

Synthese und Reaktionen von Triborabicyclohexanen, ein Dianion eines Tetraborylalkens und nichtorthogonale 1,3-Diborataallene

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Yüksel Sahin

aus Kayseri / Türkei

Marburg/Lahn 2000

Für meine Mutter,
Geschwistern
und
Birsen

“En iyi bilimsel calisma, kisinin kendi Anadil’inde yapmis oldugu calisma olsa gerek“
(Y.S)

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Als Dissertation angenommen:	16.11.2000
Erstgutachter:	Prof. Dr. A. Berndt
Zweitgutachter:	Prof. Dr. T. Carell
Tag der mündlichen Prüfung:	20.12.2000

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Darstellung und Kristallstruktur eines nichtklassischen 1,2-borverbrückten Diborirans.....	4
2.1. Problemstellung.....	4
2.2. Umsetzung der Lithium-diboriranide 1a und 1c mit Chlor-catecholboran.....	4
2.2.1. Kristallgewinnung von 2c	5
2.3. Umsetzung des Lithium-diboriranids 1e mit Chlordiphenylphosphan.....	12
2.3.1. Kristallgewinnung von 17a	12
3. Reaktion des Boriranylidenborans 5 mit Tetramethoxydiboran(4) 30	18
3.1. Kristallstruktur des Tetraborylalkens 30	18
3.2. Reduktion des Tetraborylalkens 30 mit K/Na-Legierung.....	25
3.2.1. Kristallgewinnung von 32	25
4. Nichtorthogonale 1,3-Diborataallene.....	33
4.1. Problemstellung.....	33
4.2. Synthesen und Kristallstrukturen neuer 1,3-Diborataallene 4	34
4.2.2. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 4b , 4e und 4f	34
4.2.5. Protonierung des 1,3-Diborataallens 4e zum Diborylmethan 34e	46
4.2.5.1. Kristallgewinnung von 34e	46
5. Reaktionen des Boriranylidenborans 5 mit Methoxyboranen.....	50
5.1. Reaktion des Boriranylidenborans 5 mit Trimethoxyboran.....	50
5.2. Reaktion des Boriranylidenborans 5 mit Chlordimethoxyboran zu 18b	53
5.3. Reaktion des Boriranylidenborans 5 mit Dichlormethoxyboran.....	56
6. Synthese und Reaktionen des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19a	62
6.1.1. Umwandlung von 18b zum Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexan 19a	62
6.1.3. Bestimmung der Barriere der Rotation der Methoxygruppe in 19a	65
6.2. Reduktion des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19a mit Lithiummetall.....	67
6.2.1. Protonierung von 20a mit Et ₂ O·HCl.....	68
6.3. Chlorierung des 1-Oxa-2,4,6-triboracyclohexans 21a mit BCl ₃	70
6.3.2. Austauschreaktionen von 21b mit Lithium-Reagenzien RLi.....	72
6.4. Chlorierung des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19a	72
6.4.1. Kristallstruktur des Chloroxatriborabicyclohexans 19b	73
6.4.2. Spontane Isomerisierung des Chloroxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19b	77
6.5. Bromierung des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19a	80
6.6. Versuche zum Austausch des Chlors von 19b mit Hydriden.....	83

6.6.1. Umsetzung von 19b mit NaEt ₃ BH.....	83
6.6.2. Umsetzung von 19b mit Diisobutylaluminiumhydrid.....	87
6.7. Reaktionen des Chloroxatriborabicyclohexans 19b mit Methylierungsagenzien.....	90
6.7.2. Synthese des Methyloxatriborabicyclohexans 19c	92
6.7.2.1. Kristallstruktur des Methyloxatriborabicyclohexans 19c	93
6.8. Synthese von 19c mit Trimethylaluminium.....	98
6.8.1. Reduktion des Methyloxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19c mit Lithium.....	98
6.8.2. Protonierung von 26c mit CpH.....	103
6.8.2.1. Kristallgewinnung von 24c	103
6.8.3. Darstellung des Methyloxatriboracyclohexandiids 20c	108
6.9. Synthese des Trimethylsilylmethyloxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19f	112
6.9.2. Reduktion von 19f mit Lithiummetall.....	114
6.9.2.1. Kristallgewinnung 20f	114
6.9.3. Protonierung von 20f mit etherischer HCl.....	119
6.9.3.1. Kristallgewinnung von cis-21f	120
6.9.4. Ein Trishomoaromat mit Sauerstoff-Homobrücke.....	126
7. Versuche zur Darstellung neuer Diborylalkene.....	128
7.1. Problemstellung.....	128
7.2. Darstellung des Dibrommethyltrimethoxyborats 35	128
7.3. Darstellung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a	130
7.3.2. Versuche zur Dimerisierung von Dimethoxymethylboran 15a	132
7.3.3. Versuch zur Silylierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a	133
7.3.4. Monoaminierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a	133
7.3.4.2. Versuch zur Borierung von 15b	135
7.3.4.3. Versuch zur Silylierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15b	136
7.3.5. Aminierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15b zu 15c	136
7.3.5.2. Versuch zur Dimerisierung des Dibrommethyldiaminoborans 15c	138
7.3.5.3. Versuch zur Stannylierung des Dibrommethyldiaminoborans 15c	139
7.3.6. Monochlorierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a mit BCl ₃	142
7.3.6.1. Reaktionen des Dibrommethylmethoxychlorborans 15d	144
7.4. Darstellung des Dibrommethylpinacolborans 15e	145
7.4.2. Versuch zur Stannylierung des Dibrommethylpinacolborans 15e	147
7.4.3. Versuch zur Borierung des Dibrommethylpinacolborans 15e mit B(OMe) ₃	152
7.4.4. Versuch zur Silylierung des Pinacolborans 15e mit Me ₃ SiCl.....	156
7.5.1. Darstellung von Lithium(dimethyphenylsilyl)dibrommethyltrimethoxyborat 58	156

7.5.2. Darstellung des Dimethy(phenyl)silyldibrommethyldimethoxyborans 59	157
7.5.2.2. Versuch zur α -Eliminierung von 59	159
7.5.3. Monochlorierung von 59 mit BCl_3	160
7.5.3.2. Versuch zur Eliminierung von Halogenen aus 61	162
7.5.4. Darstellung des Bis(phenyldimethylsilyl)dibrommethans 64	162
7.5.5. Versuch zur Darstellung des Bis(dimethyphenylsilyl)brommethyldimethoxyborans 66 ..	164
8. Synthese des Stannylborylborirans 70a	169
8.1. Problemstellung.....	169
8.2. Umsetzung des 1,2-Diboretanids 72 mit Trimethylchlorstannan.....	169
9. Zusammenfassung.....	173
10. Experimenteller Teil.....	178
10.2.2. Umsetzung der Lithium-diboriranide 1c und 1b mit Chlor-catecholboran.....	178
10.2.3. Umsetzung des Lithium-diboriranids 1e mit Chlordiphenylphosphan.....	179
10.3. Reaktion des Boriranylidenborans 5 mit Tetramethoxydiboran(4) 29 zu 30	180
10.3.2. Reduktion des Tetraborylalkens 30 mit K/Na-Legierung zu 32	180
10.4.2. Darstellung des 1,3-Diborataallens 4f	181
10.4.2.1 Darstellung des 1,3-Diborataallens 4e	181
10.4.2.5. Protonierung des 1,3-Diborataallens 4e zum Diborylmethan 34e	182
10.5.1. Umsetzung des Boriranylidenborans 5 mit Trimethoxyboran zu 18a	182
10.5.2. Umsetzung des Boriranylidenborans 5 mit Chlordimethoxyboran zu 19a	183
10.5.3. Umsetzung des Boriranylidenborans 5 mit Dichlormethoxyboran zu 25d	184
10.6.2. Darstellung des 4-Methoxy-1-oxa-2,4,6-triboracyclohexans 21a	184
10.6.3. Chlorierung des 4-Methoxy-1-oxa-2,4,6-triboracyclohexans 21a mit BCl_3 zu 21b	185
10.6.5. Chlorierung des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19a zu 19b	185
10.6.5. Bromierung des Methoxyoxatriborabicyclohexans 19a zu 19e	186
10.6.6.1. Umsetzung von 19b mit t-BuLi zum Oxaboratadiborabicyclo[3.1.0]hexan 24n	186
10.6.6.2. Umsetzung von 19b mit Diisobutylaluminiumhydrid zu 25n	187
10.6.7. Umsetzung von 19b mit Methylithium zu 24g	187
10.6.8. Umsetzung von 19b mit Trimethylaluminium zu 19c	188
10.6.8.1 Reduktion des Methyloxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19c mit Lithium zu 20c	188
10.6.9. Synthese des Trimethylsilylmethyloxatriborabicyclo[3.1.0]hexans 19f	188
10.6.9.2. Reduktion von 19f mit Lithium zu 20f	189
10.6.9.3.1. Protonierung von 20f zum cis-Oxatriboracyclohexan 21f	189
10.6.9.3.2. Protonierung von 20f zum trans-Oxatriboracyclohexan 21f	190
10.7.2. Darstellung des Dibrommethyltrimethoxyborats 35	190

10.7.3.3. Darstellung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a	191
10.7.3.4. Monoaminierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a	191
10.7.3.5. Diaminierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a zu 15c	192
10.7.3.5.3 Darstellung des Iminiumsalses 40	192
10.7.3.6. Monochlorierung des Dibrommethyldimethoxyborans 15a mit BCl ₃ zu 15d	192
10.7.4. Darstellung des Dibrommethylpinacolborans 15e	193
10.7.4.2 Synthese des Bisdimethylaminotrimethiniumsalses 48	193
10.7.5.2. Darstellung von Lithium-dimethyl(phenyl)silyl-dibrommethyl-trimethylborat 58	193
10.7.5.2. Darstellung des Dimethy(phenyl)silyldibrommethyldimethoxyborans 59	194
10.7.5.3. Darstellung von Dimethyl(phenyl)silyl-dibrommethylchlormethoxyboran 61	194
10.7.5.4. Darstellung des Bis(phenyldimethylsilyl)-dibrommethans 64	195
10.8.2. Darstellung des Stannylborylborirans 70a	195
11. Daten zur Molekülstrukturbestimmung.....	196

Hinweis:

Die Verbindungen in der vorliegenden Arbeit sind mit fettgedruckten arabischen Ziffern numeriert.

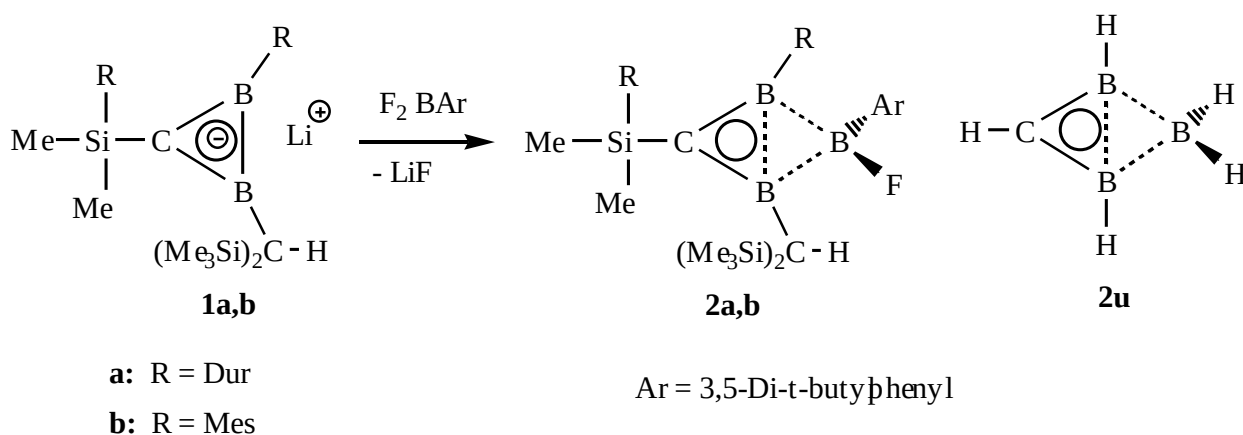
Hochgestellte arabische Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit.

Im Text und in den Abbildungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

d	=	Tage
Dur	=	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
Et	=	Ethyl
Et ₂ O	=	Diethylether
h	=	Stunden
HV	=	Hochvakuum
i-Pr	=	iso-Propyl
LM	=	Lösungsmittel
Me	=	Methyl
Mes	=	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
min	=	Minuten
NMR	=	Kernmagnetische Resonanz
P	=	Pentan
Ph	=	Phenyl
RT	=	Raumtemperatur
SF	=	NMR-Signal des Silikonschliffetts
T	=	Toluol
THF	=	Tetrahydrofuran
U	=	NMR-Signal einer Verunreinigung

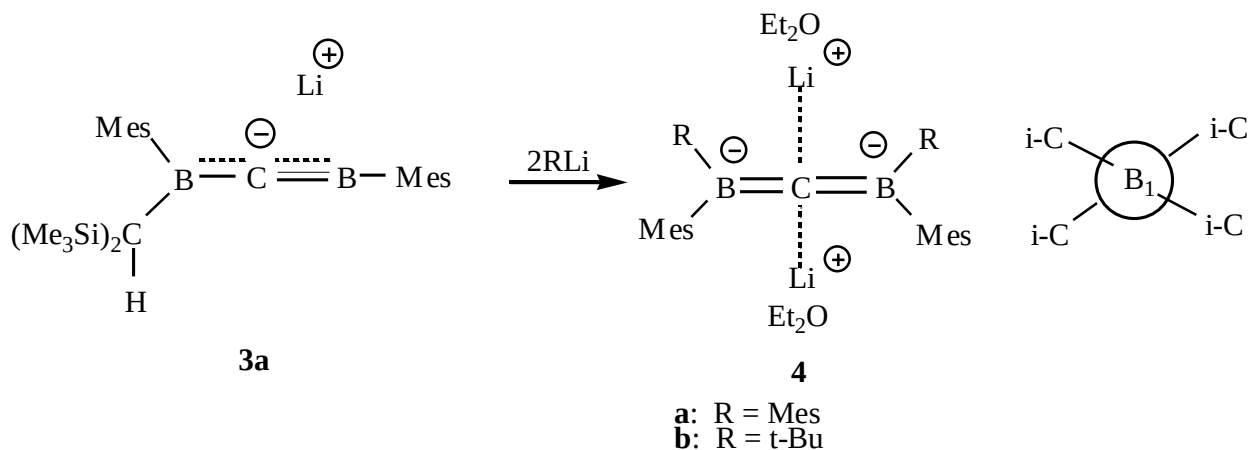
1. Einleitung

Die Diboriranide **1a,b**^[1,2] erwiesen sich als Ausgangsprodukte für die Herstellung neuer Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Boratomen^[3]. D. Schweikart erhielt bei der Umsetzung des Diboriranids **1b** mit 3,5-Di-tert-butylphenyldifluorboran ein Produkt, dem er die Konstitution **2b**^[1] zuordnete. Alle Versuche, Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse einer Verbindung des Typs **2** zu erhalten, waren bislang erfolglos.



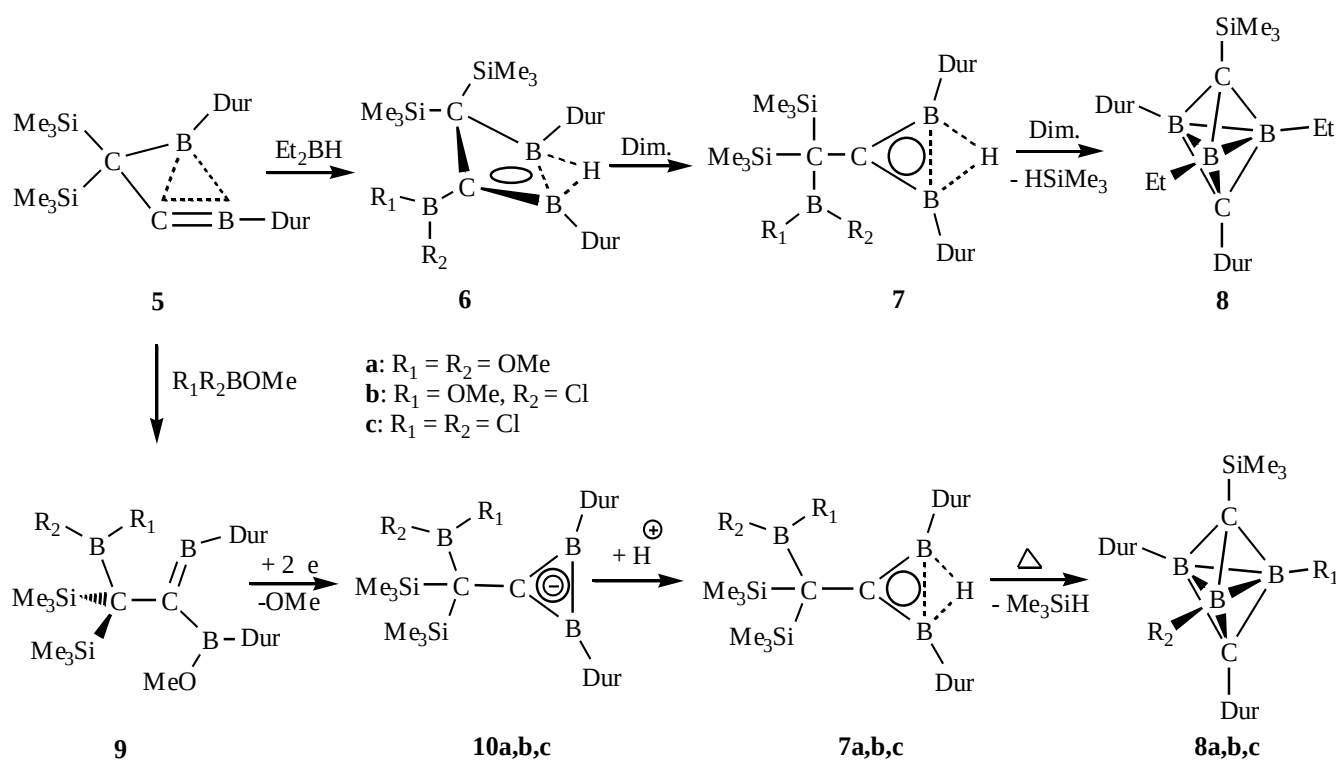
Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, eine Verbindung des Typs **2** herzustellen, die in Form von Einkristallen erhältlich ist, und die Kristallstruktur dieser Verbindung zu ermitteln.

M. Pilz und D. Schweikart erhielten durch Umsetzung des Boryl-borataalkin-Monoanions **3a** mit Organolithiumverbindungen die zu Allenen isoelektronischen 1,3-Diborataallene **4a,b**^[1,4,5]. Die Röntgenstrukturanalysen von **4a**^[1] und **4b**^[4,5] zeigen, daß die Ebenen i-C-B1-i-C und i-C-B3-i-C in **4b** mit 83.3(4)° leicht und in **4a** mit 55.1(5)° deutlich von der für Allene charakteristischen Orthogonalität abweichen. Die Struktur von **4a** konnte allerdings nur bis zu einem hohen R-Wert ($R = 0.1204$)^[1] verfeinert werden.



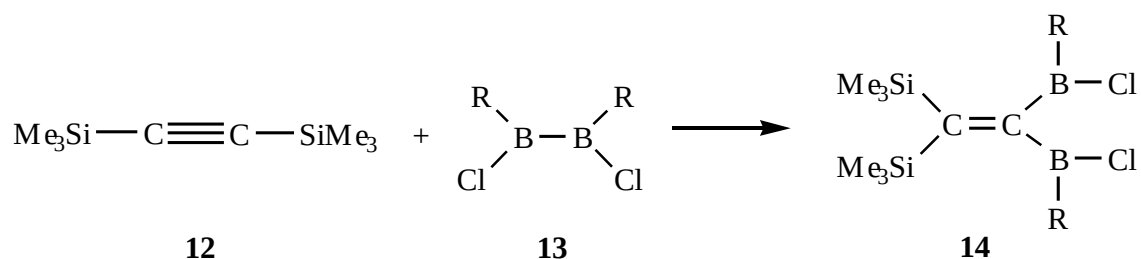
Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue 1,3-Diborataallene **4** hergestellt und deren Kristallstrukturen mit der guten R-Werte bestimmt werden. Auf diese Weise sollte geklärt werden, ob Tetraaryl-1,3-diborataallene **4** tatsächlich die von D. Schweikart gefundene Geometrie aufweisen.

Durch Addition von Diethylboran an Boriranylidboran **5** erhielt D. Steiner das nichtklassische Diethylboryl-1,2-diboretan **6**, das sich beim Schmelzen über das nichtklassische Diboriran **7** unter Trimethylsilanabspaltung in das Dicarbpentaboran(5) **8** umwandelt.^[6]

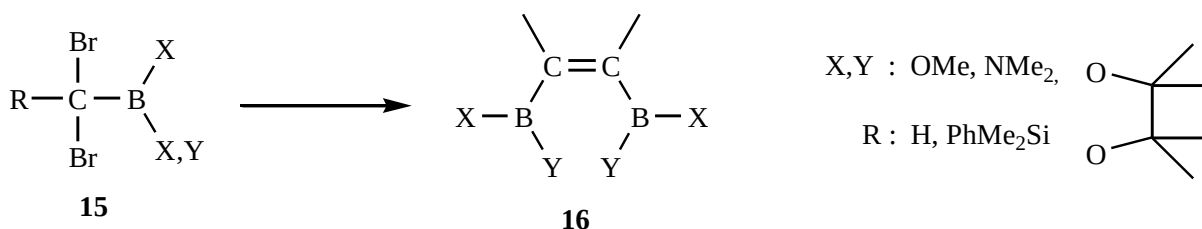


Analog zu diesem Reaktionsweg sollte versucht werden, Dicarbpentaborane(5) **8** mit funktionellen Gruppen herzustellen, die auf bekannten Wegen nicht oder nur in unbefriedigenden Ausbeuten zugänglich sind.^[6,7] Insbesondere sollten auf diesem Weg Dicarbpentaborane(5) **8a,b,c** mit zwei funktionellen Gruppen an den Boratomen zugänglich werden, deren Bindungsverhältnisse anhand von Kristallstrukturanalysen ermittelt werden sollten.

1,1-Diborylalkene **14** wurden bisher aus Edukten hergestellt, die zwei C- bzw. zwei Boratome (**12** bzw. **13**) enthalten. Die Reaktion ist beschränkt auf Trimethylsilyl-Substituenten an den C-Atomen und sterisch anspruchsvolle Reste an den Boratomen.^[8a,b,c]



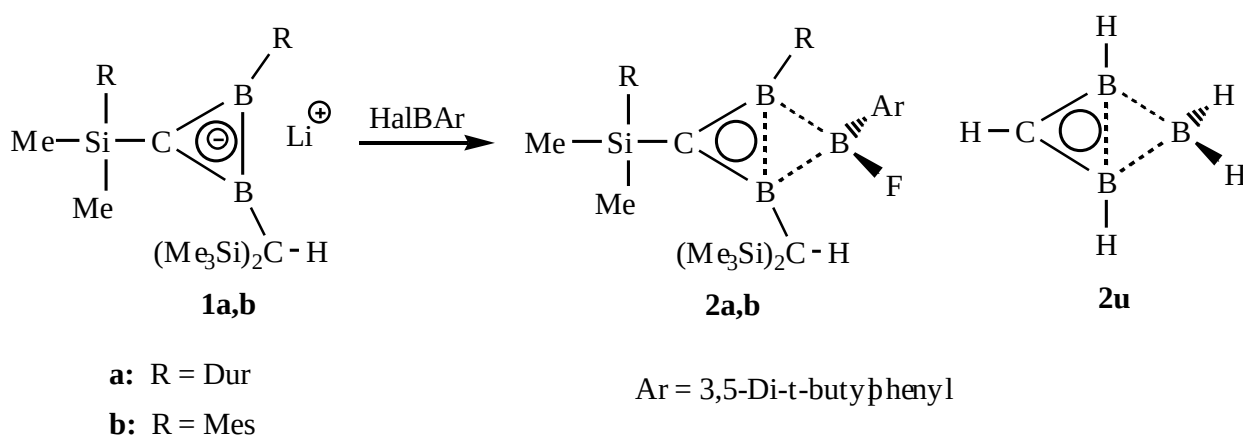
Eine Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, einen einfachen und vielseitig, auch auf kleinere Substituenten anwendbaren, Weg zu Diborylalkenen **16** zu entwickeln. Eine Möglichkeit wäre, aus Methylboranen des Typs **15** die 1,2-diborylierten Alkene herzustellen.



2. Darstellung und Kristallstruktur eines nichtklassischen 1,2-borverbrückten Diborirans

2.1 Problemstellung

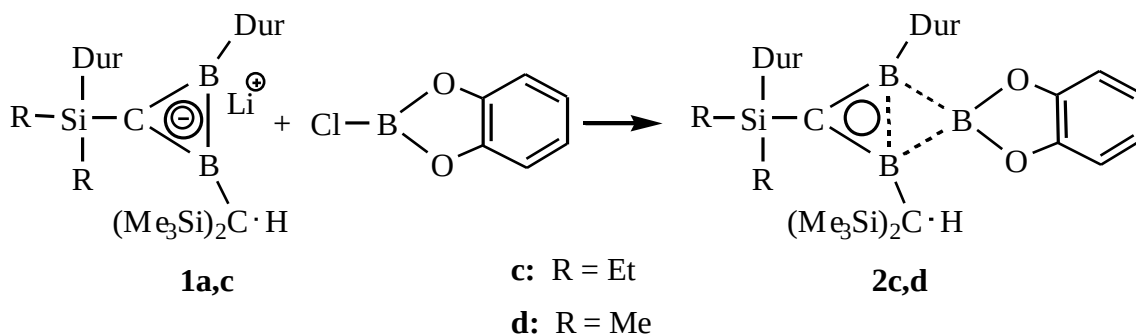
Die Diboriranide **1a,b**^[1,2] erwiesen sich als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Boratomen.^[3] Bei der Umsetzung des Diboriranids **1b** mit 3,5-Di-tert-butylphenyldifluorboran erhielt D. Schweikart^[1] ein Produkt, dem er aufgrund der NMR-Daten die Konstitution **2b** zuordnete. Diese Zuordnung wird durch die Ergebnisse von MP2/6-31G* Rechnungen^[9] gestützt, die zeigen, daß **2u** ein Minimum ist und mit **2b** vergleichbare ¹¹B-Verschiebungen hat.



Alle Versuche, Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse einer Verbindung des Typs **2** zu erhalten, waren bislang erfolglos. Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, eine Verbindung des Typs **2** herzustellen, die in Form von Einkristallen erhältlich ist, um die Kristallstruktur dieser Verbindung zu ermitteln.

2.2 Umsetzung der Lithium-diboriranide **1a** und **1c** mit Chlor-catecholboran

Die Diboriranide **1c**^[10] und **1a** reagieren in Pentan bei -40 °C mit Chlor-catecholboran zu Produkten, denen aufgrund ihrer ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten die Konstitutionen der borverbrückten Diborirane **2c** und **2d** zugeordnet werden können. Der Strukturvorschlag **2c** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



2.2.1 Kristallgewinnung

2c kristallisiert aus einem Hexan–Et₂O-Gemisch (ca. 5 : 1) bei – 30 °C in ca. drei Wochen in Form von farblosen Quadern. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler auf eine Glaskapillare geklebt und bei 190 K mit MoK α -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturaufklärung wurde ebenfalls von Frau G. Geiseler durchgeführt.

2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **2c**, in Tabelle 1 sind die wichtigsten Bindungsdaten aufgeführt.

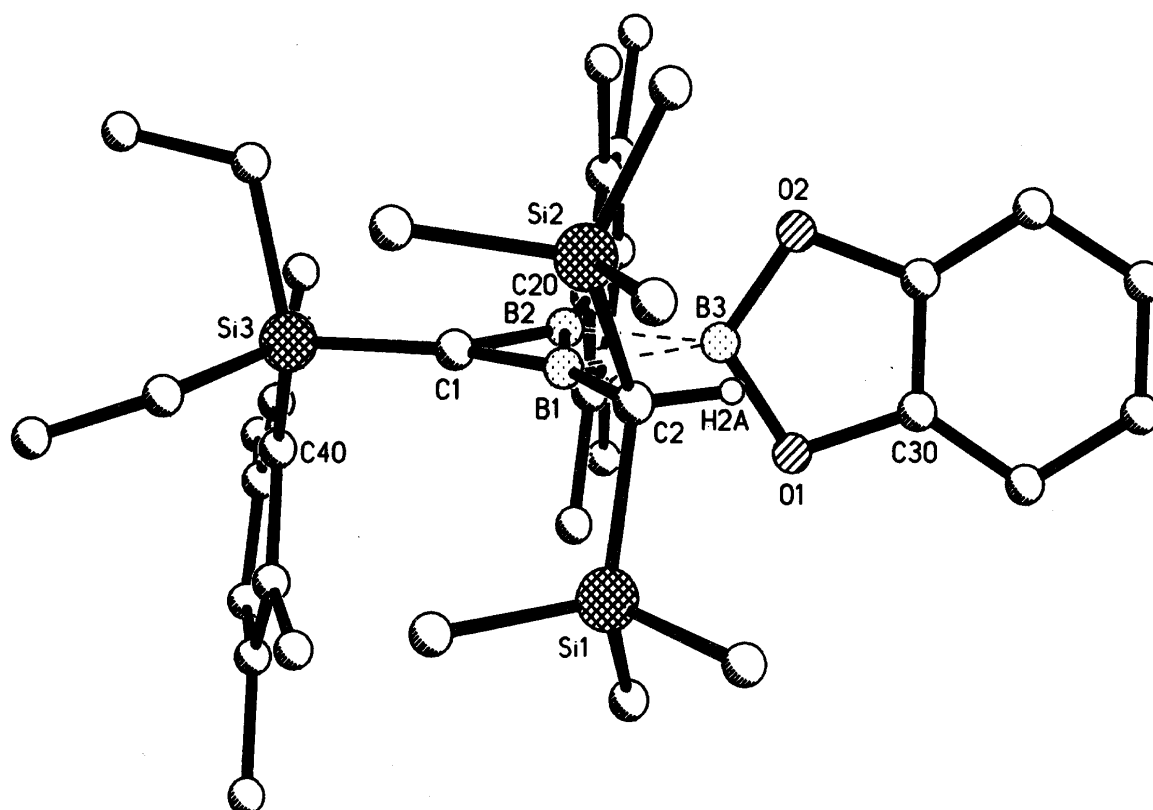
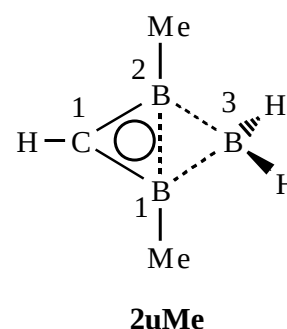
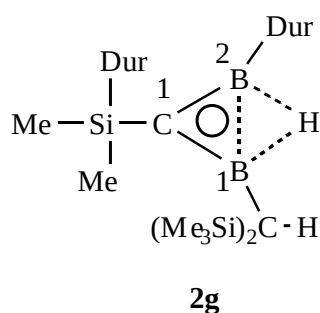
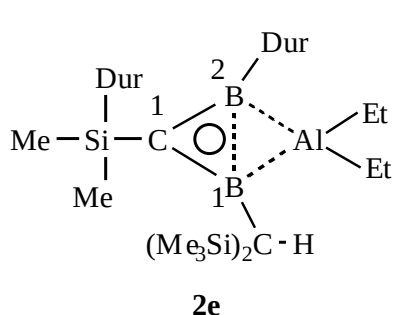


Abb. 1: Struktur von **2c** im Kristall (Blick auf die Ebene O2-B3-O1-C30).

Tabelle 1: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **2c**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände:					
C1-B1	142.4 (3)	B1-B3	199.7 (3)	B1-C2	156.6 (3)
C1-B2	147.2 (3)	B2-B3	178.4 (3)	B2-C20	157.9 (3)
B1-B2	172.8 (3)	C1-Si3	185.2 (2)		
Winkel:					
B1-C1-B2	73.25(16)	C1-B2-B3	121.37(19)	B2-B1-B3	56.69(12)
C1-B2-B1	52.08(13)	C1-B1-B3	111.36(18)	B1-B2-B3	69.29(14)
C1-B1-B2	54.67(14)	B2-B3-B1	54.02(12)		

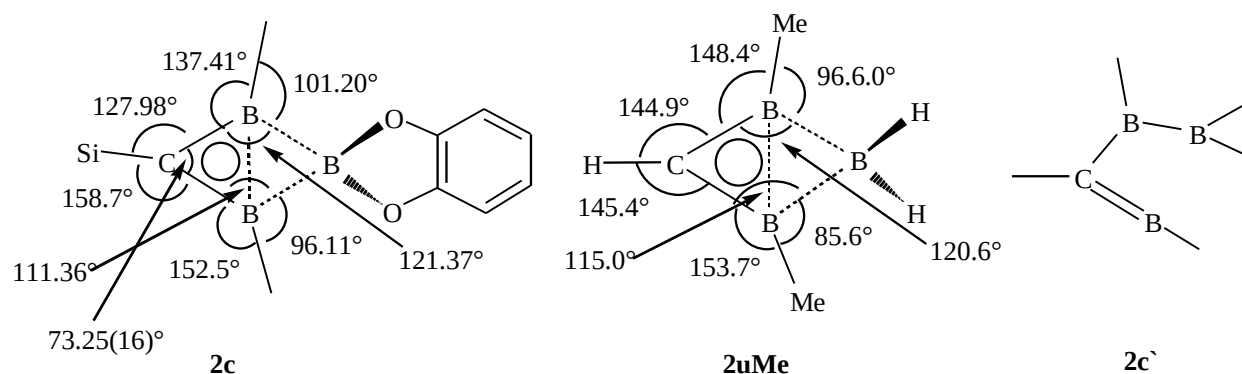


Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **2c** die Struktur eines Diborirans besitzt, in dem die Boratome des Dreirings durch einen Catecholboryl-Rest verbrückt sind. Die Boratome des Boriranrings sind von ihren Nachbaratomen planar umgeben (Winkelsummen an : C1 = 359.93°, B1 = 359.97°, B2 = 359.98°). **2c** ähnelt damit dem Al-verbrückten Diboriran **2e**^[1] und dem H-verbrückten Diboriran **2g**^[2,3], die ebenfalls planar-tetrakoordinierte Boratome aufweisen. In **2g** beträgt der B-B-Abstand 175.1(4) pm, die B-H-Abstände liegen bei 128(2) bzw. 131(2) pm).^[3] Der B1-B2-Abstand in **2c** ist mit 172.8(3) pm etwas kürzer als in **2g** (175.1(4) ppm). Während die Bindungen B1-C1 / B2-C1 mit 142.4(3) und 147.2(3) pm in **2c** vergleichbar lang sind wie in **2e** (146.0(5) und 144.4(6) pm), ist die Bindung B1-B2 mit 172.8(3) pm gegenüber dem entsprechenden B1-B2 Abstand in **2e** mit 165.2(6) pm deutlich verlängert. In **2c** ist der Abstand B1-B3 mit 199.7(3) pm länger als der Abstand B2-B3 mit 172.8(3) pm. In **2e** gibt es ähnliche Unterschiede (s. Tabelle 2), die durch sterische Effekte der an B1- und C1 gebundenen Substituenten erklärt werden können. Nach Rechnungen auf RMP2(fu)/6-31G*-Niveau tritt bereits bei **2uMe**^[9] eine ähnliche Verzerrung auf, die in **2c** durch sterische Effekte verstärkt wird.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen von **2c** im Vergleich zu **2e**^[1], **2g**^[3] und **2uMe**.^[9]

2c		2uMe		2e		2g	
B1-C1	142.4 (3)	B1-C1	143.5	B1-C3	146.0(5)	B1-C1	143.5 (4)
B2-C1	147.2 (3)	B2-C1	144.9	B2-C3	144.4(6)	B2-C1	144.4 (4)
B1-B2	172.8 (3)	B1-B2	164.7	B1-B2	165.2(6)	B1-B2	175.1(4)
B2-B3	178.4 (3)	B2-B3	175.1	B2-Al	220.1(4)	B1-H	128(2)
B1-B3	199.7 (3)	B1-B3	183.0	B1-Al	228.8(4)	B2-H	131(2)

Die Geometrie von **2uMe** zeigt, daß eine Unsymmetrie in der Natur dieses Systems liegt. Der Energieunterschied zum symmetrischen Übergangszustand ist minimal (0.1 kcal/mol).^[9] Der B1-C1-Si3-Winkel in **2c** ist mit 158.77° im Vergleich zu B2-C1-Si3 (127.98°) erheblich aufgeweitet. Der C1-B1-C2-Winkel beträgt 152.5° und der entsprechende Winkel in **2uMe** 153.7°. **2c** ist in Richtung auf das Borylmethylenboran **2c'** verzerrt.



2.2.3 NMR-Untersuchungen an borverbrückten Diboriran **2c**

In den Abbildungen 2 bis 5 sind die ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren von **2c** und das ¹³C-NMR-Spektrum von **2d** dargestellt.

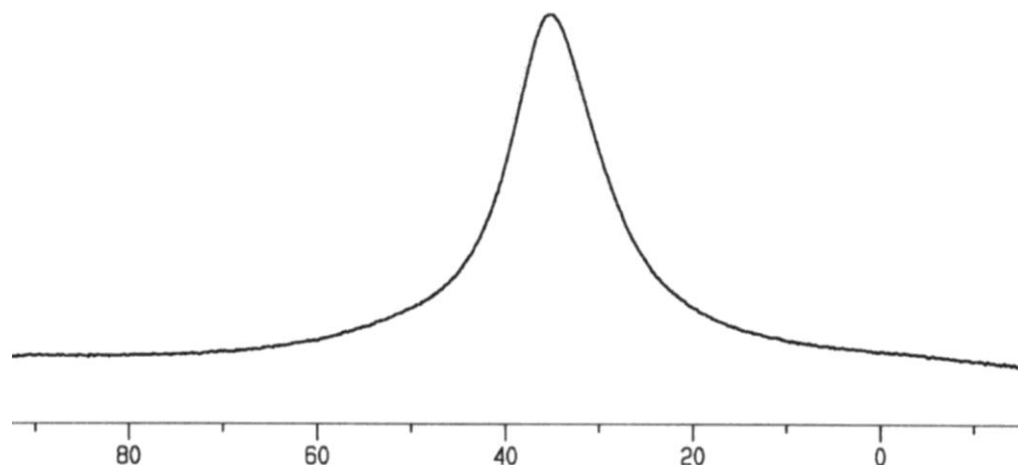


Abb. 2: ¹¹B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **2c** in CDCl₃ bei RT.

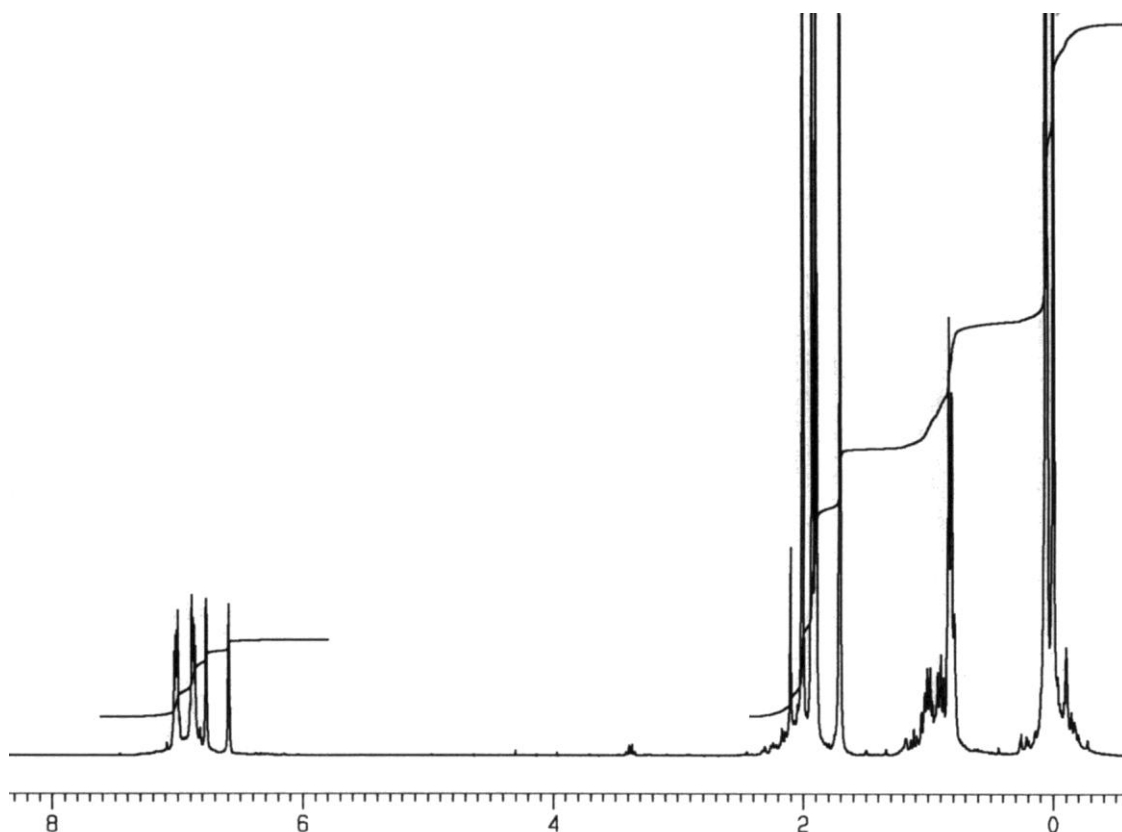


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **2c** in CDCl_3 bei RT.

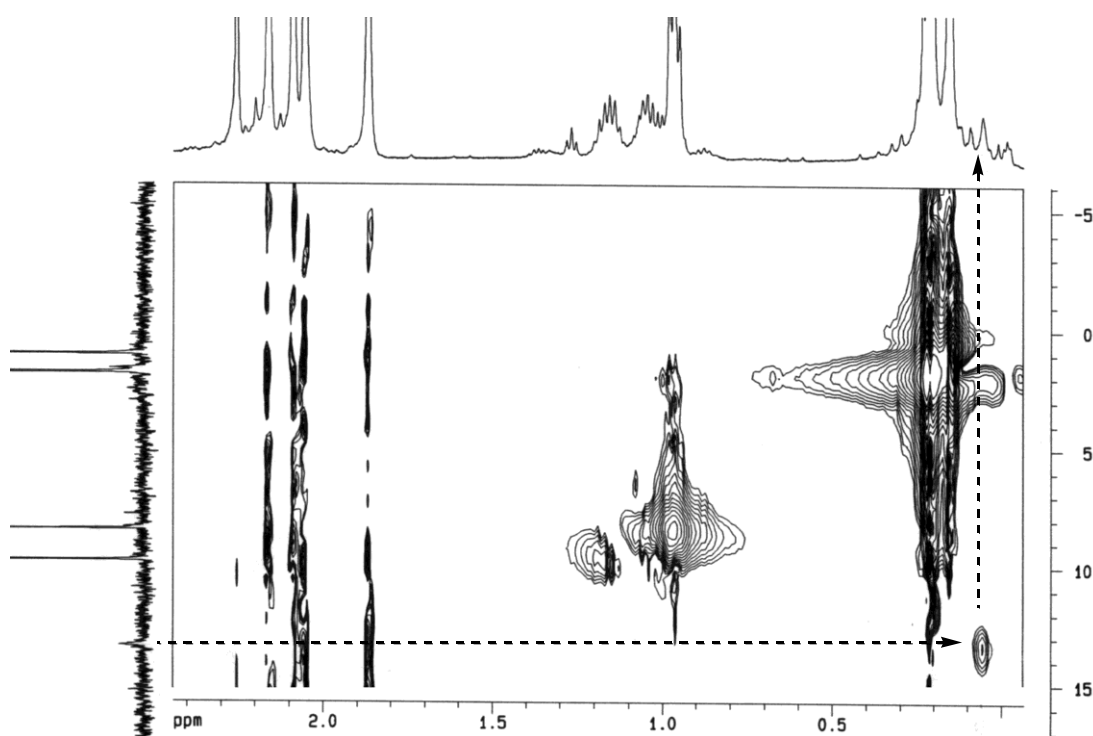


Abb. 4: Ausschnitt (0.0 bis 2.4/ -5 bis 15 ppm) aus dem ^1H / ^{13}C -korrelierten 2D-NMR-Spektrum (125/500 MHz) von **2c** in CDCl_3 bei RT.

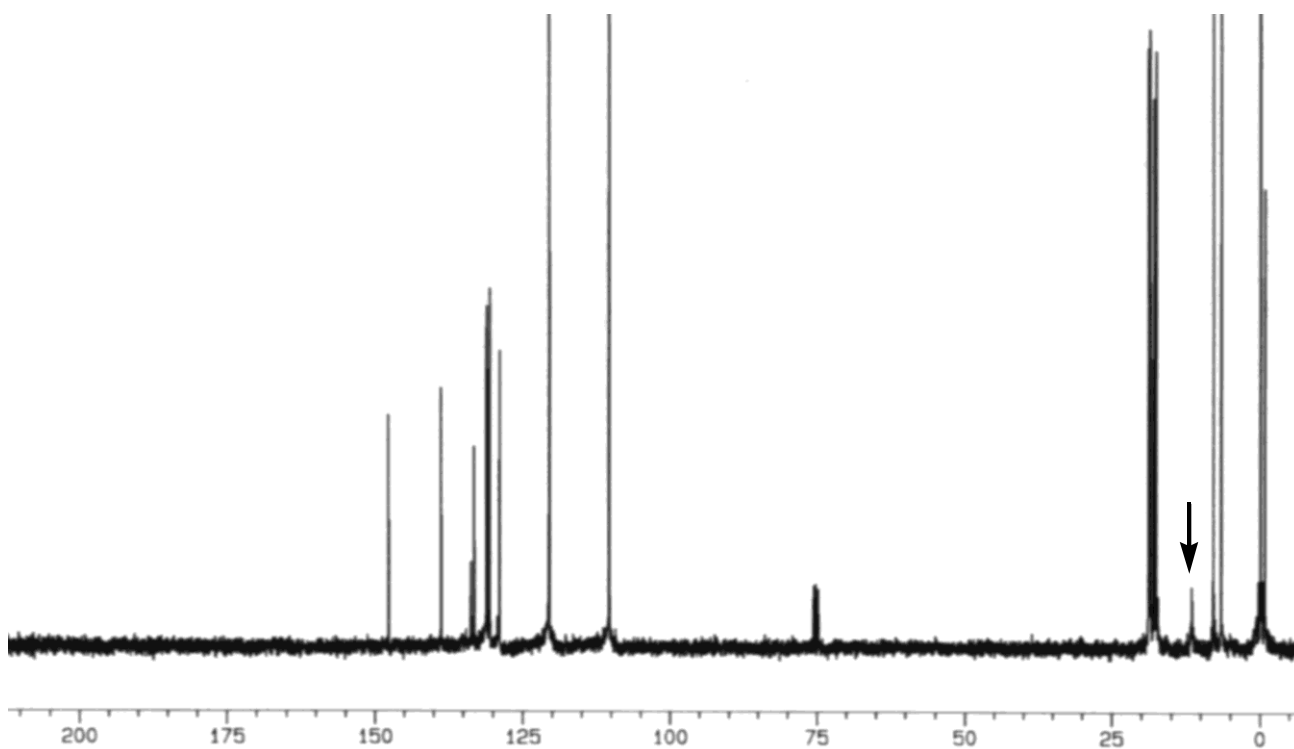


Abb. 5: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **2c** in CDCl_3 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal eines borgebundenen C-Atoms.

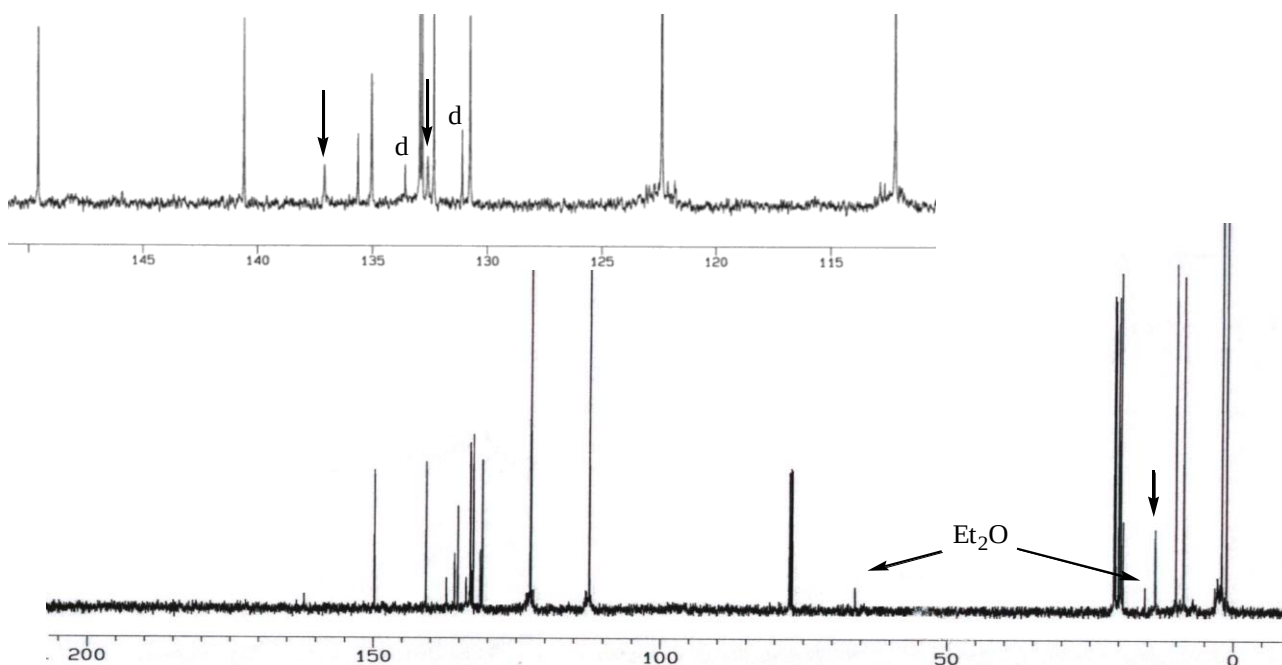


Abb. 6: $^{13}\text{C} \{^{11}\text{B}(36 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **2c** in CDCl_3 bei RT. Der Insert zeigt den Bereich 112-150 ppm. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. (d = Durol).

