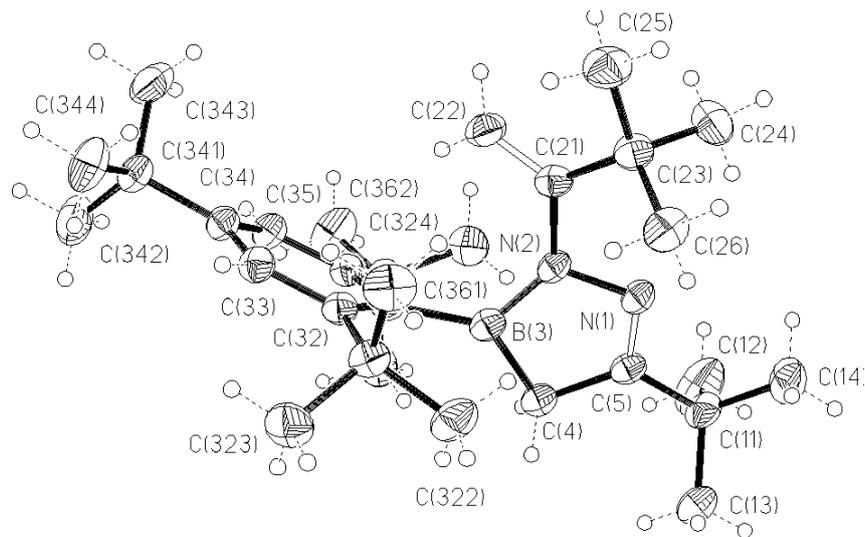
Bindungslängen und -winkel von Verbindung 22



B(1)-F(1)	136.9(3)	B(1)-N(1)	138.4(4)
B(1)-C(1)	157.0(4)	N(1)-C(7)	147.9(3)
N(1)-C(4)	148.7(3)	N(2)-C(2)	128.3(3)
N(2)-N(3)	140.0(3)	N(3)-C(3)	127.5(3)
C(1)-C(2)	150.2(4)	C(2)-C(21)	151.6(4)
C(3)-C(31)	150.2(4)	C(3)-C(32)	152.0(4)
C(4)-C(6)	150.4(4)	C(4)-C(5)	152.4(4)
C(7)-C(9)	152.1(4)	C(7)-C(8)	152.5(4)
C(21)-C(24)	151.8(5)	C(21)-C(22)	152.7(4)
C(21)-C(23)	153.0(4)	C(32)-C(35)	152.1(4)
C(32)-C(34)	152.6(4)	C(32)-C(33)	153.7(4)
F(1)-B(1)-N(1)	117.0(2)	F(1)-B(1)-C(1)	117.0(2)
N(1)-B(1)-C(1)	126.1(2)	B(1)-N(1)-C(7)	124.0(2)
B(1)-N(1)-C(4)	120.8(2)	C(7)-N(1)-C(4)	115.2(2)
C(2)-N(2)-N(3)	116.7(2)	C(3)-N(3)-N(2)	115.6(2)
C(2)-C(1)-B(1)	115.8(2)	N(2)-C(2)-C(1)	122.2(2)
N(2)-C(2)-C(21)	117.5(2)	C(1)-C(2)-C(21)	120.3(2)
N(3)-C(3)-C(31)	122.3(3)	N(3)-C(3)-C(32)	118.6(2)
C(31)-C(3)-C(32)	119.0(2)	N(1)-C(4)-C(6)	112.1(2)
N(1)-C(4)-C(5)	112.1(2)	C(6)-C(4)-C(5)	111.8(2)
N(1)-C(7)-C(9)	112.1(2)	N(1)-C(7)-C(8)	111.9(2)
C(9)-C(7)-C(8)	111.9(2)	C(2)-C(21)-C(24)	111.3(2)
C(2)-C(21)-C(22)	109.9(2)	C(24)-C(21)-C(22)	109.1(3)
C(2)-C(21)-C(23)	110.1(2)	C(24)-C(21)-C(23)	108.8(3)
C(22)-C(21)-C(23)	107.6(3)	C(3)-C(32)-C(35)	111.7(2)
C(3)-C(32)-C(34)	110.5(3)	C(35)-C(32)-C(34)	108.2(3)
C(3)-C(32)-C(33)	107.5(2)	C(35)-C(32)-C(33)	108.8(3)
C(34)-C(32)-C(33)	110.1(3)		