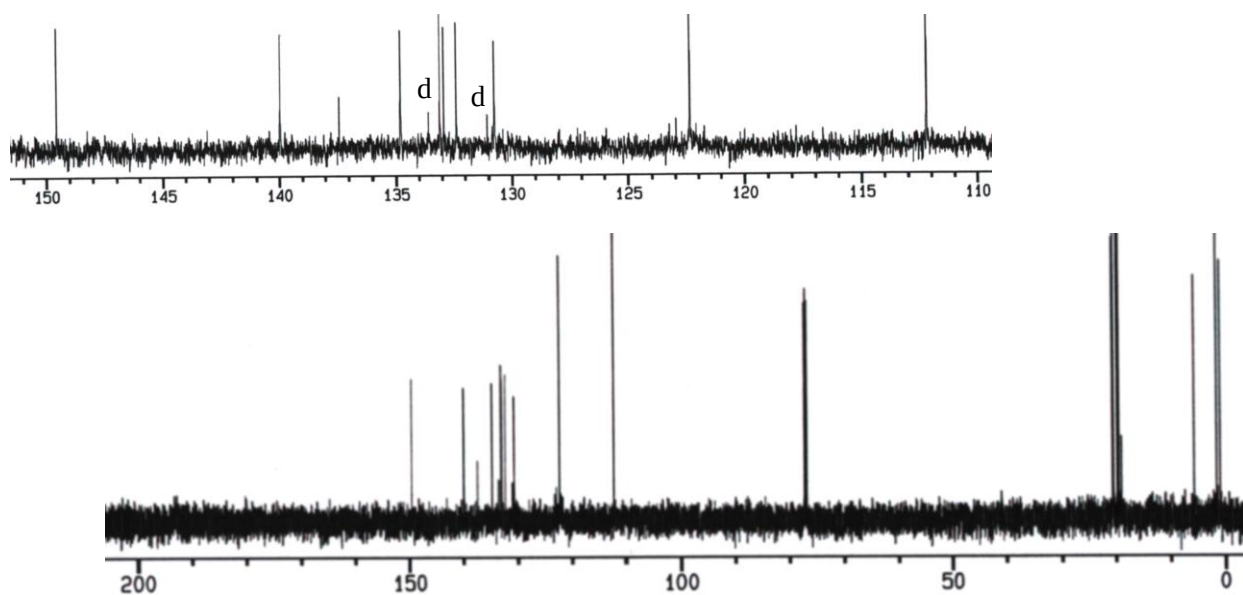


Abb. 7: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **2d** in CDCl_3 bei RT (d = Durol).

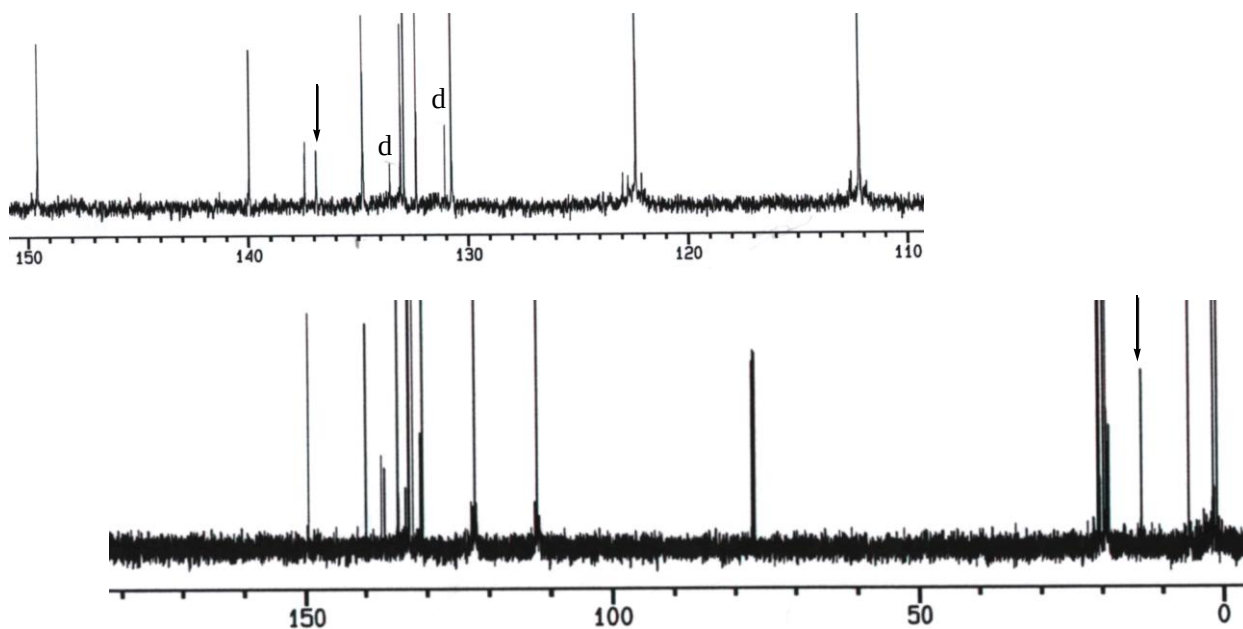
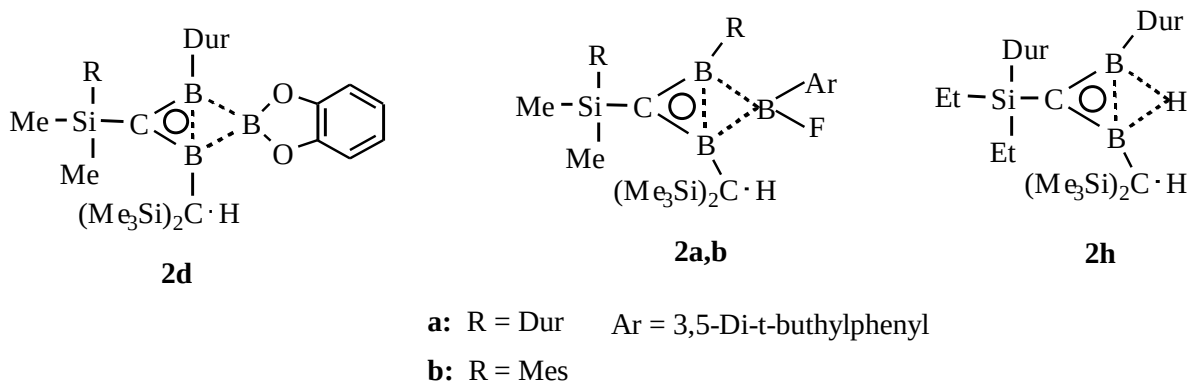


Abb. 8: $^{13}\text{C} \{^{11}\text{B} (35 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **2d** in CDCl_3 bei RT. Das Insert zeigt den Bereich 110-150 ppm. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. (d = Durol).



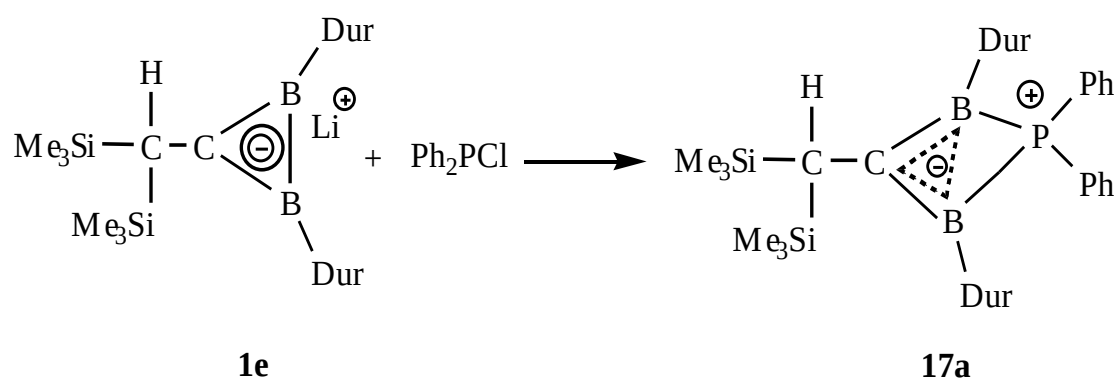
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2c** erkennt man im Bereich der Trimethylsilylgruppen ein Signal bei 1.8 ppm, sowie zwei Signale bei 8.4 und 9.7 ppm, die sich aufgrund der Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebungen mit dem nichtklassischen Diboriran **2h**^[10] der Diethylsilylgruppe zuordnen lassen. Bei 13.3 ppm erscheint ein intensitäts-schwächeres Signal für die borgebundene C-H-Gruppe. Die Signale des zentralen Gerüstkohlenstoffatoms und des i-C-Atoms am Bor werden erst durch ^{11}B -Entkopplung mit der $\delta^{11}\text{B} = 35$ entsprechenden Frequenz sichtbar. Bei 132.6 ppm beobachtet man ein Signal, das aufgrund der Ähnlichkeit seiner chemischen Verschiebung mit denen von **2a**^[7] (130.4 ppm) und **2b**^[1] (129.4 ppm) dem an zwei Boratome gebundenen Gerüst-C-Atom zugeordnet werden kann. Bei 137.0 ppm erkennt man ein Signal für das i-C-Atom der borgebundenen Durylgruppe. Im Methylbereich und Aromatenbereich zeigen sich Signale für zwei unterschiedliche Durylgruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben den Signalen der Duryl- und der Silylgruppen ein Singulett bei ca. 0.05 ppm für das Methinproton. Das C-H-korrelierte 2D-NMR-Spektrum von **2c** unterstützt diese Zuordnung (s. Abb. 6). Im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der Methinprotonen von **2a** und **2b** (0.81 und 0.83 ppm) ist eine deutliche Abschirmung zu beobachten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt für die drei Boratome nur ein breites Signal bei 35 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2d** beobachtet man charakteristische Signale bei 13.4 ppm für die borgebundene C-H-Gruppe und bei 5.7 ppm für die Dimethylsilylgruppe. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(34\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum von **2d** erkennt man ein Signal bei 136.9 ppm für das i-C-Atom der borgebundenen Durylgruppe mit einer ähnlichen Verschiebung wie bei **2c**, aber kein Signal für das borgebundene Gerüst-C-Atom. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt bei 35 ppm und bei 22 ppm zwei Signale im Verhältnis von etwa 20:1. Das Signal bei 35 ppm wird den drei B-Atomen zugeordnet, das bei 22 ppm einer Verunreinigung unbekannter Konstitution. In Tabelle 3 sind wichtige NMR-Daten der Verbindungen **2a,b,e** und **2d** denen von **2c** gegenübergestellt.

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter NMR-Verschiebungen der B-B verbrückten Diborirane **2a-2e** und **2uMe**.

	2c	2d	2a	2b	2e	2uMe
($\delta^{13}\text{C}$) CB2	132.6	-	130.4	129.4	125.7	100.4
($\delta^{13}\text{C}$) i-C(B)	137.0	136.9	134.4	149.8	147.5	
($\delta^{13}\text{C}$) i-C(Si)	140.6	139.9	137.8	132.9	138.3	
($\delta^{11}\text{B}$) B ₃	34	35	-	-	-	-
($\delta^{11}\text{B}$) CB ₂	-	-	34	35	34	22.4, 24.2
($\delta^{11}\text{B}$) BB ₂	-	-	52	-	-	38.4

2.3 Umsetzung des Lithium-diboriranids **1e** mit Chlordiphenylphosphan

Das Diboriranid **1e**^[12] reagiert in Et₂O bei –78 °C mit Chlordiphenylphosphan zu einem Produkt, dem aufgrund seiner ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten und deren Ähnlichkeit mit denen von **17b**^[13] die Konstitution des 1-Phosphonia-2,4-diboracyclobutan-3-ids **17a** zugeordnet wird. Der Strukturvorschlag **17a** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



2.3.1 Kristallgewinnung

17a kristallisiert aus Et₂O bei –30 °C in ca. drei Wochen in Form von farblosen Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde auf eine Glaskapillare geklebt und bei 190 K mit MoK α -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturaufklärung wurde von Frau G. Geiseler durchgeführt.

2.3.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 9 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **17a**, in Tabelle 5 sind die wichtigsten Bindungsdaten aufgeführt.

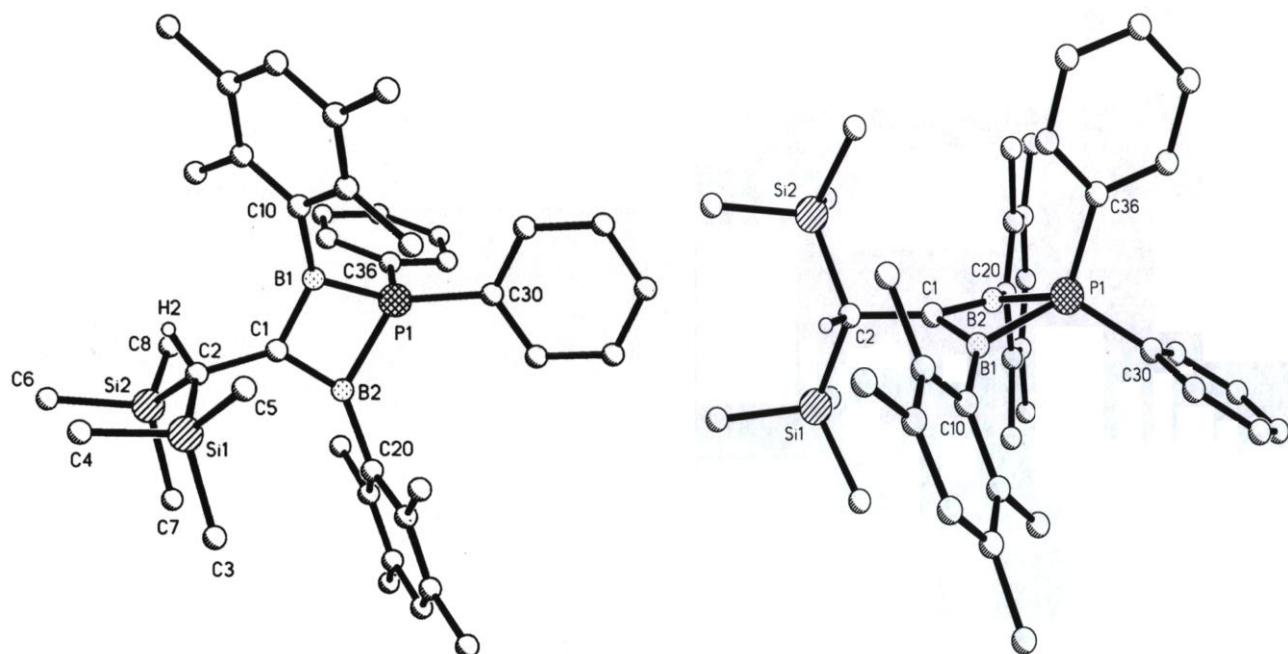


Abb. 9: Struktur von **17a** im Kristall (Blick auf die Ebene B1-C1-B2), rechts Seitenansicht.

Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **17a**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände:					
C1-B1	148.9(5)	B1-P1	193.3(4)	B1-C10	158.0(5)
C1-B2	150.8(5)	B2-P1	193.6(4)	B2-C20	158.7(5)
B1-B2	226.0(5)	C1-C2	153.1(4)		
Winkel:					
B1-C1-B2	97.9(3)	C1-B2-C20	141.2(3)	B2-P1-C30	119.17(17)
C2-C1-B1	127.5(3)	C1-B1-P1	93.0(2)	B1-P1-C36	117.44(16)
C2-C1-B2	133.9(3)	C1-B2-P1	92.3(2)	P1-C2-C20	126.4(2)
C1-B1-C10	137.2(3)	B1-P1-B2	71.48(17)	P1-B1-C10	129.7(2)

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **17a** die Struktur eines zwitterionischen 1-Phosphonia-2,4-diboracyclobutan-3-ids besitzt. Der BCB-Winkel beträgt 97.9°, der B-B Abstand 226.0 pm. In **2c** beträgt der BCB-Winkel 73.25°, der B-B Abstand 172.8 pm. Für **1b** wurden 66.6° und 161.1 pm ermittelt. Der erheblich größere Winkel und Abstand in **17a** sind die Folge der Größe des Phosphoratoms: dies zeigt der Vergleich mit den für **17u** auf B3LYP/6-311G** Niveau^[14] berechneten Daten (s. Tabelle 5). Die BCB-Ebene von **17a** bildet mit der BPB-Ebene einen Winkel von 156.1°, für **17u** wurde dieser Winkel zu 154.56° berechnet. Die Inversionsbarriere von **17u** beträgt 0.4 kcal/mol^[14]. Die experimentellen Daten für **17a** stimmen mit den für **17u** berechneten sehr gut überein (s. Tabelle 5).

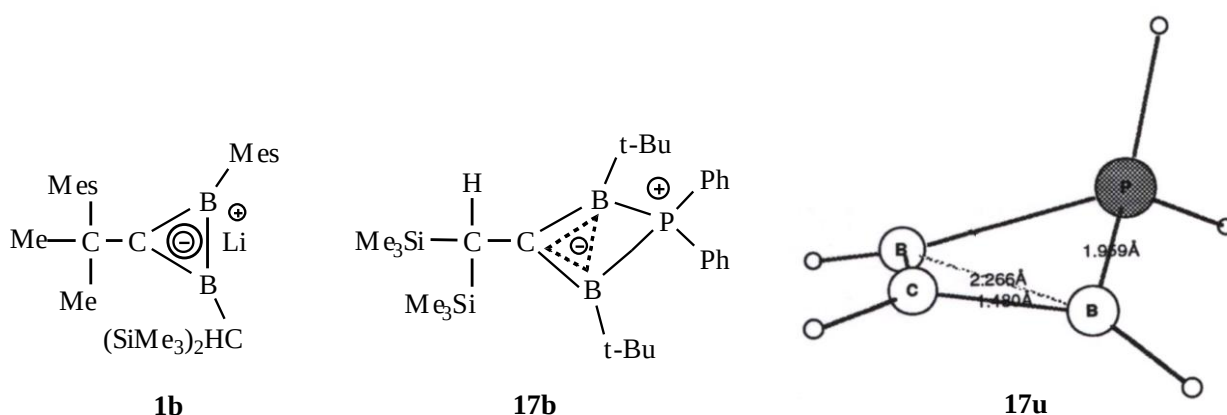


Tabelle 5: Abstände der Gerüstatome von **17a** im Vergleich zu **1b**^[1] und **17u**.^[14]

	CB / BC Abstand (pm)	BCB Winkel (°)	BPB Winkel (°)	B-B Abstand (pm)
17a	148.9(5) / 150.8(5)	97.9	71.48	226.0(6)
17u	148.0	99.86	70.66	226.6
1b	148.2(3) / 145.2(3)	66.6	-	161.1(3)

2.3.1.2 NMR-Untersuchungen an **17a**

In den Abbildungen 10 bis 13 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **17a** dargestellt.

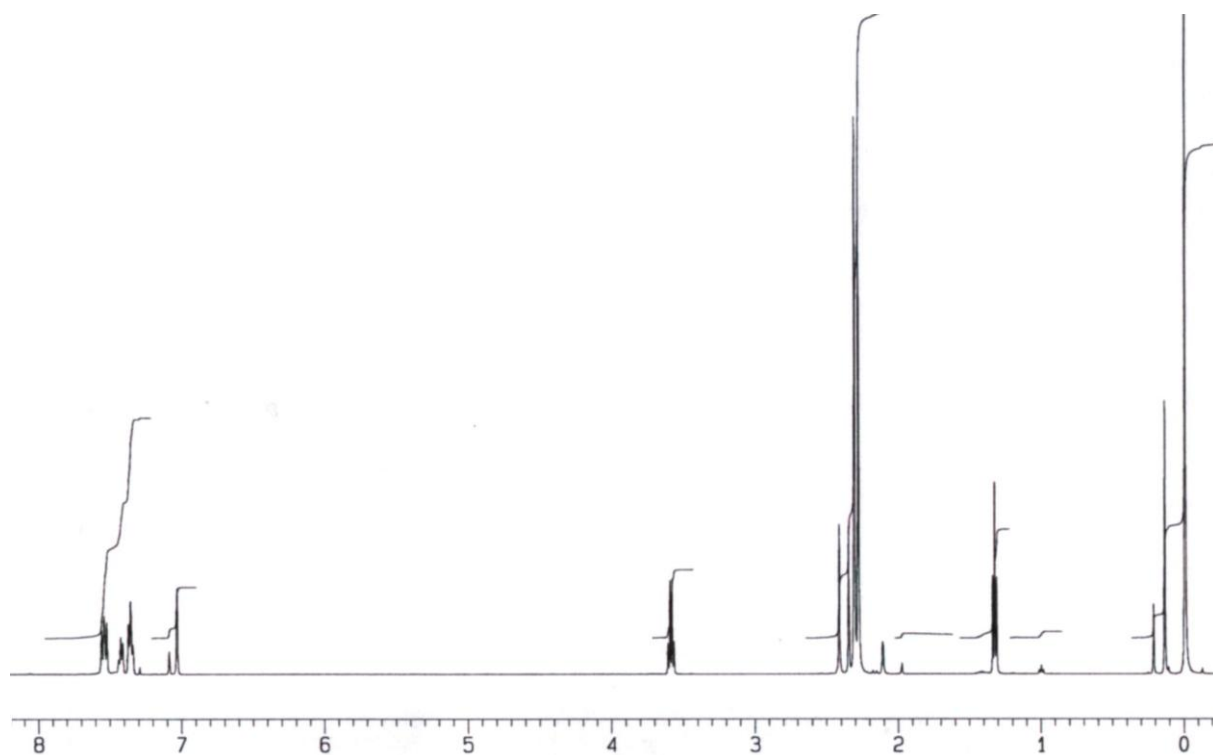


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **17a** in CDCl_3 bei RT .

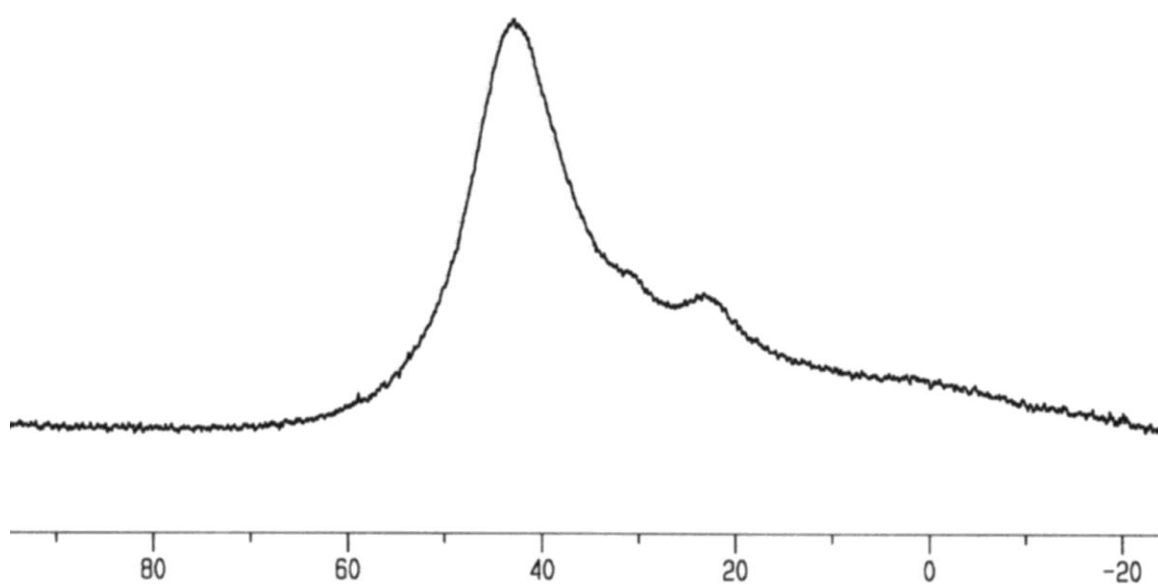


Abb. 11: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **17a** in CDCl_3 bei RT.

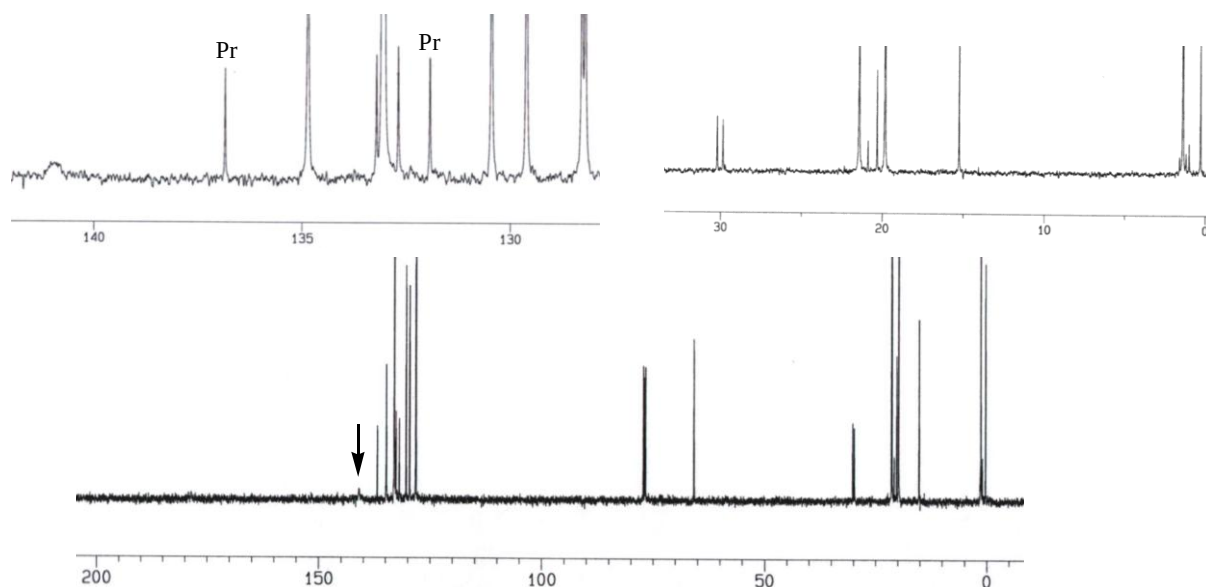


Abb. 12: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **17a** in CDCl_3 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal der borgebundenen i-C-Atome. Die Inserts zeigen die Bereiche von 15-32 ppm und 128-142 ppm (Pr = protonierte Form von **1e**).

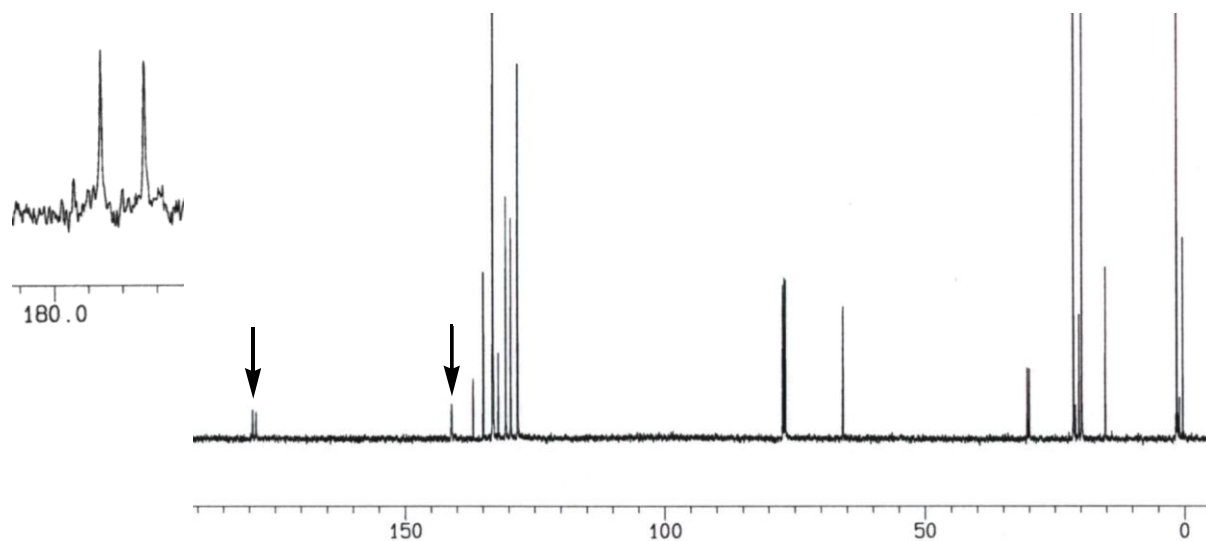
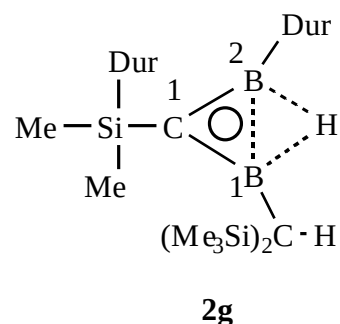


Abb. 13: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(44)\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **17a** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich von 177.5-180 ppm.

In den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **17a** beobachtet man neben den Signalen der protonierten Form von **1e** die Aufspaltung einiger Signale in Dubletts durch Kopplung mit dem P-Atom. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale für zwei chemisch äquivalente Duryl- und Trimethylsilylgruppen. Das Signal der ipso-C-Atome der Durylgruppen wird bei 141.0 ppm beobachtet. Bei 30.1 ppm erscheint ein Dublett mit $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 45.4$ Hz und mit $^1J(\text{C}-\text{H}) = 104.5$ Hz für das Methin-C-Atom. Bei 132.9 ppm beobachtet man ein Signal mit $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 50.1$ Hz., das aufgrund der Ähnlichkeit seiner chemischen Verschiebung mit der von **17b**^[13] (130.4 ppm, 49.6 Hz) den i-C-Atomen der Phenylgruppen zugeordnet werden kann. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(44)\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Dublett des Gerüst-C-Atoms bei 179.0 ppm mit $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 79$ Hz. Die chemische Verschiebung der entsprechenden C-Atome beträgt in **17b** und **2g** 171 bzw. 140.3 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben den Signalen der Duryl- und Phenylgruppen bei 2.10 ppm ein Signal für das Methinproton. Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man ein breites Signal bei 44 ppm für die B-Atome. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -33.9 ppm (s. Tabelle 5).

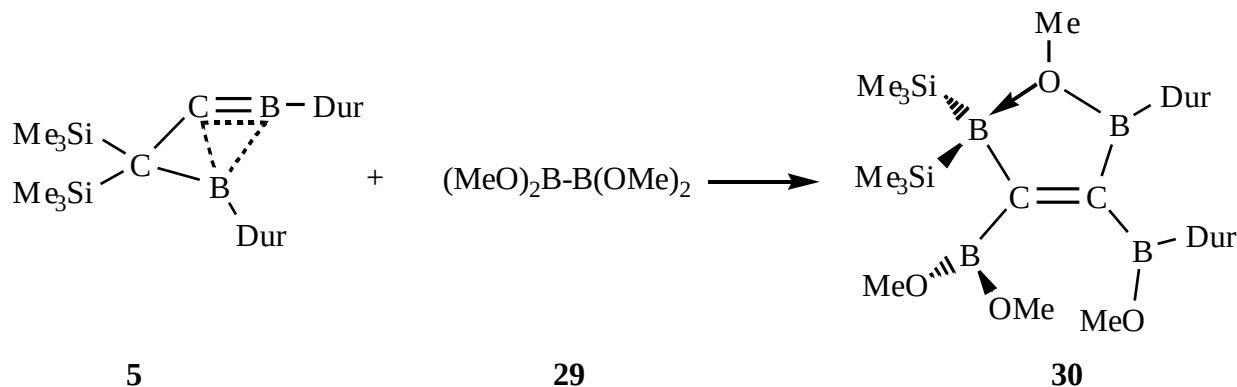
Tabelle 6: Gegenüberstellung ausgewählter NMR-Daten der Verbindungen **17a** und **17b**.^[13]

	BCB ($\delta^{13}\text{C}$)	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$
17a	179.0	44	- 33.9
17b	171.2	47	- 39.6



3. Reaktion des Boriranylidenborans 5 mit Tetramethoxydiboran(4) 30

Das Boriranylidenboran **5** reagiert mit dem Tetramethoxydiboran **29** bei RT in Pentan einheitlich zum Tetraborylalken **30**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.



3.1 Kristallstruktur des Tetraborylalkens 30

3.1.1 Kristallgewinnung

30 kristallisiert bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Et_2O in Form farbloser Quader, von denen ein geeigneter entnommen, in eine Glaskapillare überführt und bei 190 K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen wurde. Die Struktur von **30** wurde durch Frau G. Geiseler gelöst.

3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 10 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **30**, in Tabelle 6 sind wichtige Bindungsdaten aufgeführt.

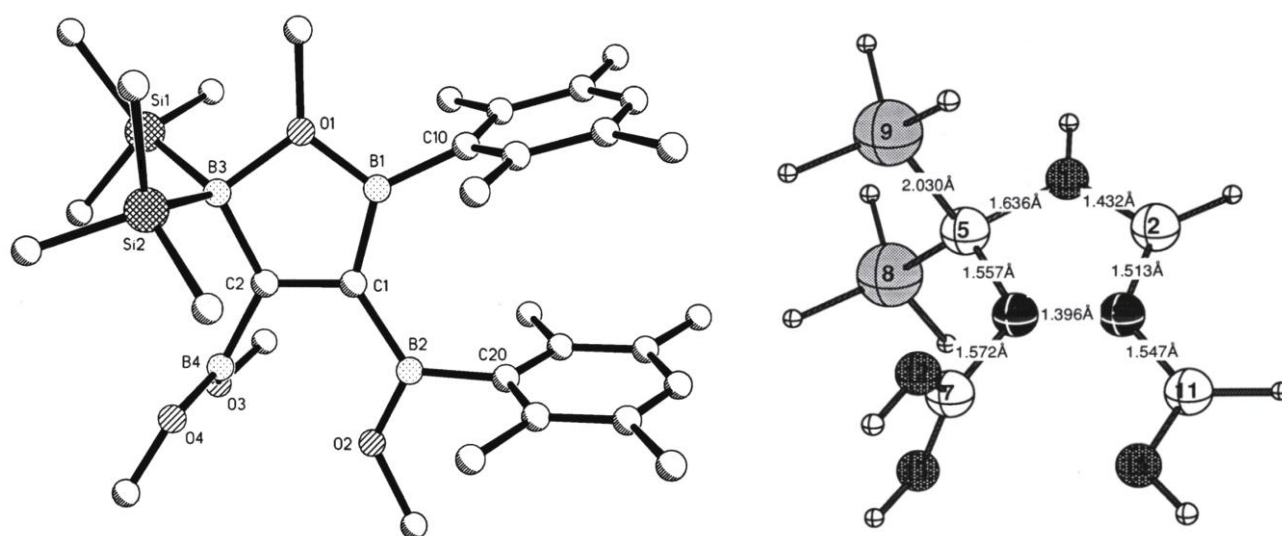
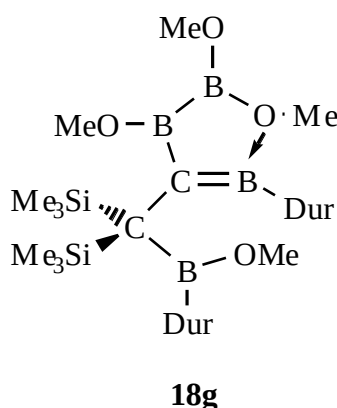
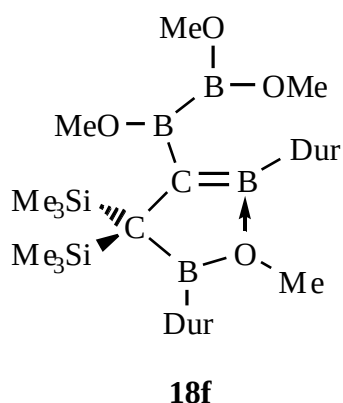


Abb. 10: links Struktur von **30** im Kristall (Blick auf die Ebene C2-C1-B1-O1-B3), rechts: auf MP2(fc)/6-31G*- Niveau berechnete Struktur von **30u**.

Tabelle. 6: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **30**. Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände:					
C 1 – C 2	140.9(3)	B 1 – C 10	157.6(3)	B 3 – C 2	154.1(4)
C 1 – B 2	155.2(4)	B 1 – O 1	142.4(3)	C 2 – B 4	158.1(4)
B 2 – O 2	136.9(3)	O 1 – B 3	164.4(3)	B 4 – O 3	135.8(3)
B 2 – C 20	158.9(3)	B 3 – Si 1	204.7(3)	B 4 – O 4	136.7(4)
C 1 – B 1	151.8(4)	B 3 – Si 2	206.6(3)	O 1 – C 3	145.0(3)

Die Struktur im Kristall zeigt, daß statt des erwarteten Methylenborans **18f** oder **18g** ein Tetraborylalken entstanden ist, in dem der Methoxy-Substituent eines Borylrestes an C1 als Lewis-Base mit dem Boratom des Disilylborylsubstituenten als Lewis-Säure reagiert hat. **5** ist durch Tetramethoxydiboran(4) **29** an dem C-Atom diboryliert worden, das zwei Trimethylsilylgruppen trägt. Diese sind im Produkt **30** an einem B-Atom gebunden, dessen ehemalige Methoxysubstituenten auf die Boratome von **5** übertragen wurden. Der Dimethoxyboryl-Substituent an C2 ist gegenüber der Ebene des Fünfrings um ca 80° verdreht, während der Borylsubstituent mit B2 nur geringfügig (7°) aus der Ebene des Fünfrings herausgedreht ist. Der zweite Borylsubstituent an C1 ist durch die intramolekulare Lewisäure-Lewisbase- Wechselwirkung seiner Methoxy-Gruppe mit B3 coplanar zur C-C-Doppelbindung. Die für **30u** auf MP2(fc)/6-31G* Niveau berechneten Strukturdaten^[17] stimmen mit den experimentellen Daten von **30** sehr gut überein (s. Tabelle 8, Seite 27).



3.1.3 NMR-Daten des Tetraborylalkens **30**

In den Abbildungen 11 bis 14 sind die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **30** dargestellt.

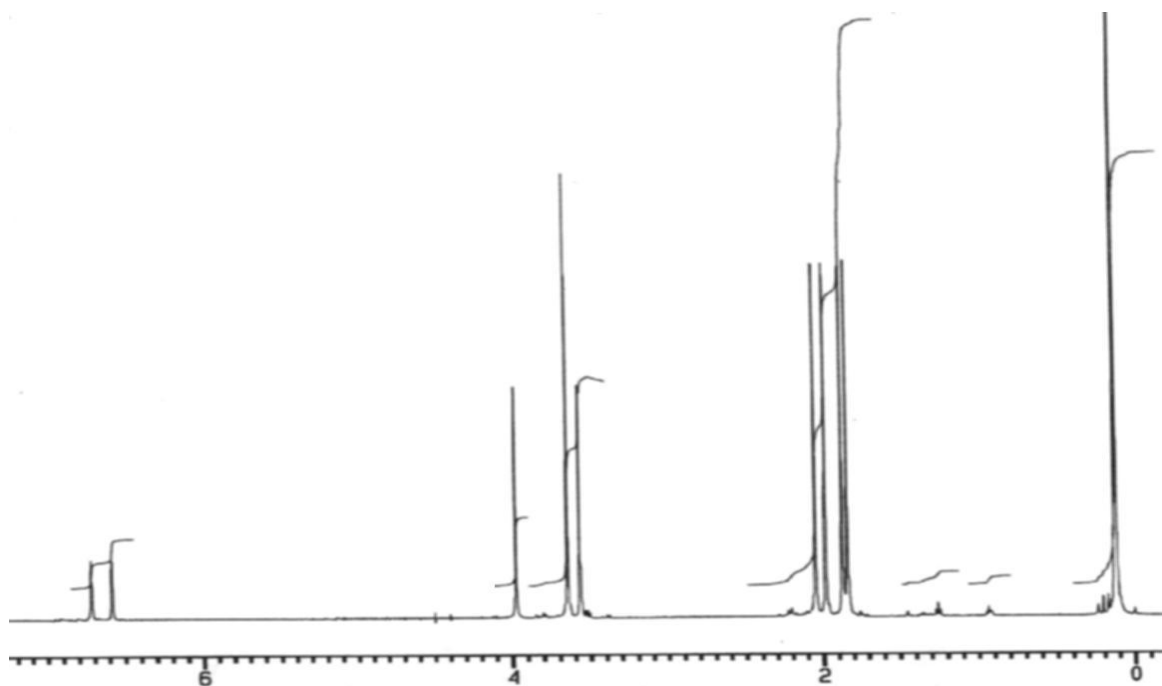


Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **30** in CDCl_3 bei RT.

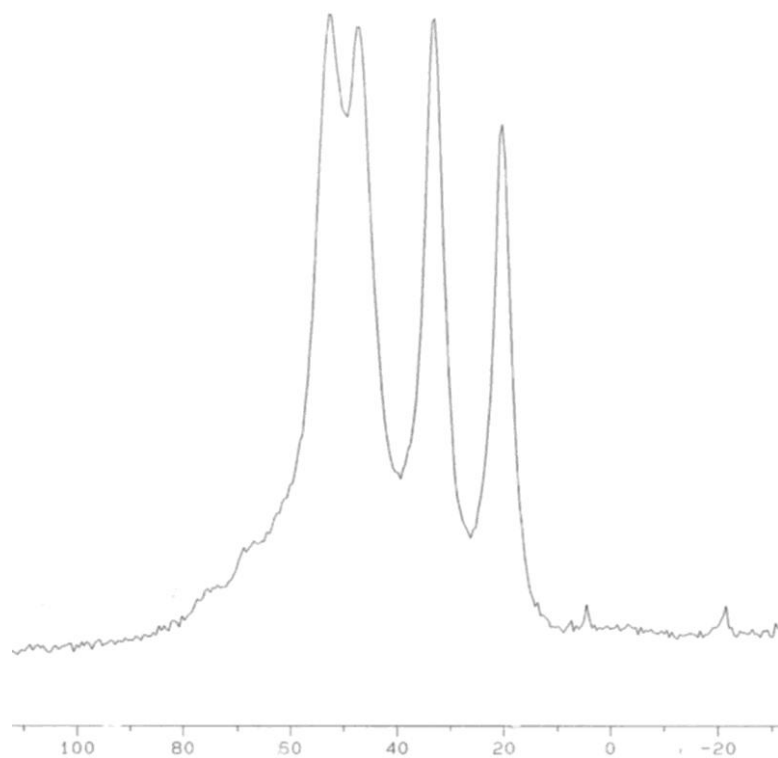


Abb. 12: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **30** in Et_2O bei RT.

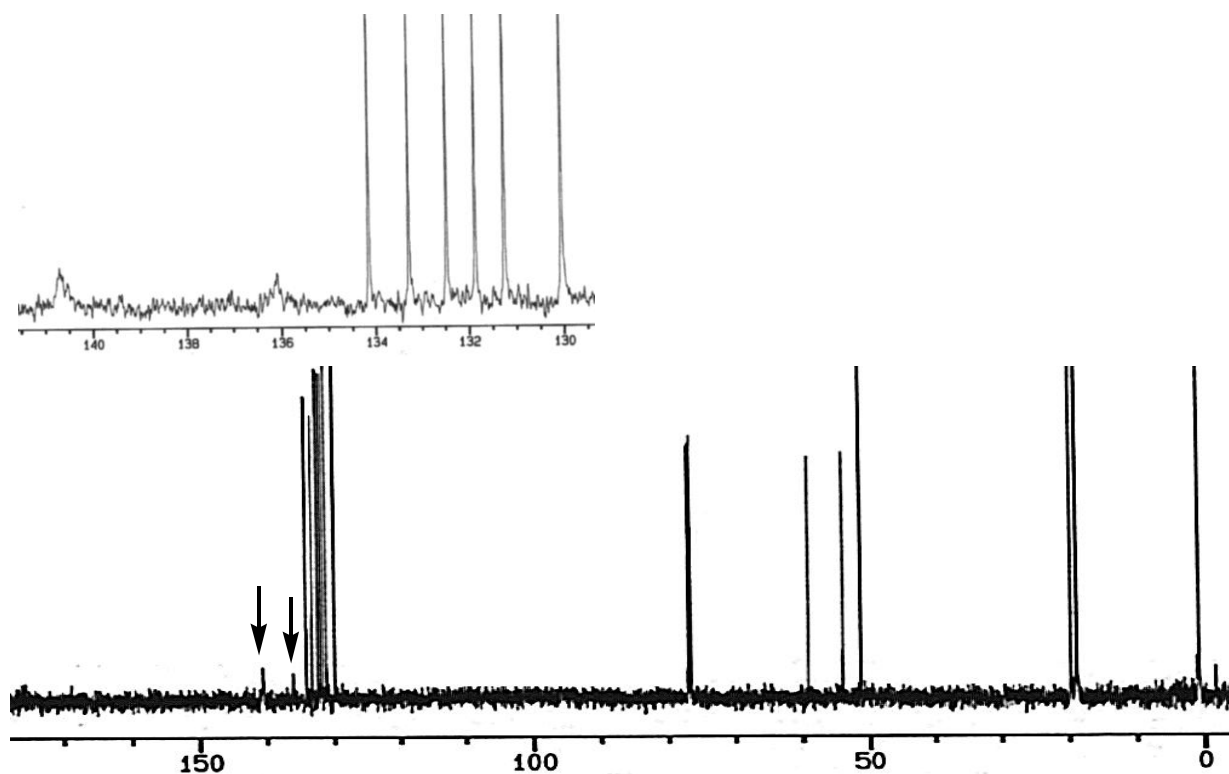


Abb. 13: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **30** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich 130-150 ppm.

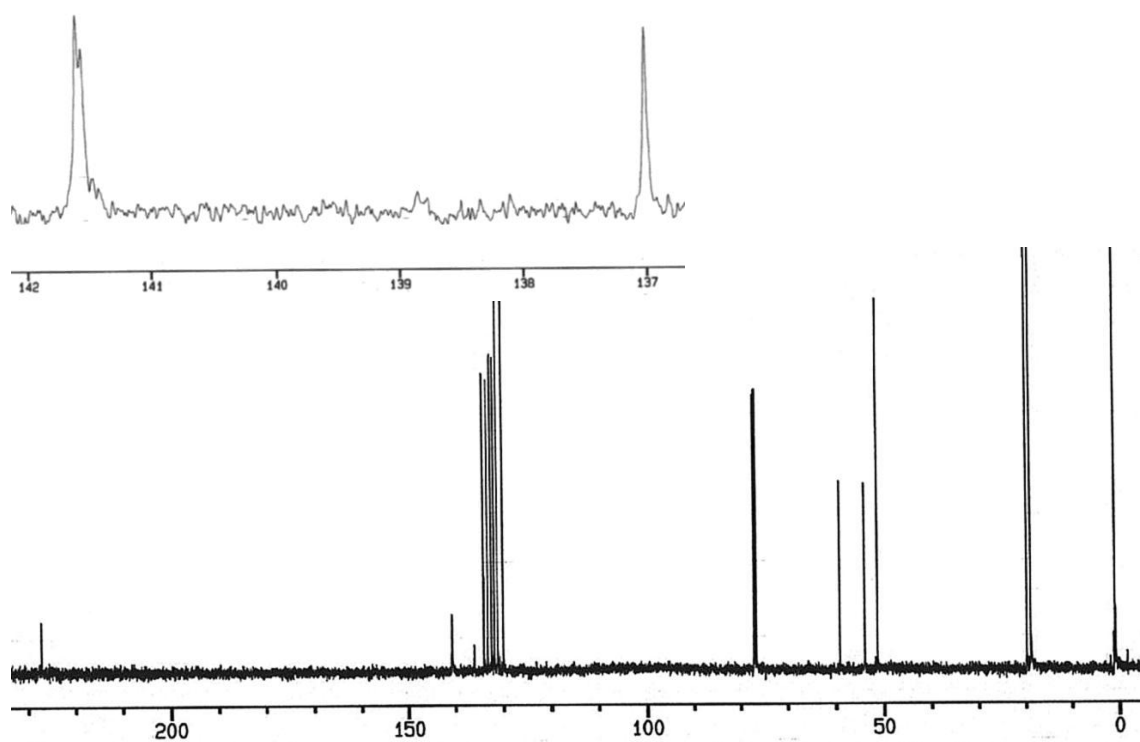
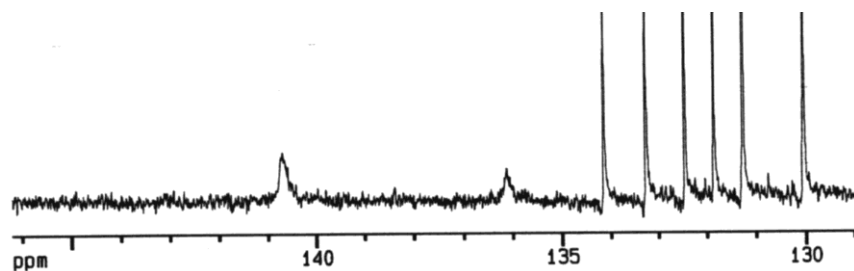
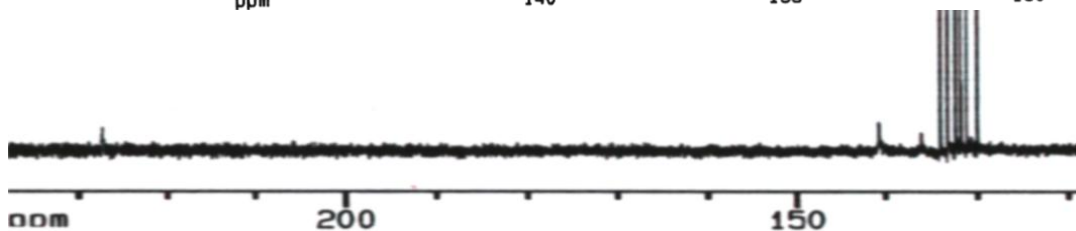


Abb. 14: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(32 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **30** in CDCl_3 bei RT. Das Insert zeigt den Bereich 137-142 ppm.