Tabelle 44: Bindungslängen und -winkel von 22

Bindungslängen und -winkel von Verbindung 25



N(1)-C(5)	128.0(2)	N(1)-N(2)	143.4(2)
N(2)-B(3)	142.4(3)	N(2)-C(21)	143.4(2)
B(3)-C(4)	158.5(3)	B(3)-C(31)	158.5(3)
C(4)-C(5)	149.4(2)	C(5)-C(11)	152.1(2)
C(11)-C(12)	151.8(3)	C(11)-C(14)	152.1(3)
C(11)-C(13)	152.5(3)	C(21)-C(22)	132.5(3)
C(21)-C(23)	153.7(3)	C(23)-C(25)	153.5(3)
C(23)-C(26)	154.0(3)	C(23)-C(24)	154.3(3)
C(5)-N(1)-N(2)	108.56(14)	B(3)-N(2)-C(21)	133.3(2)
B(3)-N(2)-N(1)	111.9(2)	C(21)-N(2)-N(1)	114.64(13)
N(2)-B(3)-C(4)	103.5(2)	N(2)-B(3)-C(31)	123.1(2)
C(4)-B(3)-C(31)	133.3(2)	C(5)-C(4)-B(3)	101.0(2)
N(1)-C(5)-C(4)	114.9(2)	N(1)-C(5)-C(11)	119.8(2)
C(4)-C(5)-C(11)	125.3(2)	C(12)-C(11)-C(5)	108.1(2)
C(12)-C(11)-C(14)	109.5(2)	C(5)-C(11)-C(14)	110.3(2)
C(12)-C(11)-C(13)	110.2(2)	C(5)-C(11)-C(13)	109.6(2)
C(14)-C(11)-C(13)	109.1(2)	C(22)-C(21)-N(2)	118.4(2)
C(22)-C(21)-C(23)	123.1(2)	N(2)-C(21)-C(23)	118.52(14)
C(25)-C(23)-C(21)	109.9(2)	C(25)-C(23)-C(26)	107.7(2)
C(21)-C(23)-C(26)	111.5(2)	C(25)-C(23)-C(24)	107.0(2)
C(21)-C(23)-C(24)	110.6(2)	C(26)-C(23)-C(24)	109.9(2)

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 25

7 Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die Entsorgung halogenhaltiger Lösungsmittelabfälle und sonstiger Verunreinigungen erfolgte gemeinsam mit den für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen verwendeten deuterierten Lösungsmittel in einem Behälter für halogenierte Rückstände. Nur wenn sichergestellt werden konnte, daß angefallene Abfälle nicht halogenhaltig waren, wurden sie über entsprechende Sammelbehälter der zentralen Entsorgung für halogenfreie Lösungsmittelabfälle zugeführt.

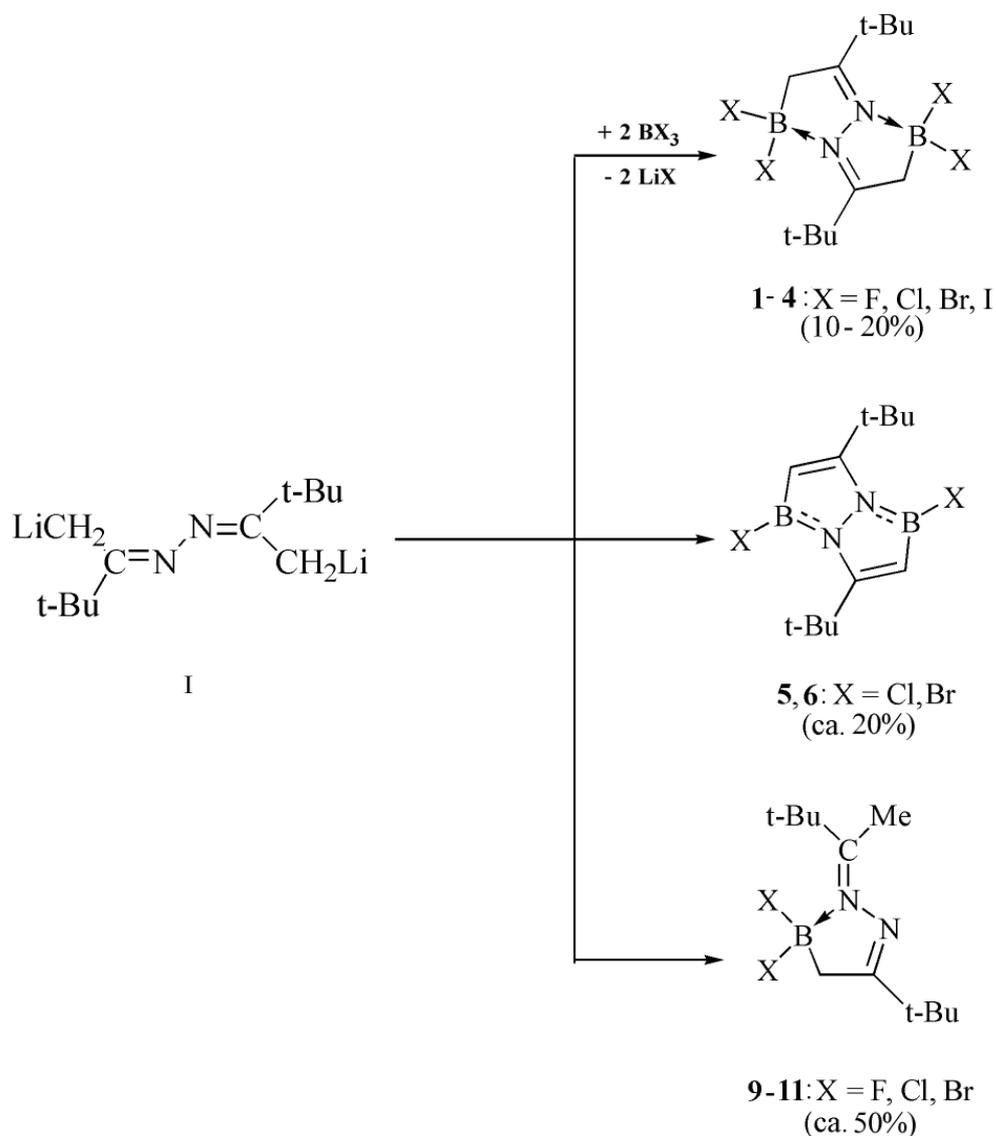
Während größere Mengen an Natriumrückständen durch Zusammenschmelzen in siedendem Toluol wiederaufbereitet werden konnten, wurden nicht mehr verwendbare Rückstände mit Ethanol und anschließend mit Wasser vernichtet und danach den ethanolischen KOH-Bädern zugeführt. Die anderen Trockenmittel wurden entweder direkt entsorgt (CaCl_2) oder zunächst vorsichtig in Wasser hydrolysiert, die Lösung wurde anschließend neutralisiert (P_4O_{10}).