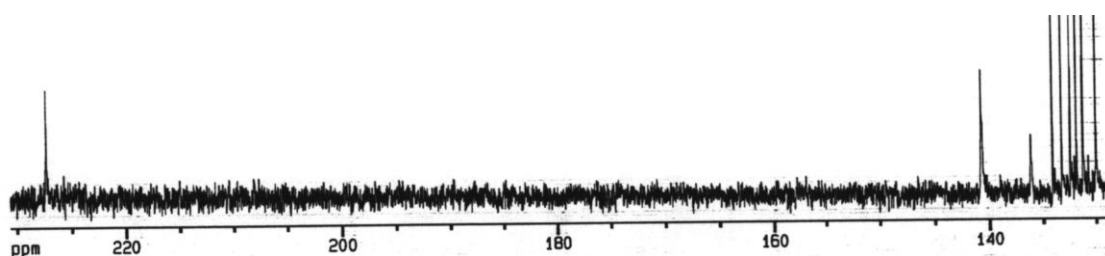
a:



b:



c:



d:

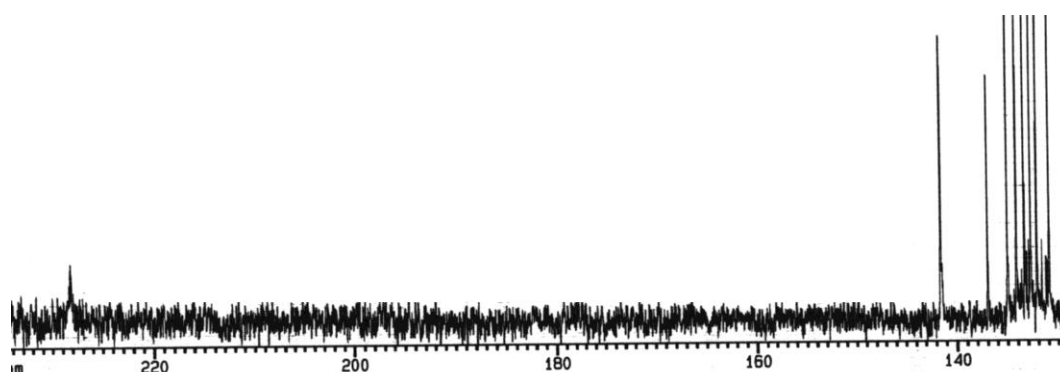
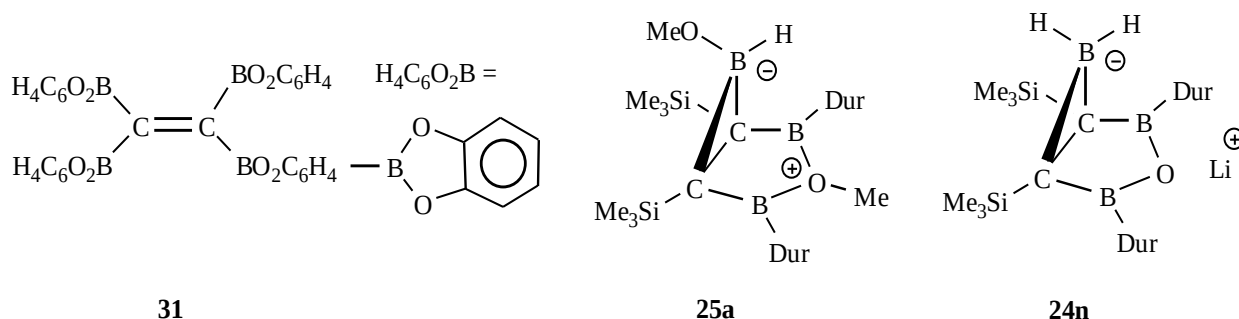


Abb. 15: gespreizte Bereiche (130-230 ppm) der $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(19\text{ ppm, a; } 32\text{ ppm, b,c; } 49\text{ ppm, d})\}$ -NMR-Spektren (125 MHz) von **30** in CDCl_3 bei RT.

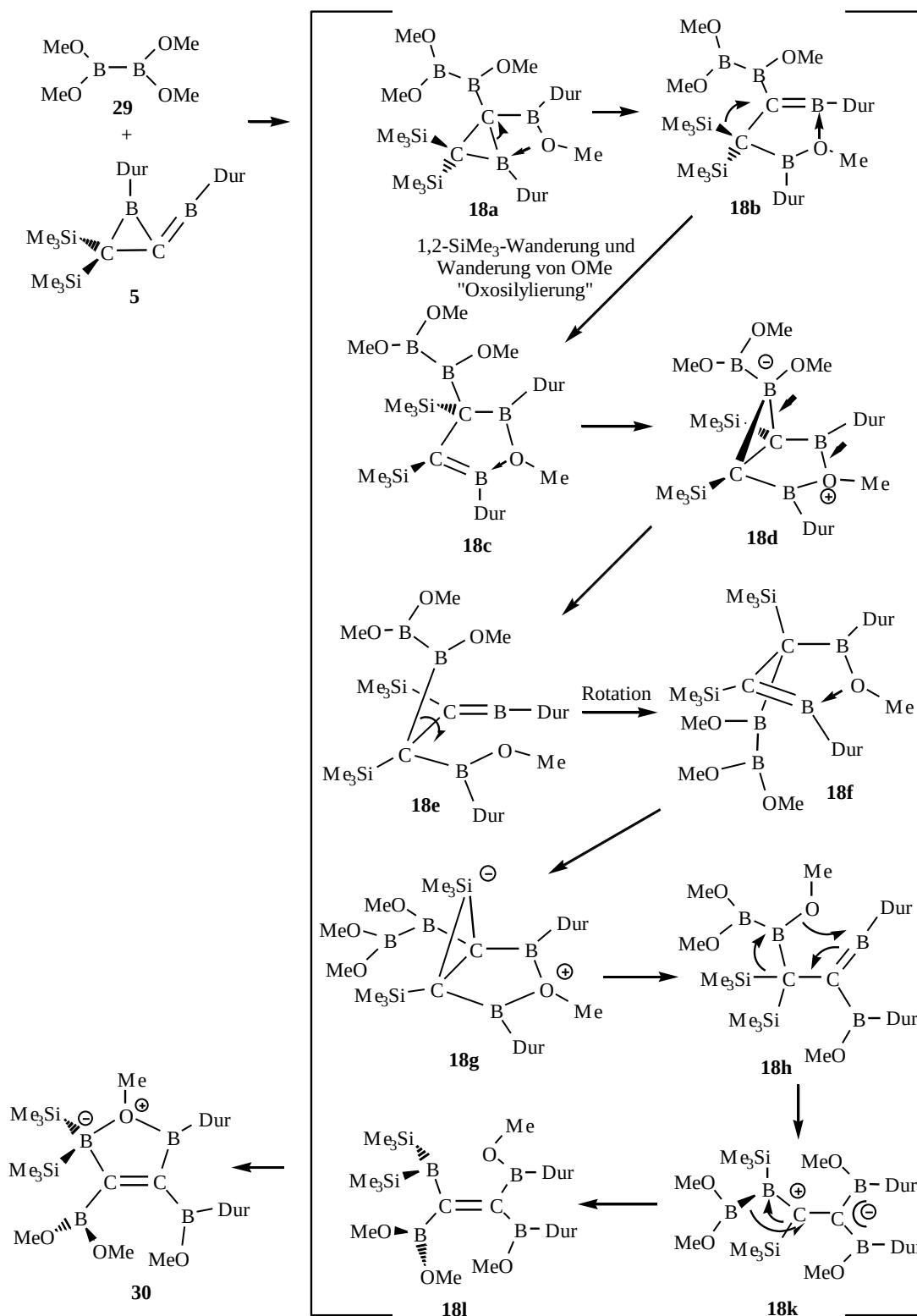
Im ^1H -NMR-Spektrum von **30** beobachtet man Signale für zwei verschiedene Durylreste und ein Signal für die beiden Trimethylsilylgruppen sowie drei Signale bei 3.55, 3.63 und 3.96 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2:1) für vier Methoxygruppen, von denen zwei äquivalent sind. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt vier Signale bei 51, 46, 32 und 19 ppm, von denen das bei 51 ppm dem trikoordinierten B-Atom im Ring und das bei 46 ppm anhand der für **30u** berechneten Verschiebungen dem Durylmethoxy gebundenen B-Atom zugeordnet werden können. Das Signal bei 32 ppm ist dem Dimethoxy gebundenen B-Atom und das bei 19 ppm dem tetrakoordinierten B-Atom mit zwei Silylgruppen zuzuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Abb. 13 findet man im aromatischen Bereich acht Signale, von denen zwei bei 140.7 und 136.1 ppm

(Intensitätsverhältnis 2:1) geringere Intensität haben als die restlichen Signale. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(32\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 14) beobachtet man ein neues Signal bei 227.4 ppm, das die gleiche Intensität besitzt wie das Signal bei 140.7 ppm. Das Signal bei 136.1 ppm hat eine deutlich geringere Intensität. Die Zuordnung der Signale bei 227.4 und bei 136.1 ppm ergeben sich aus weiteren ^{11}B -Entkopplungs-Experimenten mit Frequenzen ($\delta^{11}\text{B} = 49$), die dem Mittelwert der chem. Verschiebungen von B1 und B2 entsprechen, wodurch die Signale bei 136.1 und 140.7 ppm auch deutlich intensitätsstärker als das Signal bei 227.4 ppm hervortreten (Abb. 15). Daher ordnen wir das Signal bei 227.4 ppm dem C2-Atom zu. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(49\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum findet man im Bereich bei 140.7 ppm zwei Signale, die dem C1-Atom und dem B2 gebundenen i-C-Atom zugeordnet werden können. Das Signal bei 136.1 ppm lässt sich durch Vergleich seiner chemischen Verschiebung mit der von **25a**^[11] ($\delta(\text{i-C})$: 135.3) und mit der von **24n**^[11] ($\delta(\text{i-C})$: 146.3) dem B1 gebundenen i-C-Atom zuordnen: Durylgruppen, die an Boratome neben formal positiv geladenen Sauerstoff gebunden sind, haben offensichtlich deutlich weniger entschirmte i-C-Atome als Durylgruppen an Boratomen neben ungeladenem Sauerstoff. Im Tetraboryllallen **30** ist das Gerüstatom C2 erheblich stärker entschirmt als vergleichbare C-Atome des Tetraborylethens **31** (165).^[15]



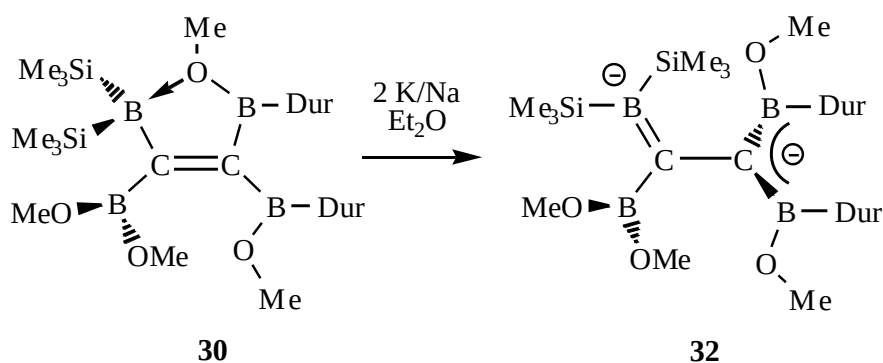
3.1.4 Mechanistische Aspekte

Auf der Grundlage der Befunde bei der Reaktion von **5** mit den Boranen HB(OMe)_2 , HB(OiPr)_2 und ClB(OMe)_2 ^[16] nehmen wir an, daß bei der Umsetzung von **5** mit **29** über **18a** zunächst das Produkt **18b** entsteht, das sich dann in **18c** umlagert. **18c** wandelt es sich über **18d** (1,2-Silyl-Wanderung) und **18f** in **30** um.



3.2 Reduktion des Tetraborylalkens **30** mit K/Na-Legierung

Das Tetraborylalken **30** reagiert mit Natrium/Kalium-Legierung in Diethylether bei RT innerhalb von 30 bis 45 Min. zu einem einheitlichen Produkt. Der Ablauf der Reduktion wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Sobald das ^{11}B -Signal des Eduktes bei ca. 19 ppm verschwunden war, wurde die Reaktionslösung von überschüssiger Natrium/Kalium-Legierung abgetrennt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts in Et_2O findet man zwei Signale bei 27 und 44 ppm. Durch Kristallisation aus Pentan bei $-34\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man einen pulverigen, gelben Feststoff, dem wir aufgrund seiner ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten und der Reoxidation mit C_2Cl_6 zu **30** die Konstitution des Tetraborylalkendianions **32** zuordnen. Der Strukturvorschlag von **32** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



3.2.1 Kristallgewinnung

32 kristallisiert aus gesättigter Et_2O -Lösung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ in ca. einer Woche in Form hellgelber Quader. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler auf eine Glaskapillare geklebt und bei 190 K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturaufklärung wurde ebenfalls von Frau G. Geiseler durchgeführt.

3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 16 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **32**, in Tabelle 9 sind die wichtigsten Bindungsdaten und -winkel denen des Alkens **30** gegenübergestellt.

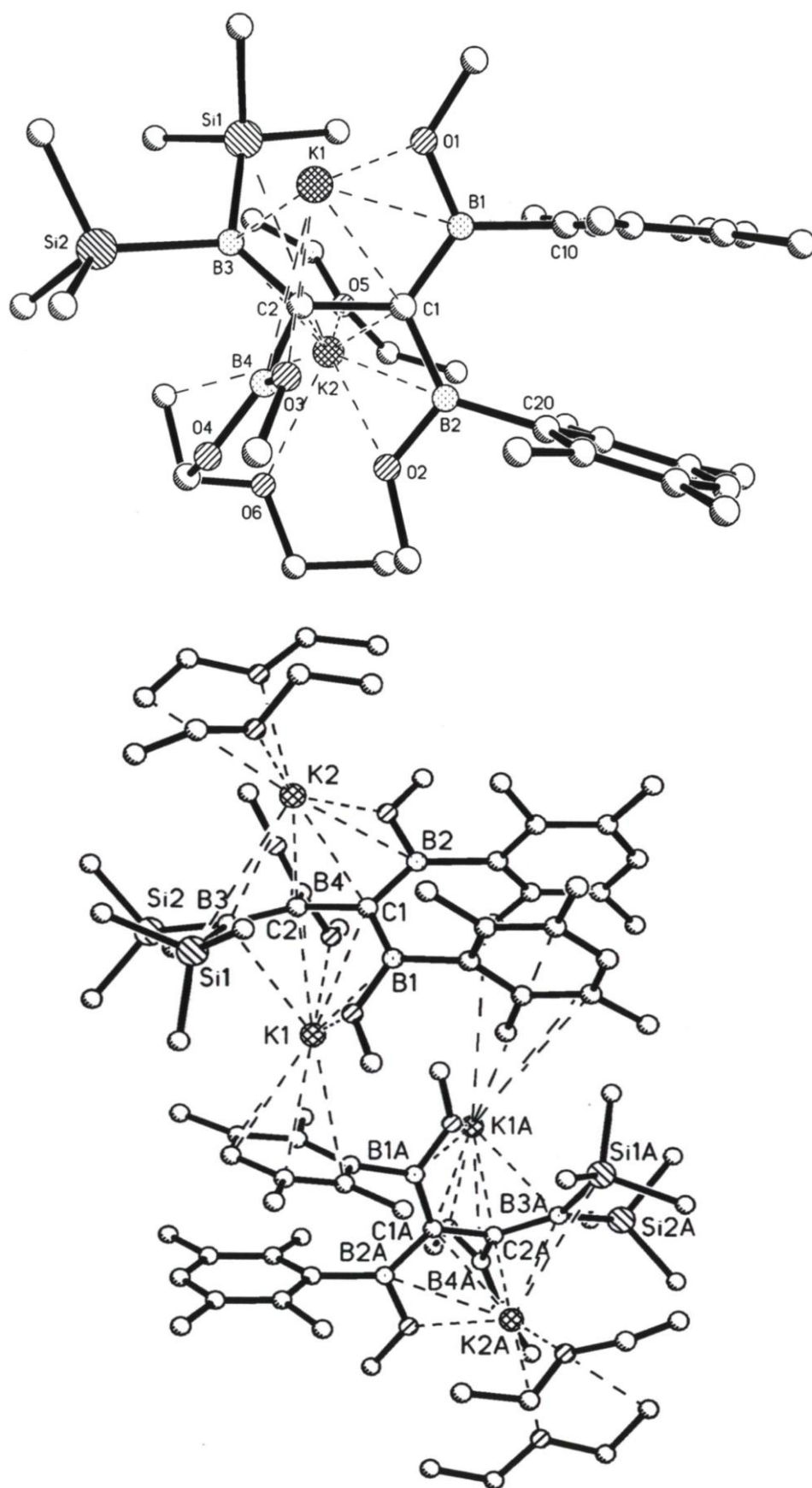


Abb. 16: Struktur der dimeren Einheit von **32** im Kristall und Teil der dimeren Einheit in der Darstellung analog zu **30** (oben).

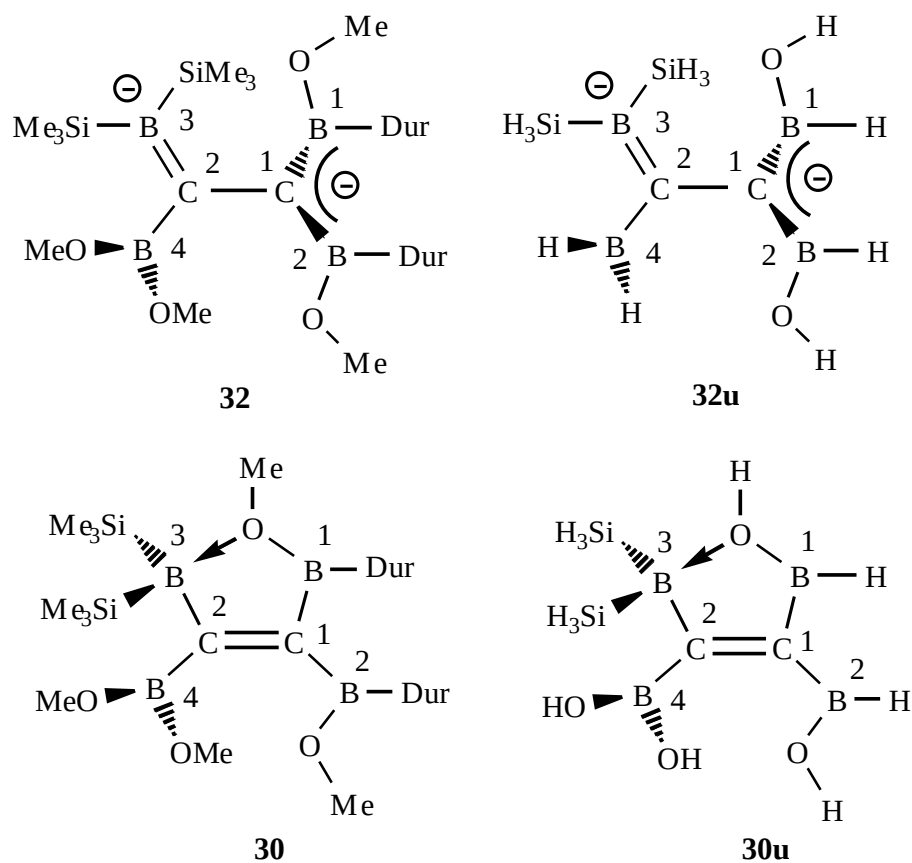
Tabelle.7: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **32**. Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände :				
C1-C2	155.2(4)	C2-B4	156.4(4)	B4-O4 137.9(4) B2-O2 140.6(4)
C1-B1	150.2(4)	B3-Si1	203.5(3)	B1-O1 142.6(3)
C1-B2	151.7(4)	B3-Si2	206.0(4)	B1-C10 162.3(4)
C2-B3	149.7(4)	B4-O3	139.9(4)	B2-C20 162.0(4)
Winkel :				
C1-C2-B4	111.9(2)	B2-C1-C2	115.4(2)	C2-B3-Si2 121.9(2)
B3-C2-B4	114.5(3)	B1-C1-C2	124.2(2)	C2-B3-Si1 130.2(2)
C1-C2-B3	133.1(2)	B2-C1-B1	119.3(3)	Si1-B3-Si2 107.76(16)

32 liegt im Kristall als Dimer vor, in dem K1 mit fünf Atomen eines Dianions (B4,B3,B1,C1,O1) und fünf Atomen eines Durylrings des zweiten Dianions koordiniert ist. K2 ist mit fünf Atomen des Dianions (B3,B2,Si1,C2,O2) und mit zwei Et₂O koordiniert. Der Abstand zwischen dem silylgebundenen B3-Atom und dem C2-Atom ist mit 149.7(4) pm deutlich kürzer als C2-B4 (156.4 pm). Der Abstand B3-C2 ist auch deutlich kürzer als der entsprechende Abstand in **30** (160.4(5) pm). Der Abstand C1-B2 ist mit 151.7(4) pm fast gleich lang wie der Abstand von C1-B1 (150.2(4) ppm) und beide sind kürzer als in **30** (155.2(4) / 151.8(4) pm). Die C1-C2-Bindung ist mit 155.2(4) pm deutlich länger als in **30** (140.9(3) pm). Die Ebenen B1-C1-B2 und B3-C2-B4 bilden einen Winkel von 40.2(4)°. Für das Dianion **32u** ohne Gegenionen auf RMP2(fc)/6-31G*-Niveau berechnete Torsionswinkel (B3C1C2B2 = 96.1, B3C1C2B1 = -89.0 und B4C1C2B2 = -84.7 °C)^[17] sind in der Nähe von 90°.

Tab. 8: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen (pm) von **30**, **32**, **30u**^[17] und **32u**.^[17]

pm	32	32u	30	30u
C1-C2	155.2(4)	152.5	140.9(3)	139.6
C1-B1	150.2(4)	150.9	151.8(4)	151.3
C1-B2	151.7(4)	150.3	155.2(4)	154.7
C2-B3	149.7(4)	147.6	154.1(4)	155.7
C2-B4	156.4(4)	156.5	158.1(4)	157.2



3.2.3 NMR-Untersuchungen an **12**

In den Abbildungen 17 bis 21 sind die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **32** dargestellt.

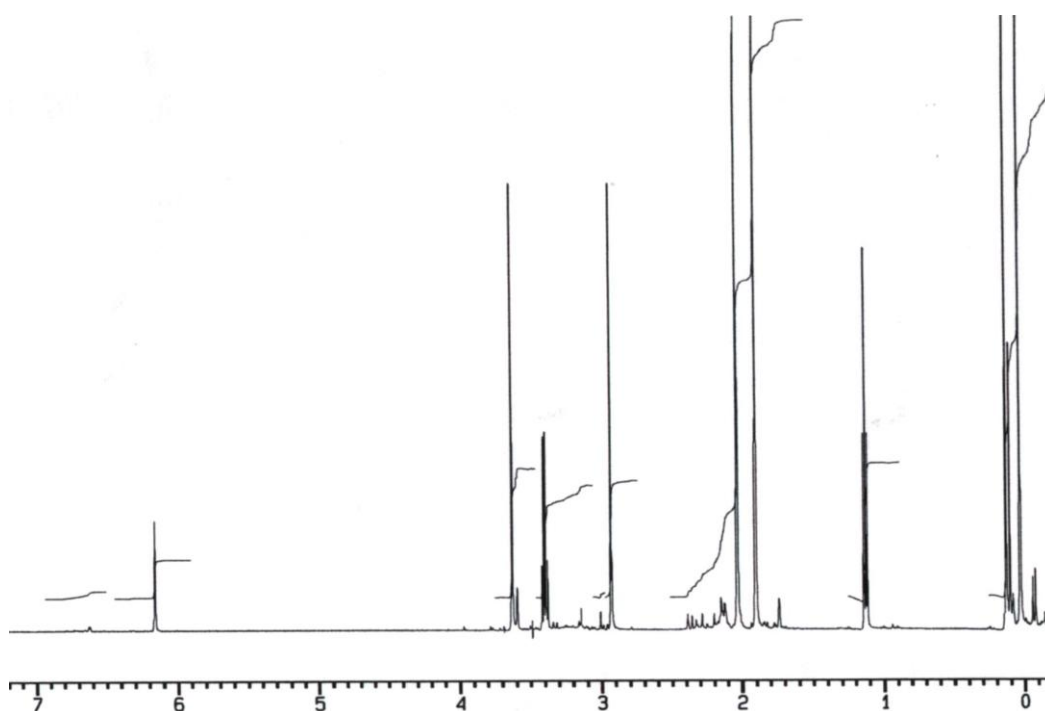


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **32** in THF-d_8 bei RT.

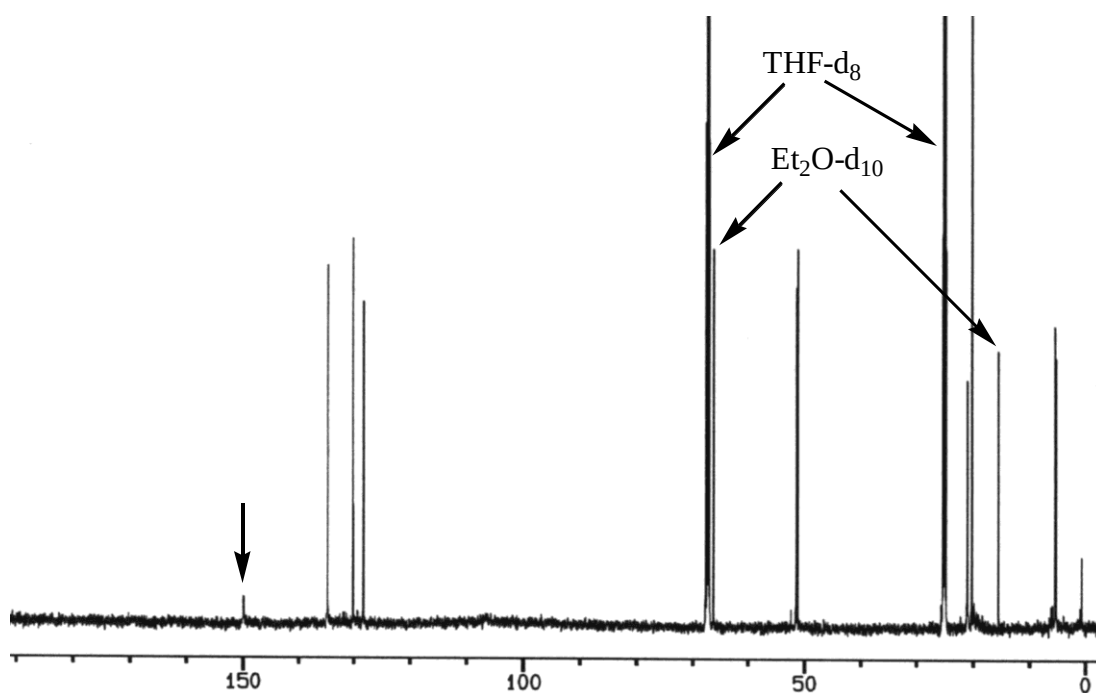


Abb. 18: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **32** in THF-d₈ bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal der borgebundenen i-C-Atome.

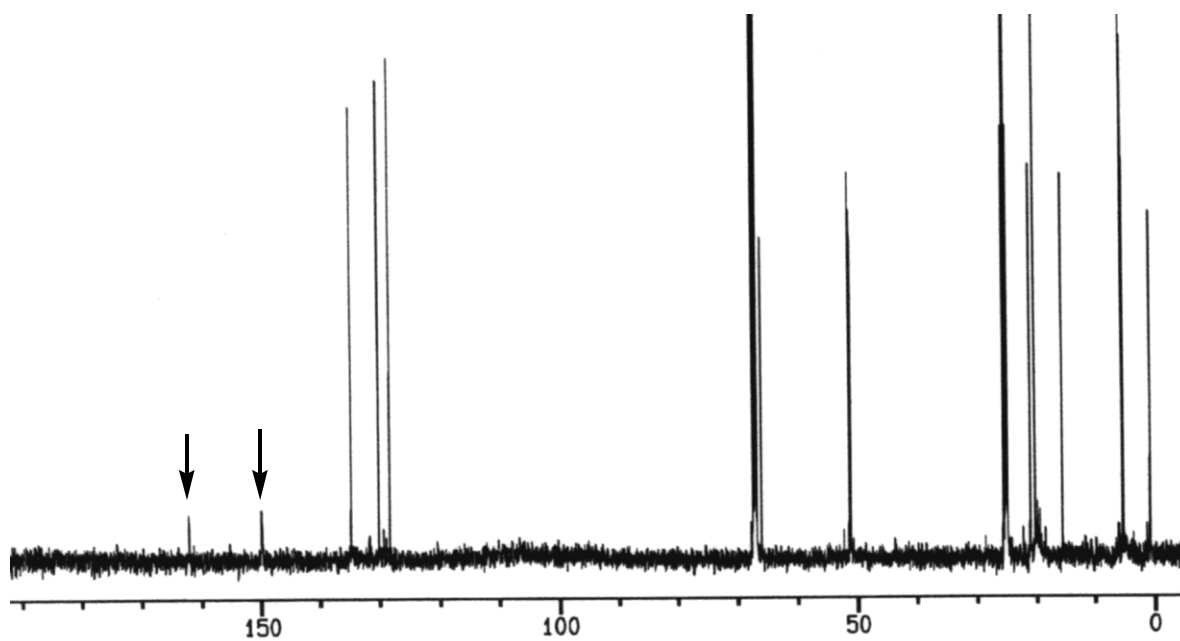


Abb. 19: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(26\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **32** in THF-d₈ bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

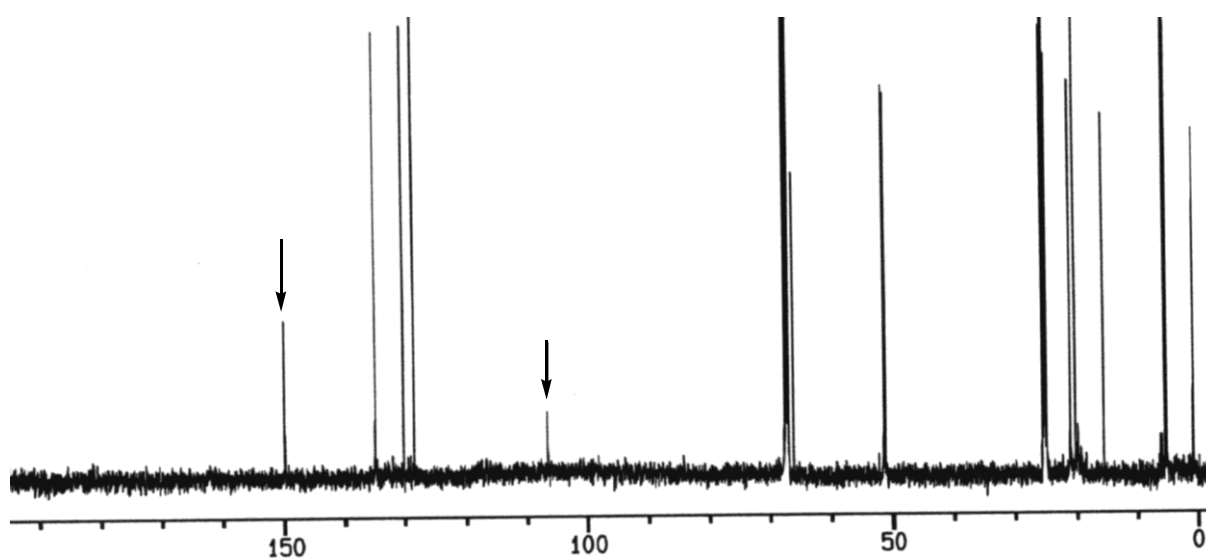


Abb. 20: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(43\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **32** in THF- d_8 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

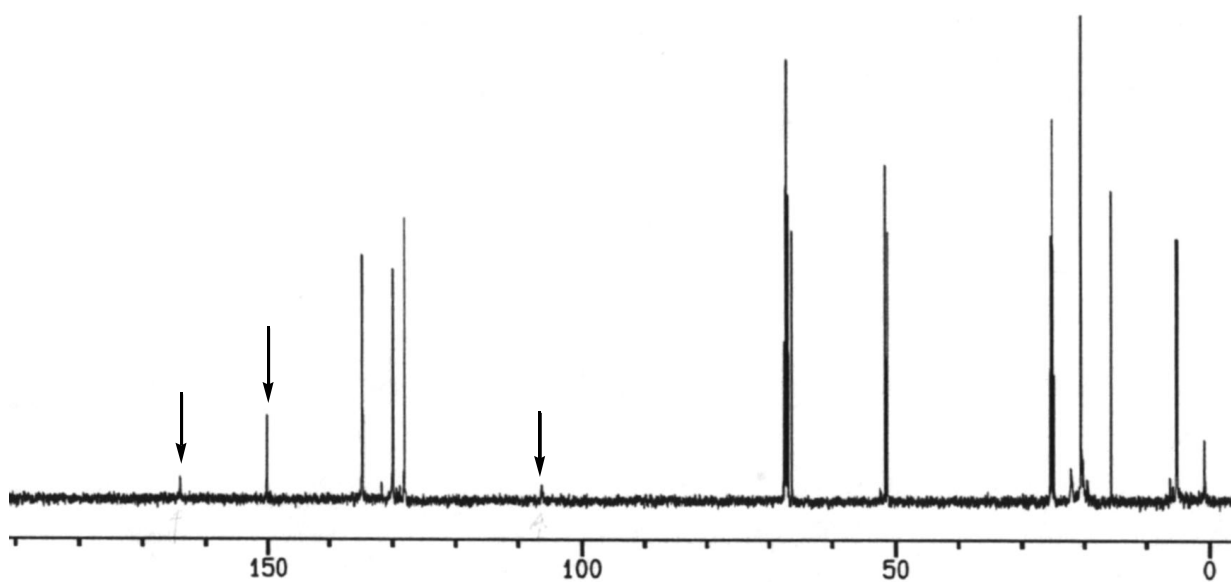


Abb. 21: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(43\text{ ppm})\}$ -Spektrum (125 MHz) von **32** in THF- d_8 bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

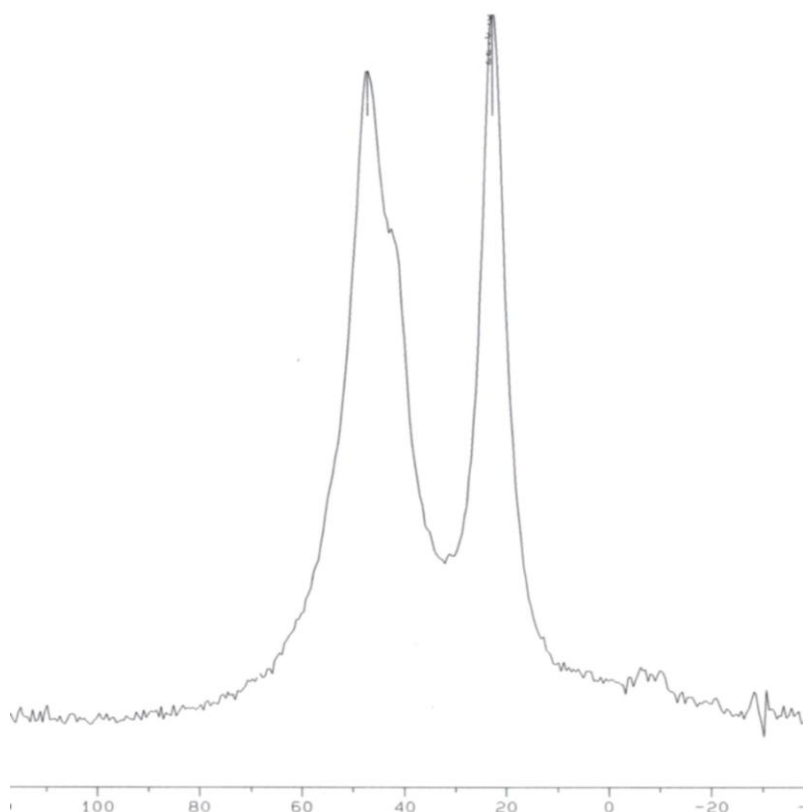


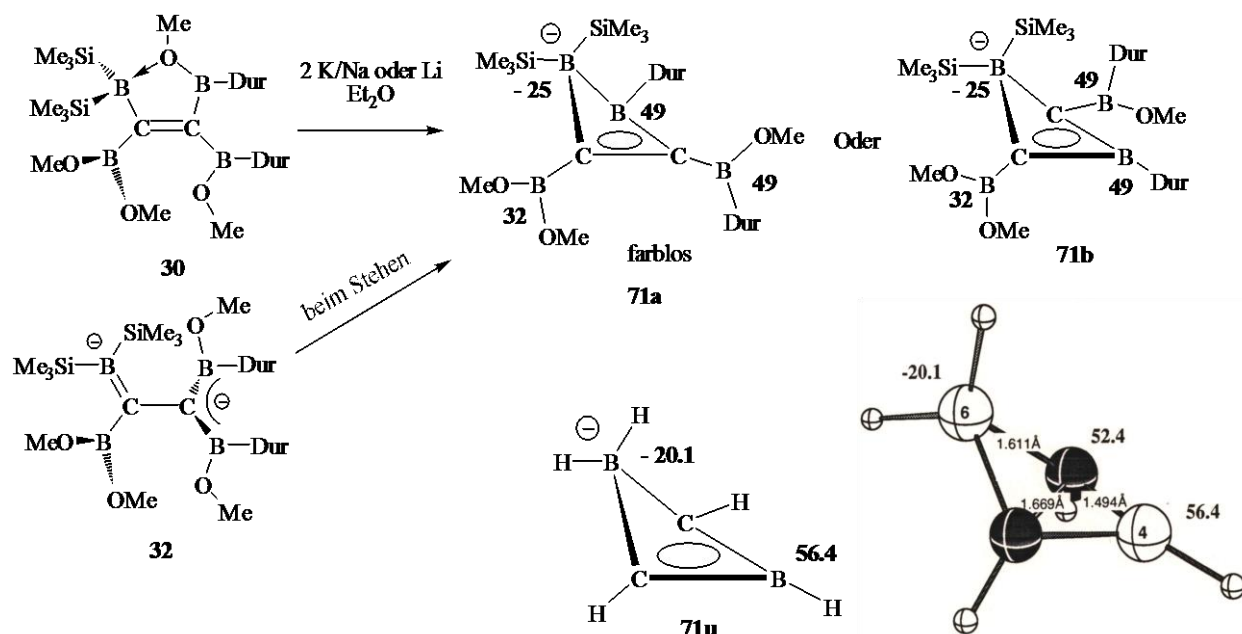
Abb. 22: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **32** in THF-d_8 bei RT.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **32** beobachtet man bei RT Signale für zwei äquivalente Durylreste und zwei verschiedene Trimethylsilylgruppen sowie bei 2.92 und 3.62 ppm zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:1) für je zwei äquivalente Methoxygruppen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man zwei Signale bei 43 und 26 ppm. Das Erstgenante ordnen wir den B-Atomen mit einer Methoxygruppe zu, das Letztgenante den B-Atomen zu, die zwei Silyl- bzw. Methoxygruppen tragen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **32** erscheinen bei RT im aromatischen Bereich vier Signale, von denen ein breites Signal bei 149.9 ppm den ipso-C-Atome zuzuordnen ist. Die Signale der Gerüstkohlenstoffatome werden erst durch ^{11}B -Entkopplung mit der $\delta^{11}\text{B} = 26$ und 43 entsprechenden Frequenz sichtbar. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(43 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei 106.6 ppm für das dimethoxyborgebundene C-Atom sowie ein verschärft erscheinendes Signal bei 149.9 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(26 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum erkennt man bei 162.5 ppm ein Signal für das dimethoxybor-gebundene C-Atom. Diese starke Entschirmung zeigt, daß die negative Ladung nicht gleichmäßig über B-C-B delokalisiert, sondern mehr am bistrimethylsilylgebundenen B-Atom lokalisiert ist. Die Signale der beiden Gerüst-C-Atome beobachtet man erst im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(43 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum bei -40°C bei 106.6 ppm und bei 162.5 ppm. Die experimentellen chemischen Verschiebungen von **32** stimmen gut mit den für **32u** auf GIAO-SCF/6-31G**/MP2(fc)/6-31G*-Niveau berechneten^[17] überein.

Tabelle. 9: Gegenüberstellung der ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **32** (experimentell) und **32u** (berechnet).

ppm	$\delta^{13}\text{C}$ (Si_2BCB)	$\delta^{13}\text{C}$ (DurBCBDur)	$\delta^{11}\text{B}$ (MeOBDur)	$\delta^{11}\text{B}$ (Si_2B); ($(\text{MeO})_2\text{B}$)
32	162.5	106.6	43	26
32u	163.6	96.7	41.7 ; 41.9	20.7 ; 28.9

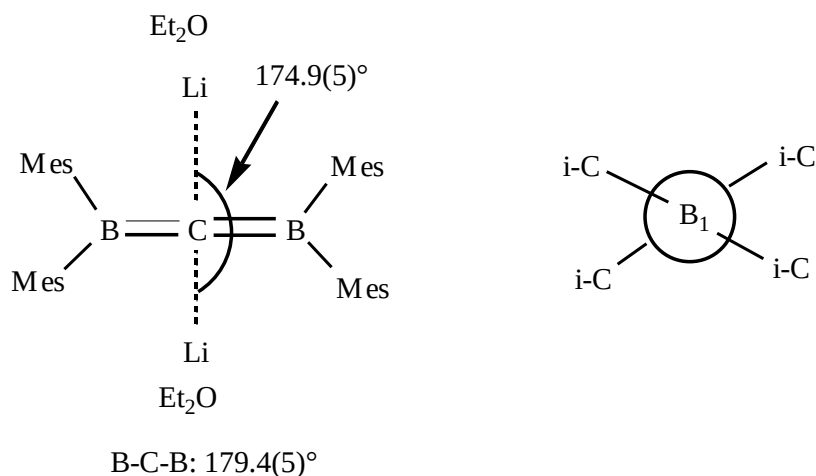
Bei längeren Reaktionszeiten bei der Reduktion des Tetraborylalkens **30** mit Kalium/Natrium-Legierung bzw. Lithium in Diethylether bei RT entsteht ein Produkt, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum drei Signale bei 49, 32 und -25 ppm zeigt. Die Dikalium bzw. Dilithium-Verbindung des Dianions **32** wandelt sich beim Stehen in Et_2O bei ca. -30 °C langsam zu einem Produkt um, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum auch drei Signale bei ca. 49, 32 und -25 ppm zeigt. Wegen seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit konnte dieses Produkt bisher nicht in reiner Form erhalten werden. Rechnungen auf dem GIAO-MP2/tzp//MP2(fc)/6-31G*-Niveau ergeben für **71u**^[17] ^{11}B -Verschiebungen von -21.1 und 56.4 . Das neue Produkt könnte die Struktur **71a** oder **71b** haben.



4. Nichtorthogonale 1,3-Diborataallene

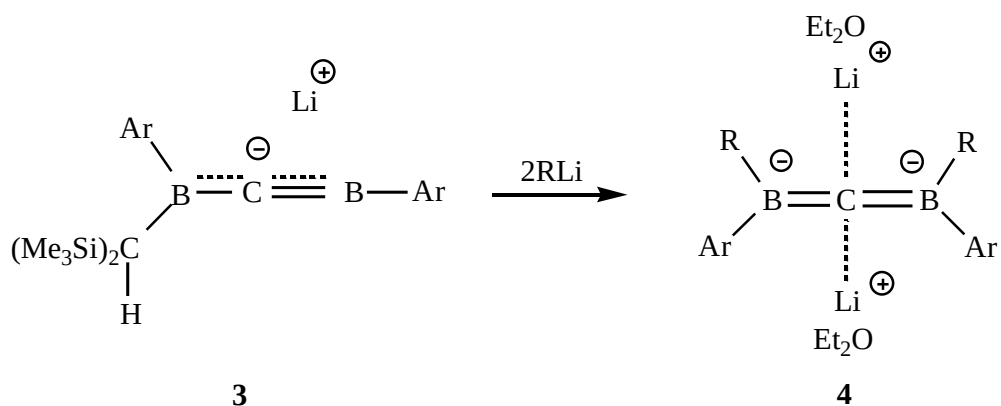
4.1 Problemstellung

Das zentrale C-Atom von **4a** ist von den Boratomen und zwei Lithiumkationen, die mit je einem Diethylether-Molekül koordiniert sind, planar umgeben^[1]. Der Winkel zwischen den Ebenen i-C-B1-i-C und i-C-B3-i-C weicht mit 55.1(5)° deutlich vom für Allene typischen Winkel (90°) ab. Die Struktur von **4a** konnte leider nur bis zu einem unbefriedigenden R-Wert (0.1204) verfeinert werden, da Probleme durch fehlgeordnete Lösungsmittel-Moleküle auftraten.



4a

In Analogie zu **4a**^[1] wurden aus **3b** und Duryllithium das Tetraduryldiborataallen **4b**^[12], aber keine Einkristalle erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit sollten, ausgehend vom Boryl-borataalkin Monoanion **3b**^[8b,41] durch Variation der eingesetzten Lithium-Reagentien RLi neue 1,3-Diborataallene **4** hergestellt werden, vor allem aber Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen mit befriedigenden R-Werten. Auf diese Weise sollte geklärt werden, ob alle Tetraaryl-1,3-diborataallene **4** die von D. Schweikart gefundene Geometrie aufweisen.^[1]

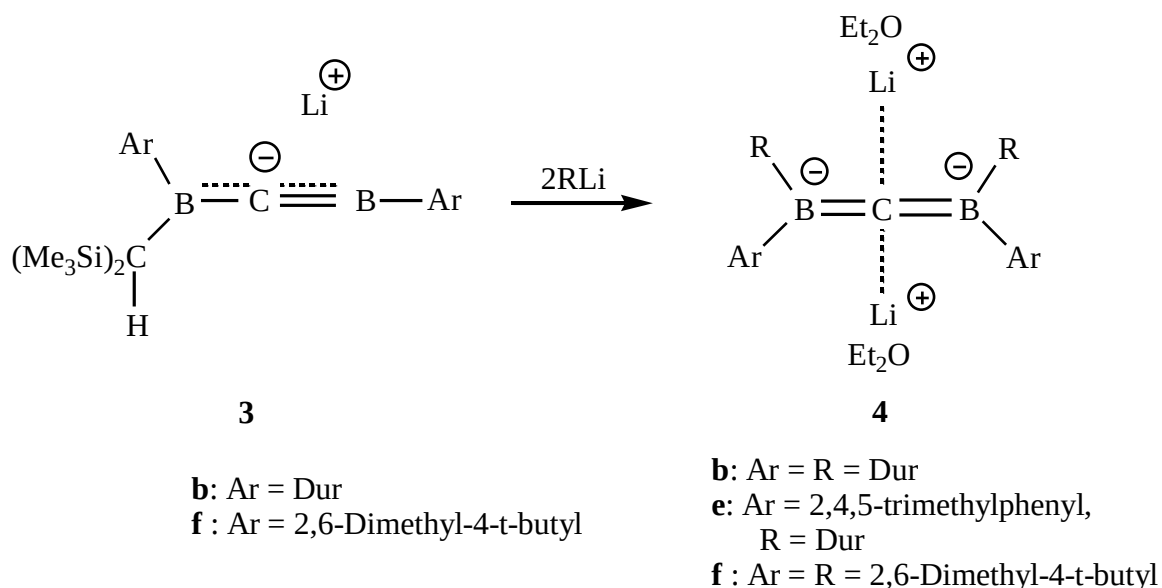


a: Ar = Mes
b: Ar = Dur

a: Ar = R = Mes
b: Ar = R = Dur
c: Ar = Mes, R = Dur
d: Ar = Mes, R = t-Bu

4.2. Synthesen und Kristallstrukturen neuer 1,3-Diborataallene

Analog zur Synthese der 1,3-Diborataallene **4a,b,c,d**^[1,12] erhält man durch Umsetzung der Borylborataalkin-Monoanionen **3b** bzw. **3f** mit zwei Äquivalenten 2,4,5-Trimethylphenyllithium bzw. 2,6-Dimethyl-4-*t*-butyllithium die Dilithiumsalze der Dianionen **4e** bzw. **4f** als hellgelbe Feststoffe. Die Synthese von **4b** wurde wiederholt, um neue Versuche zur Züchtung von Einkristallen durchführen zu können. Versuche, aus **4f** und 12-Krone-4 ein 1,3-Diborataallen herzustellen, das nur ein Li-Kation im Kontaktpaar enthält, waren erfolglos.



4.2.1 Kristallgewinnung von **4b,e** und **4f**

4e und **4f** kristallisieren aus einer gesättigten Et₂O-Lösung bei – 30 °C in ca. zwei Wochen in Form hellgelber Quader. **4b** fällt aus einer gesättigten Et₂O-Lösung bei –35 °C als hellgelber Niederschlag aus. Dieser kristallisiert nach Lösen in heißem Toluol in ca. 3 d bei 4 °C in Form von farblosen Quadern. Geeignete Kristalle wurden von Frau G. Geiseler auf Glaskapillaren geklebt und bei 190 K mit MoK α -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturen wurden ebenfalls von Frau G. Geiseler gelöst.