Das zum Vorreinigen und Nachspülen der Glasgeräte verwendete Aceton wurde in einem dafür vorgesehenen Behälter gesammelt, durch Destillation gereinigt und danach erneut eingesetzt.

Alle Glasgeräte wurden durch Einlegen in konzentrierte ethanolische KOH von Verunreinigungen und Fettrückständen gereinigt und anschließend in salzsaurer Lösung gespült. Die entstandenen Lösungen wurden nach mehrwöchigem Gebrauch stark eingengt und in den dafür vorgesehenen 30 L-Behältern der zentralen Entsorgung zugeführt.

8 Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von dilithiiertem *t*-Butylmethylketazin mit Trihalogenboranen in doppeltem Überschuß lassen sich 3 unterschiedliche Produkte isolieren.



Schema 31: Übersicht über die Produkte der Umsetzung von Trihalogenboranen mit dilithiiertem *t*-Butylmethylketazin

In den Diazoniadiboratabicyclooctadienen **1 - 4** bilden die Azinstickstoffatome intramolekulare N→B-Donorbindungen aus. **1 - 4** konnten in Dichlormethan umkristallisiert werden und röntgenstrukturanalytisch vermessen werden (Strukturen s. Kapitel 3.1.1, Abbildungen 1 und 2 auf Seite 13 und 14). Das Ringsystem ist für die Verbindungen **1 - 3** nahezu planar. Verbindung **4** weicht in ihren Strukturdaten erheblich von den anderen Verbindungen ab. Abbildung

8 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, wobei Verbindung **1** über Verbindung **4** gelegt wurde.

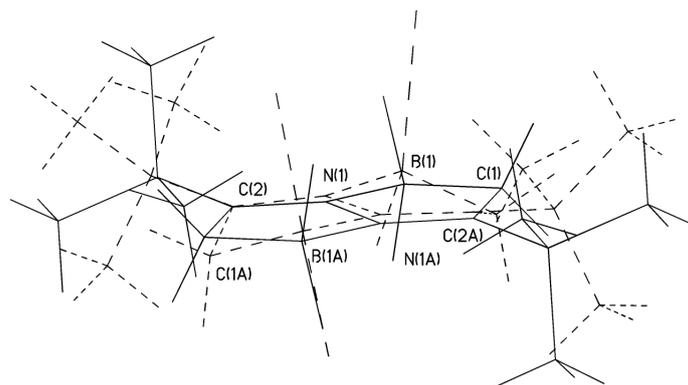
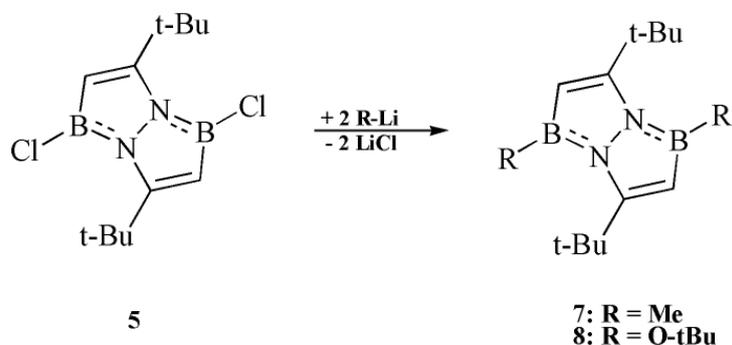


Abbildung 8: Vergleich von **1** (—) und **4** (- - -)

Die Verbindungen **2** und **3** lassen sich mit Triethylamin quantitativ zu den Diazadiborabicyclooctadienen **5** und **6** dehydrohalogenieren. Die Dehydrohalogenierung sollte primär ein Produkt mit einer B=C-Doppelbindung ergeben. Die ^{11}B -NMR-Daten deuten aber auf eine B=N-Bindung hin. Durch gezielte Substitution der Verbindung **5** wurde die Kristallisierbarkeit der Diazadiborabicyclooctadiene erhöht, um Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.