4.2.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **4b, 4e** und **4f**

Die Abbildungen 27 bis 39 zeigen die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen von **4b,e** und **4f**, in den Tabellen 12 bis 19 sind die wichtigsten Bindungsdaten aufgeführt.

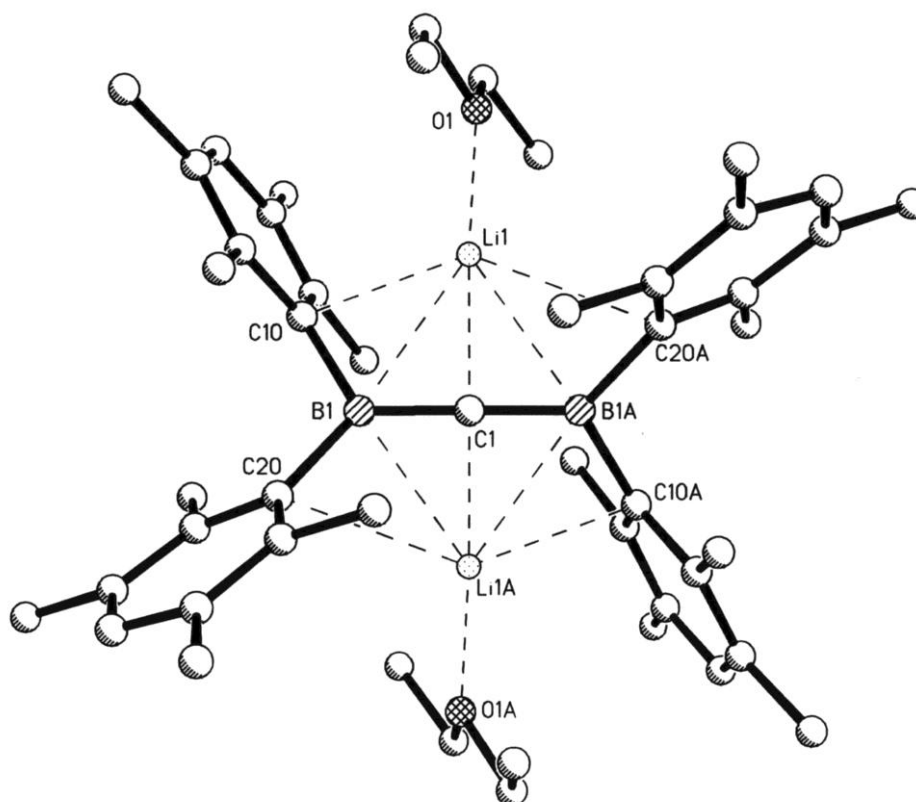


Abb. 27: Struktur von **4b** im Kristall, Blick auf die Ebene B1, Li1, B1A, Li1A.

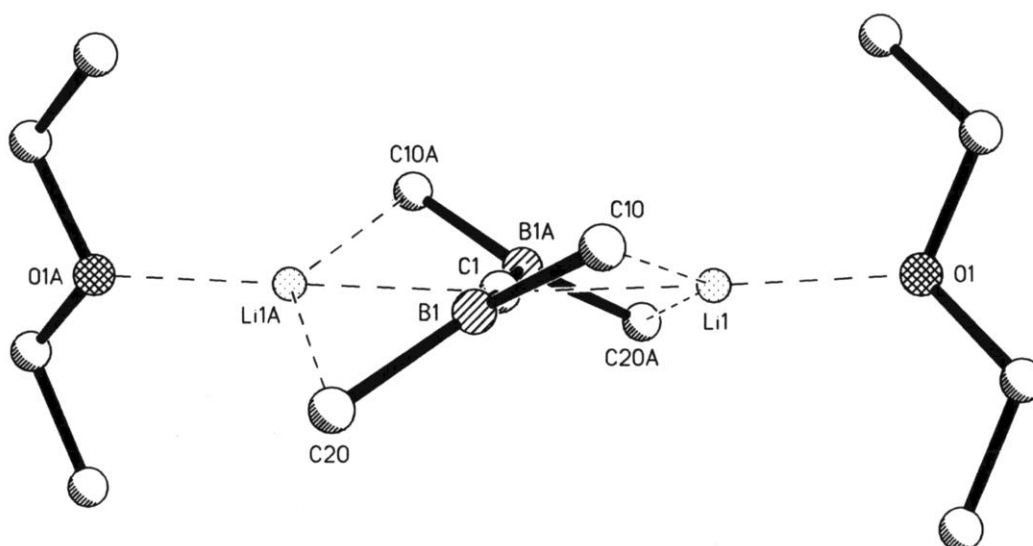


Abb. 28: Struktur von **4b** im Kristall. Blick entlang der Achse des Allenteils. Vereinfachend sind von den Durylgruppen nur die ipso-C-Atome gezeigt.

Tabelle 12: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **4b**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände :					
B1-C10	164.9(2)	B1-Li1	253.0(3)	C20- Li1A	276.3(3)
B1-C20	166.6(2)	C1-Li1	206.1(2)	C20A-B1A	166.6(2)
B1-C1	146.5(1)	C1-Li1A	206.1(2)	B1A-C10A	164.9(2)
C10-Li1	248.1(8)	B1- Li1A	252.5(3)	B1A-C1	146.5(1)
Winkel :					
C1-B1A-C20A	127.05(11)	B1-C1-B1A	177.15(16)	C1-B1-C20	127.05(11)
C1-B1A-C10A	119.32(10)	Li1-C1-Li1A	176.17(19)	C10-B1-C20	113.38(9)
C20A-B1A-C10A	113.38(9)	C1-B1-C10	119.32(10)		
Ebenenwinkel C10-B1-C20 zu C10a-B1a-C20a 61.0					

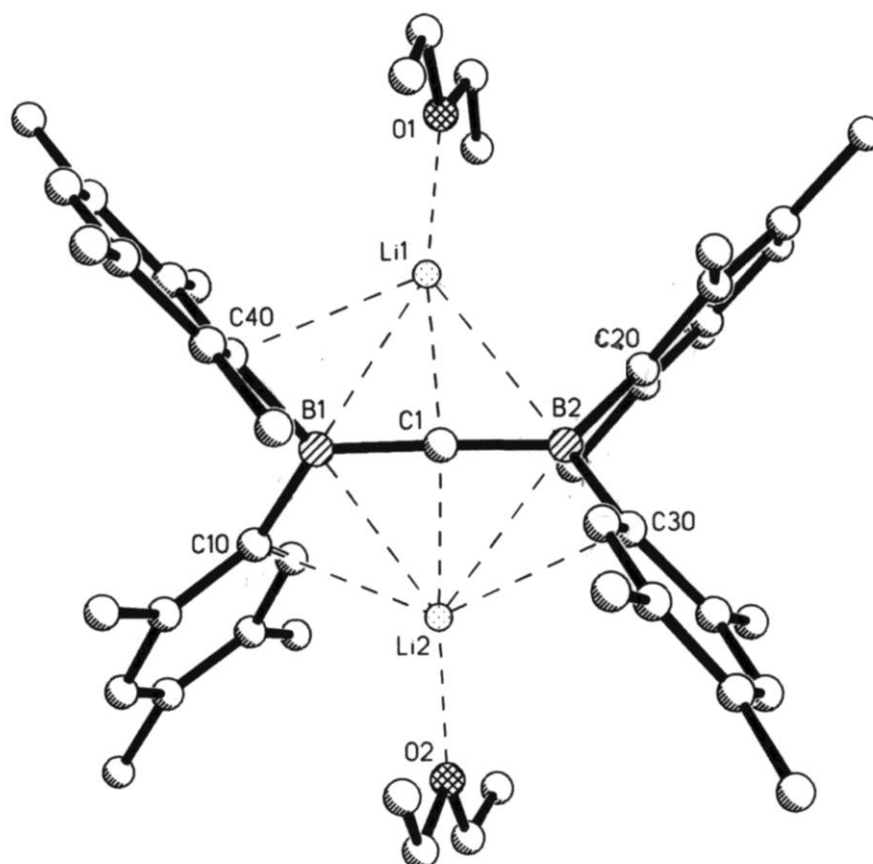


Abb. 29 : Struktur von **4e** im Kristall, Blick auf die Ebene B1, Li1, B2, Li2

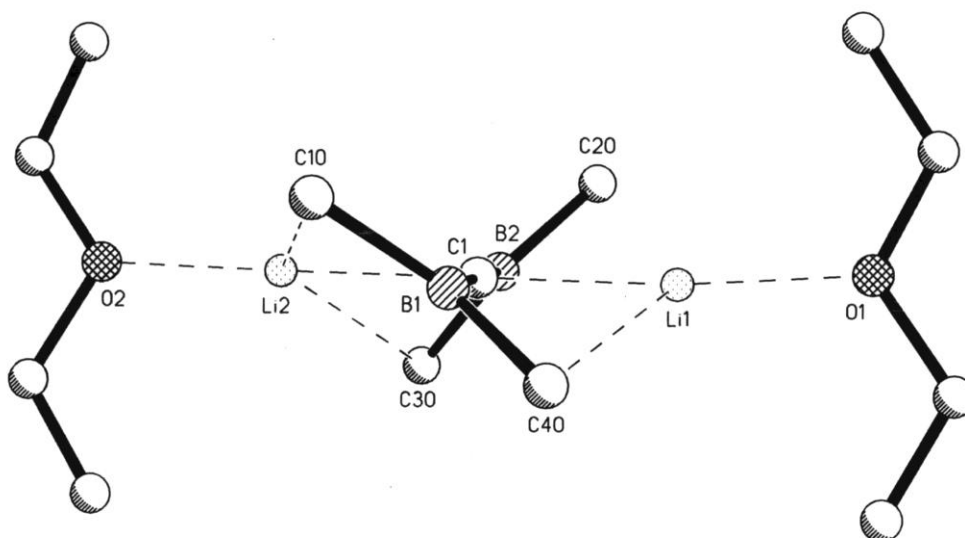


Abb. 30: Struktur von **4e** im Kristall. Blick entlang der Achse des Allenteils. Vereinfachend sind von den 2,4,5-Trimethylphenyl- und Durylgruppen nur die ipso-C-Atome gezeigt.

Tabelle 13: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **4e**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände					
C30-B2	161.7(6)	B2- Li2	253.6(14)	B1-Li1	244.0(12)
C10-B1	162.0(8)	C1- Li2	205.2(11)	C40-Li1	256.3(15)
C1-B2	146.8(7)	B1- Li2	243.8(10)	C40-B1	162.9(7)
C1-B1	145.8(7)	C20-B2	162.9(7)	O1-Li1	189.9(11)
C30-Li2	274.8(14)	B2-Li1	257.7(12)	O2-Li2	190.3(10)
C10-Li2	249.5(12)	C1- Li1	199.8(11)	C20-Li1	295.0
Winkel:					
C30-B2-C1	118.4(4)	Li1-C1-Li2	174.5(6)	C10-B1-C40	115.6(4)
C30-B2-C20	117.0(4)	B1-C1-B2	176.3(5)	C40-B1-C1	162.9(7)
C20-B2-C1	124.6(4)	C10-B1-C1	121.6(4)		
Ebenenwinkel C10-B1-C40 zu C20-B2-C30 83.3(7)					

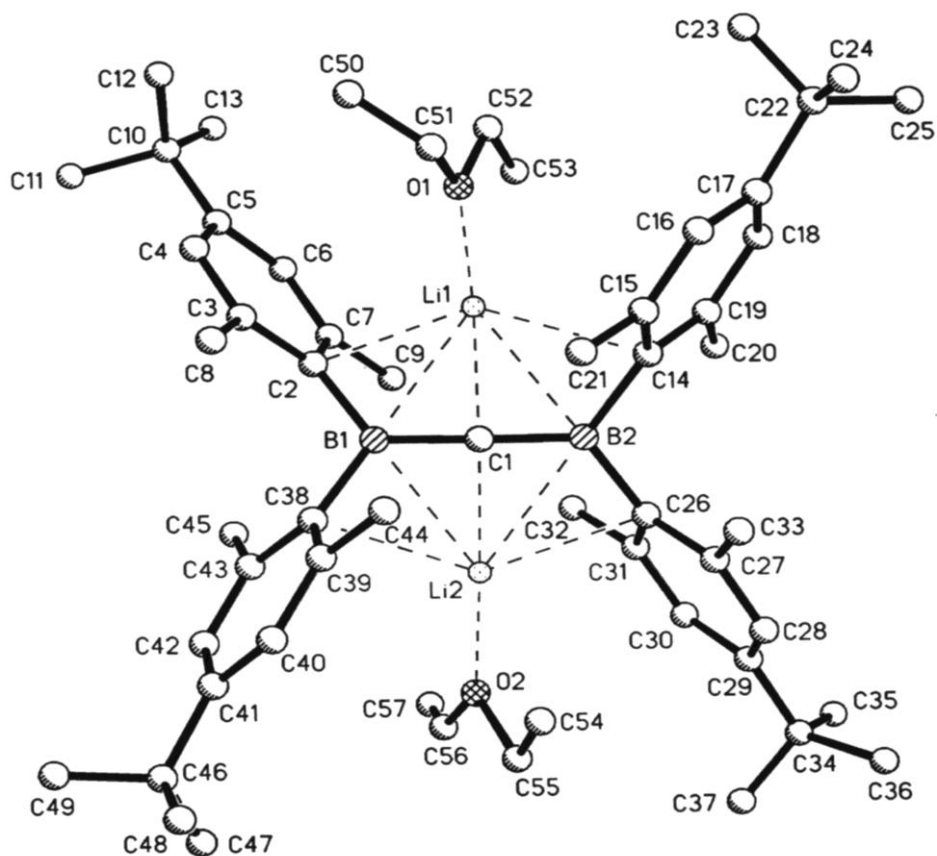


Abb. 31: Struktur von **4f** im Kristall, Blick auf die Ebene B1, Li1, B2, Li2

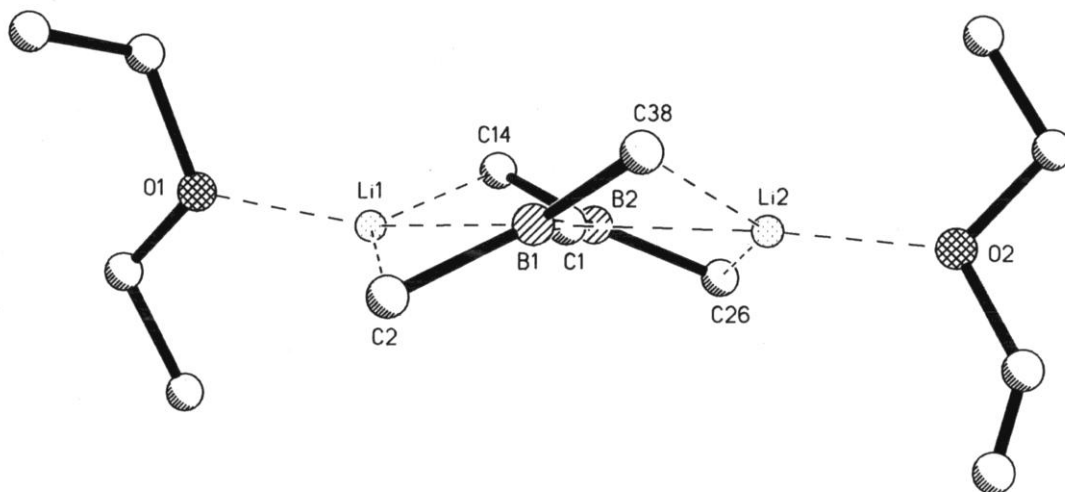


Abb. 32: Struktur von **4f** im Kristall. Blick entlang der Achse des Allenteils. Vereinfachend sind von den 2,6-Dimethyl-4-t-butylphenylgruppen nur die ipso-C-Atome gezeigt.

Tabelle 14: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **4f**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände:					
C1-B2	146.4(7)	C1-B1	146.7(7)	C1-Li2	207.5(10)
B2-C26	163.6(7)	B1-C38	163.2(6)	C1-Li1	206.7(9)
B2-C14	165.3(7)	B1-C2	163.8(7)		
Winkel:					
B1-C1-B2	179.2(5)	C1-B2-C26	122.6(4)	C1-B1-C2	122.2(4)
Li1-C1-Li2	177.1(4)	C1-B2-C14	122.1(5)	C2-B1-C38	116.5(4)
C14-B2-C26	115.3(4)	C1-B1-C38	121.3(4)		
Ebenenwinkel C2-B1-C38 zu C14-B2-C26					
					54.2(6)

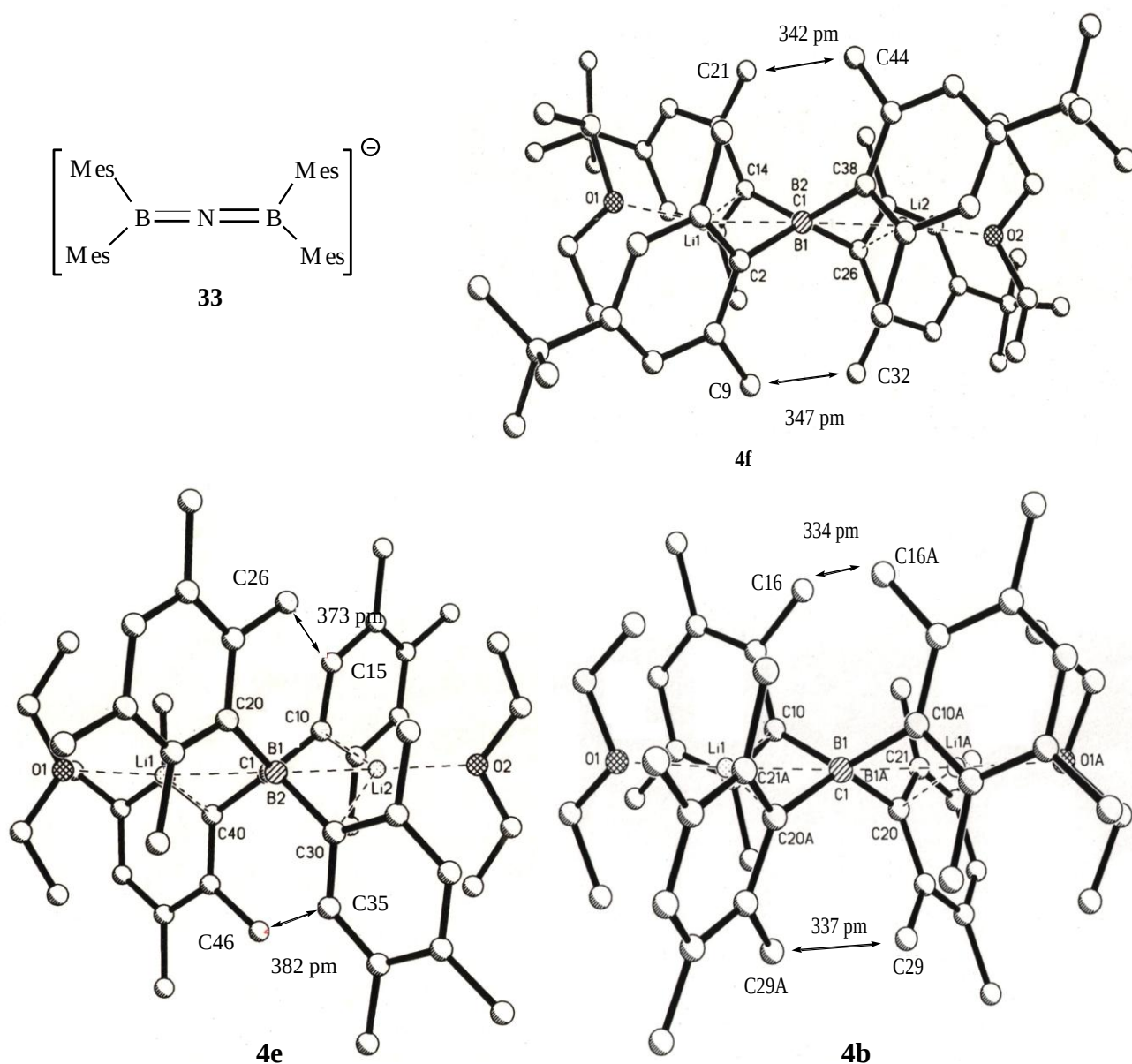


Abb. 32a Strukturen von **4f**, **4b** und **4e** im Kristall. Blick entlang der B=C=B-Achse.

4b und **4f** besitzen die Struktur von 1,3-Diborataallen, an deren zentrale Allen-C-Atome zwei Lithium-Ionen koordiniert sind, die außerdem mit je zwei Boratomen sowie mit je zwei ipso-C-Atomen der Duryl- und Arylgruppen und einem Diethylether-Molekül koordinieren, wobei in **4e** das Li1-Atom mit nur einem i-C-Atom (Li1-C40 = 256.3 pm) koordiniert (s. Tabelle 16). Die zentralen C-Atome sind von den Boratomen und zwei Lithiumkationen planar umgeben und ergänzen so die Palette der Verbindungen mit planar-tetrakordinierten C-Atomen um eine neue Variante.^[37] Die B1-C1-B2-Bindungswinkel weichen in **4b**, **4e** und **4f** mit 177.15(16)°, 176,3(3)° und 179,2(5)° geringfügig von der Linearität ab. In **4b** sind die B1-C1 und C1-B2 Abstände mit (145.2 / 146.2) pm ähnlich lang wie in **4e** mit 145.8 / 146.8 pm und in **4f** mit 146.7(7) / 146.4(7) pm. Die Ebenen C10-B1-C20 und C10A-B1A-C20A bilden in **4b** miteinander einen Winkel von 61.0°, der entsprechende Winkel in **4f** beträgt 54.2(6)°. Damit weichen diese Winkel um 29° und 35.8° vom für Allene typischen 90° Winkel ab. In **4e** bilden die Ebenen C10-B1-C40 und C20-B2-C30 miteinander einen Winkel von 83.3(7), weichen also erheblich weniger (ca. 7°) von der für Allene charakteristischen Orthogonalität ab (s. Tabelle 14).

Wie Abb. 32a zeigt, haben die stark von der Orthogonalität abweichenden 1,3-Diborataallene **4a,b,f** kurze nichtbindende Abstände zwischen C-Atomen von ortho-Methylgruppen an Arylsubstituenten, die an verschiedene Boratome gebunden und nicht an das gleiche Lithiumkation koordiniert sind : 334 (C16 ··· C16A) und 337 pm (C29 ··· C29A) bei **4b**, 347 (C9 ··· C32) und 342 pm (C21 ··· C44) bei **4f**. Diese Abstände sind erheblich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien zweier Methylgruppen, die 400 ppm beträgt. Abb. 32a lässt auch erkennen, dass diese nichtbindenden Abstände noch geringer würden, wenn die Torsionswinkel von 119 bzw 126° in Richtung auf 90° verkleinert würden. In **4e** beträgt die Abweichung von der Orthogonalität nur 7°, da diese sterische Hinderung weitgehend fehlt, weil zwei seiner Arylgruppen je ein unsubstituiertes o-C-Atom haben. Diese sind bei **4e** jeweils einem o-C-Atom der Durylreste benachbart und haben zu diesen C-Atomen mit (C26 ··· C15) 373 und (C46 ··· C35) 382 pm deutlich längere Abstände als die oben diskutierten in **4b,f**. Sterische Hinderung spielt für die starke Abweichung von der Orthogonalität in **4b,f** also eine wichtige Rolle. Ein Vergleich von **4a** mit dem isoelektronischen Diborylamid **33**^[18], das eine orthogonale Geometrie besitzt, zeigt, dass diese sterischen Effekte nicht durch die Mesitylgruppen allein erklärt werden können. In **33** gibt es keine Wechselwirkungen der Mesitylgruppen mit Lithiumkationen. Diese Wechselwirkung ist offensichtlich entscheidend für die starke Abweichung von der Orthogonalität in den 1,3-Diborataallen **4a,b,f**. Dies wird bestätigt durch Rechnungen^[44] auf dem B3LYP-Niveau für Dilithium-tetraphenyl-1,3-diborataallen, das um 24.5° von der Orthogonalität abweicht.

Tabelle 15: Gegenüberstellung von Torsions- und Bindungswinkeln in **4a**^[1], **4e**, **4f** und **4b**.

(°)	Ebenenwinkel		B-C-B-Winkel	Li-C-Li-Winkel
4e	C10-B1-C40 / C20-B2-C30	83.3(7)	176.3(5)	174.5(6)
4f	C2-C38-B1 / C14 -C26-B2	54.2(6)	179.2(5)	177.1(4)
4a	C10-B1-C20 / C30-B2-C40	55.1(5)	179.4(5)	174.9(5)
4b	C10-B1-C20 / C10a-B1a-C20a	61.0	177.15(16)	176.17(19)

Tabelle 16: Abstände zwischen Li-Kationen und i-C-Atomen in **4a**^[1], **4e**, **4f** und **4b**.

(pm)	i-C-Li Abstände			
4e	Li1-C40 / Li1-C20	256.3(15) / 295.0	Li2-C10 / Li2-C30	249.5(12) / 274.8(14)
4f	Li1-C2 / Li1-C14	252.8(9) / 257.9(10)	Li2-C26 / Li2-C38	258.0(10) / 255.5(11)
4a	Li1-C40 / Li1-C10	259.6(13) / 247.0(12)	Li2-C30 / Li2-C20	258.9(13) / 260.88(14)
4b	Li1-C20a / Li1-C10	276.3(3) / 248.1(3)	Li1a-C10a / Li1a-C20	248.1(3) / 276.3(3)

4.2.2.1 NMR-Untersuchung des 1,3-Diborataallens **4e**

In den Abbildungen 33 und 36 sind die ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von **4e** dargestellt.

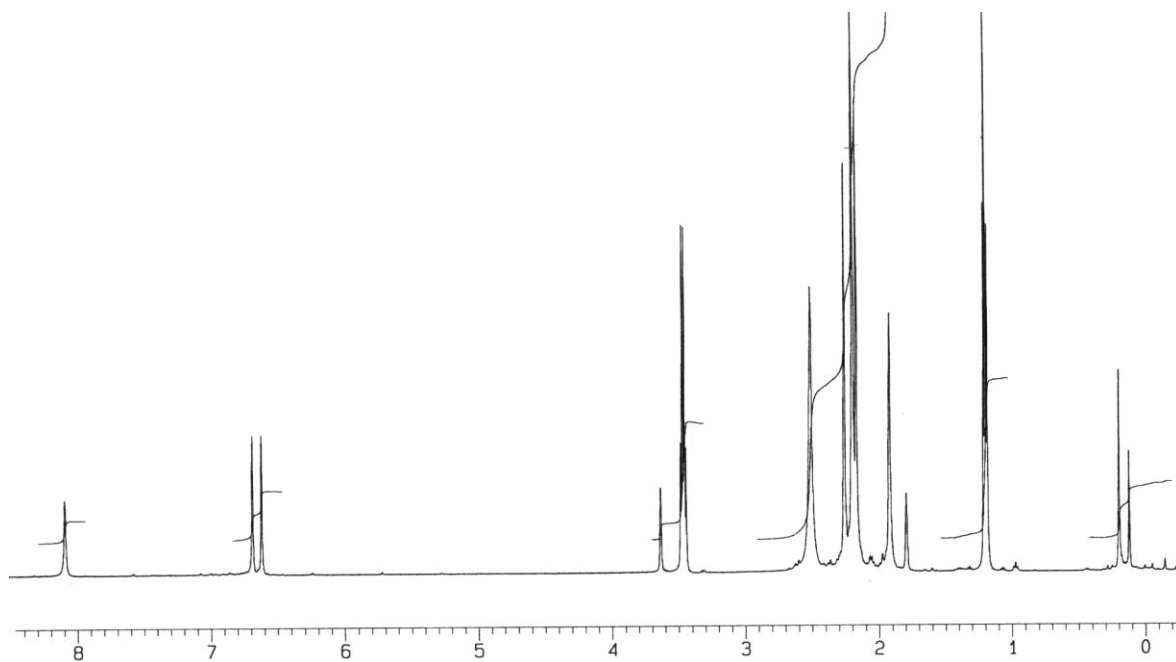


Abb. 33: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von **4e** in THF-d₈ bei RT.

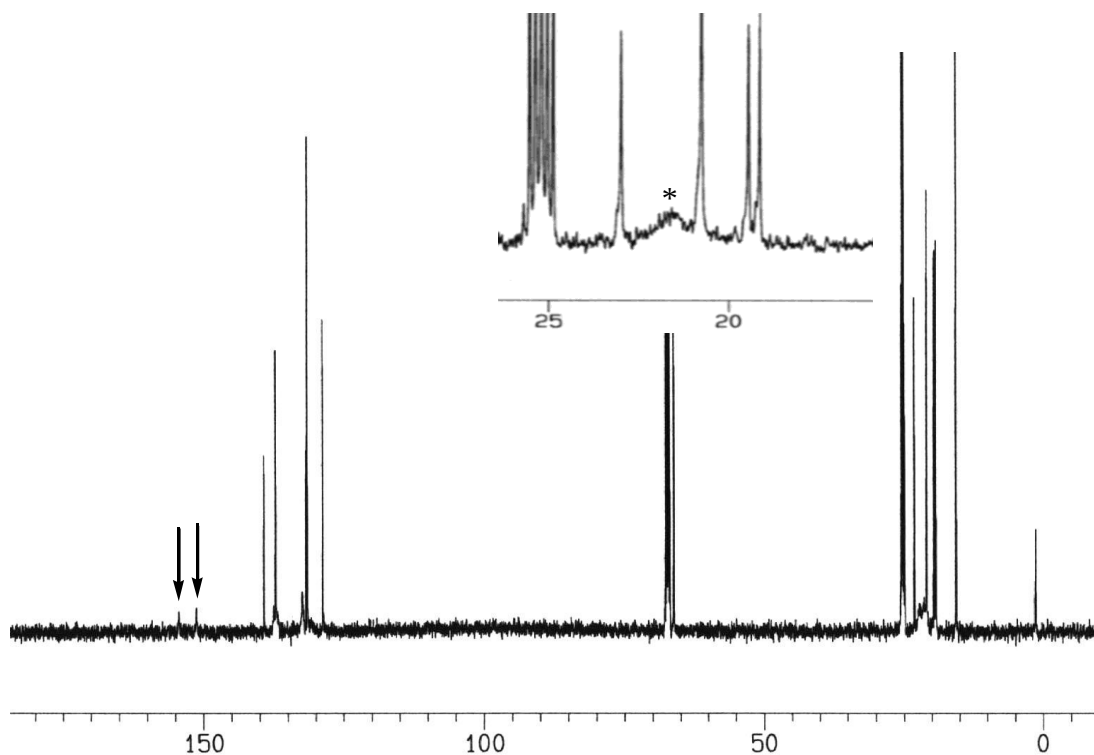


Abb. 34: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **4e** in THF-d_8 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich von 18 – 25 ppm (* verbreitertes Signal der o-Me-Gruppen der Duryl-Substituenten).

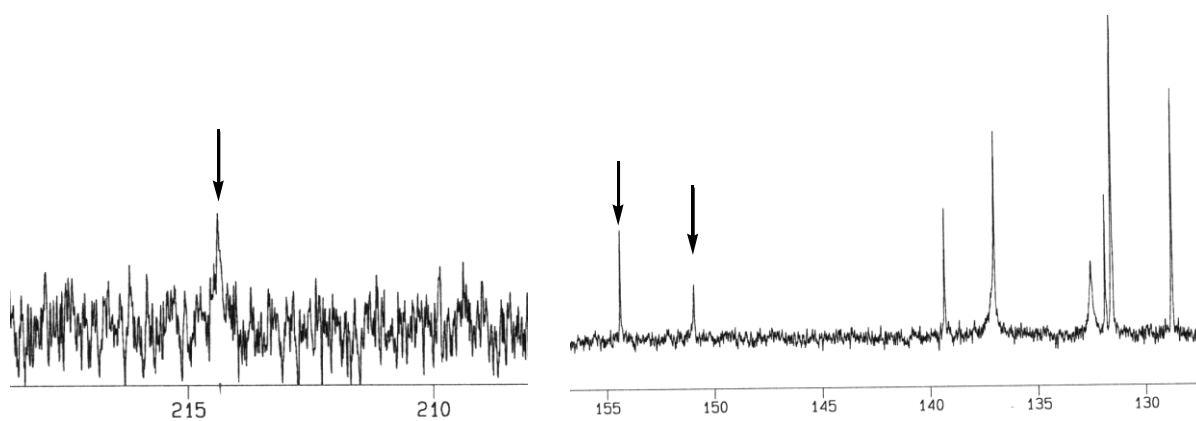


Abb. 35: Ausschnitte aus dem $^{13}\text{C} \{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **4e** in THF-d_8 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Die Inserts zeigen die Bereiche von 125 - 155 und 210 - 215 ppm.

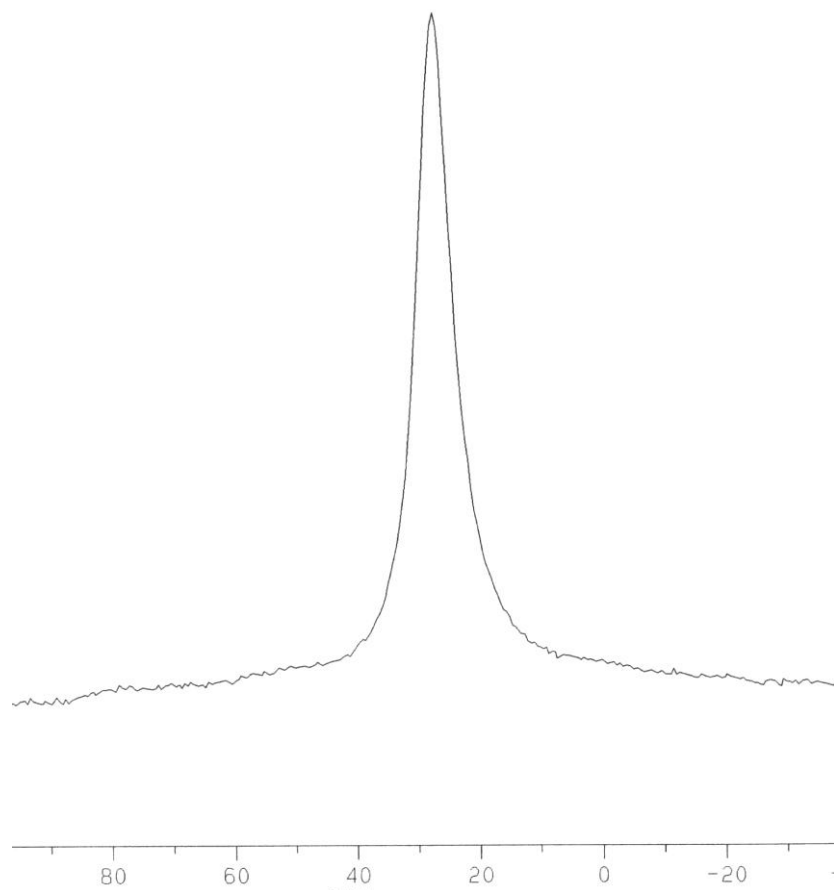


Abb. 36: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **4e** in C_6D_6 bei RT.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des 1,3-Diborataallens **4e** findet man bei RT im Methylbereich statt der erwarteten fünf Signale (im Verhältnis 2:2:1:1:1) nur vier scharfe Signale (im Verhältnis 2:1:1:1). Zusätzlich beobachtet man ein breites Signal (Abb. 34) bei 22.0 ppm, das durch Rotationsbehinderung der Durylgruppen erklärt werden kann. Im aromatischen Bereich erscheinen statt der erwarteten zehn Signale für die Duryl- und 2,4,5-Trimethylphenylgruppen nur acht, von denen das bei 132.5 ppm deutlich verbreitert ist. Ein weiteres breites Signal deutet sich bei 137.0 ppm an, das fehlende letzte Signal könnte unter dem intensivsten Signal bei 131.6 ppm verborgen sein. Die breiten Signale bei 153.5 ppm und 149.9 ppm sind den i-C-Atomen zuzuordnen. Diese Signale erfahren im ^{11}B -entkoppelten ^{13}C -Spektrum eine signifikante Aufschärfung. Das Signal des zentralen Gerüstkohlenstoffatoms wird erst durch ^{11}B -Entkopplung mit der $\delta^{11}\text{B} = 27$ entsprechenden Frequenz sichtbar. Es erscheint als breites Singulett bei 214.6 ppm. Im Methylbereich beobachtet man vier scharfe Signale und ein breites Signal (Abb. 34) bei ca. 22.0 ppm.

4.2.3 NMR-Untersuchungen des 1,3-Diborataallens **4f**

In den Abbildungen 37-39 sind die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **4f** dargestellt.

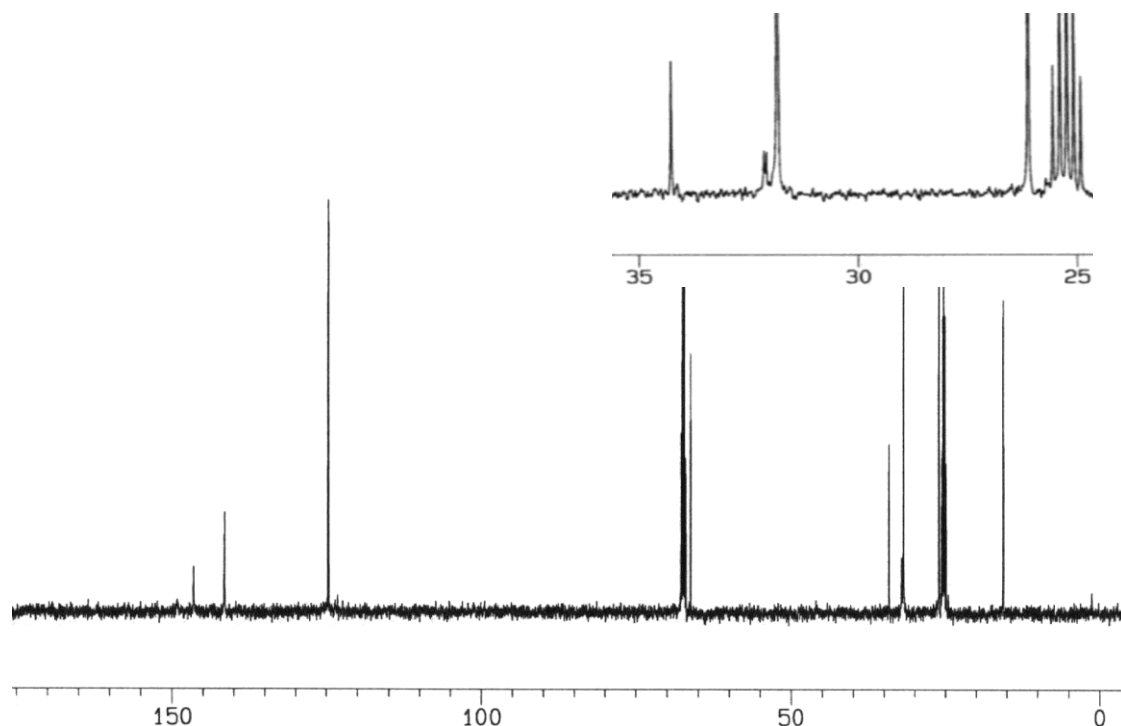


Abb. 37: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **4f** in THF-d_8 bei RT. Das Insert zeigt den Bereich von 25–35 ppm.

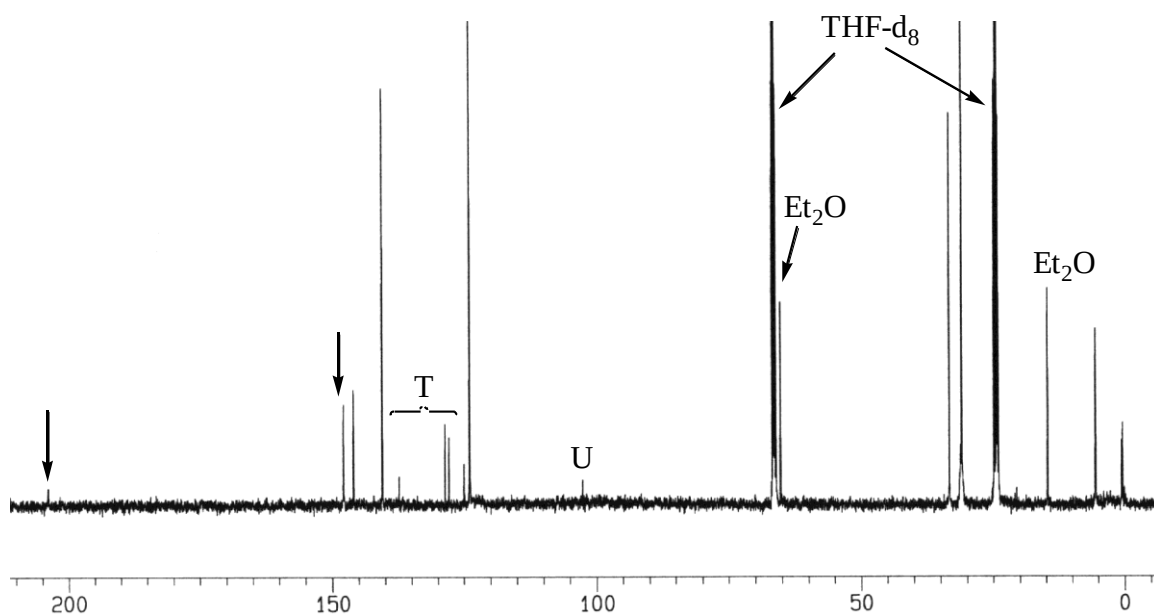


Abb. 38: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **4f** in THF-d_8 bei RT. Pfeile kennzeichnen die Signale der borgebundenen C-Atome. (T = Toluol, U = Verunreinigung).

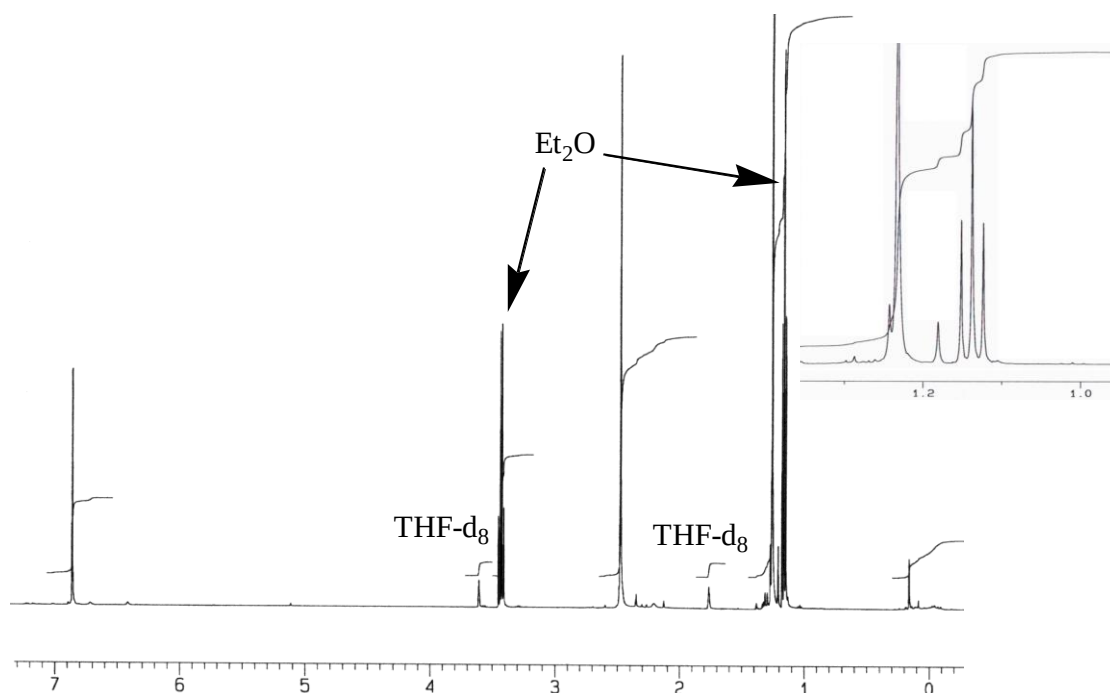


Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **4f** in THF-d_8 bei RT. Das Insert zeigt den Bereich von 1.0-1.5 ppm.

In den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren des 1,3-Diborataallens **4f** erkennt man bei RT im Methyl- und Aromatenbereich Signale für vier äquivalente borgebundene Arylgruppen. Die Signale der ipso-C-Atome und des zentralen Gerüstkohlenstoffatoms werden erst durch ^{11}B -Entkoppelung mit der $\delta^{11}\text{B} = 27$ entsprechenden Frequenz bei 149.0 und 205.1 ppm sichtbar.

4.2.4 Vergleich der NMR-Daten der Tetraaryl-1,3-diborataallene **4a,b,e** und **4f**.

In Tabelle 17 sind ausgewählte ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **4a,b,e** und **4f** gegenübergestellt.

Tabelle 17: Ausgewählte ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten der Verbindungen **4a,c,e** und **4f**.

Verbindung	4b	4a	4e	4f
$\delta^{13}\text{C}$ ^{a)} CB_2	205.5 ^g	229.9 (205.2) ^d	214.6 ^f	205.1 ^f
$\delta^{11}\text{B}$ ^{b)}	28 ^c	26 ^c	27 ^f	27 ^f

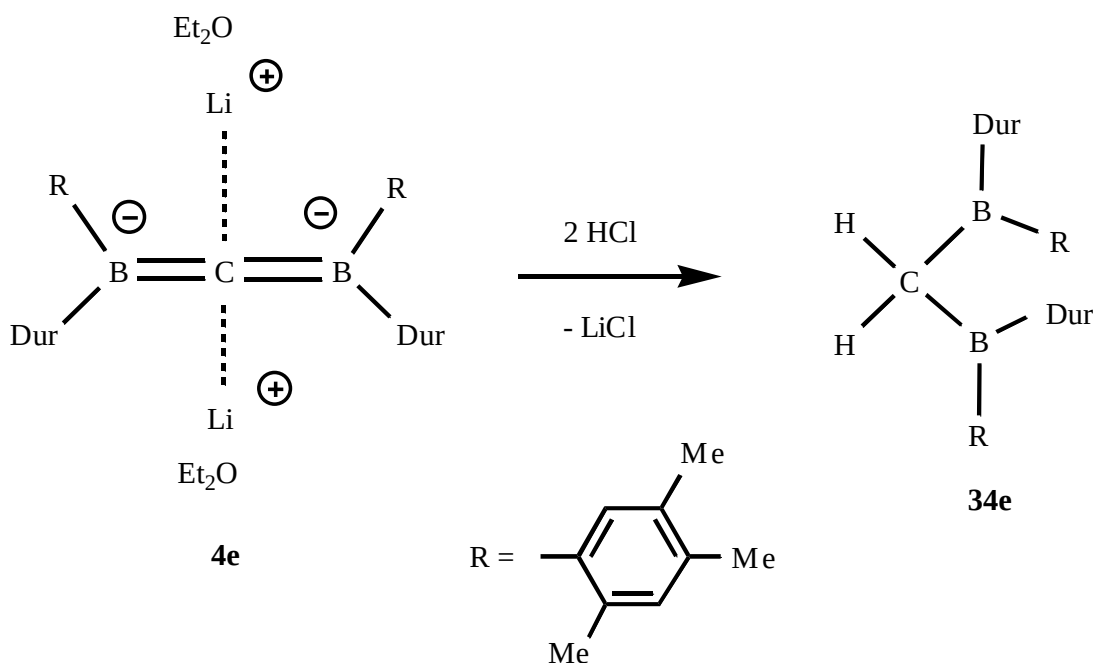
Angaben im ppm relativ zu ^{a)} TMS ^{b)} $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; ^{g)} in THF-d_8 bei -50°C

^{c)} in C_6D_6 bei RT, ^{d)} in THF-d_8 bei -60°C , ^{f)} in THF-d_8 bei RT

Die NMR-Daten zeigen die für Allene charakteristische Abschirmung der endständigen B-Atome und Entschirmung des zentralen C-Atoms. Die Boratome sind mit ca. 27 ppm gegenüber denen in **4f,b** ($\delta^{11}\text{B} = 56, 43 ; 54, 41$) stark abgeschirmt, die zentralen C-Atome stark entschirmt. Die chemischen Verschiebungen der Gerüstkohlenstoffatome und der Boratome in **4e** und **4f** stimmen gut mit denen der bekannten 1,3-Diborataallene **4b,a** (s. Tabelle. 17) überein.

4.2.5 Protonierung des 1,3-Diborataallens **4e** zum Diborylmethan **34e**

Der Insert zeigt den Bereich von 18 – 25 ppm. Das 1,3-Diborataallen **4e** reagiert mit zwei Äquivalenten etherischer HCl zum Diborylmethan **34e**, das als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert werden kann.



4.2.5.1 Kristallgewinnung

5e kristallisiert aus einer gesättigten Et₂O-Lösung bei – 30 °C in ca. einer Woche in Form farbloser Quader. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler auf eine Glaskapillare geklebt und bei 190 K mit MoK α -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturaufklärung wurde ebenfalls von Frau G. Geiseler durchgeführt.

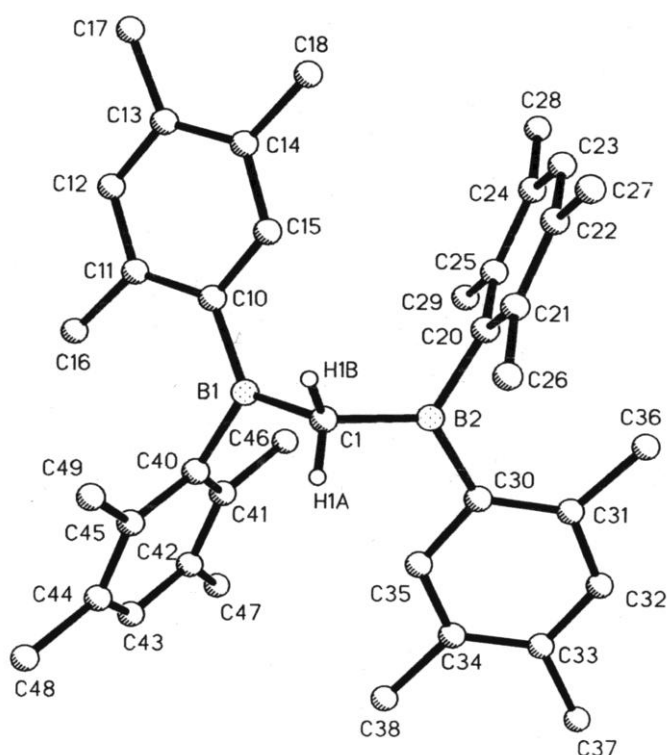


Abb. 40: Struktur von **34e** im Kristall.

4.2.5.2 Ergebnis und Diskussion

Die Abbildung 40 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **34e**, in Tabelle 18 sind die wichtigsten Bindungsdaten aufgeführt.

Tabelle 18: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **34e**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände:					
B1-C10	155.6(5)	C1-H1A	101(4)	B2-C20	158.1(5)
B1-C40	157.9(5)	C1-H1B	92(4)	B2-C30	157.0(6)
B1-C1	159.3(6)	C1-B2	157.9(6)		
Winkel:					
C10-B1-C40	128.8(3)	B1-C1-B2	122.8(3)	C20-B2-C30	125.1(3)
C10-B1-C1	120.7(3)	C1-B2-C20	157.9(6)	H1A-C1-H1B	114(3)
C40-B1-C1	115.3(3)	C1-B2-C30	120.7(3)		

Die Kristallstrukturanalyse ergibt die Konstitution des Diborylmethans **34e**. Der Winkel B1-C1-B2 beträgt 122.8(3)°, der Winkel H1A-C1-H1B 114(3)°. Die Abstände B1-C1 und C1-B2 sind

mit 159.3(6) und 157.9(6) pm länger als die der doppelt gebundenen B- und C-Atome im Diborataallen **4e** mit B1-C1 145.8(7) und C1-B2 mit 146.8(7) pm.

4.2.5.3 NMR-Daten des Diborylmethans **34e**

In den Abbildungen 41 bis 43 sind die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **34e** dargestellt.

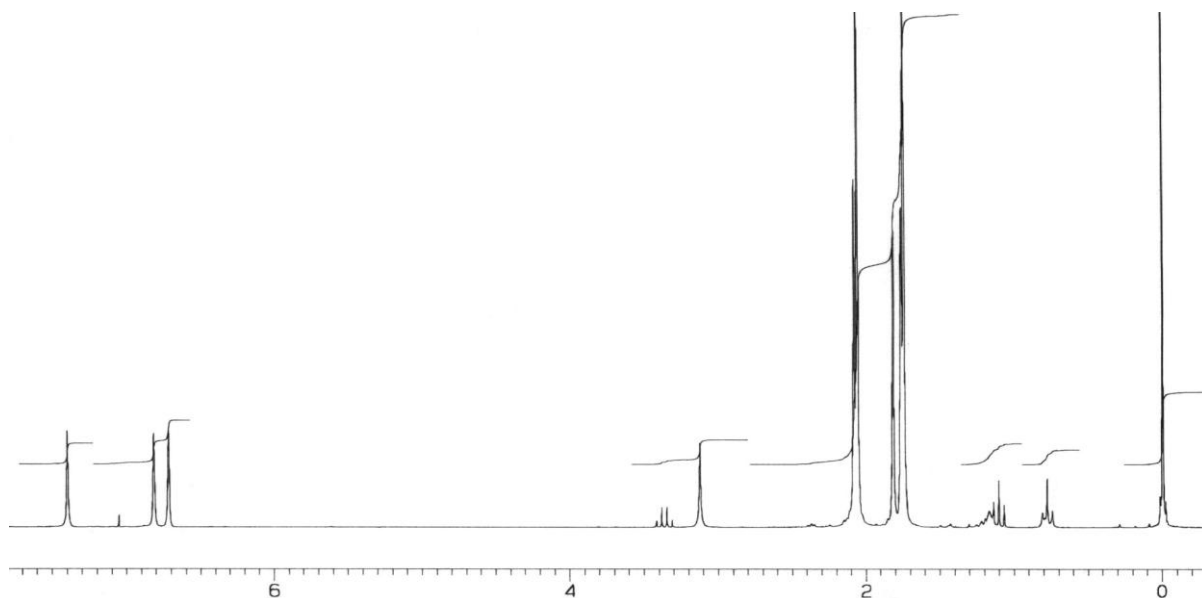


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **34e** in CDCl_3 bei RT.

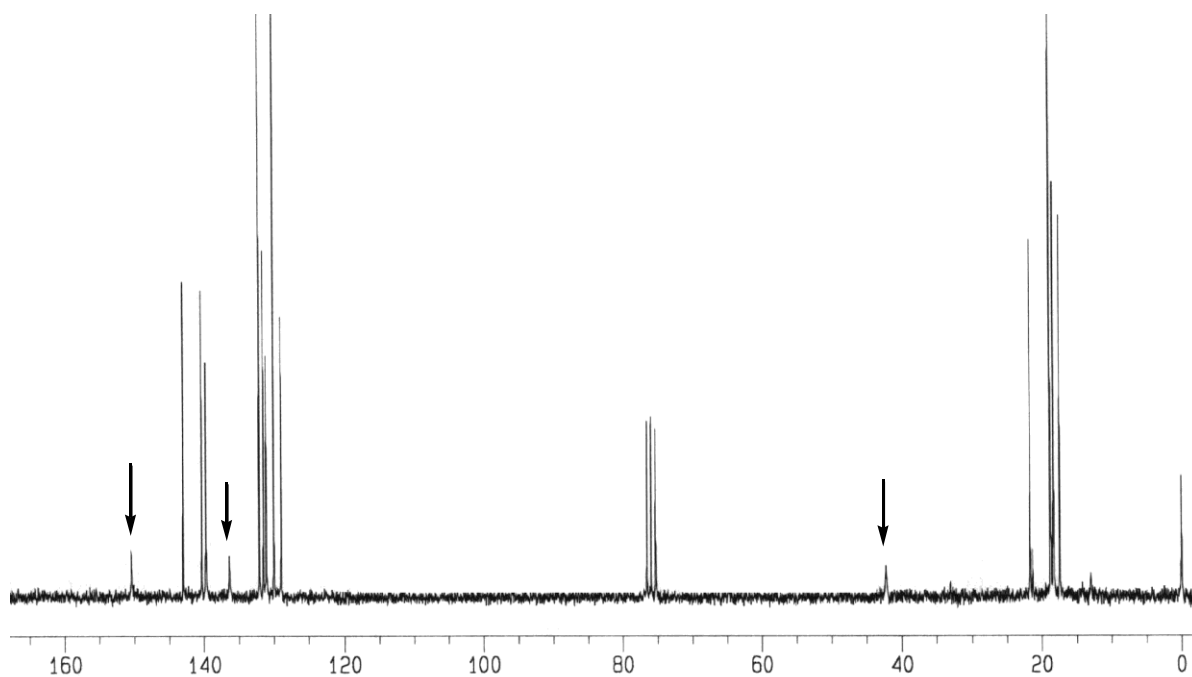


Abb. 42: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **34e** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen die Signale der borgebundenen C-Atome.

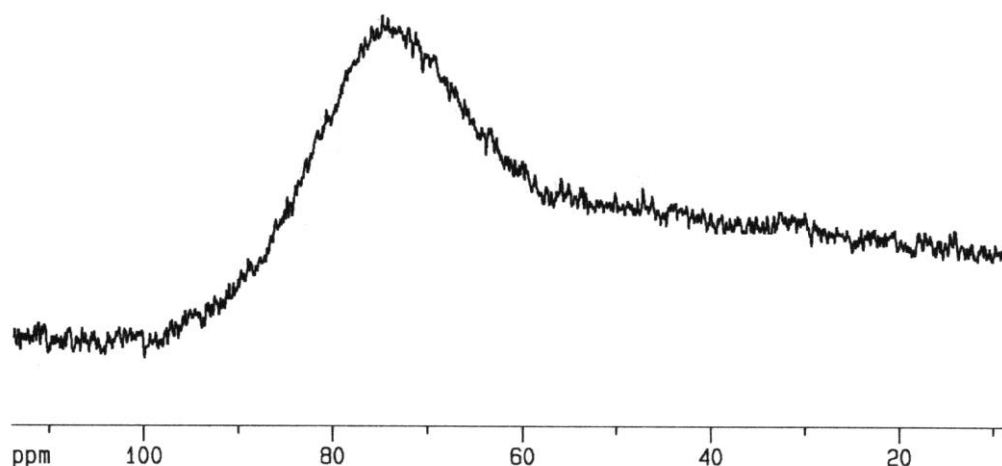
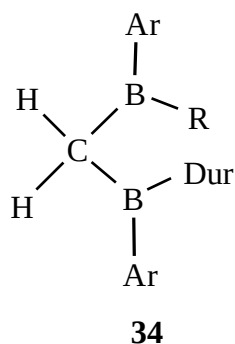


Abb. 43: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **34e** in CDCl_3 bei RT.

In den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **34e** beobachtet man jeweils Signale für zwei äquivalente, borgebundene Duryl- und zwei äquivalente, borgebundene 2,4,5-Trimethylphenylgruppen. Ein breites Signal, das im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem Triplet mit einer Kopplungskonstanten von $^1J(\text{C-H}) = 112.4 \text{ Hz}$ aufspaltet, ist dem an zwei Boratome gebundenen Methylenkohlenstoffatom zuzuordnen. Das Signal der Methylenwasserstoffatome erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei 3.31 ppm. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 80 ppm im für trikoordinierte Boratome typischen Bereich.

In Tabelle 19 sind ausgewählte NMR-Daten von **34e** denen der bekannten Diborylmethane **34a,b,c,d**^[4,1,12,5] gegenübergestellt.



- a:** Ar = R = Mes
- b:** Ar = R = Dur
- c:** Ar = Mes, R = Dur
- d:** Ar = Mes, R = t-Bu
- e:** Ar = 2,4,5-Triphenyl, R = Dur

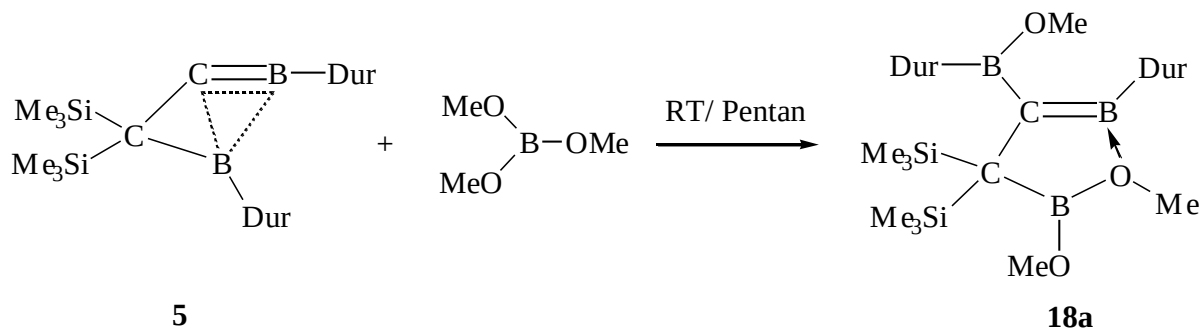
Tabelle 19: Gegenüberstellung ausgewählter NMR-Daten der Verbindungen **34e** und **34a,b,c,d**.

Verbindung	34e	34a	34b	34c	34d
$\delta^1\text{H}$ B_2CH_2	3.31	3.16	3.21	3.12	2.54
$\delta^{13}\text{C}$ B_2CH_2	43.3	52.4	51.1	50.5	36.6
$\delta^{11}\text{B}$	75	83	80	80	88

5. Reaktionen des Boriranylidenborans **5** mit Methoxyboranen

5.1 Reaktion des Boriranylidenborans **5** mit Trimethoxyboranen

Das Boriranylidenboran **5** reagiert mit Trimethoxyboran bei RT in Pentan zu einem Produkt, dem wir aufgrund seiner ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten und deren Ähnlichkeit mit denen von **18d** und **18e** (s. Seite 53) die Konstitution des Durylmethylenborans **18a** zuordnen.



5.1.1 NMR-Untersuchungen an **18a**

In den Abbildungen 45 bis 48 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **18a** dargestellt.

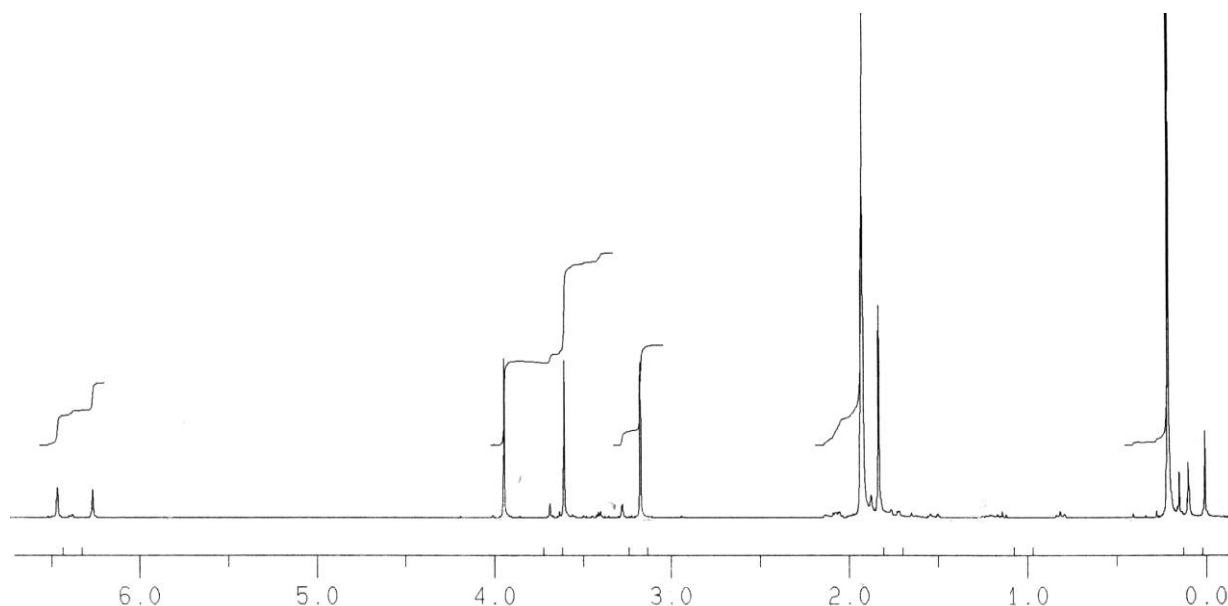


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **18a** in CDCl_3 bei RT.

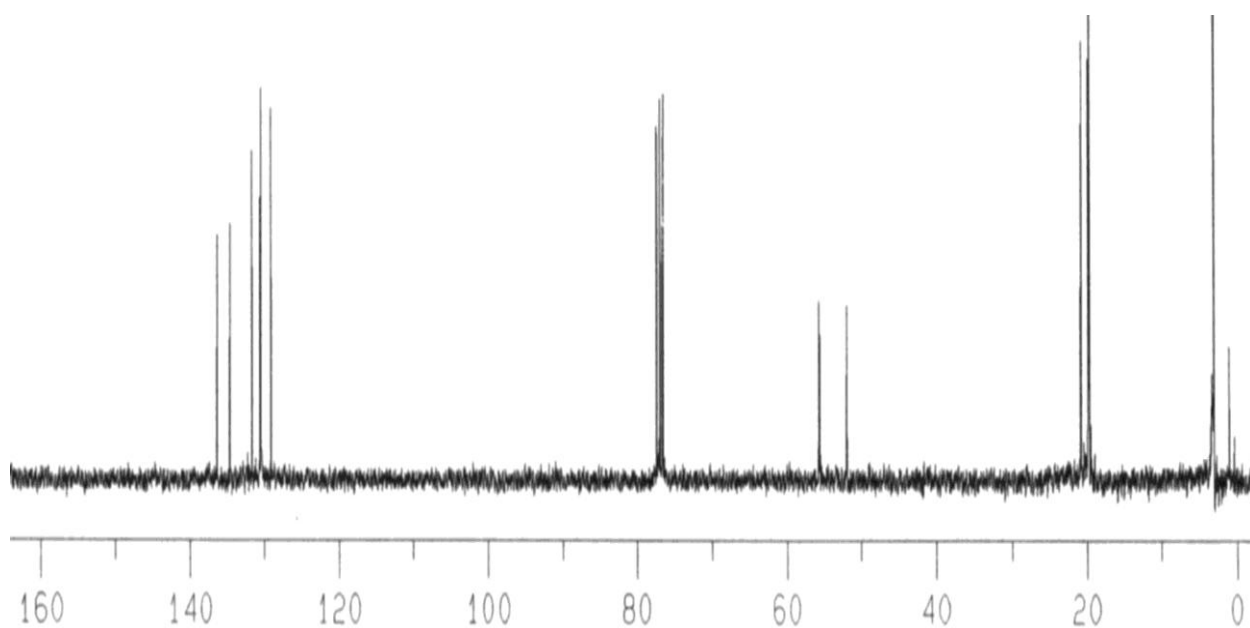


Abb. 46: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **18a** in CDCl_3 bei RT.

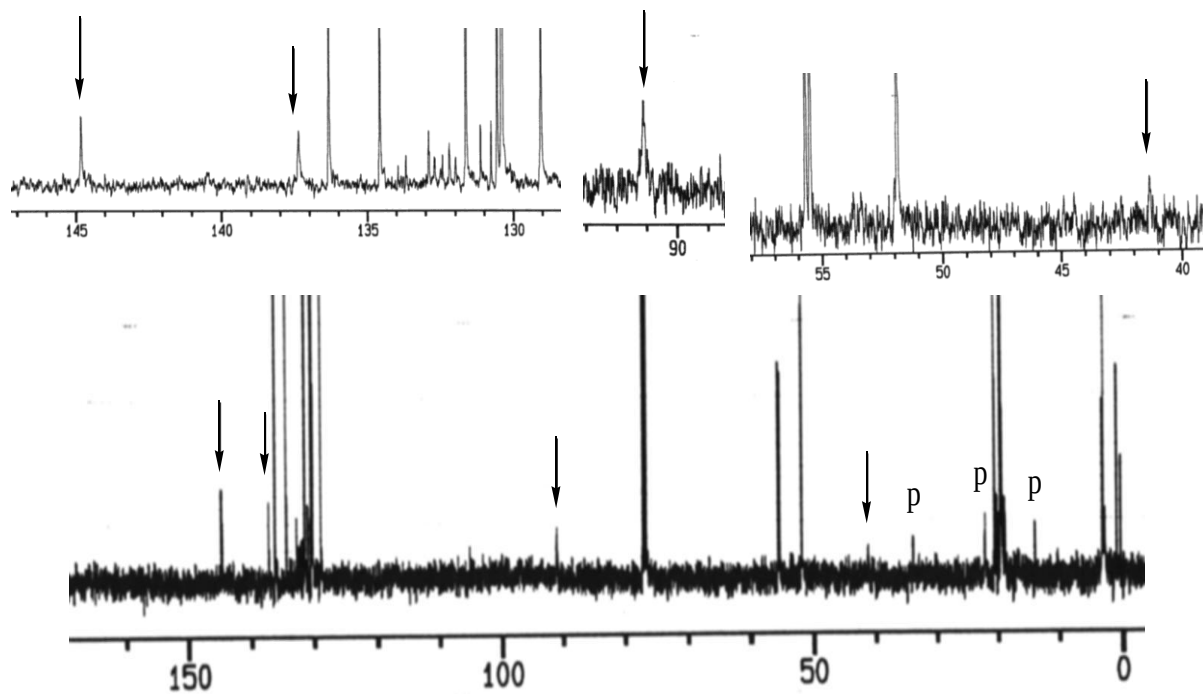


Abb. 47: $^{13}\text{C} \{^{11}\text{B}(46 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **18a** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Die Inserts zeigen die Bereiche von 40–56 und 134–145 ppm (p: Pentan).

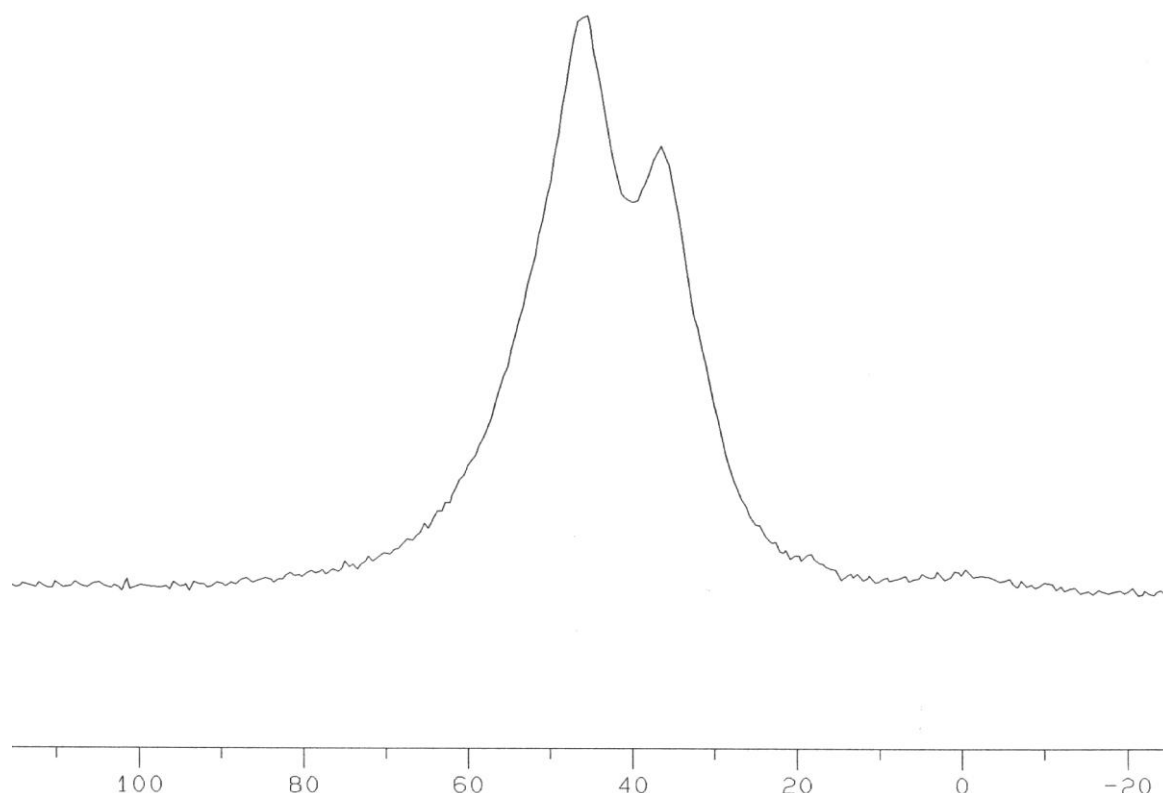


Abb. 48: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **18a** in CDCl_3 bei RT.

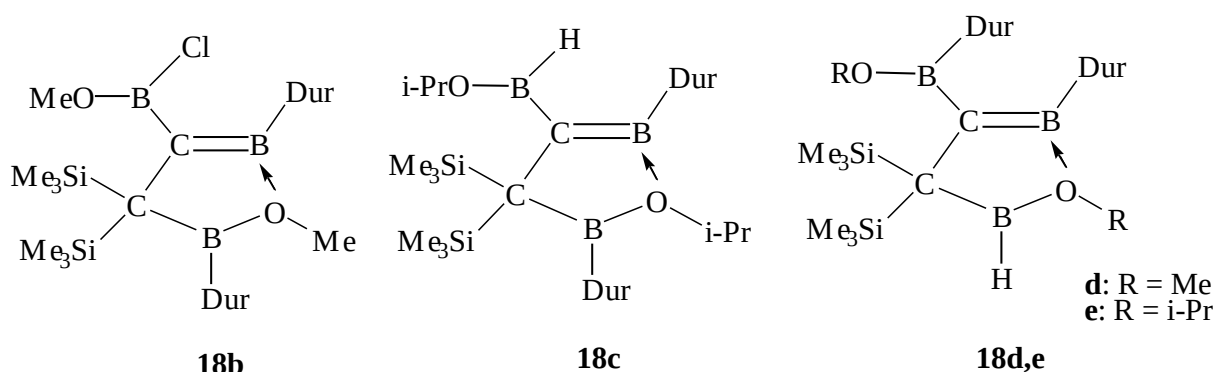
Im ^1H -NMR-Spektrum von **18a** beobachtet man Signale für zwei verschiedene Durylreste und eine Sorte Trimethylsilylgruppen. Weiterhin findet man bei 3.28, 3.71 und 4.05 ppm drei Signale (Intensitätsverhältnis 1:1:1) für drei Methoxygruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man Signale für zwei verschiedene Durylgruppen, drei Signale bei 51.9, 55.5 und 55.7 ppm für die Methoxygruppen und Signale für nur eine Sorte Silylgruppen. Die Signale der borgebundenen und der i-C-Atome werden erst durch ^{11}B -Entkopplung mit der $\delta^{11}\text{B} = 46$ entsprechenden Frequenz sichtbar. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(46 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man Signale bei 137.8 und 144.8 ppm, die wegen ihrer geringeren Intensität gegenüber den anderen sechs den i-C-Atomen zugeordnet werden können. Weiterhin findet man bei 91.1 ppm ein Signal für das C-Atom, das an zwei B-Atome gebunden ist und bei 41.2 ppm ein Signal für das C-Atom, das an zwei Trimethylsilylgruppe gebunden ist.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man Signale bei 36 ppm und bei 46 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2). Das Erstgenannte ordnen wir dem B-Atom zu, an das zwei Methoxygruppen gebunden sind, das Letztgenannte den beiden B-Atomen, die an Durylgruppen und je ein Sauerstoffatom gebunden sind.

Tab. 21: Gegenüberstellung charakteristischer NMR-Daten von **18a**, **18b**, **18c**^[11] und **18d,e**.^[11]

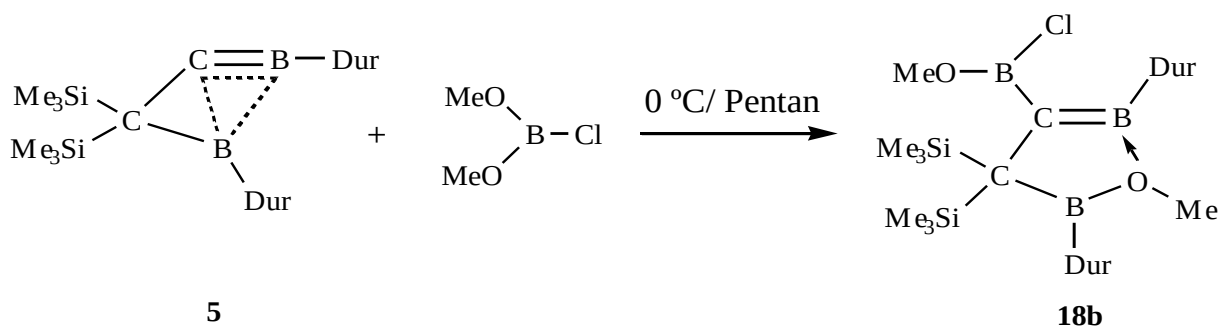
	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}=\text{B})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CSi}_2)$	$\delta^{11}\text{B}(\text{C}=\text{B})$	$\delta^{11}\text{B}(\text{C}-\text{B})$ Ring	$\delta^{11}\text{B}$
18a	91.1	41.3	46	46	32
18b	87.7	41.4	61	48	37
18d	94.8	46.6	57	46	46
18e	93.9	43.2	≈ 57	46	46
18c	100.7	43.1	– ^{a)}	– ^{a)}	– ^{a)}

a) nicht beobachtet



5.2 Reaktion des Boriranylidborans **5** mit Chlordimethoxyboran zu **18b**

Das Boriranylidboran **5** reagiert mit Chlordimethoxyboran bei 0 °C in Pentan in ca. 0.5 h zu einem Produkt, dem wir aufgrund seiner ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Daten und deren Ähnlichkeit mit denen von **18c**^[11] die Konstitution des Durylmethylenborans **18b** zuordnen. Auch die leichte Umwandlung in Bicyclen (s. Seite 62) ist **18b** und **18c** gemeinsam.



Das Produkt **18b** wandelt sich in Pentan bei weiterem Rühren bei RT in ein Folgeprodukt um. Die Umwandlung des Primärproduktes wurde bei tiefen Temperaturen ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Zu einer auf –78 °C gekühlten Suspension von **5** in CD₂Cl₂ wurde ein 20 %iger Überschuß Chlordimethoxyboran gegeben und unter Rühren kontinuierlich erwärmt. Man beobachtet erst bei –40 °C eine klare Reaktionslösung und in den bei –40, –20 und 0 °C aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren nur die Signale von **18b**. Bei einer weiteren Messung bei

RT erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum neben den Signalen von **18b** auch die Signale des Umwandlungsprodukts **19a** (s. Seite 62).

5.2.1 NMR-Daten des Durylmethylenborans **18b**

In den Abbildungen 49 bis 53 sind die ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren von **18b** dargestellt.

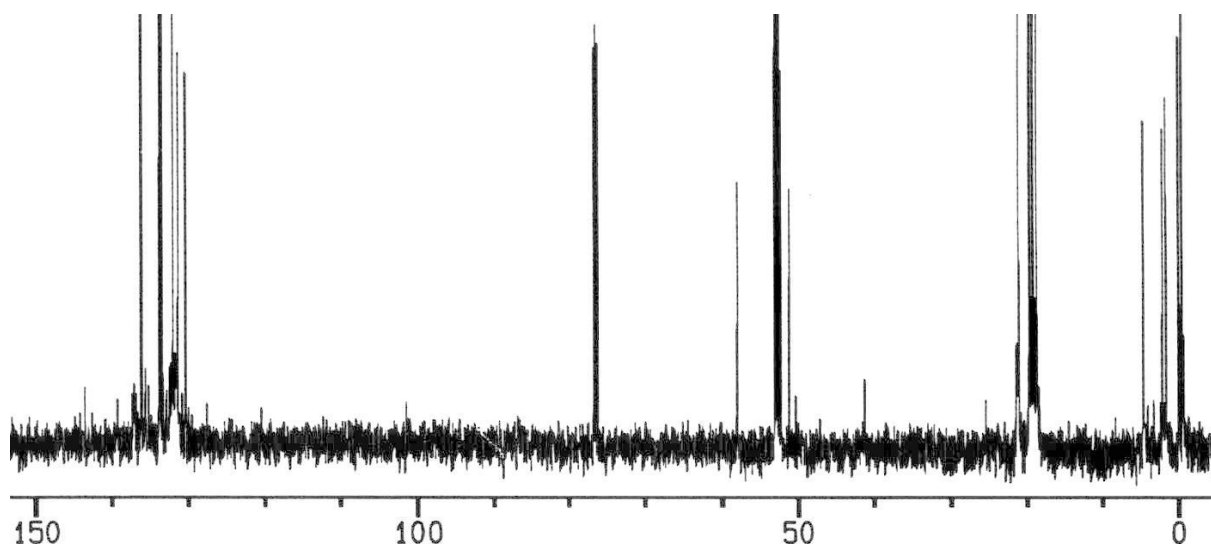


Abb. 49: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **18b** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CDCl}_3$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

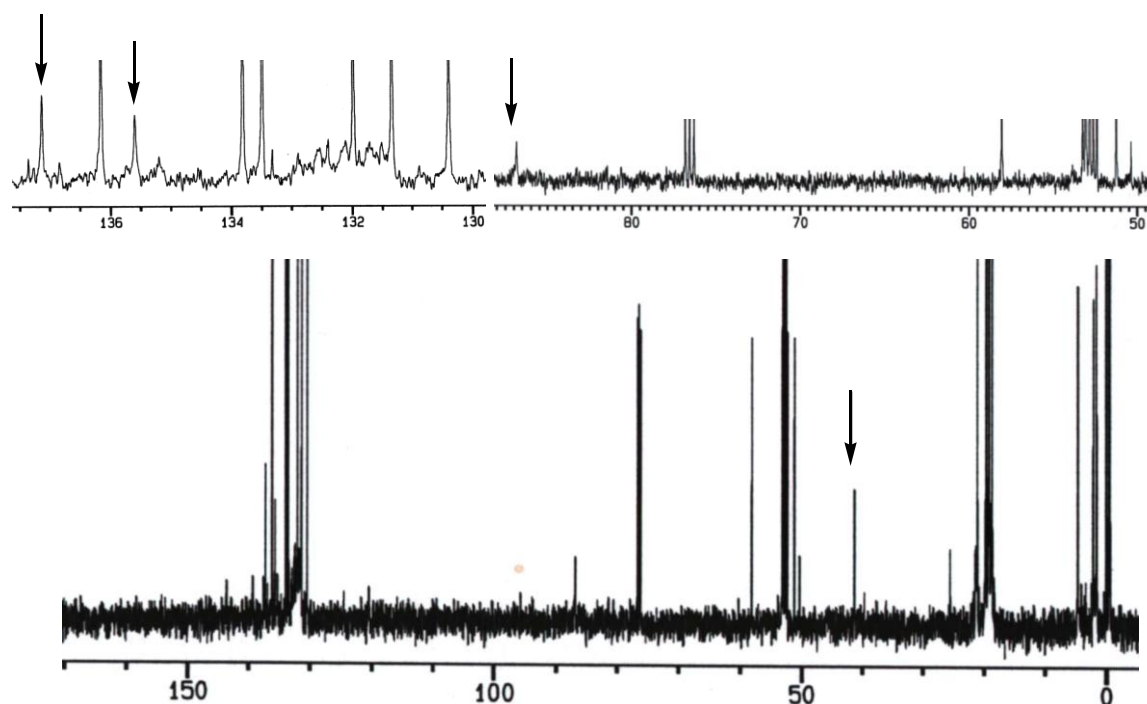


Abb. 50: $^{13}\text{C} \{^{11}\text{B}(50\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **18b** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CDCl}_3$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich von 40–60 und 130–150 ppm.

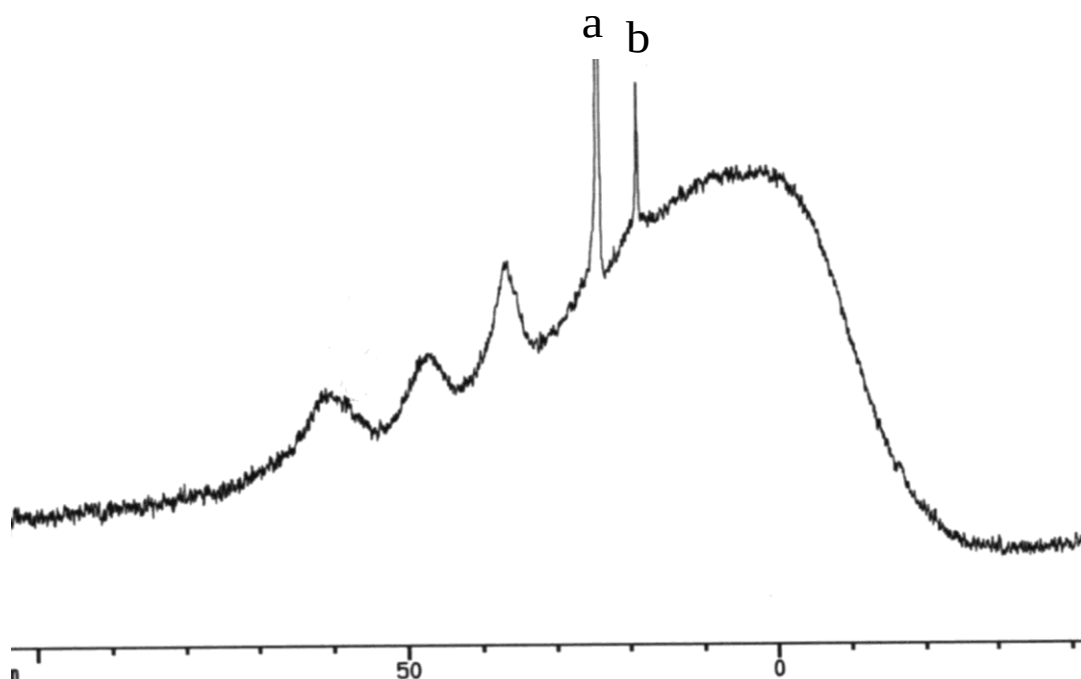
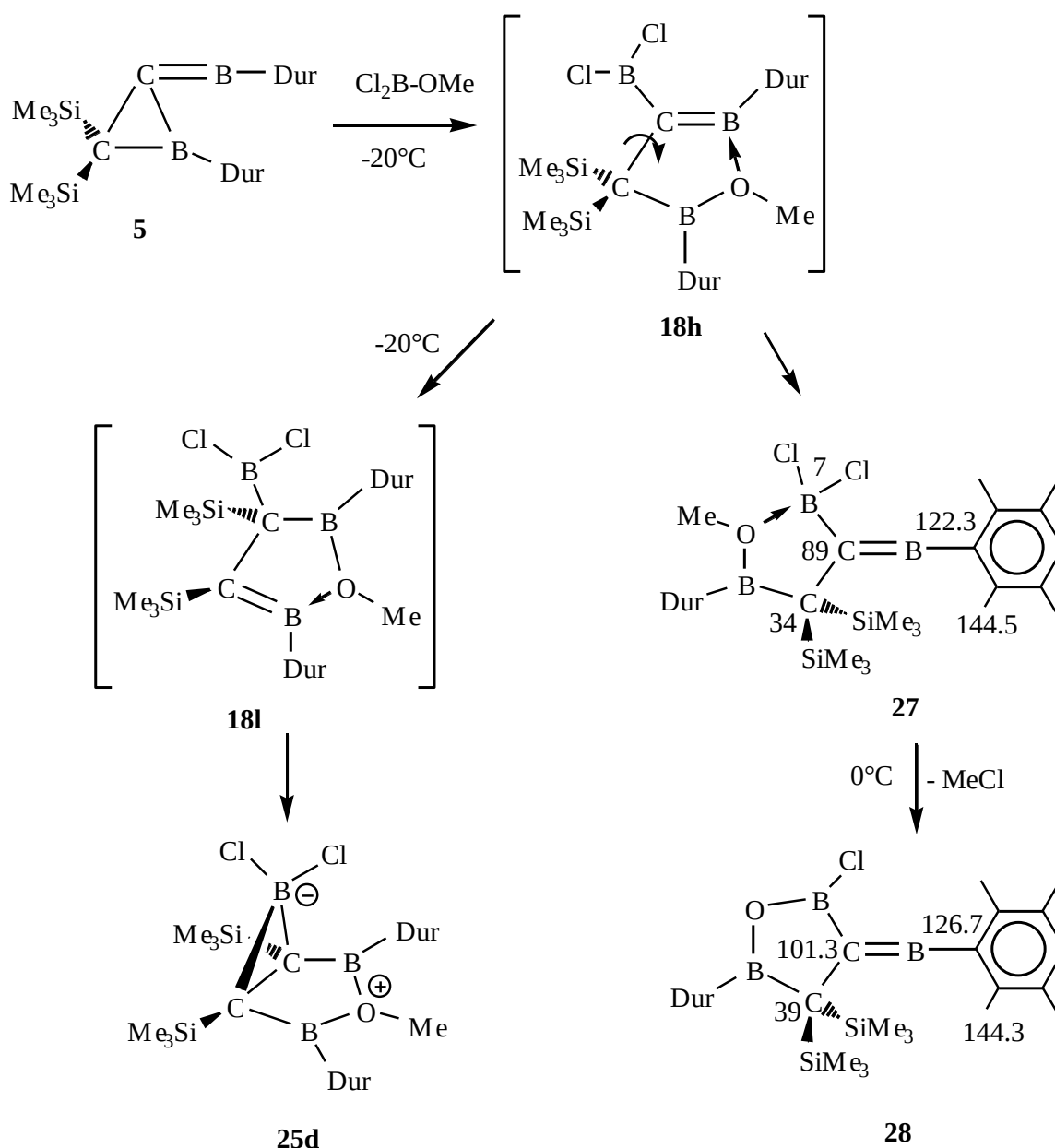


Abb. 51: ^{11}B -NMR-Spektrum (125 MHz) von **18b** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CDCl}_3$ bei RT (a: $\text{ClB}(\text{OMe})_2$, b: $\text{B}(\text{OMe})_3$).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt Signale für zwei verschiedene Durylgruppen und bei 51.2, 58.0 ppm zwei charakteristische Signale für die Methoxygruppen. Bei 41.3 ppm erkennt man ein Signal für das C-Atom mit den Trimethylsilylgruppen. Die Signale der borgebundenen Gerüst-C-Atome und der i-C-Atome werden erst durch ^{11}B -Entkopplung mit der $\delta^{11}\text{B} = 50$ entsprechenden Frequenz sichtbar. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(50\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein Signal bei 86.8 ppm für das C-Atom der C=B-Doppelbindung. Signale bei 135.6 und 137.1 ppm weisen eine geringere Intensität auf als die anderen sechs und werden den i-C-Atomen zugeordnet. Beide i-C-Atome sind relativ stark abgeschirmt, eine für Durylgruppe an Boratomen, die einem positivierten Sauerstoffatom benachbart sind, charakteristische Eigenschaft. Im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erscheinen Signale bei 36 ppm für das chlormethoxygebundene B-Atom, bei 47 ppm für das methoxydurylgebundene B-Atom und bei 61 ppm für das durylgebundene B-Atom. Außerdem erkennt man bei 24 ppm ein Signal für $\text{ClB}(\text{OMe})_2$ und bei 18 ppm ein Signal für das $\text{B}(\text{OMe})_3$. In Tabelle 21 sind die charakteristischen NMR-Daten von **18b** denen der ähnlichen Verbindungen von **18a**, **18c**^[11] und **18d,e**^[11] gegenübergestellt (s. Seite 53).

5.3 Reaktion des Boriranylidenborans **5** mit Dichlormethoxyboran

Die Umsetzung des Boriranylidenborans **5** mit Dichlormethoxyboran in Pentan verläuft weniger einheitlich als mit ClB(OMe)_2 (s. Kap. 5.1 und 5.2). Diese Reaktion wurde bei -20°C ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 52-55). **25d** entsteht bereits bei -20°C , daneben werden u.a. zwei Produkte **27** und **28** gebildet. **27** zeigt die charakteristischen Signallagen für B-Durylmethylenborane^[19,5] ohne addierte Lewisbase, d.h. Entschirmung der ortho-C-Atome (144.5 ppm) und Abschirmung der i-C-Atome (122.3 ppm), sowie ein Signal bei ca. 89 ppm für das Methylen-C-Atom. Das Oxoniumborat **25d** fällt in Pentan bei ca. 0°C aus und kann von den Methylenboranen **27** und **28** abgetrennt werden. In den Abbildungen 56 bis 59 sind die ^{13}C -, ^1H und ^{11}B -NMR-Spektren von **25d** dargestellt.



Alle Befunde lassen sich über das Methylenboran **18h** erklären, das ähnlich wie **18b**^[16] und **18c**^[16,11] aufgebaut ist. Bei der Umwandlung von **18h** in das Methylenboran **27** übernimmt die Dichlorborylgruppe als Lewisäure die Methoxygruppe von der Lewis-Säure dikoordiniertes Boratom. **27** wandelt sich bei ca. 0°C rasch in **28** um, das bei 0°C beständig ist.

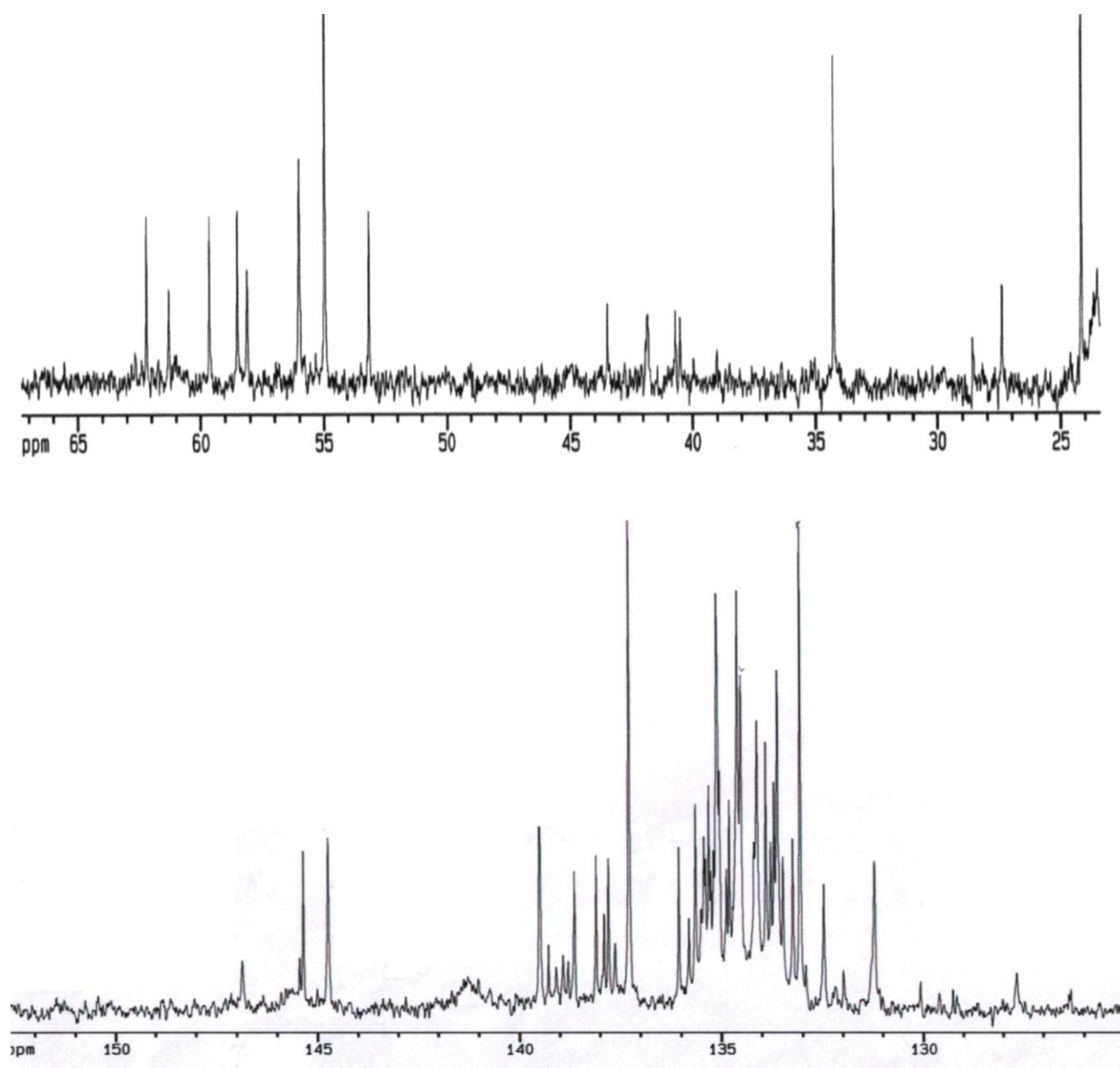


Abb. 52: Ausschnitte des ¹³C-NMR-Spektrums (125 MHz) des Produktgemisches von **27**, **28** und **25d** in CDCl₃ bei –20 °C.