Schema 32: Gezielte Substitution des Diazadiborabicyclooctadiens **5** mit Methylolithium bzw. Lithium-*t*-butanolat

Abbildung 9 zeigt die Röntgenstruktur der durch Umkristallisation in Hexan gewonnenen Kristalle von **8**.

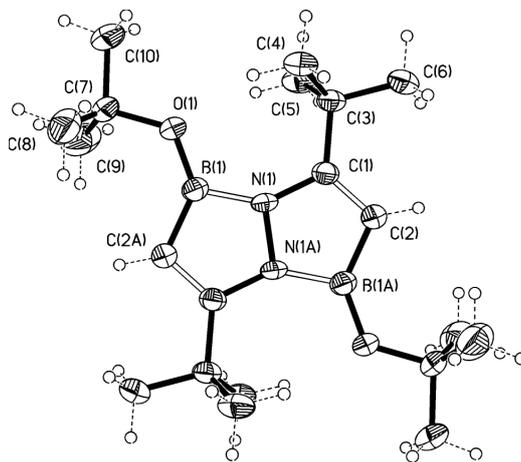


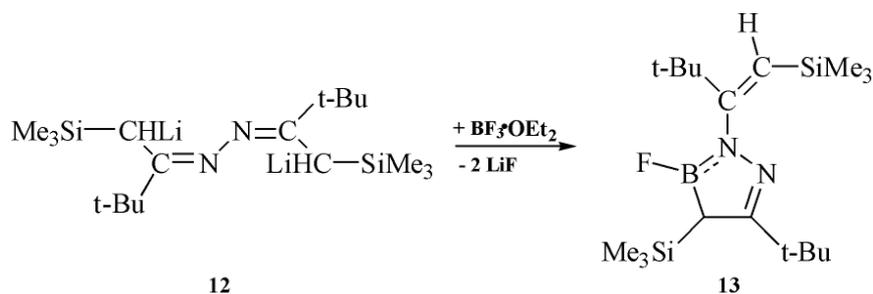
Abbildung 9: Molekülstruktur von **8**

Die Strukturdaten belegen eindeutig die B=N-Bindungen. Tabelle 4 auf Seite 19 zeigt einen Vergleich der Bindungslängen des Diazoniadiboratabicyclooctadiens **1** mit dem O-t-butylsubstituierten Diazadiboratabicyclooctadien **8**.

Die Azaazoniaboratabicyclooctadiene **9** - **11** lassen sich direkt durch Umsetzung des monolithierten t-Butylmethylketazins mit dem entsprechenden Trihalogenboran quantitativ gewinnen. Es kann unter den gewählten Reaktionsbedingungen durch Verwendung von Dehydrohalogenierungsreagenzien kein Folgeprodukt isoliert werden.

Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit dem dilithiierten t-Butylmethylketazin läßt sich das disilylierte Ketazin **12** erhalten.

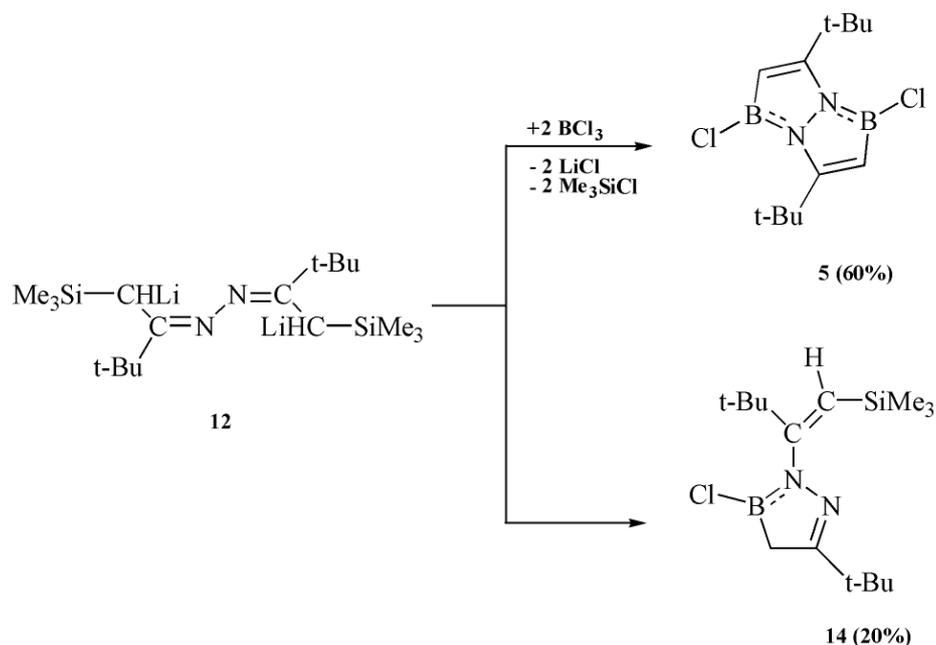
12 kann dilithiiert werden und ergibt mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ein Diazaboracyclopenten mit dreifach koordiniertem Bor und einer Fluorfunktion.