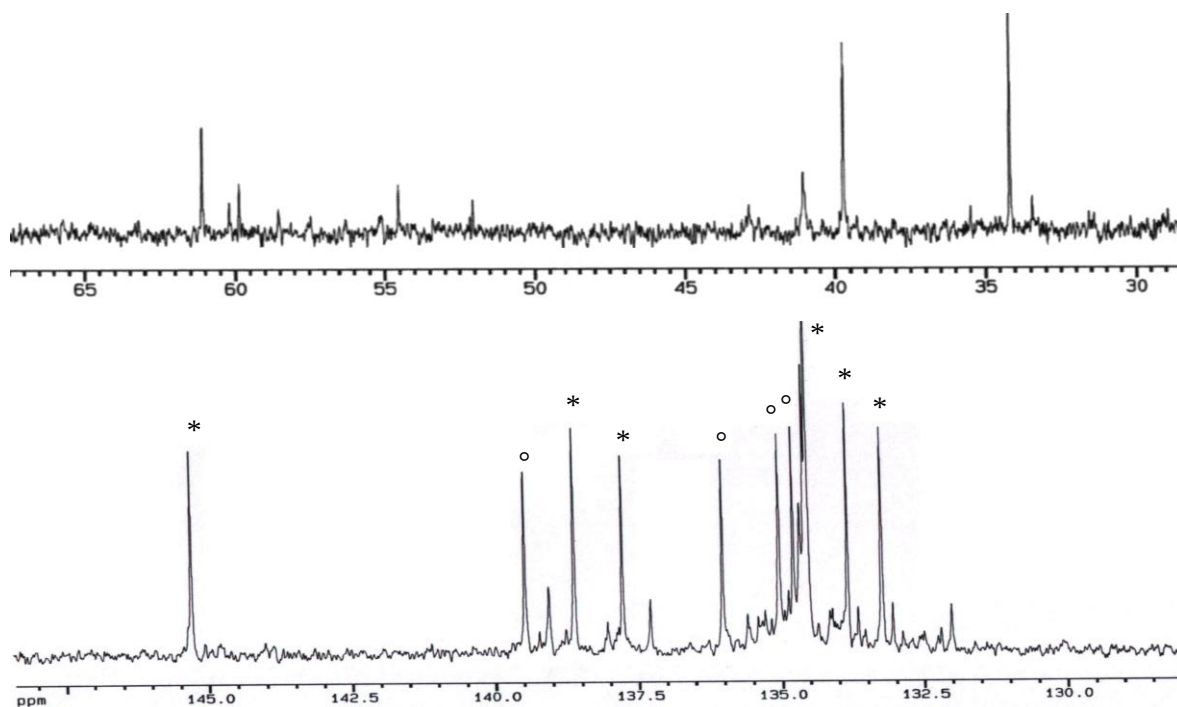


Abb. 53: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (125 MHz) des Produktgemisches von **28**(*) und **25d**($^{\circ}$) in CDCl_3 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

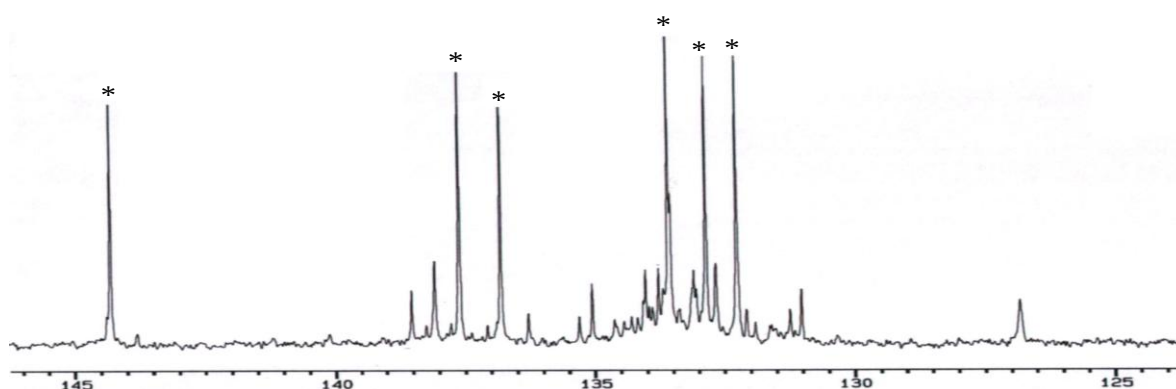


Abb. 54: Der Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (125 MHz) des Produktgemisches aus überwiegend **28**(*) und **25d** (ca. 10 %) in CDCl_3 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

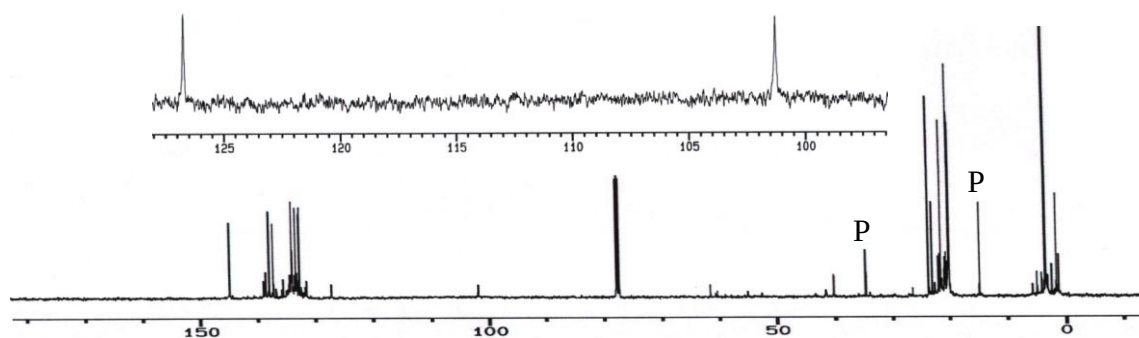


Abb. 55: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) des Produktgemisches von **28** und **25d** (ca. 10 %) in CDCl_3 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Insert zeigt den Bereich von 100-125 ppm. (P = Pentan).

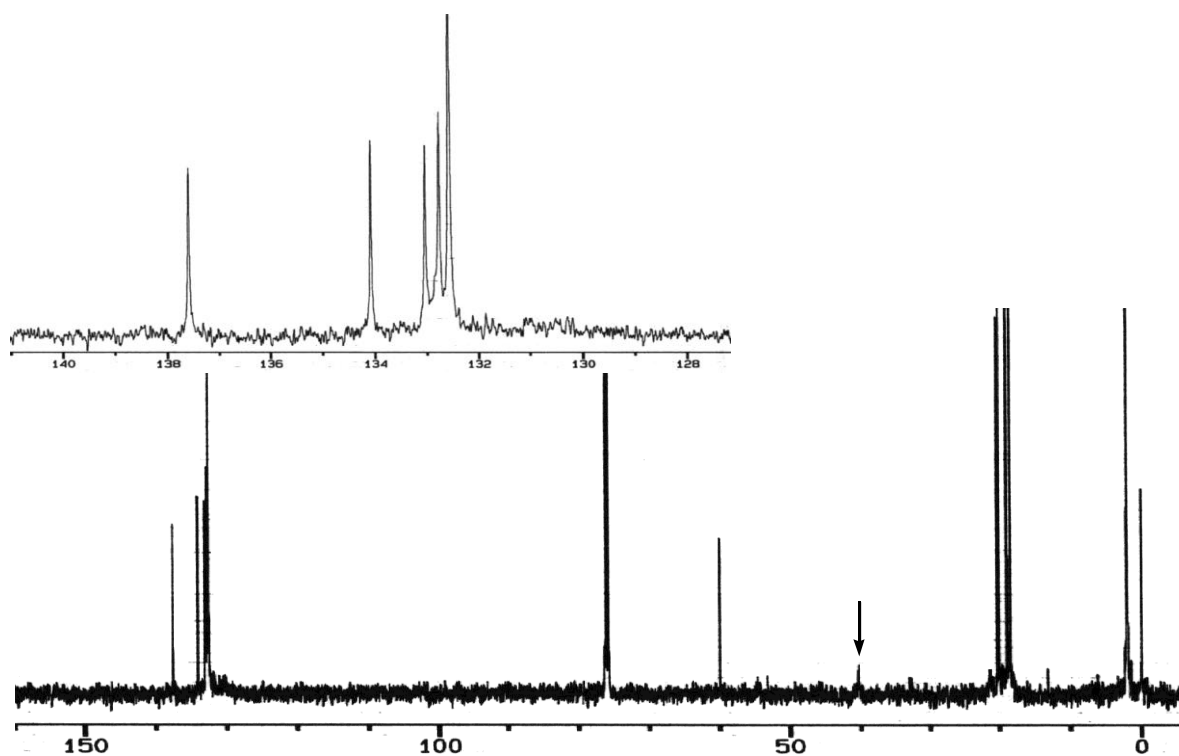


Abb. 56: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **25d** in CDCl_3 bei RT. Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen C-Atoms.

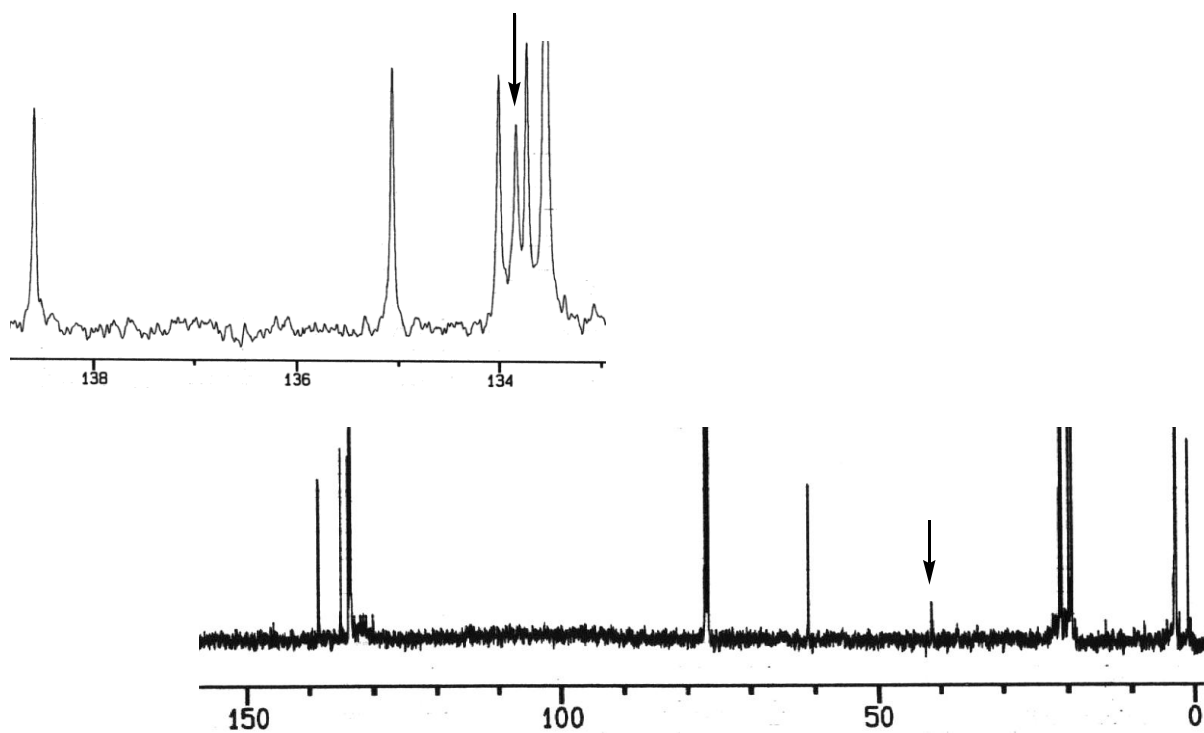


Abb. 57: ^{13}C $\{^{11}\text{B}(60 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **25d** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich von 133-137 ppm.

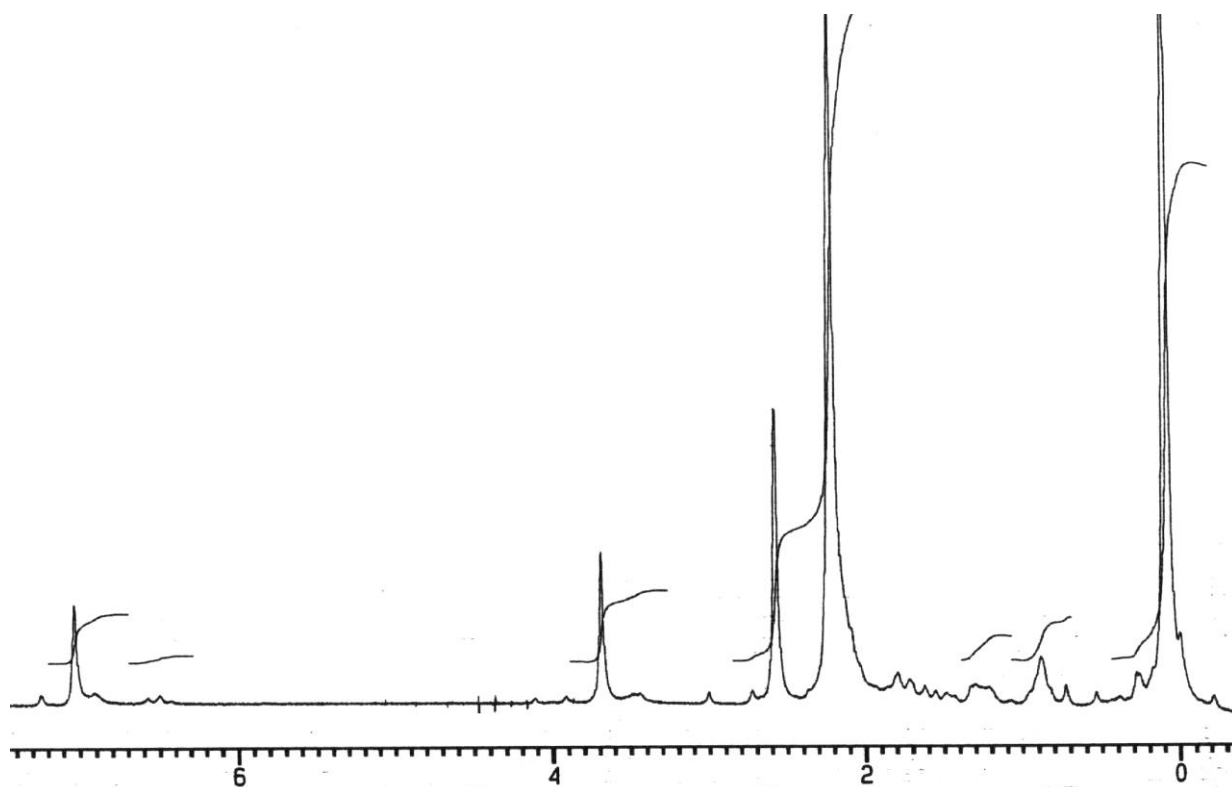


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **25d** in CDCl_3 bei RT.

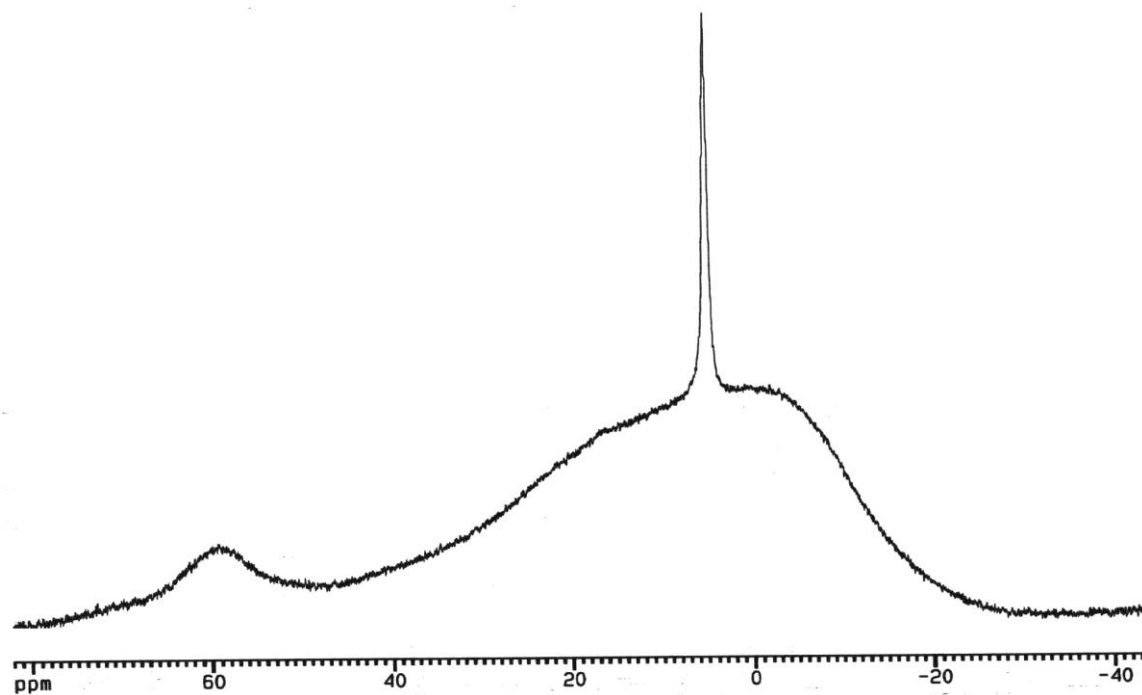


Abb. 59: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **25d** in CDCl_3 bei RT.

Bei 0°C werden im ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktgemischs Signale bei 144.4 für die o-C-Atome, bei 126.7 ppm für das i-C-Atom und bei 101.3 ppm für das Methylen-C-Atom von **28** beobachtet (Abb. 54). Die bei – 20 °C erscheinenden Signale zwischen 50-60 ppm (Abb. 53), die der borgebundenen Methoxygruppe zugeordnet werden können, verschwinden bei ca. 0 °C. **28** reagiert bei 25°C zu bisher nicht charakterisierten Produkten weiter. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **25d** zeigt Signale für zwei chemisch äquivalente Durylgruppen. Für die o- und m-C-Atome findet man in folge von Rotationshinderung je zwei Signale. Das Signal der i-C-Atome bei 133.8 ppm wird erst durch ^{11}B -Entkopplung mit der $\delta^{11}\text{B} = 60$ entsprechenden Frequenz sichtbar. Die Lage der i-C-Atome von **25d** ist charakteristisch für Oxoniumborate (s. Tab. 22): Durylgruppen, die an Boratome neben formal positiv geladenem Sauerstoff gebunden sind, haben offensichtlich deutlich weniger abgeschirmte i-C-Atome als Durylgruppen an Boratomen neben ungeladenem Sauerstoff. Weiterhin erkennt man bei 61.0 ppm ein Signal für das Sauerstoff-gebundene Methylkohlenstoffatom und bei 41.3 ppm noch ein Signal für die beiden Gerüstkohlenstoffatome. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man Signale bei 3.70 ppm für die Protonen der an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe und weitere Signale für eine Sorte Trimethylsilylgruppen und zwei äquivalente Durylreste. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale, bei 5 ppm für das tetrakoordinierte B-Atom und bei 61 ppm für die trikoordinierten B-Atome.

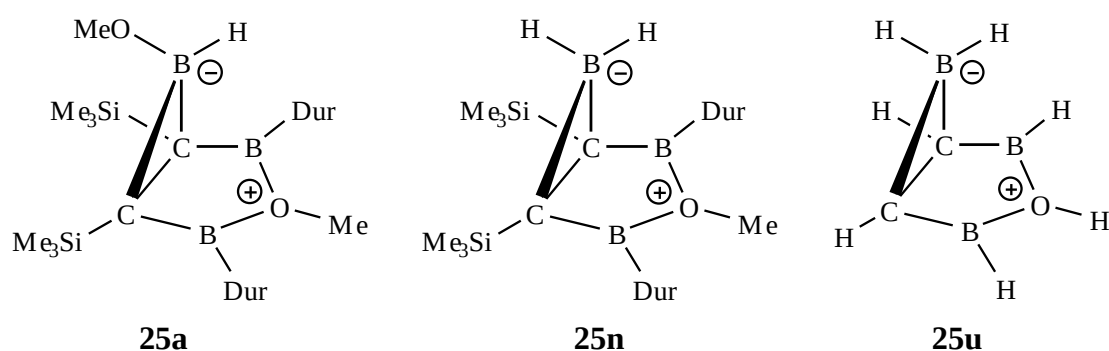


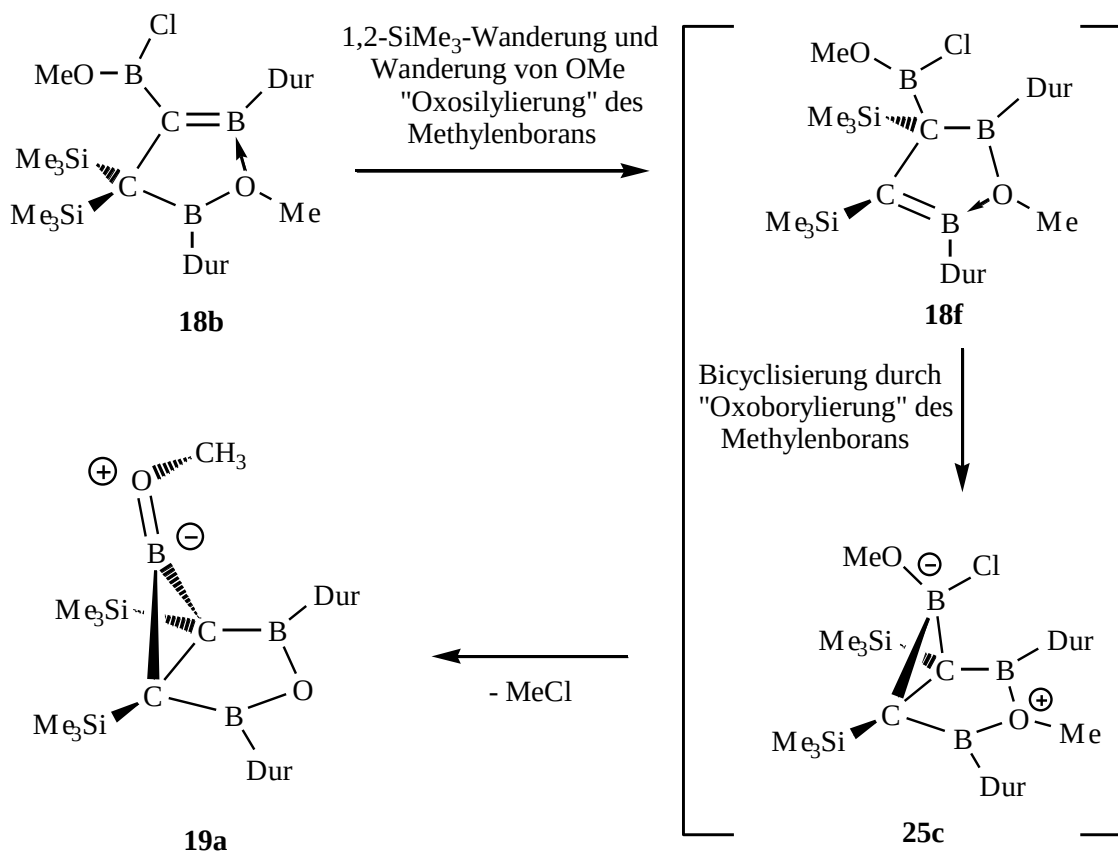
Tabelle 22: Ausgewählte experimentelle (**25d** und **25a,n**^[11]) und berechnete (**25u**)^[17] chemische Verschiebungen (ppm) von Gerüstatomen.

	$\delta^{11}\text{B}(5\text{-Ring})$	$\delta^{11}\text{B}(3\text{-Ring})$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{i-C}$
25d	60	5	41.3	133.8
25a	48	-21	39.6	135.3
25n	48	-3	47.5	135.1
25u	28	-34	38.2	-

6. Synthese und Reaktionen des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19a**

6.1.1 Umwandlung von **18b** zum Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexan **19a**

Das Durylmethylenboran **18b** wandelt sich in Pentan in ca. einer Woche, in CDCl_3 in ca. 1 h in das Oxatriborabicyclo[3.1.0]hexan **19a** um. Dabei wandert eine SiMe_3 -Gruppe zum benachbarten C-Atom und Methylchlorid wird abgespalten (Gasentwicklung). Das erste Zwischenprodukt dürfte **18f** sein, das sich in das Zwitterion **25c** umlagert. Ähnliche Zwitterionen wurden von T. Happel erhalten, **25d** ist in Kap. 5.3 beschrieben.^[11] Die Konstitution **19a** folgt aus den NMR-Spektren, in denen nur noch ein Signal für eine Methoxygruppe vorhanden ist. Bei RT erscheinen in den NMR-Spektren Signale für äquivalente Silyl- und Durylgruppen sowie für äquivalente Gerüst-C-Atome, bei -80°C dagegen verdoppelte Signalsätze. Unterhalb von -60°C treten Linienverbreiterungen auf, die einen Austauschprozess anzeigen (s. Kap. 6.1.3).



6.1.2 NMR-Untersuchungen an **19a**

In den Abbildungen 52 bis 54 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **19a** dargestellt.

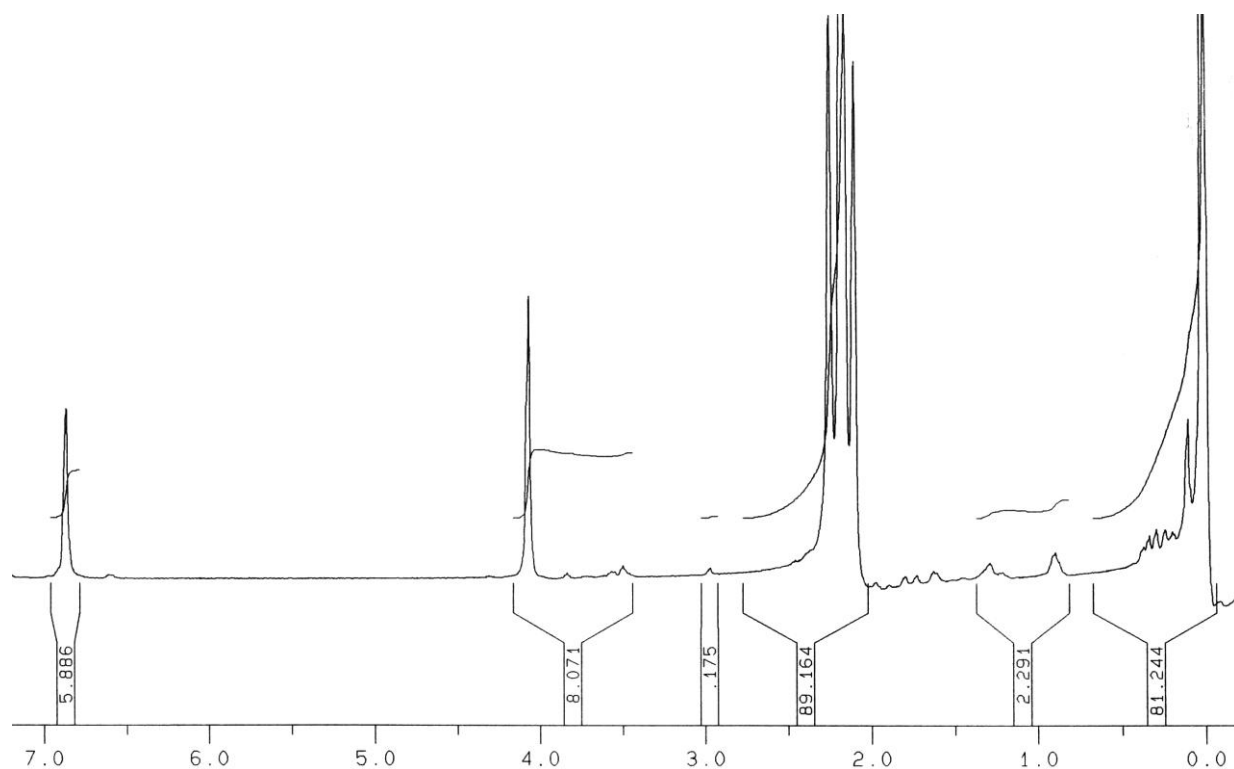


Abb. 60: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **19a** in CDCl_3 bei RT.

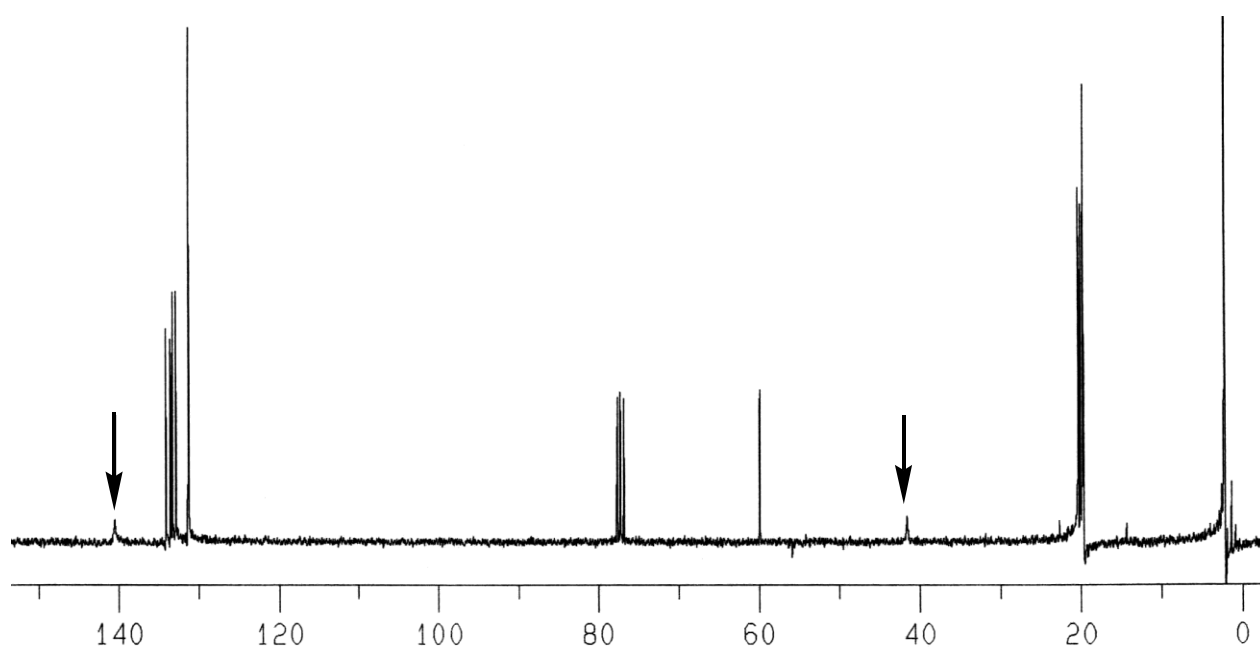


Abb. 61: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **19a** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

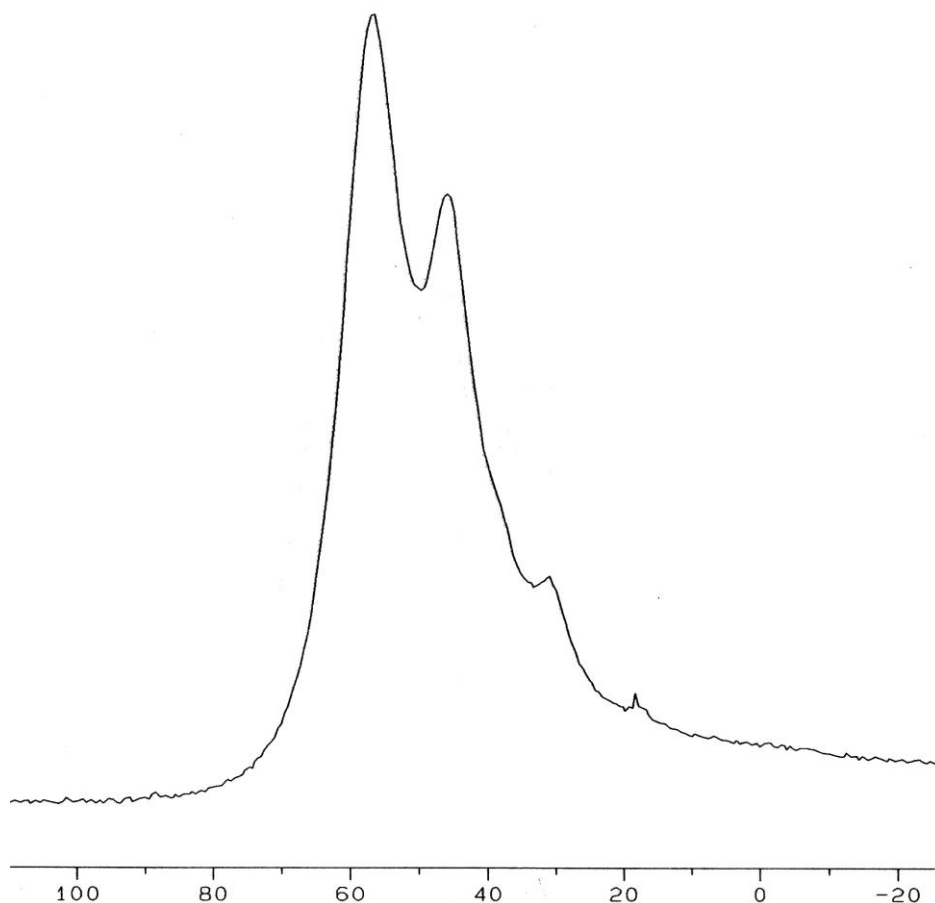
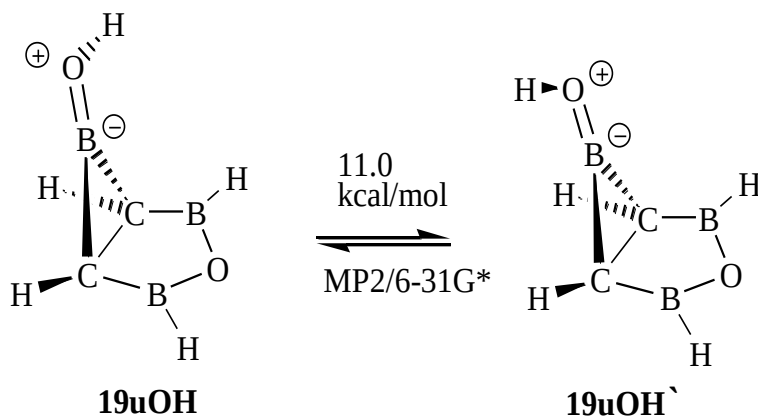
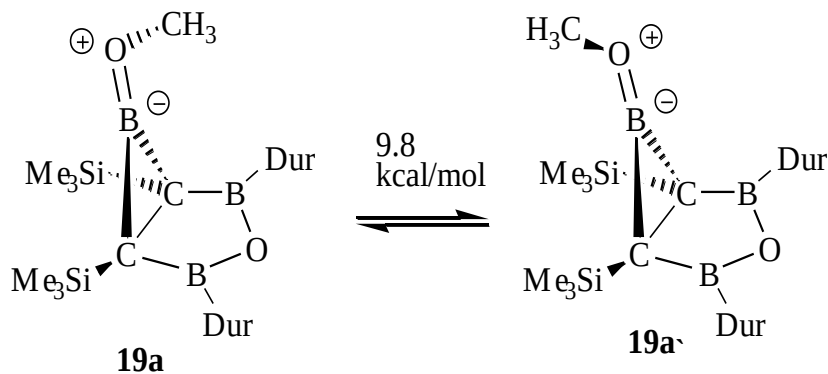


Abb. 62: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **19a** in CDCl_3 bei RT.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **19a** zeigt Signale bei 46 und 57 ppm im Verhältnis von ca.1:2, von denen wir das Erstgenannte dem B-Atom zuordnen, an das die Methoxygruppe gebunden ist, das Letztgenannte den beiden B-Atomen mit Durylresten. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man jeweils Signale für äquivalente Silyl- und Durylgruppen. Infolge von behinderter Rotation beobachtet man für die Durylgruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum im aromatischen Bereich fünf, im aliphatischen Bereich vier Signale. Bei 140.4 ppm erkennt man ein intensitätsschwaches und breites Signal, das den beiden i-C-Atomen zugeordnet wird. Bei 59.8 ppm beobachtet man ein Signal für das Methoxy-C-Atom und bei 41.5 ppm ein breites Signal für die beiden Gerüst-C-Atome. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben anderen ein Signal bei 4.06 ppm für die Methoxyprotonen.

6.1.3 Bestimmung der Barriere der Rotation der Methoxygruppe in **19a**

Bei - 80 °C weisen die ^{13}C -NMR-Spektren von **19a** verdoppelte Signalsätze auf. Die beiden i-C-Atome führen zu Signalen bei 139.3 und 139.8 ppm, die sich bei höherer Temperatur verbreitern und bei - 68 °C koaleszieren. In den Abbildungen **19a-f** sind Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren von **19a** bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.



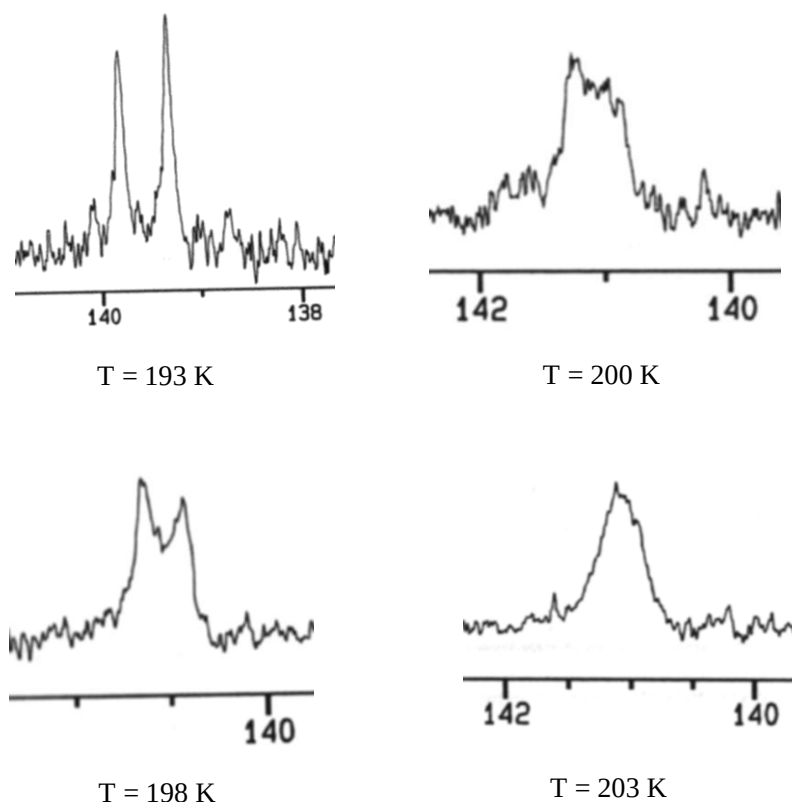


Abb. 63: Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren (125 MHz) von **19a** in CDCl_3 bei verschiedenen Temperaturen.

Aus der Koaleszenztemperatur und den Differenzen der chemischen Verschiebungen bei langsamem Austausch ($\delta_v = 62.7 \text{ Hz}$) wird die Barriere der Rotation nach Gleichung 1^[42] zu $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet.

$$(1) \quad \Delta G^* = 4.57 \times T_c \times [9.97 + \log(T_c / \delta_v)]$$

mit T_c = Koaleszenztemperatur

und δ_v = Differenz der chem. Verschiebungen bei langsamen Austausch

Berechnungen für die Stammverbindung **19uOH** und **19uOH**⁻ auf MP2(fc)/6-31G^{*} Niveau ergeben eine Barriere von 11.0 kcal/mol .^[17] Der Betrag der berechneten Barriere stimmt mit dem in **19a** experimentell bestimmten gut überein.

6.2 Reduktion des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19a** mit Lithiummetall

Reduziert man **19a** mit Lithium in Diethylether, so erhält man nach einer Reaktionszeit von ca. 4 Stunden das Produkt **20a**. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen Signale bei 51 und 45 ppm. Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten mit denen der Dianionen **20f** (42 und 59 ppm) und **20c** (43 und 60 ppm) (s. Seite 113 u. 107) erlaubt, für die erhaltene Verbindung die Konstitution des 1-Methoxy-1,2,4,6-oxatriboracyclohexandiids **20a** vorzuschlagen.

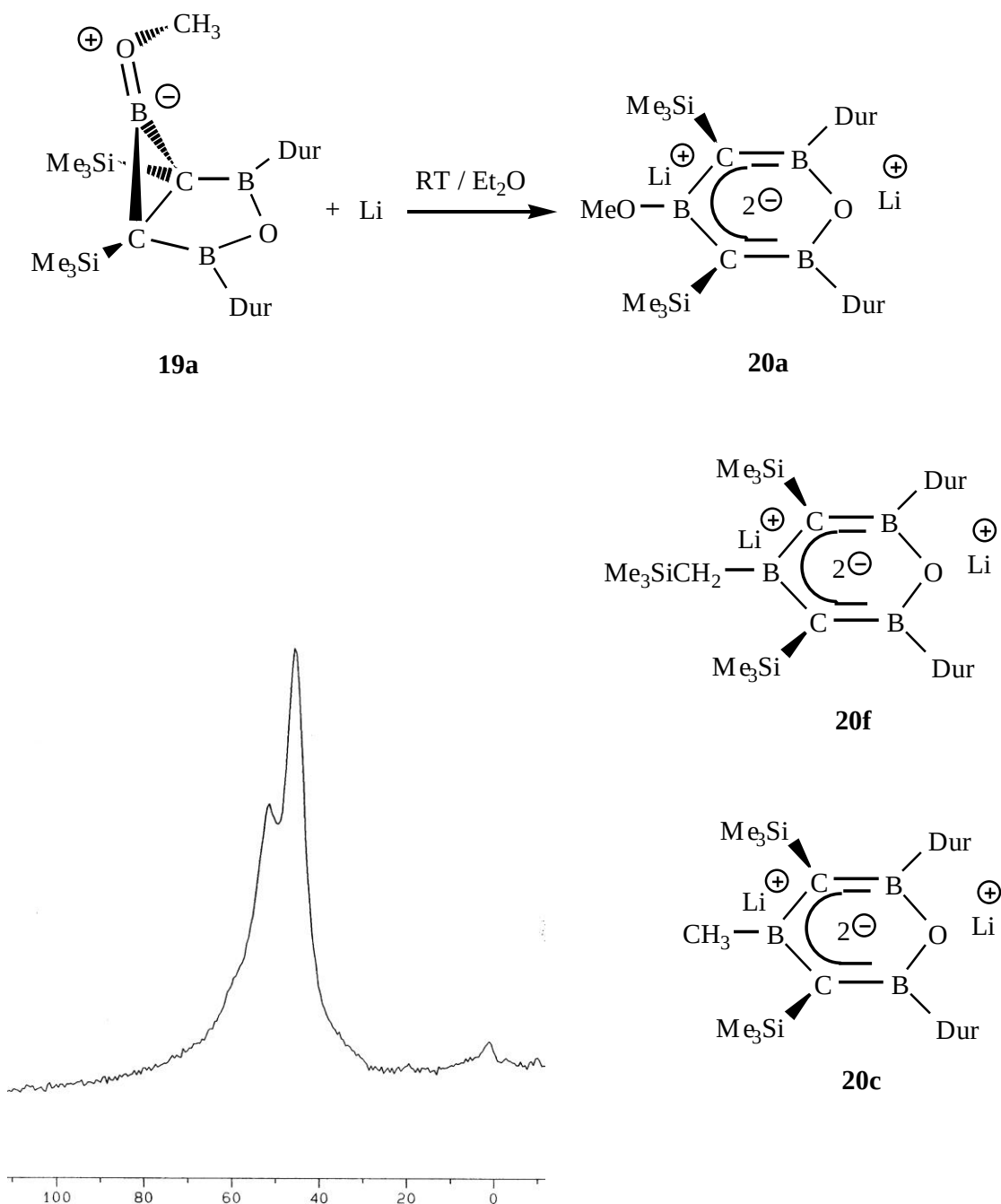
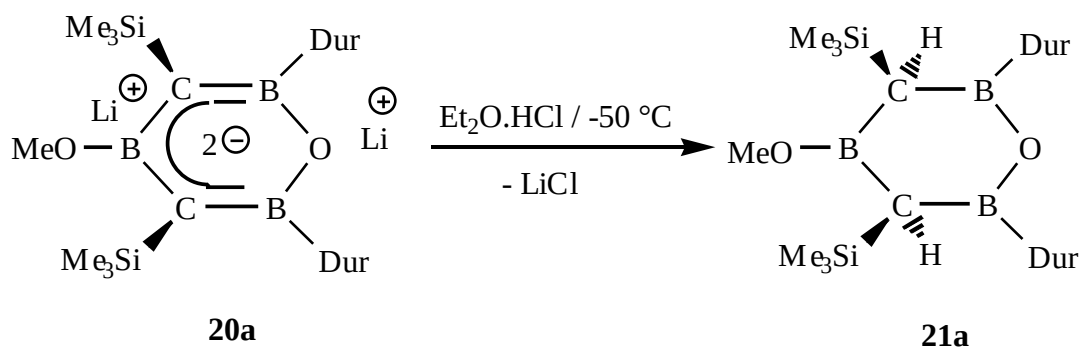


Abb. 64: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **20a** in Et_2O bei RT.

6.2.1 Protonierung von **20a** mit Et₂O·HCl

Durch Umsetzung von **20a** mit zwei Äquivalenten etherischer HCl bei -50 °C und anschließender Kristallisation aus Ether erhält man einen farblosen Feststoff, dessen ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren in den Abbildungen 65, 66 und 67 gezeigt sind. Aufgrund der daraus entnommenen Daten schlagen wir für die erhaltene Verbindung die Konstitution des 1-Oxa-2,4,6-triboracyclohexans **21a** vor.



6.2.2 NMR-Untersuchungen an **21a**

In den Abbildungen 65 bis 67 sind die ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren von **21a** dargestellt.

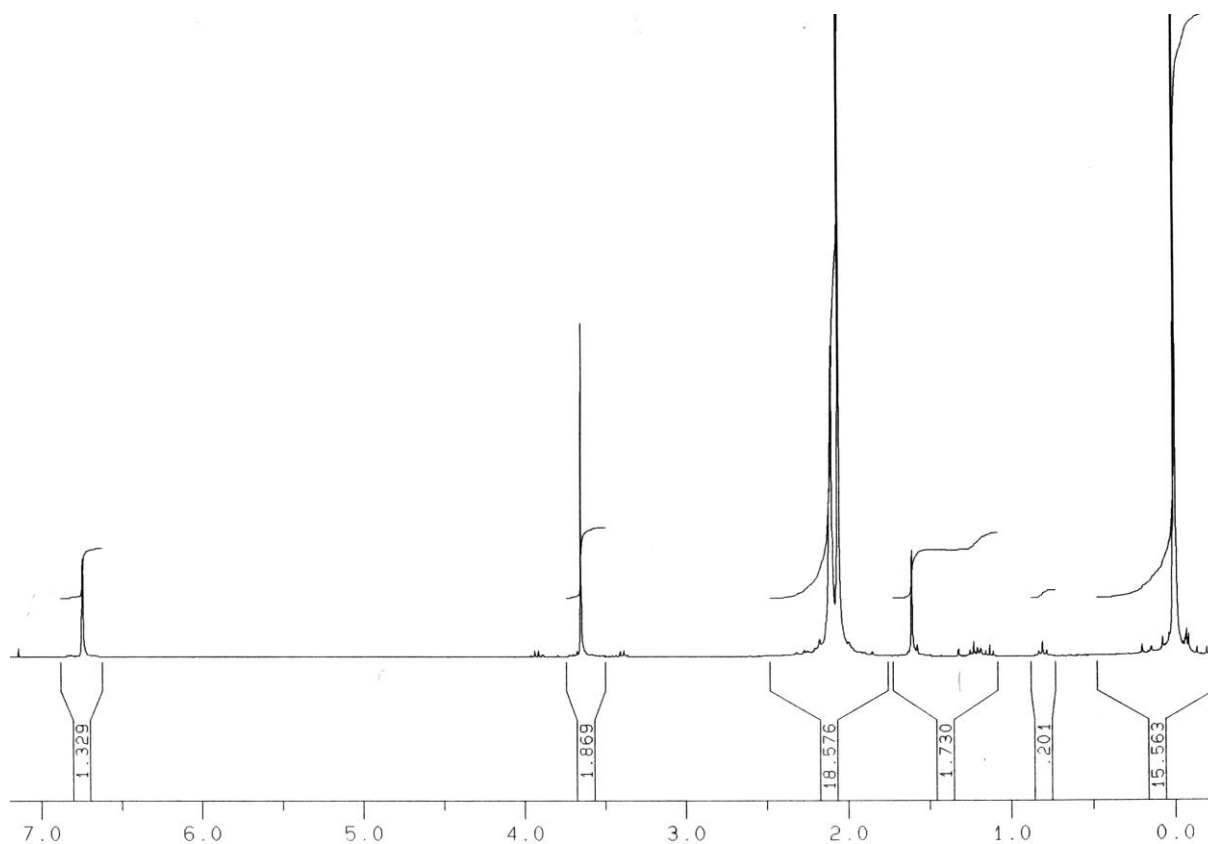


Abb. 65: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von **21a** in CDCl₃ bei RT.

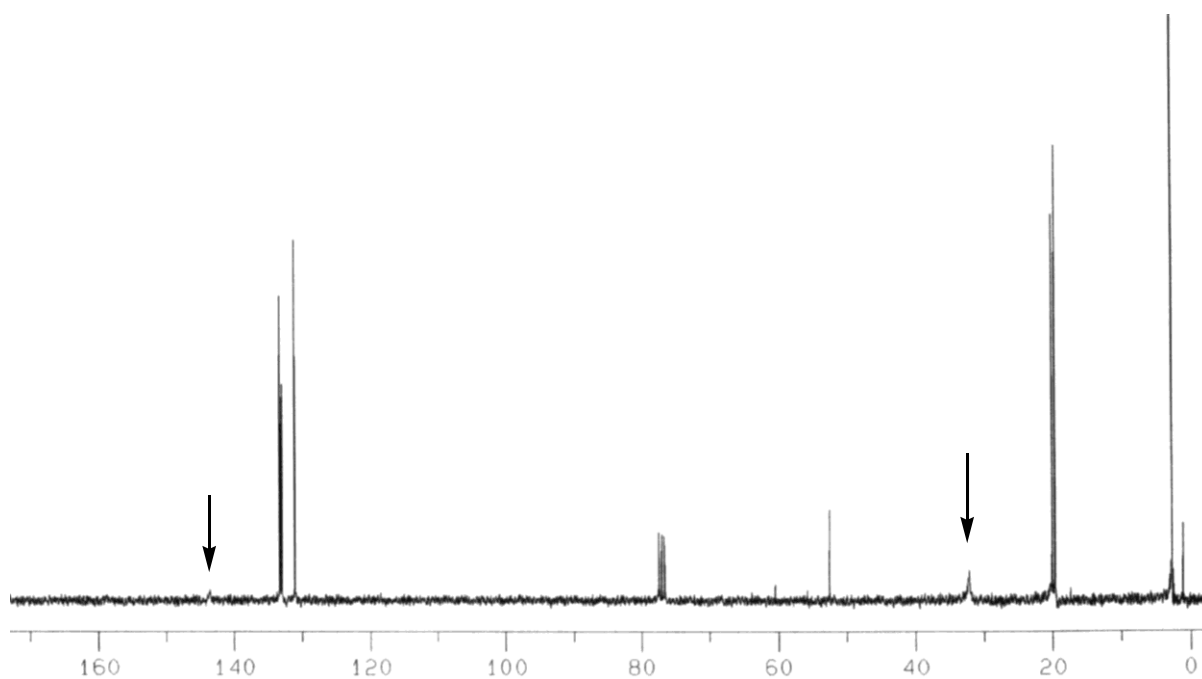


Abb. 66: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **21a** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

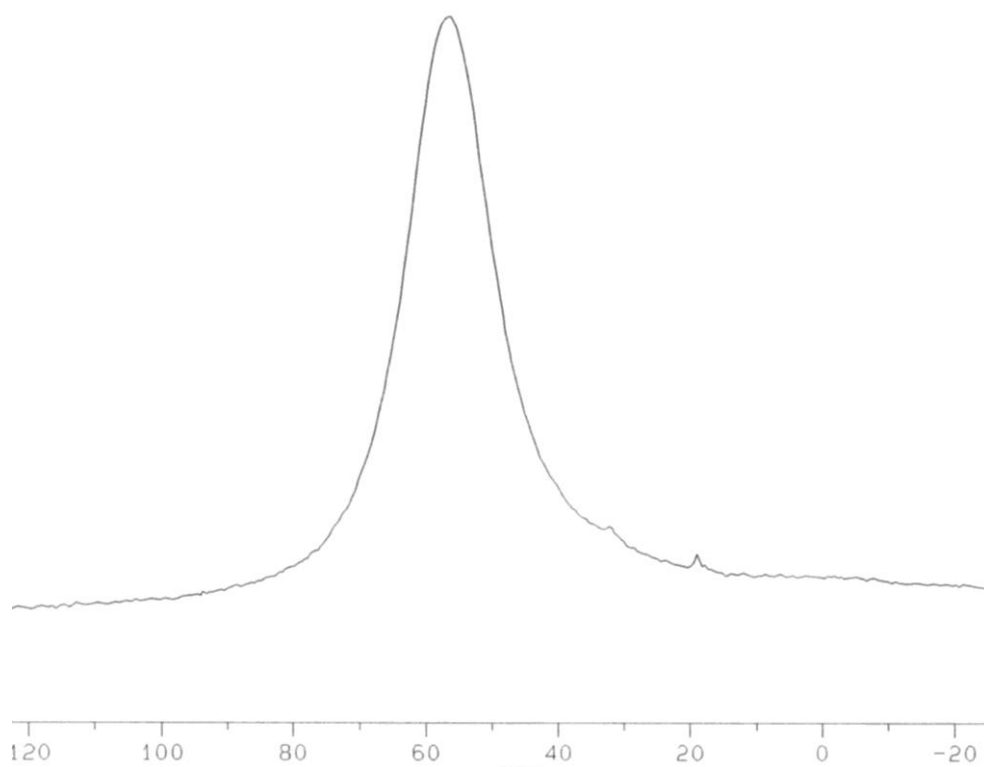
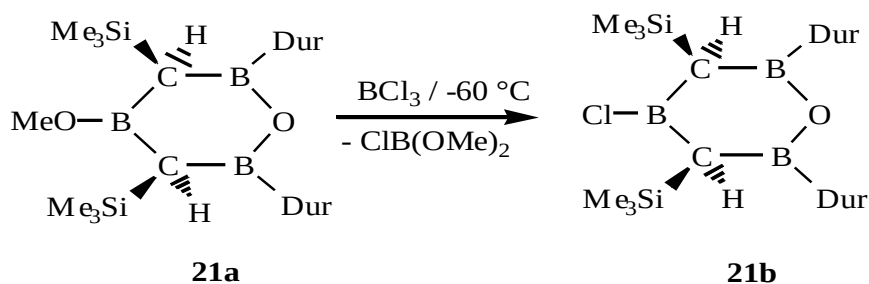


Abb. 67: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **21a** in Et_2O bei RT.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen im aromatischen Bereich neben drei Signalen für die Durylgruppen ein intensitätsschwaches, breites Signal bei 143.5 ppm, das den ipso-C-Atomen zugeordnet wird. Weiterhin findet man bei 32.1 ppm ein breites, intensitätsschwaches Signal für die beiden Gerüstkohlenstoffatome, das im C-H-gekoppelten Spektrum zu einem Dublett mit der Kopplungskonstanten $^1J(\text{CH}) = 106.6 \text{ Hz}$ aufspaltet. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man ein Singulett bei 3.65 ppm für die Protonen der Methoxygruppe am Boratom und ein weiteres Singulett bei 1.57 ppm für die Methinprotonen des Rings. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei 56 ppm für die drei B-Atome.

6.3 Chlorierung des 1-Oxa-2,4,6-triboracyclohexans **21a** mit BCl_3

Durch Umsetzung von **21a** mit Bortrichlorid wird die Methoxygruppe durch Chlor ausgetauscht und das Produkt **21b** erhalten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abb. 70) gibt sich das chlortragende Boratom durch ein entschirmtes Signal bei ca. 74 ppm zu erkennen.



6.3.1 NMR-Untersuchungen an **21b**

In den Abbildungen 68 bis 70 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **21b** dargestellt.

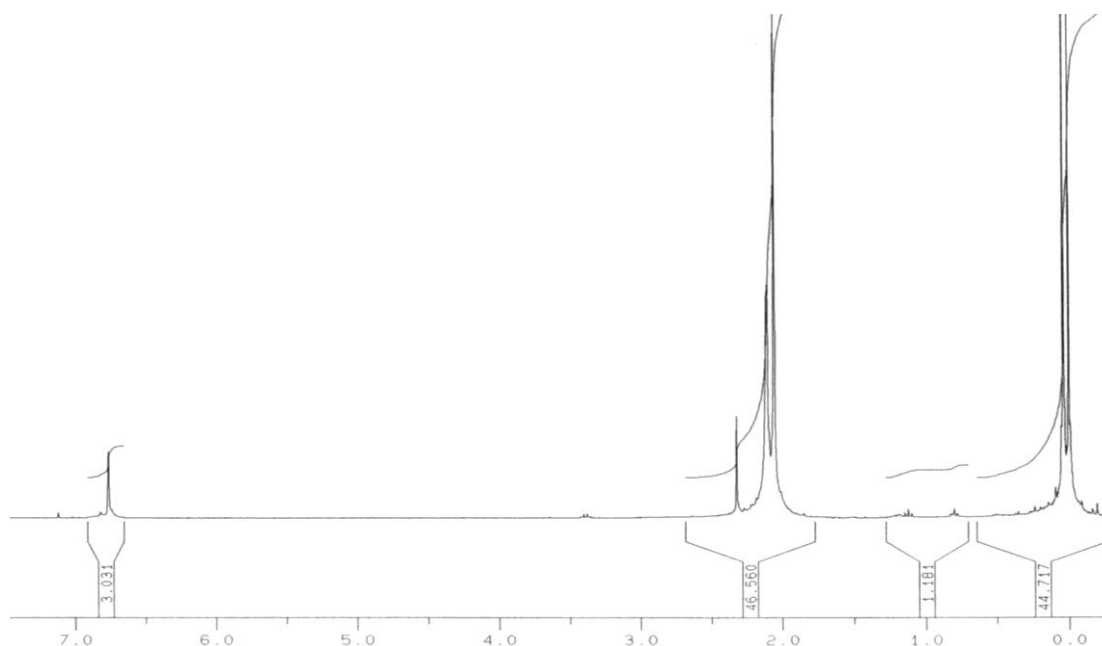


Abb. 68: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **21b** in CDCl_3 bei RT.

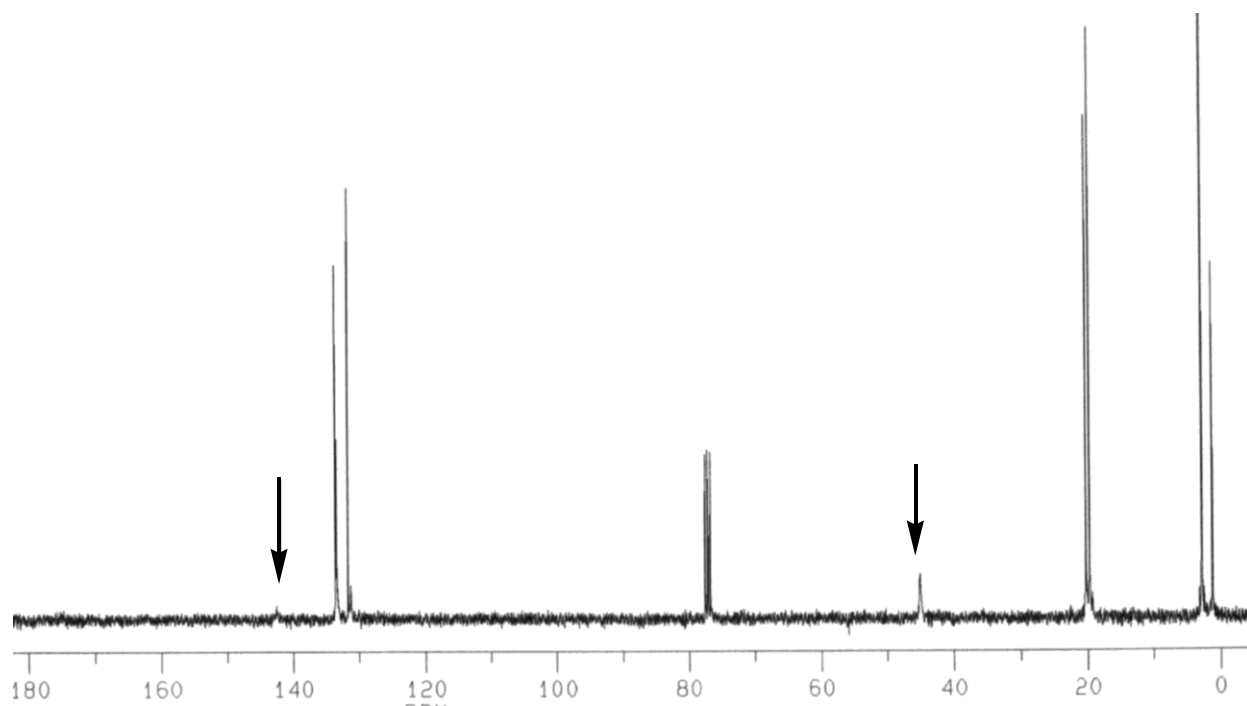


Abb. 69: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **21b** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

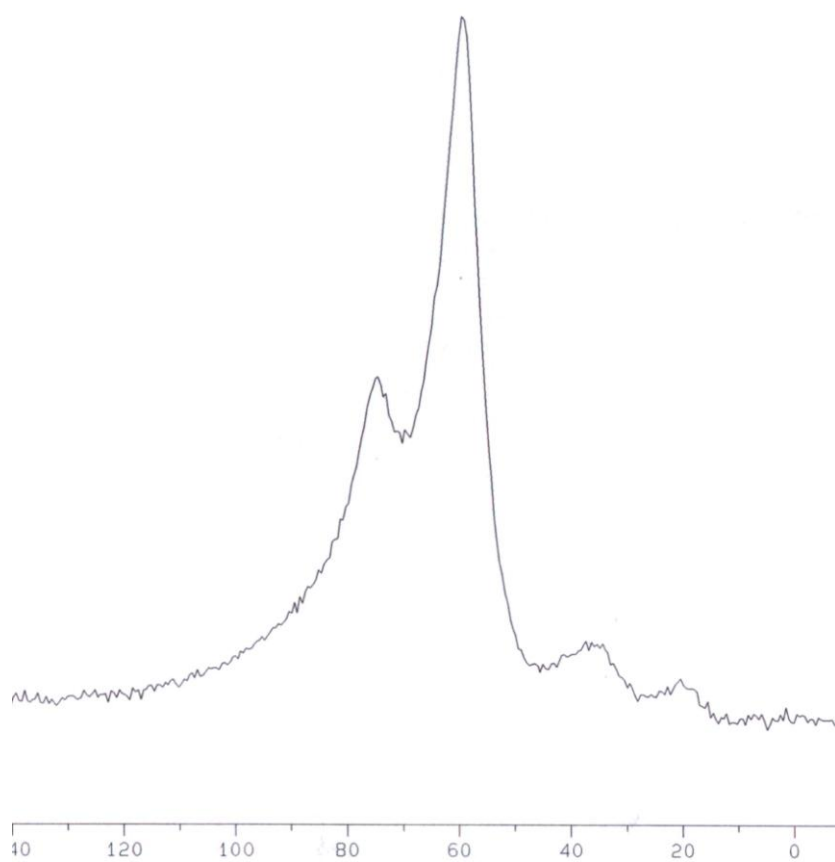
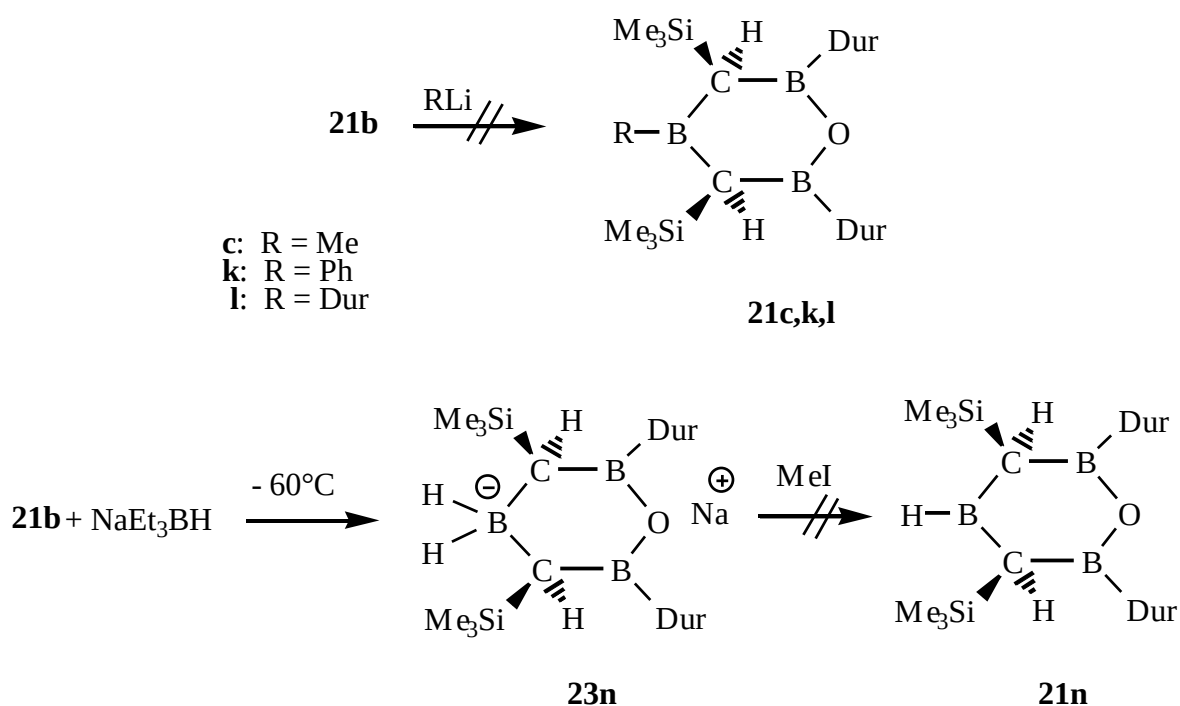


Abb. 70: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **21b** in Et_2O bei RT.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man Signale für je zwei äquivalente Duryl- und Trimethylsilylgruppen. Das Signal der ipso-C-Atome der borgebundenen Durylreste erscheint bei 142.1 ppm. Ein breites Signal bei 45.0 ppm mit der Kopplungskonstanten $^1J(\text{CH}) = 103.0 \text{ Hz}$ lässt sich den Gerüst-C-Atomen zuordnen. Des weiteren findet man bei 2.7 ppm ein Signal für die Trimethylsilylgruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man bei 2.37 ppm ein Singulett für die Protonen an Gerüst-C-Atomen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2) bei 74 ppm für das methoxygebundene B-Atom und bei 56 ppm für die Durylgruppen-gebundenen B-Atome.

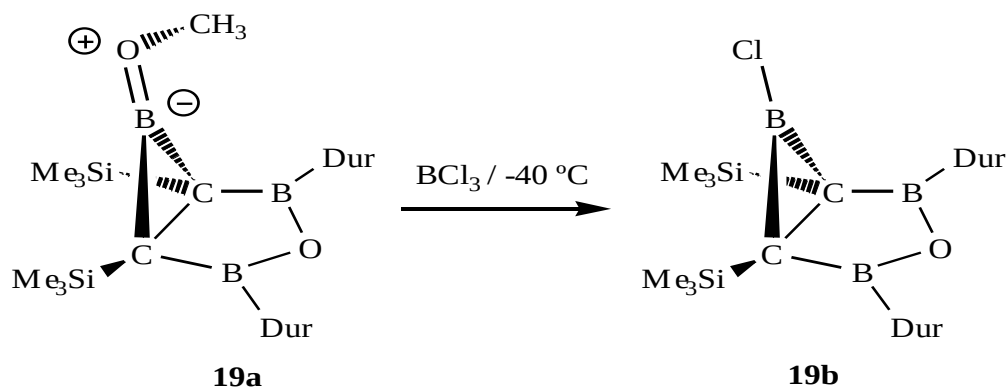
6.3.2 Austauschreaktionen von **21b** mit Lithium-Reagenzien RLi

Beim Versuch, das Chloratom von **21b** mit verschiedenen RLi-Verbindungen gegen R bzw. mit NaEt_3BH gegen ein Wasserstoffatom auszutauschen, erhielten wir nicht die erwarteten **21c,k,l** bzw. **21n** sondern wahrscheinlich das Hydrid-Addukt **23n** ($\delta^{11}\text{B} = -20, 40$). Umsetzung von **23n** mit MeI führt zu einem Produktgemisch, das kein ^{11}B -Signal im für **21n** zu erwartenden Bereich (vergl. **21c** und **21f**) zeigt.



6.4 Chlorierung des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19a**

Bei der Umsetzung des Methoxyoxatriborabicyclohexans **19a** mit Bortrichlorid bei -40°C in Pentan und anschließendem Erwärmen auf -10°C entsteht ein Produkt, das man durch Kristallisation aus Pentan als farblosen Feststoff erhält. Seine ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten sind mit der Konstitution des Chloroxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19b** zu vereinbaren. Der Strukturvorschlag **19b** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



6.4.1 Kristallstruktur des Chloroxatriborabicyclohexans **19b**

6.4.1.1 Kristallgewinnung

Chloroxatriborabicyclohexan **19b** kristallisiert bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan in Form von farblosen, rechteckigen Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler auf eine Glaskapillare geklebt und bei 193 K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturaufklärung wurde ebenfalls von Frau G. Geiseler durchgeführt.

6.4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 71 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **19b**, in Tabelle 23 sind wichtige Bindungsdaten aufgeführt.

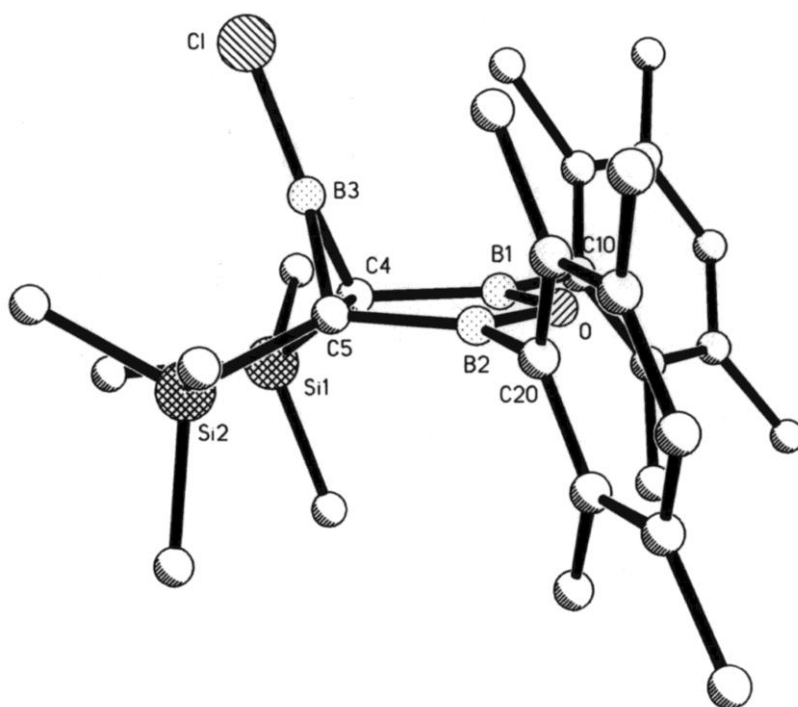


Abb. 71: Struktur von **19b** im Kristall.

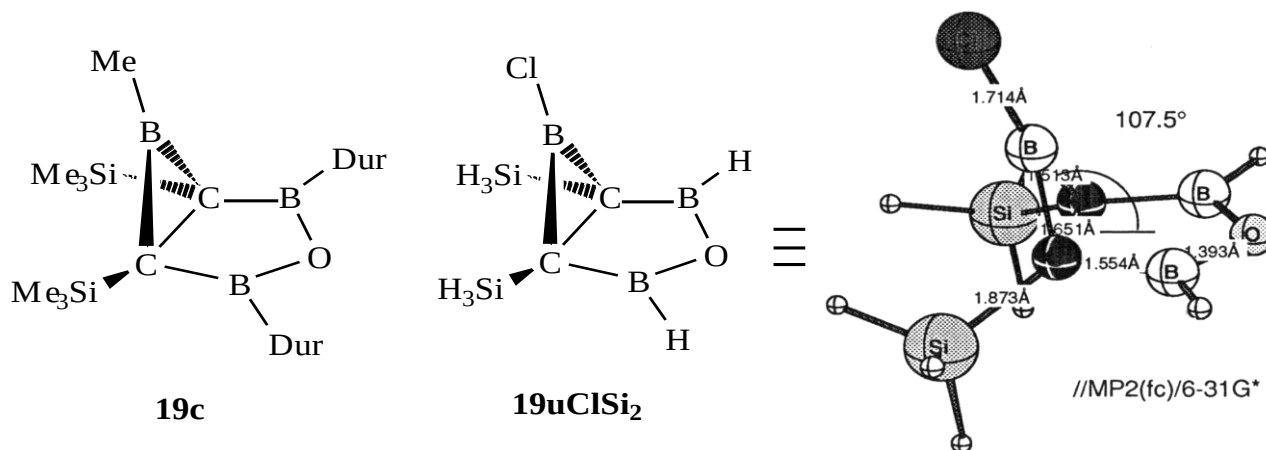
Tabelle 25: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **19b**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände [pm]:					
B 1 - O	138.5 (5)	B 3 – C 4	149.9 (6)	B 1 – C 10	157.8 (6)
B 2 - O	137.1 (5)	B 3 – C 5	151.3 (5)	B 2 - C 20	158.3 (5)
B 1 - C 4	157.4 (6)	C 4 – C 5	172.2 (5)	Si 1 – C 4	188.0 (4)
B 2 - C 5	155.7 (6)	B 3 – Cl	173.2 (5)	Si 2 – C 5	187.8 (4)
Winkel (°)					
Cl-B3-C5	144.0(4)	Cl-B3-C4	146.1(3)	B3-C4-C5	55.5(2)
B3-C5-Si2	117.38(3)	B3-C4-Si1	125.3(3)	C4-B3-C5	69.8(3)
Si2-C5-B2	123.1(3)	Si1-C4-B1	15.3(3)	B3-C5-C4	54.7(2)
C5-B2-C20	129.5(4)	C4-B1-C10	130.0(3)	C4-C5-B2	100.5(3)
C20-B2-O	117.1(3)	C10-B1-O	118.0(3)	C5-C4-B1	100.8(3)
B1-O-B2	113.2(3)	C5-B2-O	113.4(3)	C4-B1-O	112.0(3)
Winkel zur Ebene C4-C5-B1-O1-B2 / B3-C4-C5					
					108.4

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die Konstitution des Chloroxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19b**. Die beiden B-Atome des Fünfrings tragen Durylgruppen, die C-Atome Trimethylsilylgruppen. Die C-B-Bindungen des Dreiringes (149.9 und 151.3 pm) von **19b** sind gegenüber denen des bekannten Borirans **19c** (s. Seite 92) (152.8 und 153.7 pm) verkürzt, die C-B-Bindungen des Fünfrings (157.4 und 155.7 pm) dagegen etwas länger als in **19c** (155.2 und 154.9 pm). Die Strukturdaten von **19b** stimmen mit den für **19uClSi₂** auf MP2(fc)/6-31G*-Niveau berechneten Daten (151.3 und 155.4 pm)^[17] sehr gut überein. Die Ebenen des Dreirings und des Fünfrings bilden bei **19b** einen Winkel von 108.4°, bei **19uClSi₂**^[17] von 107.5°. Der Winkel zwischen dem Dreiring und dem Fünfring von **19c** beträgt 107.4°. Tabelle 26 zeigt gute Übereinstimmung zwischen experimentellen (**19c** und **19b**) und berechneten (**19uClSi₂**) Bindungsabständen wenn man den Einfluss der Substituenten berücksichtigt.

Tabelle 26: Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturdaten von **19c**, **19b** und **19uClSi₂**.

	C-B(3-Ring)	C-B(5-Ring)	C-C	B-O	Winkel [°]	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)
19c	152.8 / 153.7	155.2 / 154.9	166.1	139.9 / 139.3	107.4	72, 57
19b	149.9 / 151.3	157.4 / 155.7	172.2	137.1 / 138.5	108.4	67, 59
19uClSi₂	151.3	155.4	165.1	139.3	107.5	-



6.4.1.3 NMR-Untersuchungen an **19b**

In den Abbildungen 72 bis 74 sind die ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren von **19b** dargestellt.

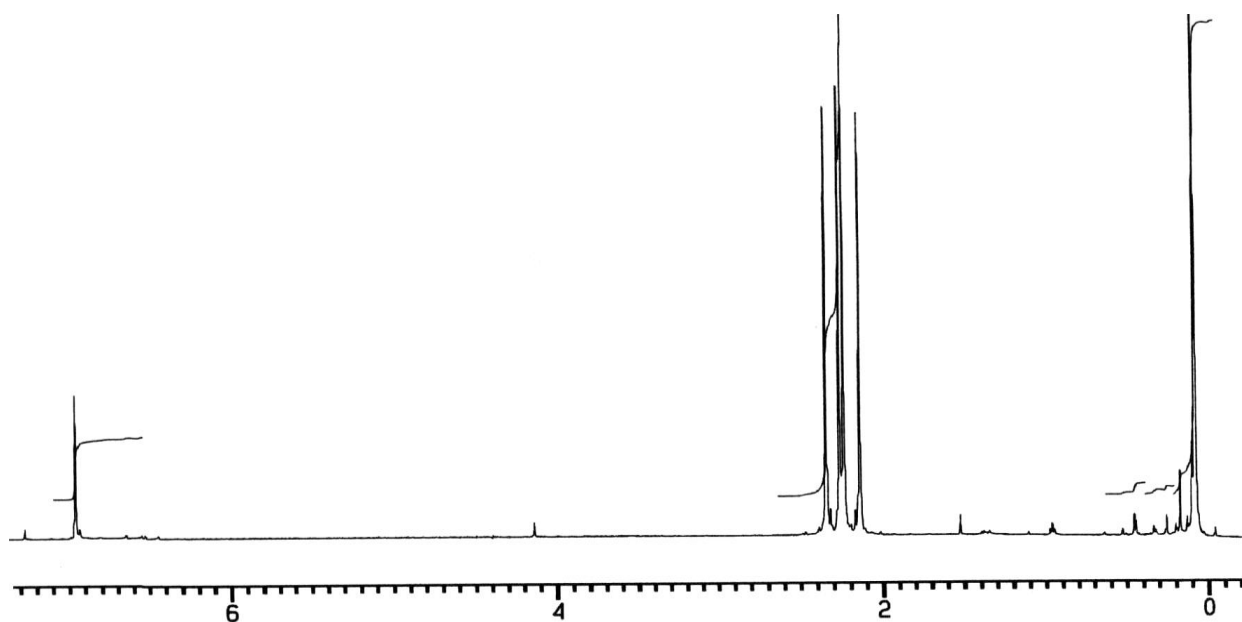


Abb. 72: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von **19b** in CDCl₃ bei RT.

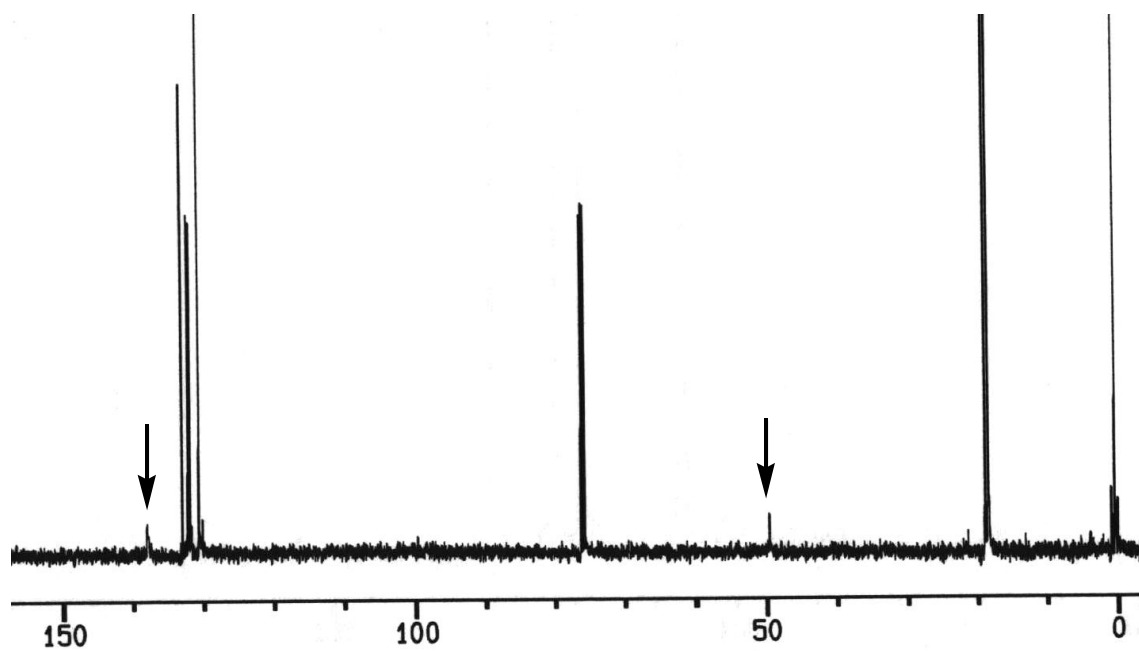


Abb. 73: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **19b** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen die Signale der gebundenen C-Atome.

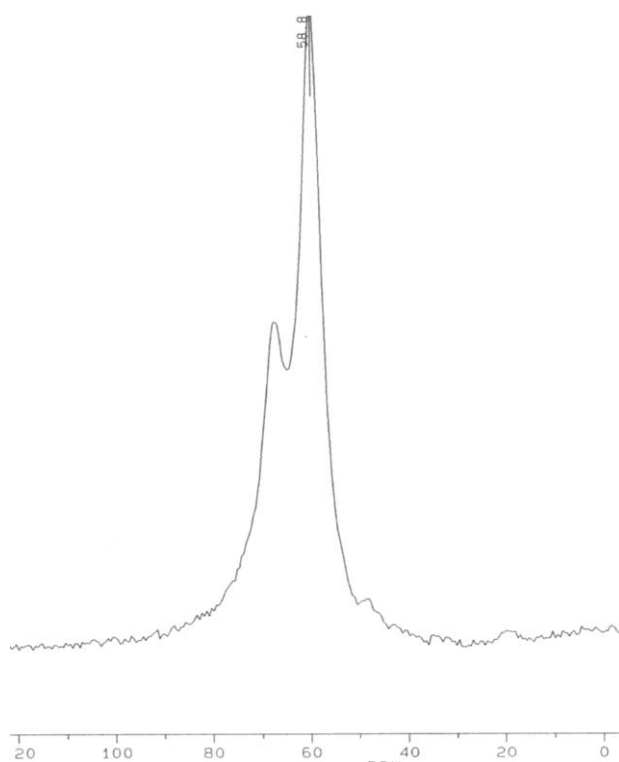


Abb. 74: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **19b** in CDCl_3 bei RT.

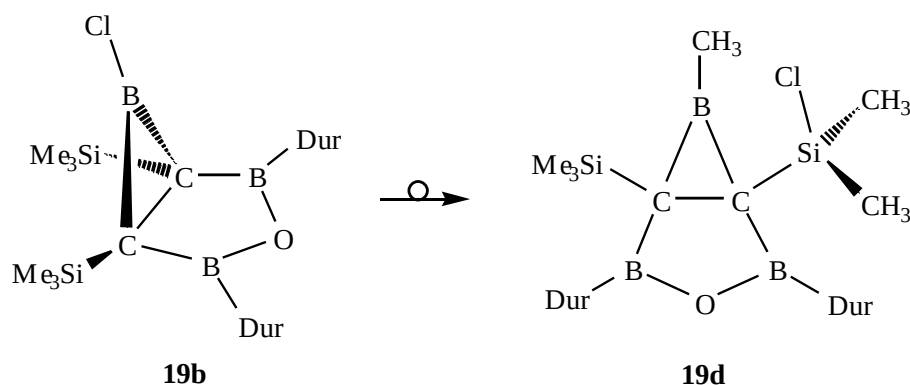
In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man jeweils Signale für äquivalente Silyl- und Durylgruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man bei 50.5 ppm ein breites Signal für die Gerüstkohlenstoffatome, die beide Trimethylsilylgruppen tragen, und bei 139.0 ppm erscheint ein breites Signal für die ipso-C-Atome. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben einem Singulett bei 0.06 ppm für die achtzehn Trimethylsilylprotonen die Signale von zwei äquivalente Durylgruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man nur ein Singulett bei 6.90 ppm für die beiden p-H-Atome. Den Durylmethylgruppen können vier Singuletts zwischen 2.13 und 2.30 ppm zugeordnet werden, die insgesamt die relative Intensität von acht Methylgruppen aufweisen. Man beobachtet für zwei Trimethylsilylgruppen ein Signal bei 0.06 ppm. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2) bei 67 ppm für das chloregebundene B-Atom und bei 59 ppm für die B-Atome, die an Sauerstoff gebunden sind. Das chloregebundene B-Atom in **19b** ist mit 67 ppm im Vergleich zu dem in **21b** (74 ppm) (s. Seite 69) deutlich abgeschirmt. Alle Befunde lassen sich erklären durch Hyperkonjugation der C-B-Bindungen des Fünfrings mit dem leeren Orbital am Boratom des Dreirings.^[16]

Tab. 27: Gegenüberstellung charakteristischer NMR-Daten der Verbindungen von **19a**, **19b** und **19c**.

	$\delta^{13}\text{C}(\text{C-Si})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{i-C})$	$\delta^{11}\text{B}(\text{3-Ring})$	$\delta^{11}\text{B}(\text{5-Ring})$
19b	50.5	139.0	67	59
19c	47.6	140.1	72	57
19a	41.5	140.4	46	57

6.4.2 Spontane Isomerisierung des Chloroxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19b**

19b wandelt sich in CHCl_3 bei RT in ca. einer Stunde in das Umlagerungsprodukt **19d** um. Die Konstitution von **19d** ergibt sich aus den Spektren der Abb. 75-78. Auch beim Schmelzen von **19b** bei 194 °C erhält man das Umlagerungsprodukt **19d** quantitativ in NMR-spektroskopischer Reinheit.



6.4.2.1 NMR-Untersuchungen an 19d

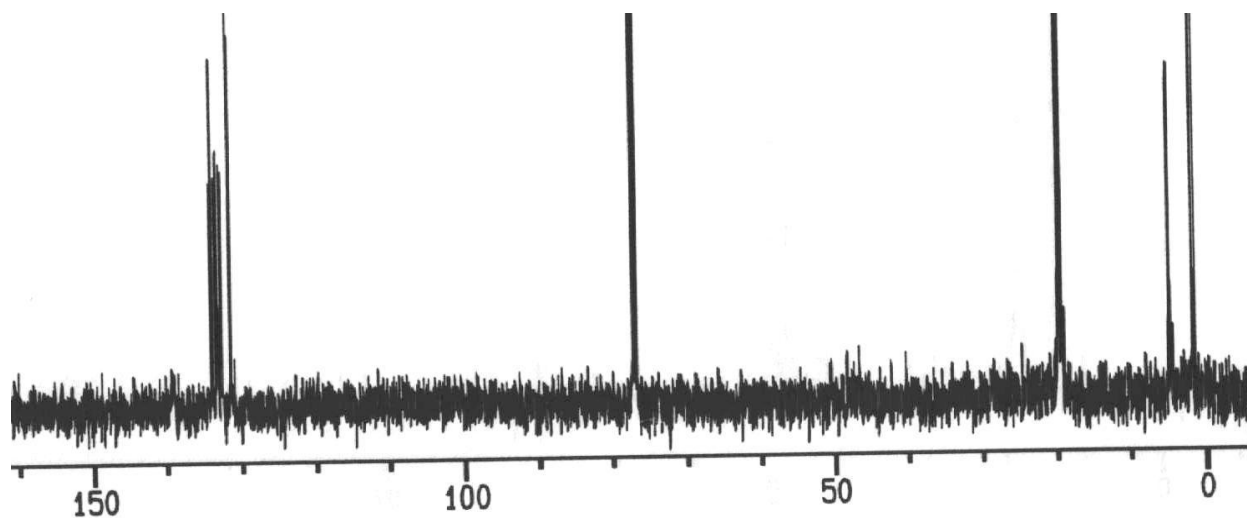


Abb. 75: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **19d** in CDCl_3 bei RT.

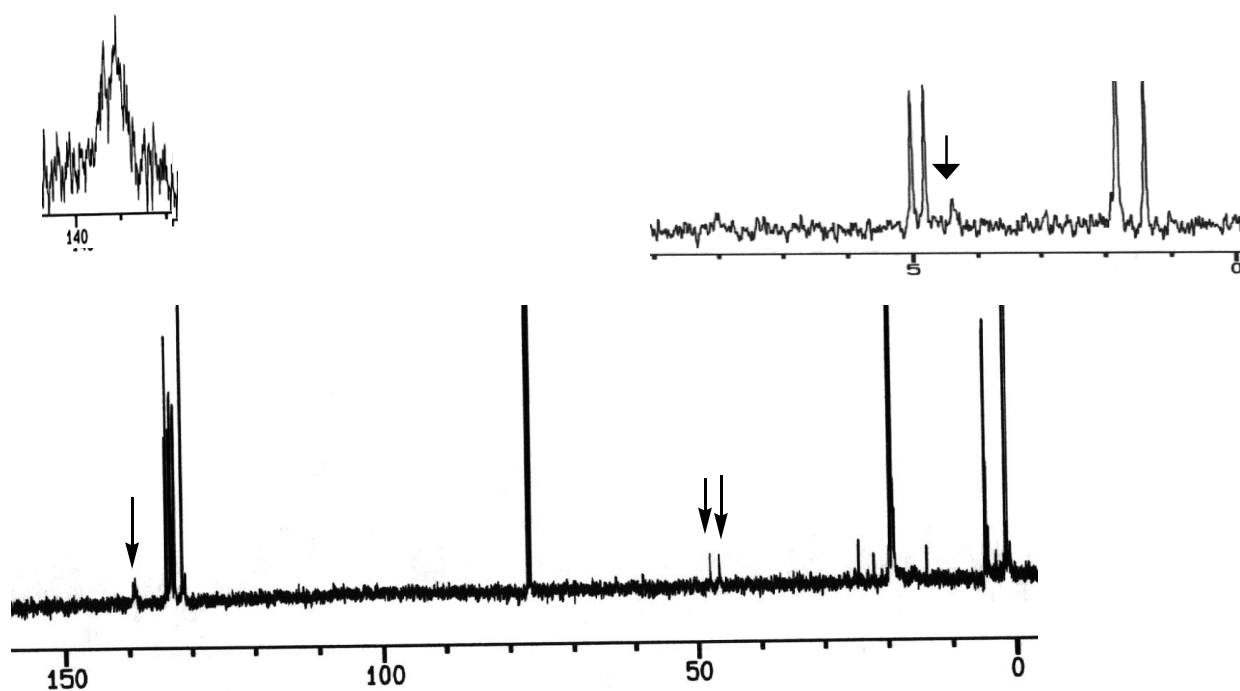


Abb. 76: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(69\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **19d** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Die Inserts zeigen die Bereiche von 0-10 ppm und 139-140 ppm.

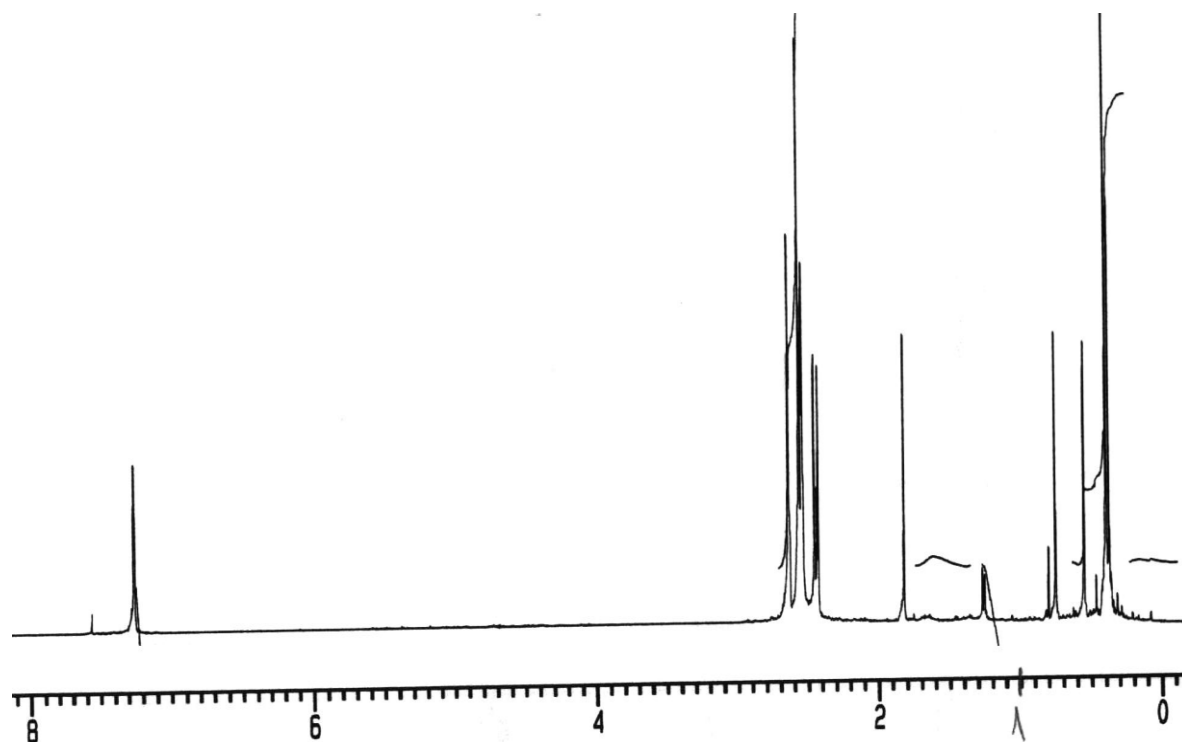


Abb. 77: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **19d** in CDCl_3 bei RT.

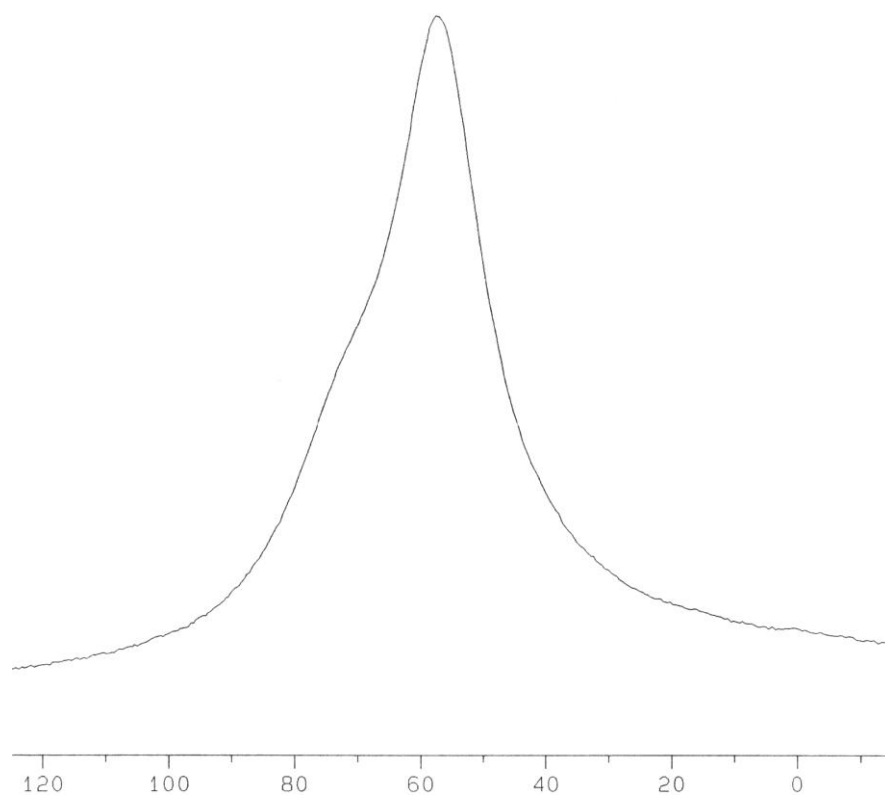
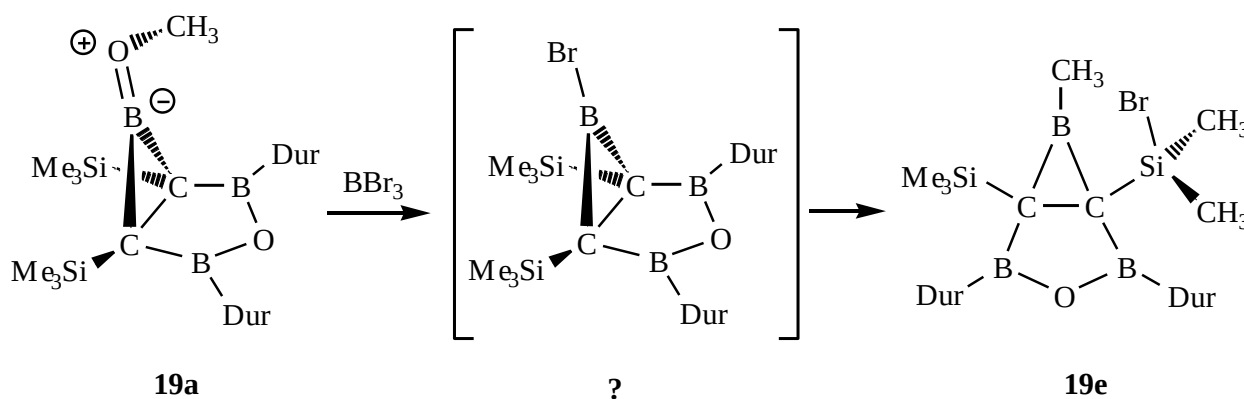


Abb. 78: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **19d** in CDCl_3 bei RT.

In ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren findet man Signale für jeweils zwei verschiedene Duryl- und Silylgruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben einem Singulett bei 0.06 ppm für die Trimethylsilylgruppe Signale bei 0.15 und 0.35 ppm für diastereotop Methylgruppen und ein Singulett bei 1.42 ppm für die Methylprotonen am Boratom. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale bei 4.8 und 5.0 ppm für diastereotop Methylgruppen am Si-Atom. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(69\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein breites Signal bei 4.4 ppm für die Methylgruppe am Boratom im Dreiring und bei 46.7 und 48.2 ppm zwei Signale für die Gerüstkohlenstoffatome. Bei 139.0 und 139.3 ppm findet man zwei breite intensitätsschwache Signale für i-C-Atome. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint bei 56 ppm ein breites Signal für die drei B-Atome.

6.5 Bromierung des Methoxyoxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19a**

Bei der Umsetzung von **19a** mit Bortribromid bei $-68\text{ }^\circ\text{C}$ in Pentan und anschließender Erwärmung auf RT entsteht ein Produkt, aus dem man durch Kristallisation aus Pentan einen Feststoff erhält, dem wir aufgrund seiner ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten die Konstitution des Methyloxatriborabicyclohexans **19e** zuordnen. In **19e** ist bei dem das Br-Atom an die Dimethylsilylgruppe und eine Methylgruppe an das B-Atom im Dreiring gebunden. Das Produkt ist der Verbindung **19d** ähnlich, anstelle des Cl-Atoms tritt hier das Br-Atom. Das primär gebildete Bromoxatriborabicyclo[3.1.0]hexan kann man wahrscheinlich bei tieferen Temperaturen isolieren.



6.5.1 NMR-Untersuchungen an **19e**

In den Abbildungen 79 bis 81 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **19n** dargestellt.