Schema 33: Darstellung von **13**

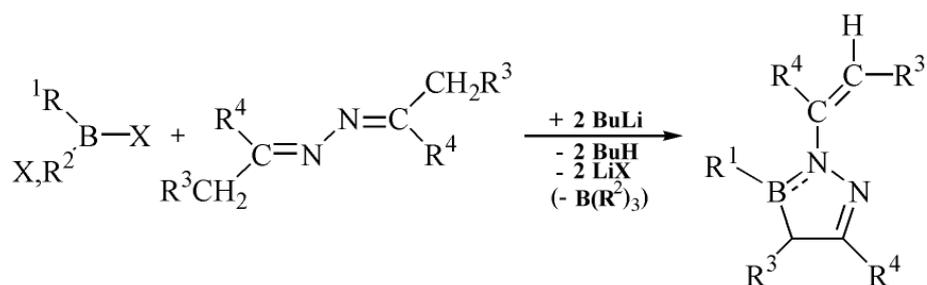
Es wird keine Trimethylfluorsilanabspaltung beobachtet. Wird hingegen BCl_3 in gleicher Weise mit **12** versetzt, so erhält man in hoher Ausbeute das Diazadi-

borabicyclooctadien **5**. Als Nebenprodukt fällt das Diazaboracyclopenten **14** an.



Schema 34: Darstellung von **5** und **14** durch Trimethylchlorsilanabsplattung

Umsetzungen von dilithiierten Ketazinen mit Diaminohalogen-, Aminodihalogen- bzw. Aryldihalogenboranen ergeben ausschließlich Diazaboracyclopentene, unabhängig von dem stöchiometrischen Verhältnis des eingesetzten Halogenborans. Auch bei Überschuß der Borverbindungen, werden nur Diazaboracyclopentene erhalten. Die Reaktionen verlaufen dabei nach folgendem allgemeinen Schema:



Schema 35: Reaktionsverlauf dilithierter Ketazine mit Aryldihalogen-, Aminodihalogen- und Diaminohalogenboranen

Ketazine	R ³ =Me	R ³ =Me	R ³ =H	R ³ =H	R ³ =H
Borane	R ⁴ =Me	R ⁴ =Et	R ⁴ =Et	R ⁴ =i-Pr	R ⁴ =t-Bu
R ¹ =N(i-Pr) ₂ X=F	19	18	17	16	15

Tabelle 44: Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Ketazinen mit Difluordiisopropylaminoboran

Borane	R ¹ =NEt ₂	R ¹ =Ph	R ¹ =SMS	R ¹ =O-(tBu) ₂ Ph
Ketazin	R ² =NEt ₂ X=Cl	X=Cl	X=F	X=Cl
R ³ =H R ⁴ =t-Bu	23	24	25	26

Tabelle 45: Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von *t*-Butylmethylketazin mit verschiedenen Halogenboranen

Die Röntgenstruktur von **25** ist in Abbildung 10 gezeigt.

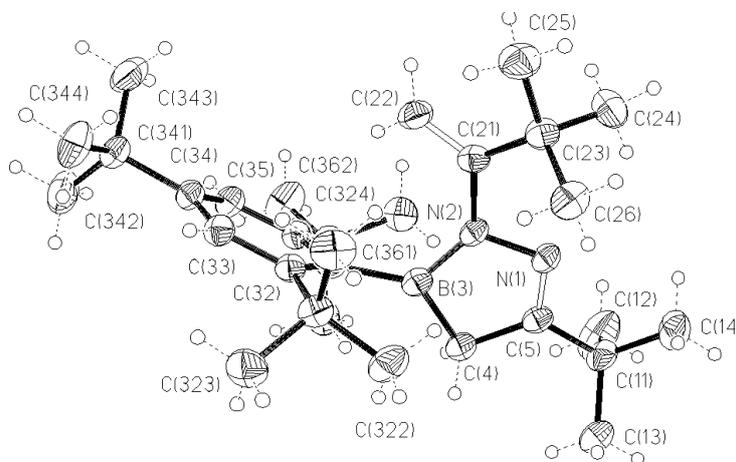
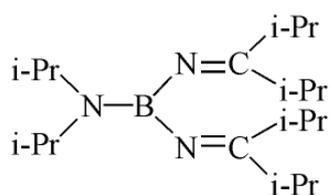


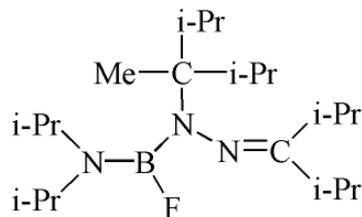
Abbildung 10: Molekülstruktur von **25**

Das Diisopropylketazin läßt sich nicht nach Schema 35 umsetzen, da es aus sterischen Gründen nicht metallierbar ist. Es werden aber die Verbindungen **20** und **21** isoliert.

Dabei wird in der zu **20** führenden Reaktion die N–N-Bindung des Ketazins gespalten.



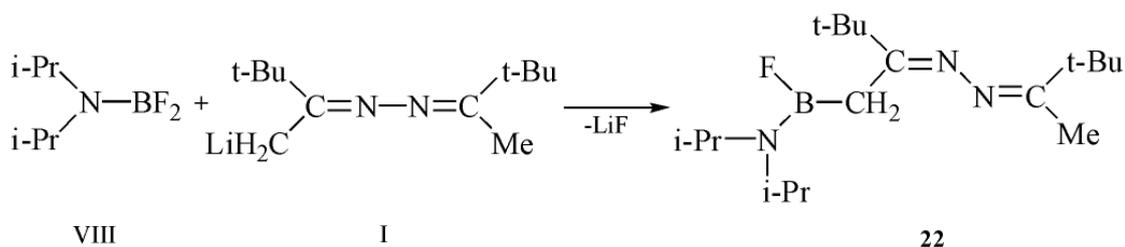
20



21

Schema 36: Produkte der Reaktion von Diisopropylketazin IV mit Difluordiisopropylaminoboran, bei Verwendung unterschiedlicher Metallierungsreagenzien

Wird das t-Butylmethylketazin nur einfach lithiiert und dann mit dem Difluordiisopropylaminoboran umgesetzt, entsteht die monosubstituierte Spezies **22**. Man kann hier eindeutig sehen, daß die erste Substitution an der lithiierten Methylgruppe stattfindet.



Schema 37: Monosubstitutionsprodukt **22**

Durch Umkristallisation in n-Octan konnten röntgenstrukturtaugliche Kristalle erhalten werden. Die Struktur von **22** ist in Abbildung 11 wiedergegeben.

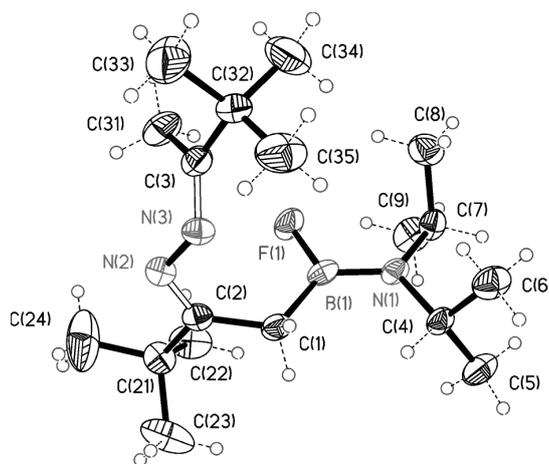
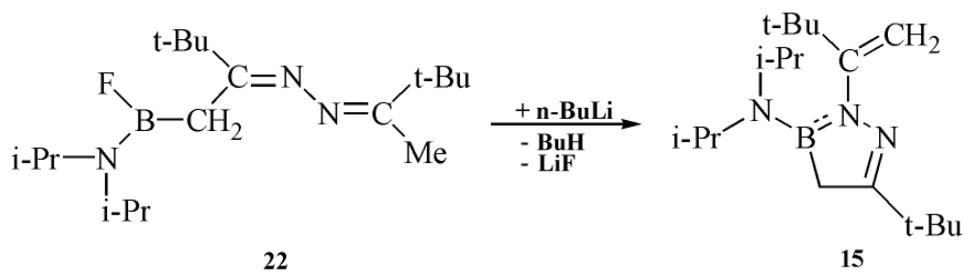


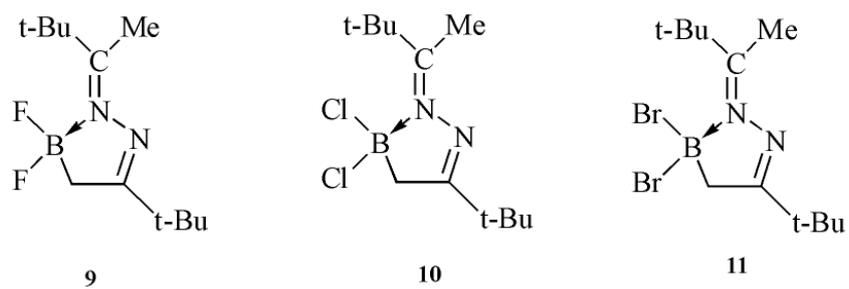
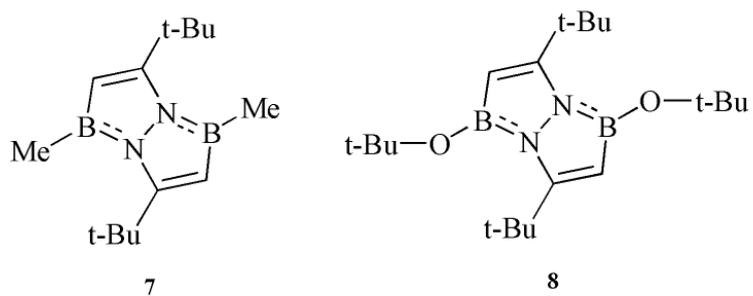
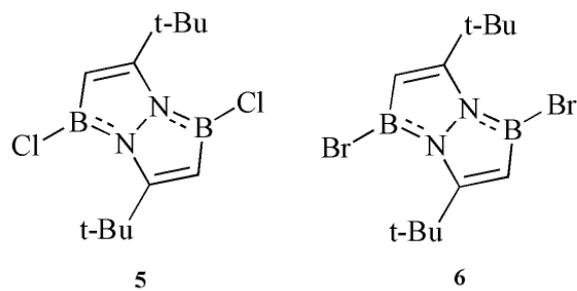
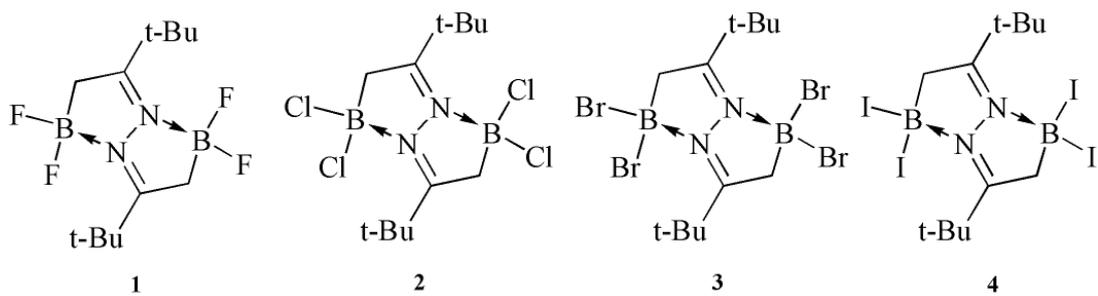
Abbildung 11: Molekülstruktur von **22**

Wird **22** in einer weiteren Reaktion dehydrofluoriert, erhält man quantitativ wieder das Diazaboracyclopenten **15**.



Schema 38: Dehydrofluorierung von **22** mit *n*-Butyllithium zum DBCP **15**

9 Verzeichnis der neuen Verbindungen



Literatur

- [1] Houben und Weyl. *Gold, H. in Methoden der organischen Chemie. Ketone Teil II, Bd.7/2b., S.1955ff.* Eds: Müller, E.. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.
- [2] Houben und Weyl. *Kolbah, D., Korunčev, D. in Stickstoffverbindungen I, Teil 2, Bd.10/2, S.89-122* Eds: Stroh, R. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1967.
- [3] Houben und Weyl. *Kolbah, D. et. al. in Methoden der Organischen Chemie, Bd. E14b / Teil 1, Organische Stickstoffverbindungen mit einer C,N-Doppelbindung, S.640-707* Eds: Klamann, D., Hagemann, H. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
- [4] Fred E. Henoch, K. Gerald Hampton, und Charles R. Hauser. ***J. Am. Chem. Soc.* 91** (1969), 676ff.
- [5] H. Nöth. ***Angew. Chem.* 100** (1988), 1664–1684.
- [6] Earl L. Muetterties. *The Chemistry of Boron und its Compounds.* John Wiley and Sons, New York, 1967.
- [7] V. I. Matkovic, (Ed.) *Boron und Refractory Borides.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977.
- [8] E. Wiberg und K. Hertwig. ***Z. anorg. allg. Chem.* 255** (1947), 141.
- [9] P. Paetzold. ***Z. anorg. allg. Chem.* 326** (1963), 64–69.
- [10] P. Paetzold und W. M. Simson. ***Angew. Chem.* 78** (1966), 825–826.
- [11] M. Groteklaes und P. I. Paetzold. ***Chem. Ber.* 121** (1988), 809–810.
- [12] Y. Endo, E. Hirota und K. Kawaguchi. ***J. Mol. Spectrosc.* 93** (1982), 381–388.
- [13] K. Niedenzu und J.W. Dawson. *Boron-Nitrogen Compounds.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1965.
- [14] P. Finocchiaro, D. Gust und K. Mislow. ***J. Am. Chem. Soc.* 95** (1973), 7029.

- [15] P. Paetzold, S. Neyses und L. Geret. *Z. anorg. allg. Chem.* **621** (1995), 732–736.
- [16] H. Nöth und S. Weber. *Z. Naturforsch.* **38b** (1983), 1460–1465.
- [17] E. v. Steuber. Doktorarbeit, Universität Göttingen, 1999.
- [18] N. M. D. Brown, F. Davidson und J.W. Wilson. *J. Organometal. Chem.* **210** (1981), 1.
- [19] F. Davidson und J.W. Wilson. *J. Organometal. Chem.* **204** (1981), 147.
- [20] A. Berndt. *Angew. Chem.* **105** (1993), 1034–1058.
- [21] H. Nöth und B. Glaser. *Angew. Chem.* **97** (1985), 424f.
- [22] P. P. Power, M. M. Olmstead und K. J. Weese. *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987), 2541–2542.
- [23] R. Boese, P. Paetzold und A. Tapper. *Chem. Ber.* **120** (1987), 1069.
- [24] P. Berndt, H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum und W. Massa. *Z. Naturforsch.* **43b** (1988), 801–806.
- [25] P. P. Power. *Angew. Chem.* **102** (1990), 527–538.
- [26] P. P. Power, M. A. Petrie, S. C. Shoner und H. V. R. Dias. *Angew. Chem.* **102** (1990), 1061–1062.
- [27] Chr. Boeker. *Main Group Metal Chem.* **21** (1998), 565–579.
- [28] S. Toyota und M. Oki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992), 1832–1840.
- [29] A. Haase. *J. Organometal. Chem.* **17** (1998), 123–124.
- [30] H. Hoppe. *J. Organometal. Chem.* **17** (1998), 123–124.
- [31] Ute Schneider. Examensarbeit, Universität Göttingen, 1986.
- [32] M. Geschwentner, G. Elter und A. Meller. *Z. Naturforsch.* **49b** (1994), 458–464.
- [33] P. Paetzold. *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987), 123–170.

- [34] H. Nöth und B. Wrackmeyer. *NMR Basic Principles und Progress*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1978.
- [35] Thomas Groh. Examensarbeit, Universität Göttingen, 1997.
- [36] N. Naulet und G. J. Martin. *Tetrahedron Letters* **17** (1979), 1493–1496.
- [37] I. Manners und P. Paetzold. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **183** (1988).
- [38] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth und H. Wagner. *Chem. Ber.* **120** (1987), 659–667.
- [39] Houben und Weyl. *Kolbah, K. und Korunčev, K. in Methoden der Organischen Chemie. Organische Stickstoffverbindungen mit einer C,N-Doppelbindung, Teil 1, Bd.14b., S.434ff* Eds: D. Klamann, H. Hagemann. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
- [40] Autorenkollektiv, Organikum. *Organisch-chemisches Grundpraktikum. 18. Auflage, S. 638-659*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990.
- [41] G. Elter, O. Glemser und W. Herzog. *J. Organometal. Chem.* **36** (1972), 257.
- [42] W. Gerrad, H.R. Hudson und E.F. Mooney. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1960), 5168.
- [43] K. Niedenzu, H. Beyer, J.W. Dawson und H. Jenne. *Chem. Ber.* **96** (1963), 2653.
- [44] D. L. Hunter und H. Steinberg. *US-Patent Nr. 3027397 (1962), CA57 (1962) S. 4595*. 1962.
- [45] H. Steinberg. *Organoboron Chemistry. Vol 1: Boron-Oxygen und Boron Sulfur Compounds, p. 515*. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, 1964.
- [46] A. Meller und M. Armbrecht. *Chem. Ber.* **119** (1986), 1–8.

Publikationen

Thomas Groh, Gernot Elter, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt, Anton Meller:

1,5-Diaza-2,6-dibora-bicyclo[3.3.0]octadienes

Products of the Reaction of Trihaloboranes with Ketazines

***J. Organomet. Chem.* 19** (2000), S. 2477-2481

Thomas Groh, Gernot Elter, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt, Anton Meller:

2-Alkenyl-1,2,3-diazabora-5-cyclopentenes

Products of Rearrangement Reactions from lithiated Ketazines and various halofunctional Aryl-, Amino- and Aryloxyboranes

Main Group Metal Chem. (2000) im Druck

Lebenslauf

Ich wurde am 15.05.1969 als einziger Sohn meiner Eltern Hans-Otto Groh und Angelika Groh geb. Fröde in Göttingen geboren.

Von 1975 bis 1979 besuchte ich die Adolf-Reichwein Grundschule Göttingen. Nach der vierten Klasse wechselte ich dann 1979 auf das Felix-Klein-Gymnasium Göttingen. Dort erhielt ich im Juni 1989 die Allgemeine Hochschulreife.

Im Juni 1989 verpflichtete ich mich bei der Bundeswehr für zwei Jahre und leistete damit meinen Wehrdienst in der Stabskompanie Panzergrenadierbrigade 4 in Göttingen ab.

Nach meinem Wehrdienst immatrikulierte ich mich zum Wintersemester 1991/92 an der Georg-August-Universität Göttingen für das Studium Lehramt an Gymnasien mit der Fächerkombination Chemie/Biologie. Mein Studium schloß ich mit dem ersten Staatsexamen im Juni 1997 ab. Meine Examensarbeit fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. Anton Meller im Institut für Anorganische Chemie mit dem Thema Dehydrohalogenierungsreaktionen an fluorfunktionellen Borylhydrazonen an. Anschließend habe ich 1997 das Aufbaustudium Chemie begonnen. Meine Dissertation habe ich bei Herrn Prof. Dr. Anton Meller im Institut für Anorganische Chemie an der Universität Göttingen von 1997 bis heute angefertigt.

Seit dem Wintersemester 1994/95 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft sowohl in der Forschung und Lehre im Fachbereich Chemie als auch in der Pädagogik und später als wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie in der Forschung und Lehre tätig.