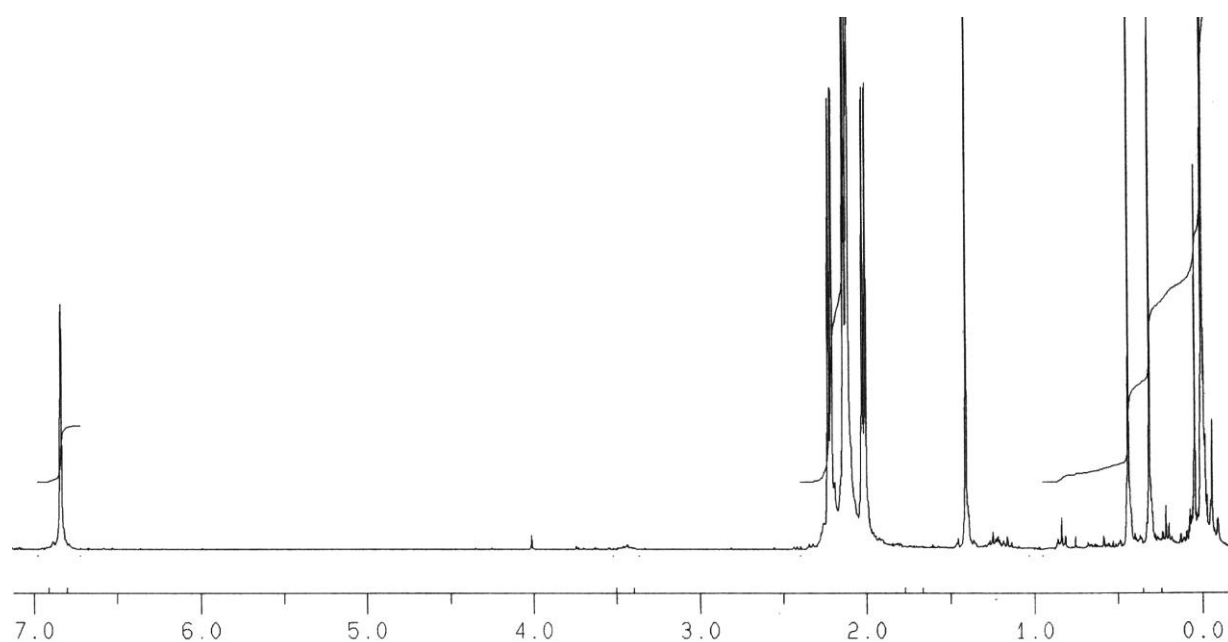


Abb. 79: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **19e** in CDCl_3 bei RT.

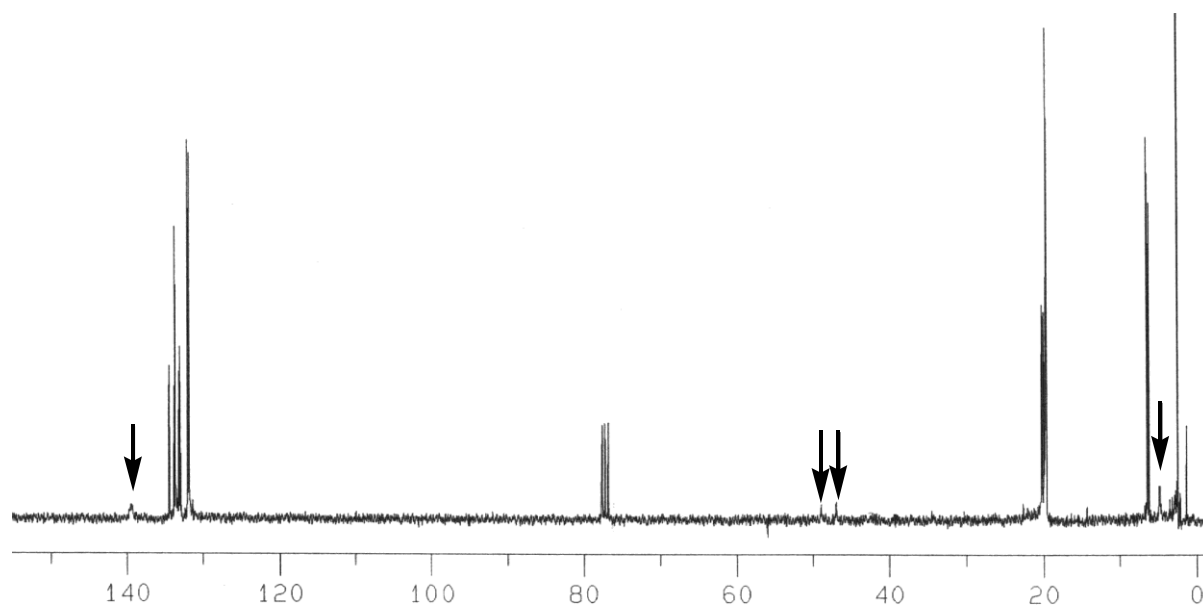


Abb. 80: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **19e** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

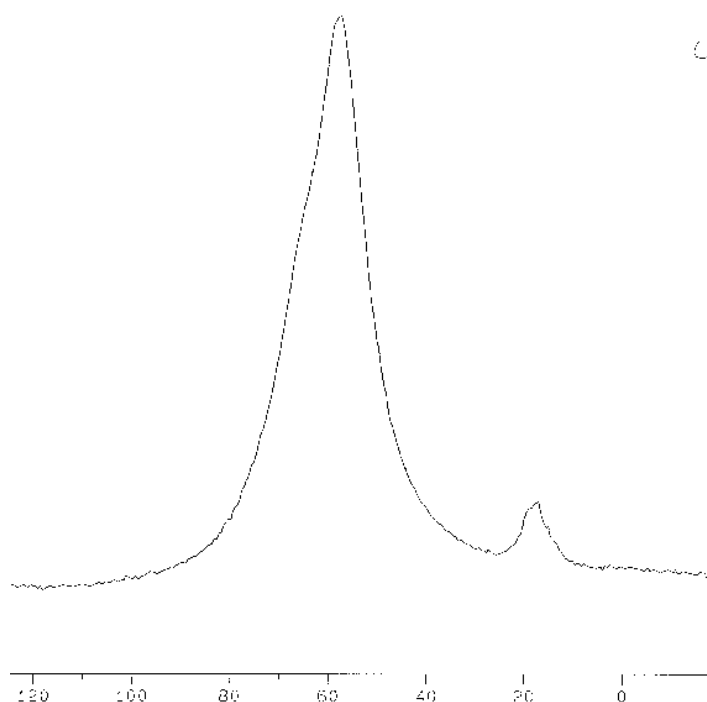


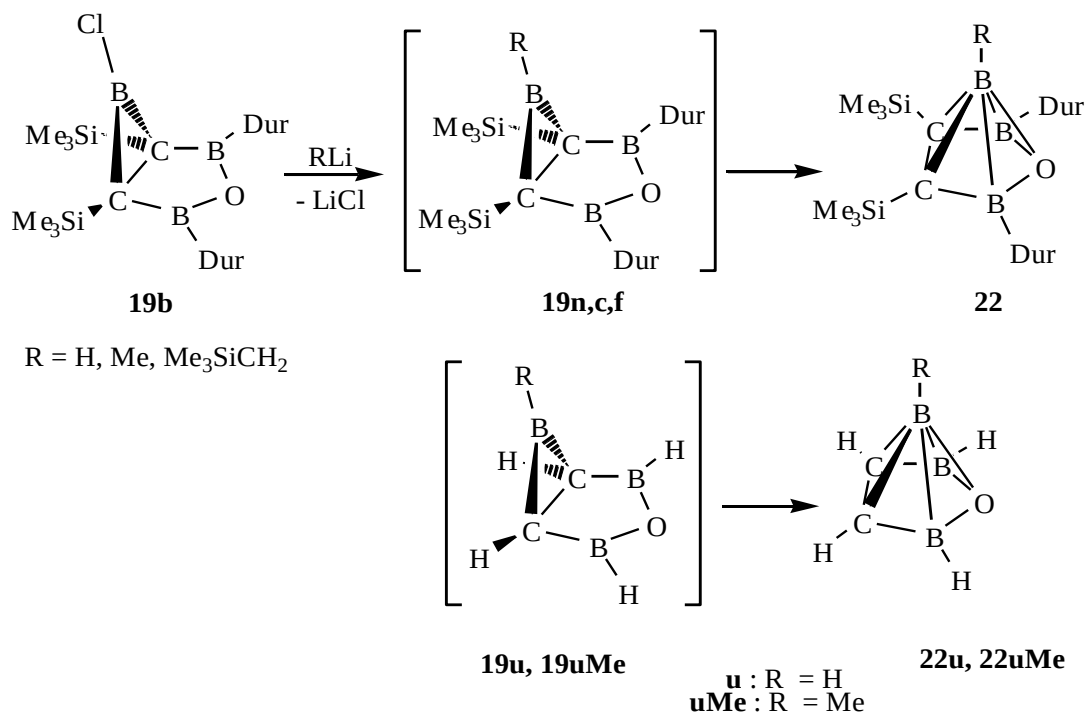
Abb. 81: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **19e** in CDCl_3 bei RT.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **19e** beobachtet man ein breites Signal bei 4.5 ppm für die Methylgruppe am Boratom im Dreiring und weitere zwei Signale bei 5.9 und 6.1 ppm für diastereotope Methylgruppen am Silicium. Bei 46.7 und 48.6 ppm erkennt man zwei Signale für die Gerüstkohlenstoffatome und im Methyl- bzw. Aromatenbereich treten Signale für zwei borgebundene Durylreste auf. Bei 139.1 und 139.3 ppm findet man ein unaufgelöstes breites Signal für ipso-C-Atome. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben einem Singulett bei 0.03 ppm für die Trimethylsilylprotonen Signale bei 0.31 und 0.43 ppm für diastereotope Methylprotonen. Bei 1.40 ppm erscheint ein Singulett, das den Methylprotonen am Boratom zuzuordnen ist.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint bei 58 ppm ein breites Signal für die drei B-Atome.

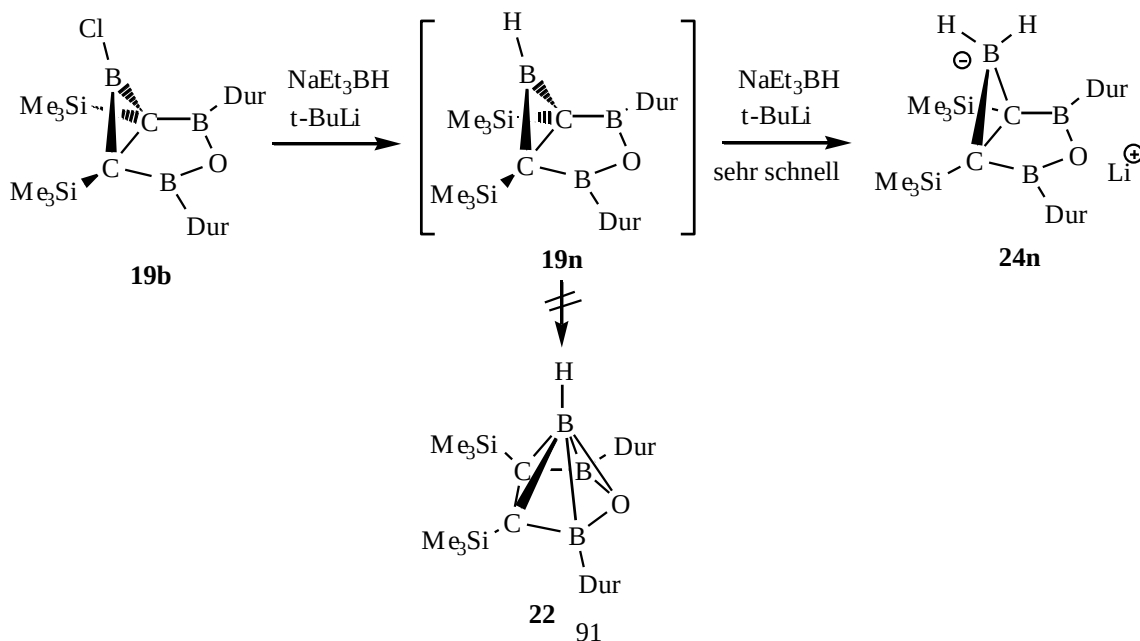
6.6 Versuche zum Austausch des Chlors von Chloroxatriborabicyclohexan **19b** mit Hydriden

Der Chlorbicyclus **19b** sollte durch Austausch von Cl gegen H bzw. Alkyl oder Aryl über die Bicyclen **19b** in Polyeder **22** umgewandelt werden. Optimierung der Geometrie der Prototypen **19u** und **19uMe** ohne Silyl- und Durylsubstituenten ergibt auf MP2/6-316G*-Niveau die Polyeder **22u** und **22uMe** als Energieminima.^[17]



6.6.1 Umsetzung von **19b** mit NaEt_3BH

Beim Versuch, das Chloratom von **19b** mit äquimolaren Mengen verschiedener Hydrid-donatoren (NaEt_3BH , $t\text{-BuLi}$) gegen ein Wasserstoffatom auszutauschen, erhielten wir nicht das erwartete **19n** bzw. **22** sondern das Hydrid-Addukt **24n**.



6.6.1.1 NMR-Untersuchungen an **24n**

In den Abbildungen 82 bis 85 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **24n** dargestellt.

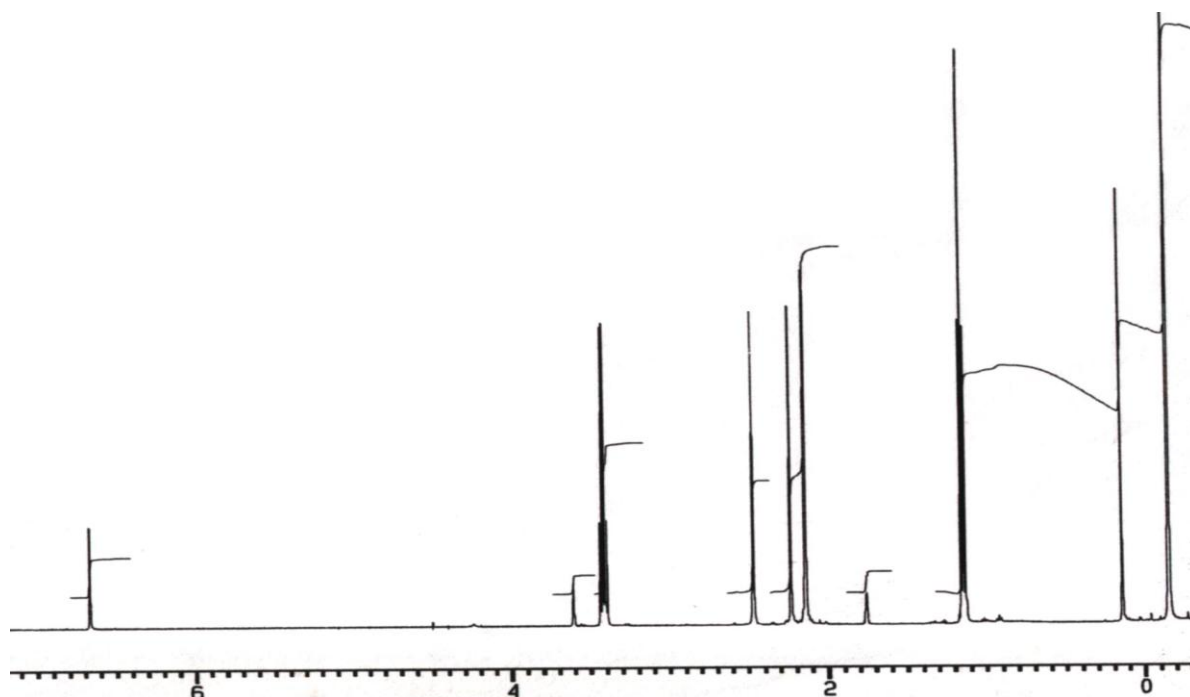


Abb. 82: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **24n** in THF-d_8 bei RT.

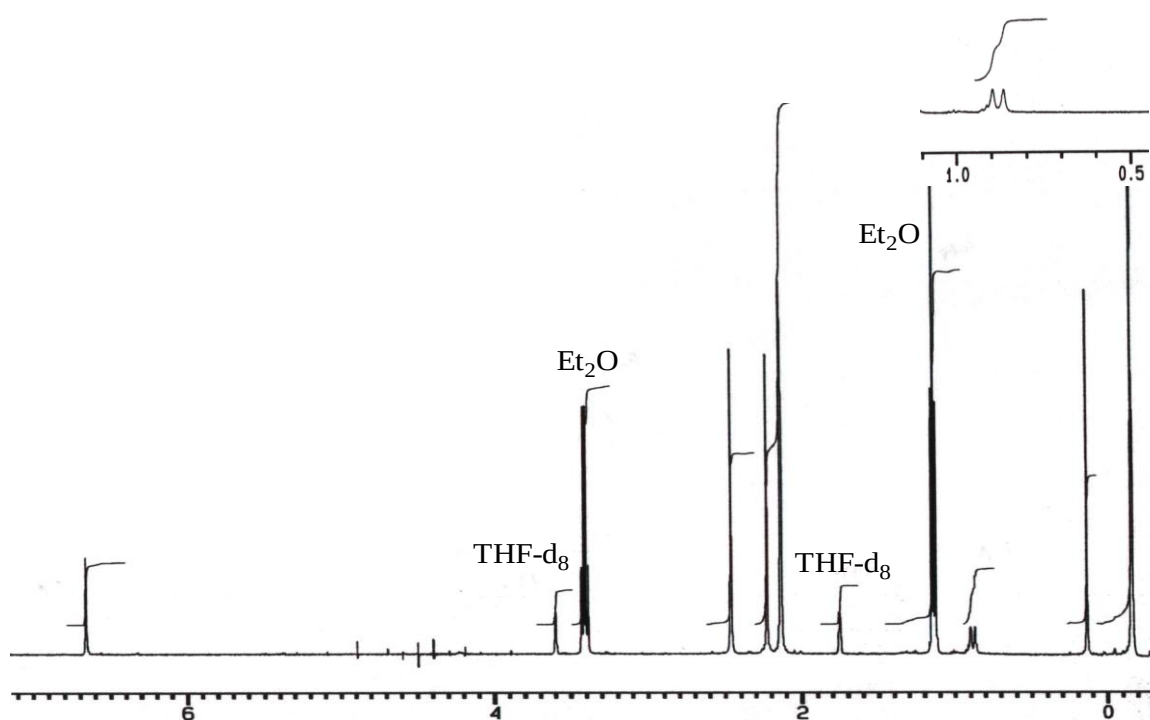


Abb. 83: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (500 MHz) von **24n** in THF-d_8 bei RT. Das Insert zeigt den Bereich von 0.5-1.0 ppm.

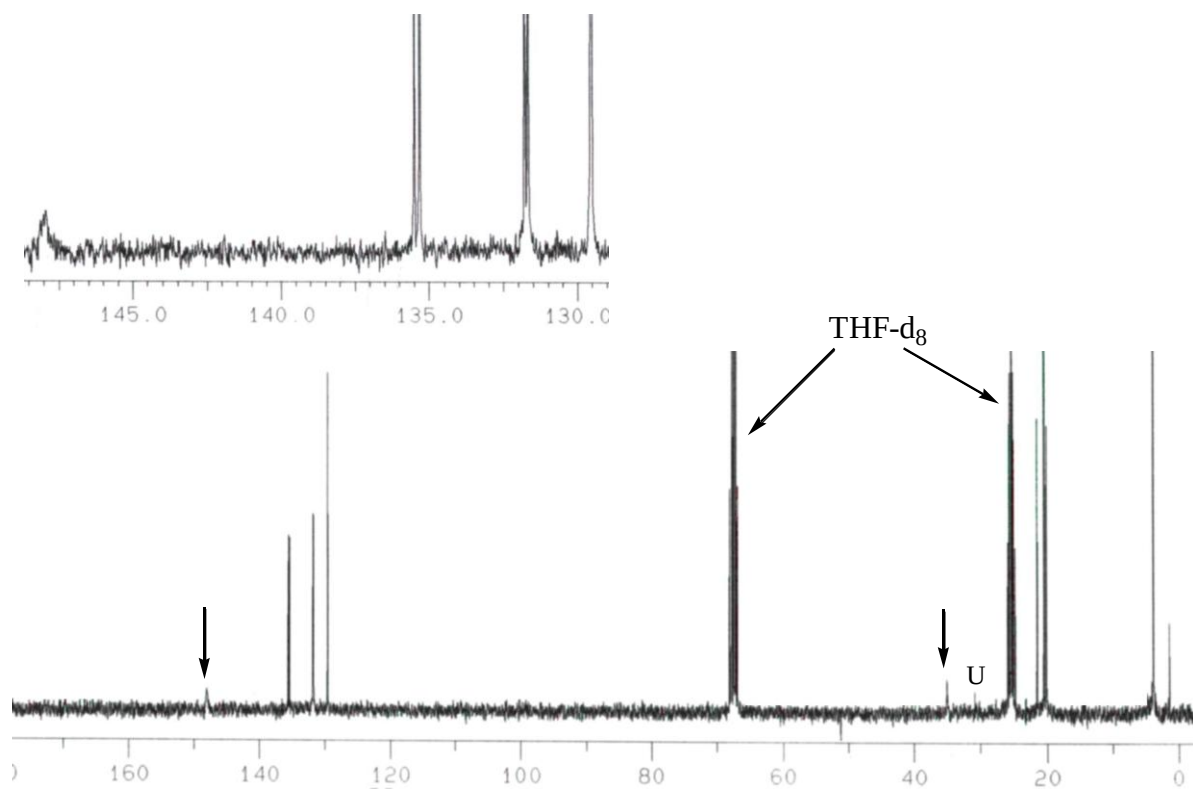


Abb. 84: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **24n** in THF-d_8 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich von 130–150 ppm. (U = Verunreinigung).

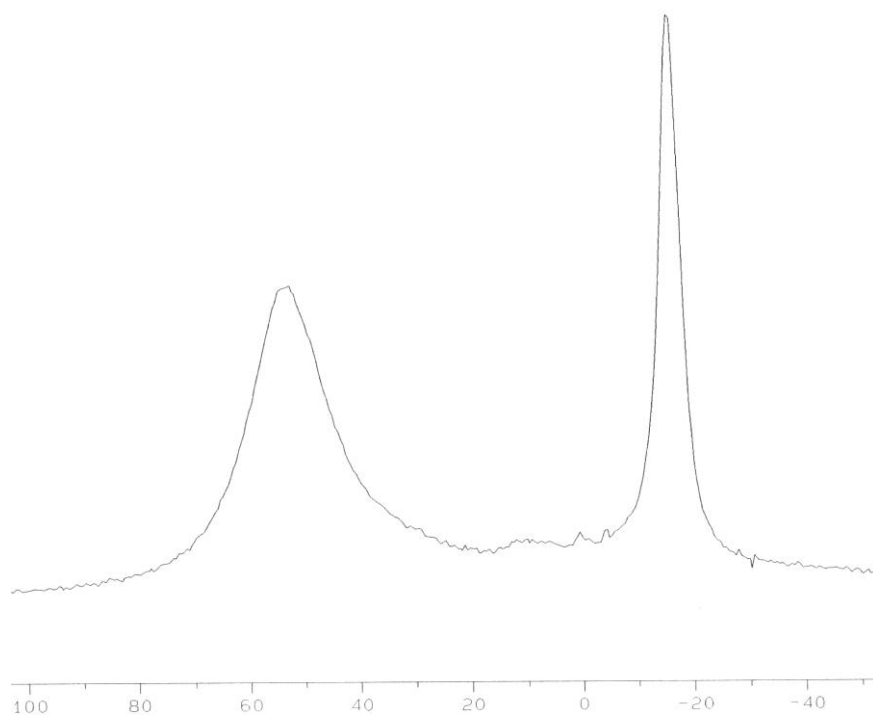


Abb. 85: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **24n** in THF-d_8 bei RT.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man jeweils Signale für äquivalente Silyl- und Durylgruppen. Infolge von gehinderter Rotation beobachtet man für die Durylgruppen in den ^{13}C -NMR-Spektren sechs Signale, von denen das breite Signal bei 147.8 ppm den ipso-C-Atome zugeordnet wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man im aliphatischen Bereich außer drei Signalen für die Durylreste ein breites Signal bei 35.0 ppm für die beiden Gerüstkohlenstoffatome. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwei breite Signale bei 0.85 und 0.88 ppm für die borgebundenen H-Atome am Dreiring. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale bei -16 und 53 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2), die wir den tetra- bzw. trikoordinierten B-Atomen zuordnen. Tabelle 28 zeigt, daß eine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimentellen und für **24u** berechneten^[17] chemischen Verschiebungen der Gerüstatome besteht, wenn man den Einfluss der Substituenten berücksichtigt.

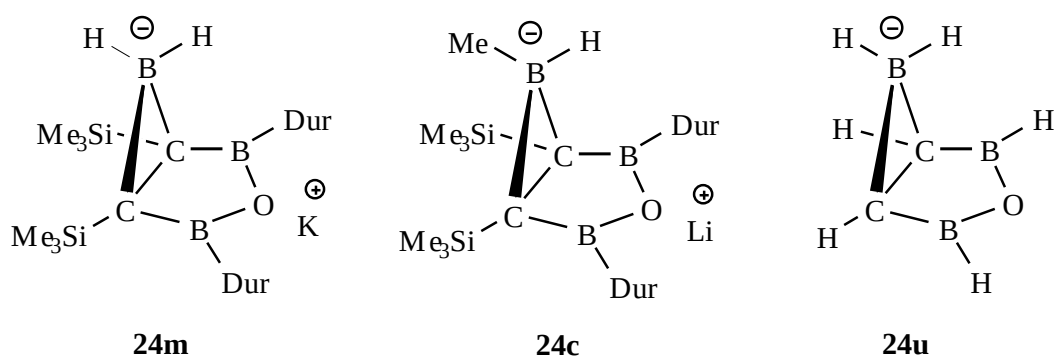


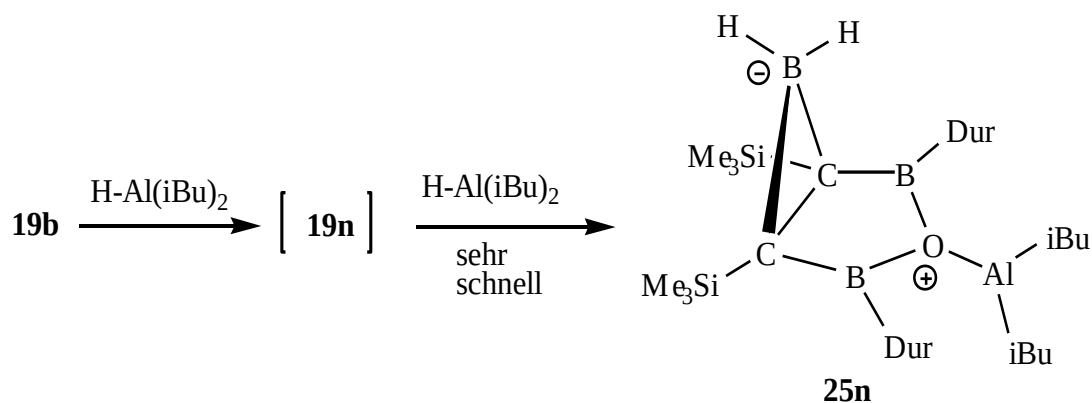
Tabelle 28: Ausgewählte experimentelle und berechnete chemische Verschiebungen (ppm) von Gerüstatomen.

	Kation	$\delta^{11}\text{B}$ (5-Ring)	$\delta^{11}\text{B}$ (3-Ring)	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$ (BH)
24n	Li^+	53	-16	35.0	0.85 / 0.88
24m ^[13]	K^+	53	-16	36.5	0.88 / 0.95
24c	Li^+	52	-9	44.2	
24u		40	-27	22.9	

Für die Konstitution **24n** sprechen alle spektroskopischen Daten, insbesondere die Signale für zwei verschiedene borgebundene H-Atome im ^{11}B -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 65). Umsetzungen von **24n** mit verschiedenen Hydrid-Akzeptoren ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Me_3OBF_4 , BCl_3 , MeI) führten zu einem Produktgemisch, das kein ^{11}B -Signal im für **22** zu erwartenden Bereich (vergl. **22u**) zeigt.

6.6.2 Umsetzung von 19b mit Diisobutylaluminiumhydrid

Durch Umsetzung von **19b** mit Diisobutylaluminiumhydrid als Hydrid-donator erhält man ein Hydrid-Addukt, dem wir aufgrund seiner ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten die Konstitution von **25n** zuordnen. **25n** ist das erste Zwitterion mit einem Aluminyldiboryloxonium-Kation.



6.6.2.1 NMR-Untersuchungen an 25n

In den Abbildungen 86 bis 89 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **25n** dargestellt.

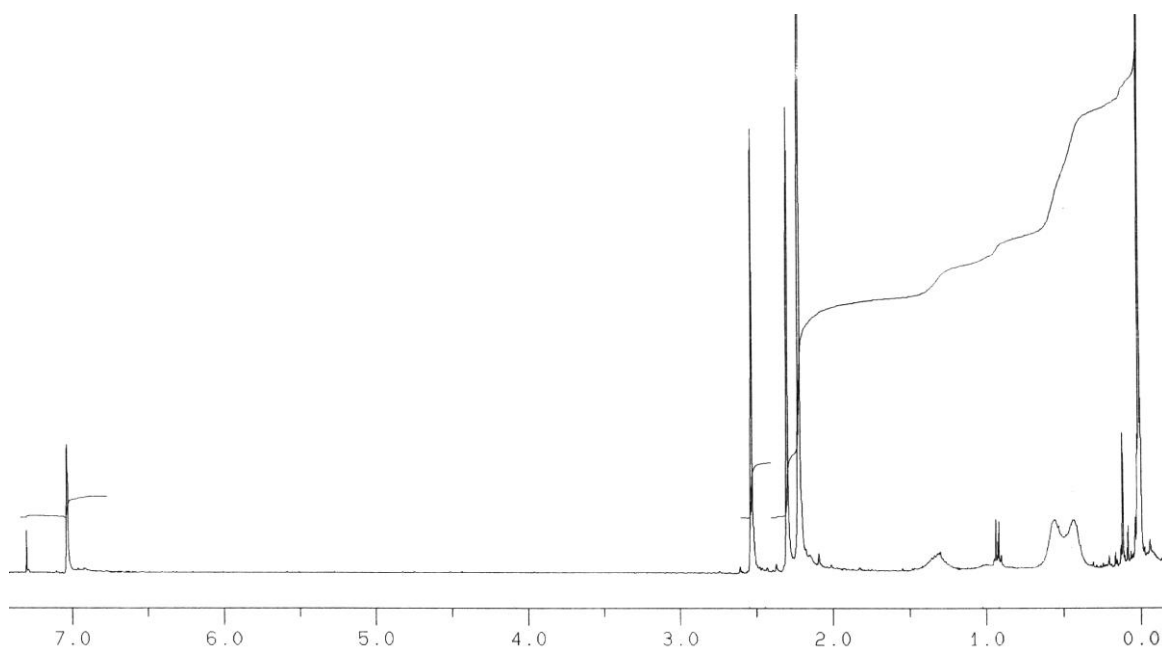


Abb. 86: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **25n** in CDCl_3 bei RT.

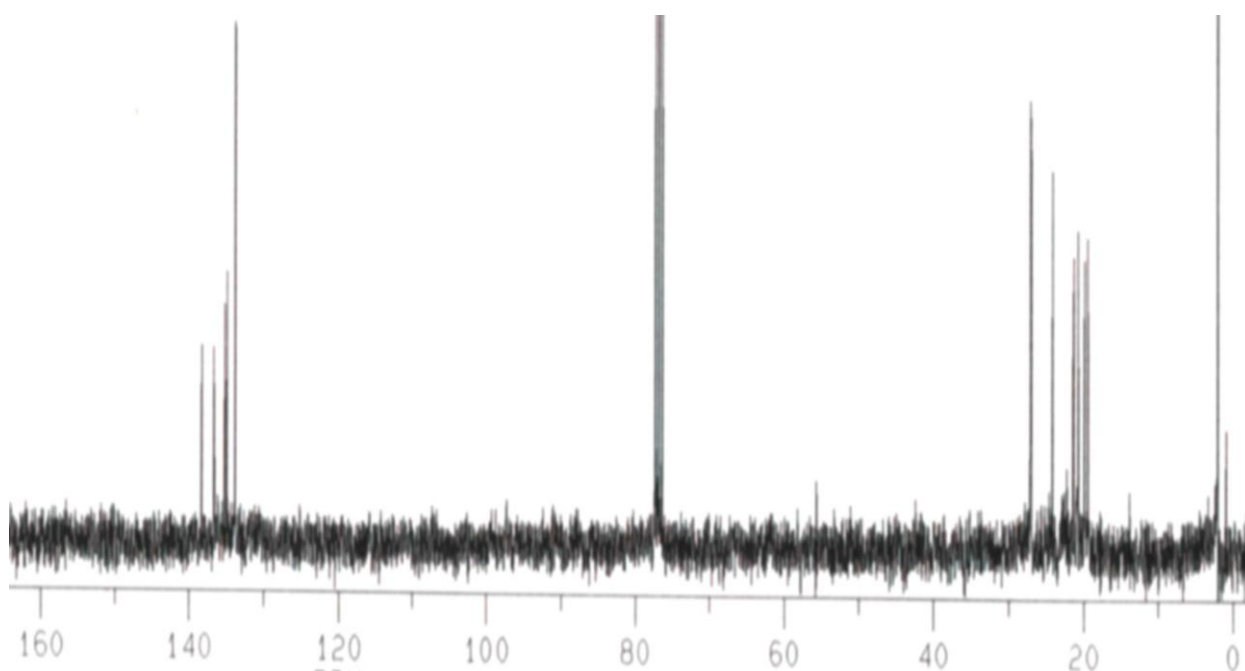


Abb. 87: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **25n** in CDCl_3 bei RT.

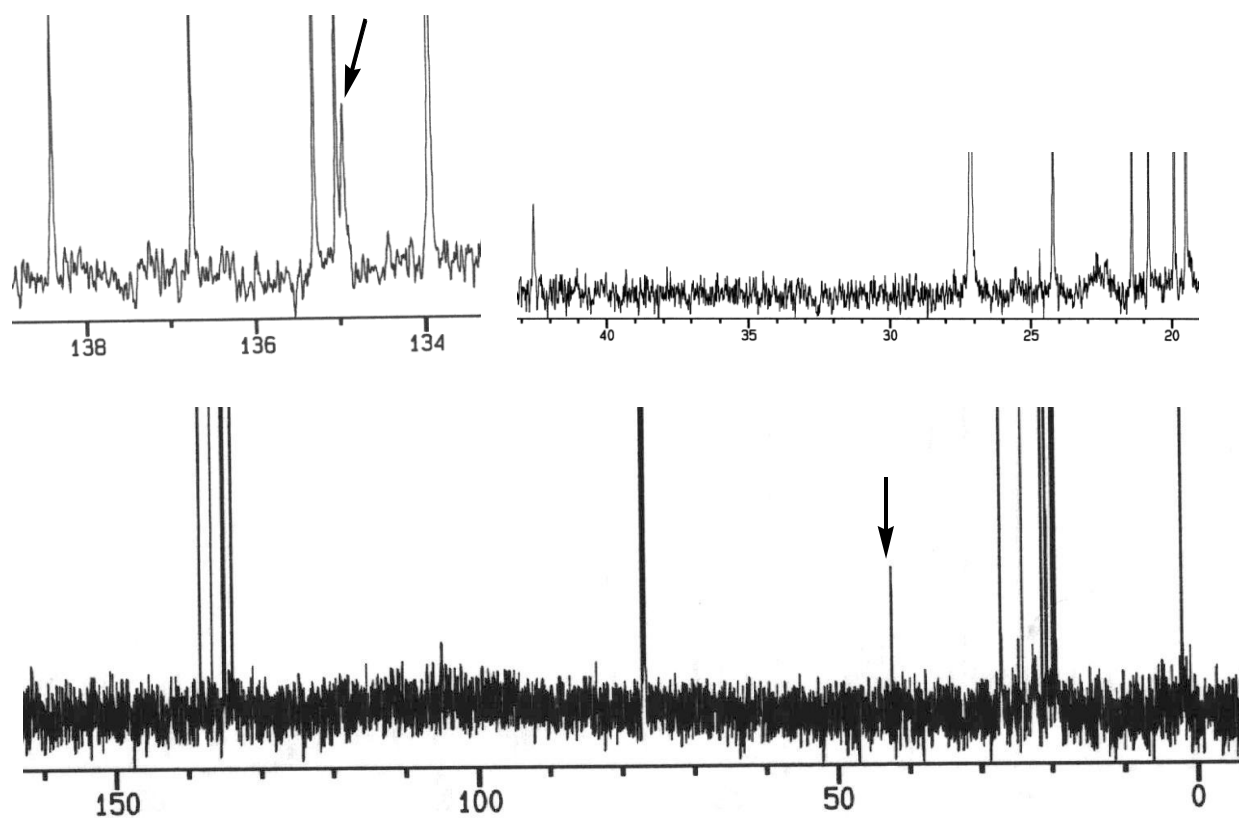


Abb. 88: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **25n** in CDCl_3 bei RT. Die Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Die Inserts zeigen die Bereiche von 19-43 ppm und 133-139 ppm.

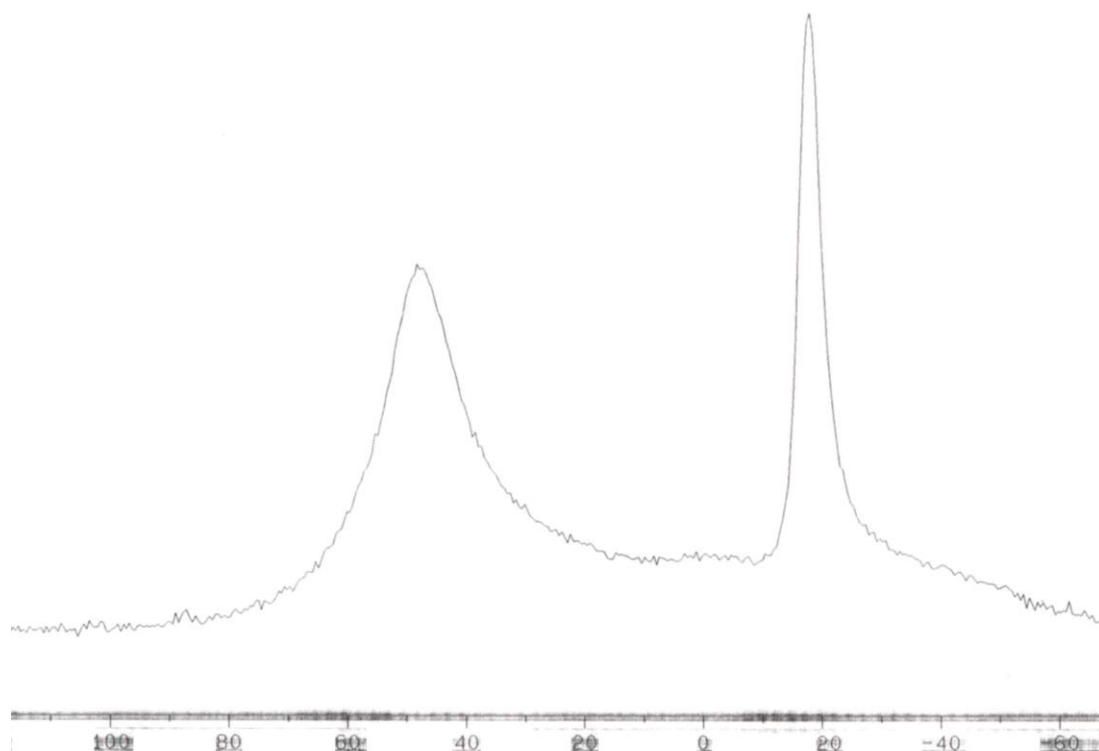
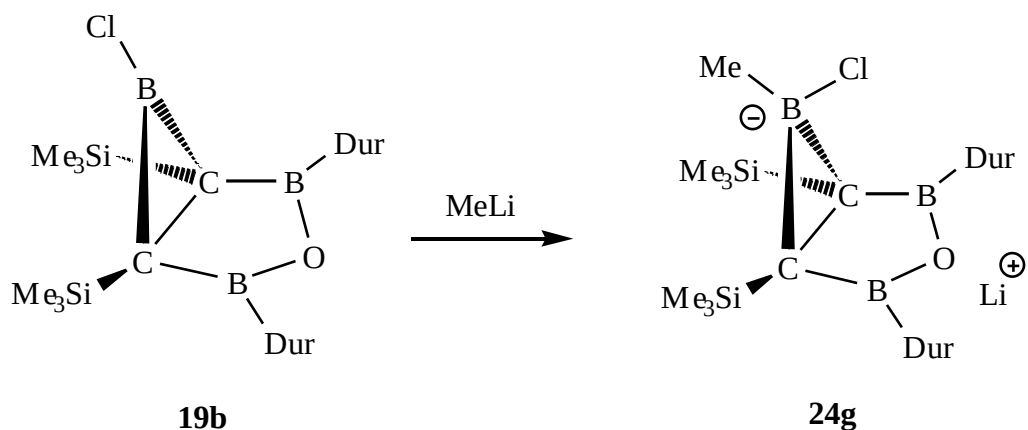


Abb. 89: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **25n** in CDCl_3 bei RT.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen Signale für äquivalente Silyl- und Durylgruppen. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man im aromatischen Bereich fünf Signale, von denen das bei 134.9 ppm den ipso-C-Atomen zugeordnet wird, da es bei Entkopplung mit der 46 ppm entsprechenden Frequenz eine deutliche Aufschärfung erfährt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man im aliphatischen Bereich außer den vier Signalen der Durylreste noch drei Signale bei 22.7, 24.1 und 27.1 ppm für die Isobutylgruppen. Das breite Signal bei 22.7 ppm wird den aluminiumgebundenen C-Atomen zugeordnet. Des weiteren findet man bei 42.6 ppm ein breites Signal für zwei Gerüstkohlenstoffatome. In ^1H - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren treten Signale im Methyl- bzw. Aromatenbereich für die Durylgruppen auf. Die Signale für die Isobutylgruppe und die Wasserstoffatome am Bor im Dreiring konnten nicht lokalisiert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2) bei -18 und 48 ppm, die wir den tetrakoordinierten bzw. sauerstoffgebundenen B-Atomen zuordnen.

6.7 Reaktionen des Chloroxatriborabicyclohexans **19b** mit Methylierungsagenzien

Die Reaktion von **19b** mit MeLi in Pentan bei RT führt zu einem Additionsprodukt, in dessen ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei 1 und 57 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2) erscheinen. Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten mit denen des bekannten Borats **24n** (s. Seite 84) legt nahe, für die erhaltene Verbindung die Konstitution **24g** vorzuschlagen.



6.7.1 NMR-Untersuchungen an **24g**

In den Abbildungen 90 bis 92 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **24g** dargestellt.

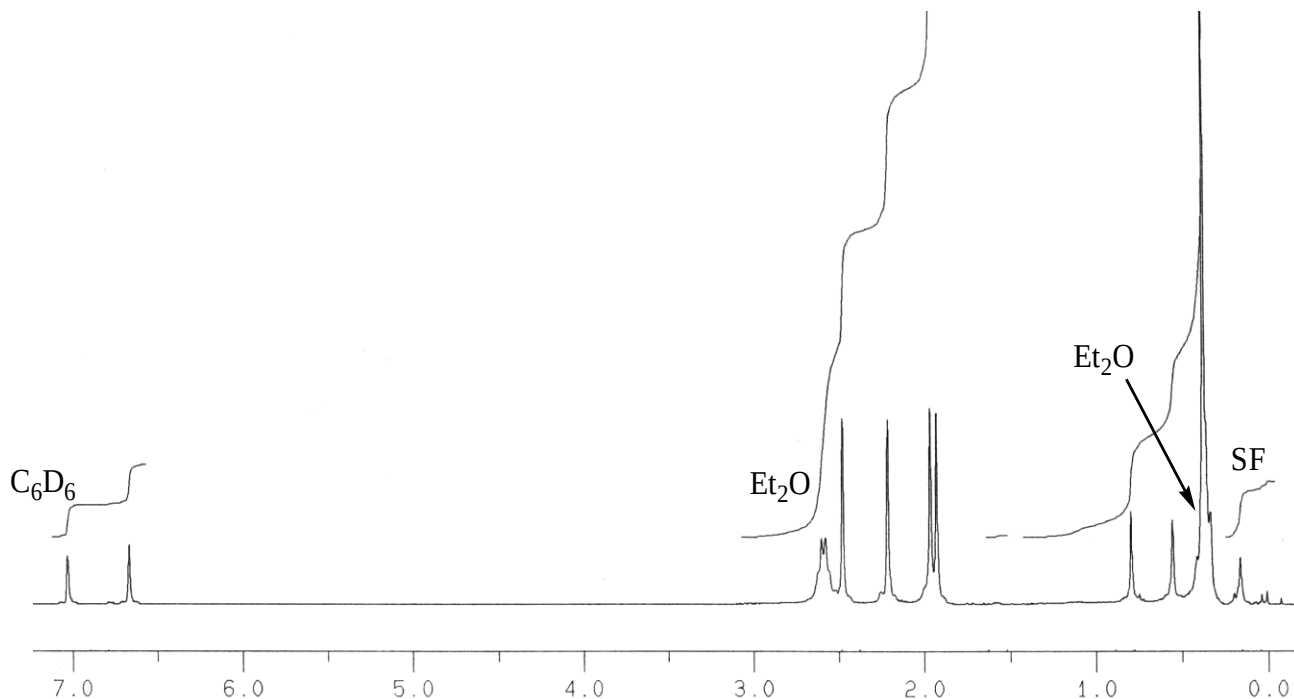


Abb. 90: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **24g** in C_6D_6 bei RT.

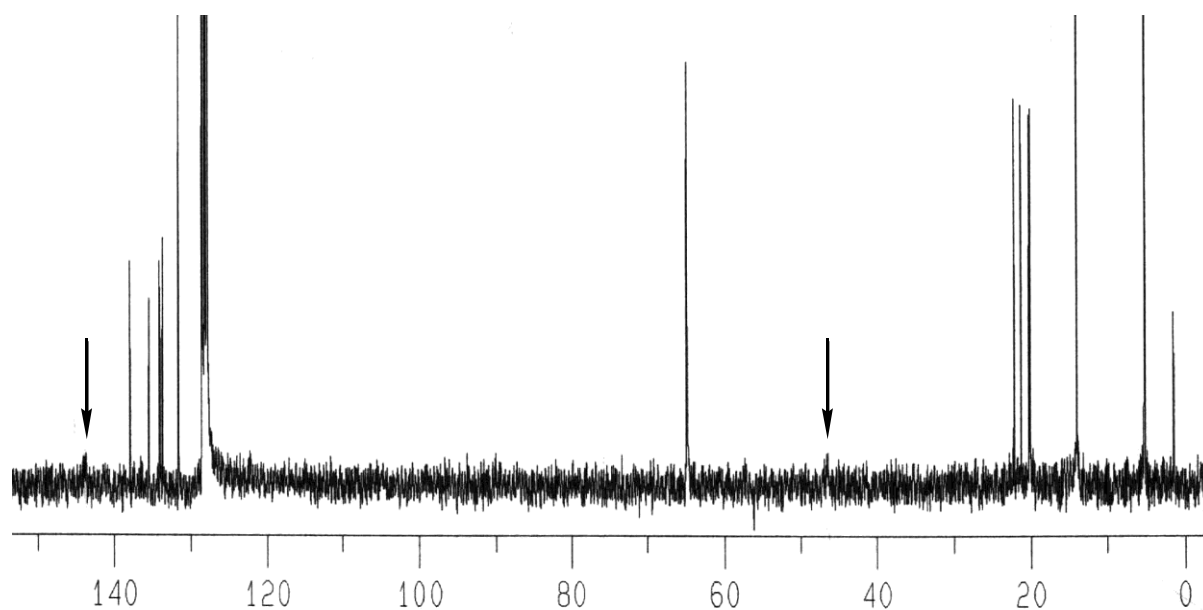


Abb. 91: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **24g** in C_6D_6 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

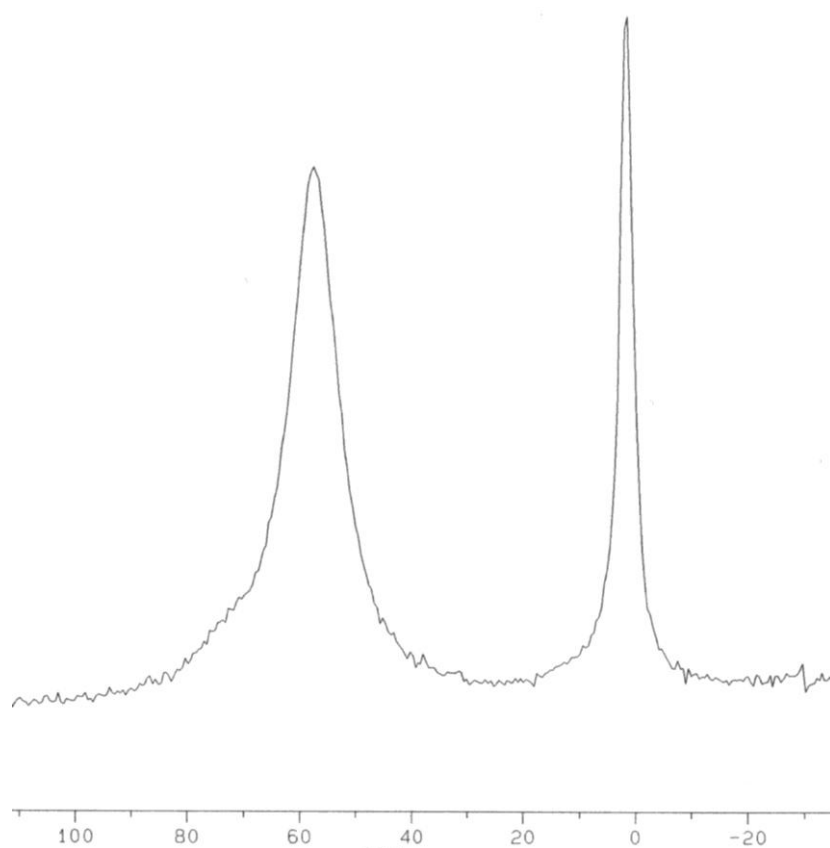
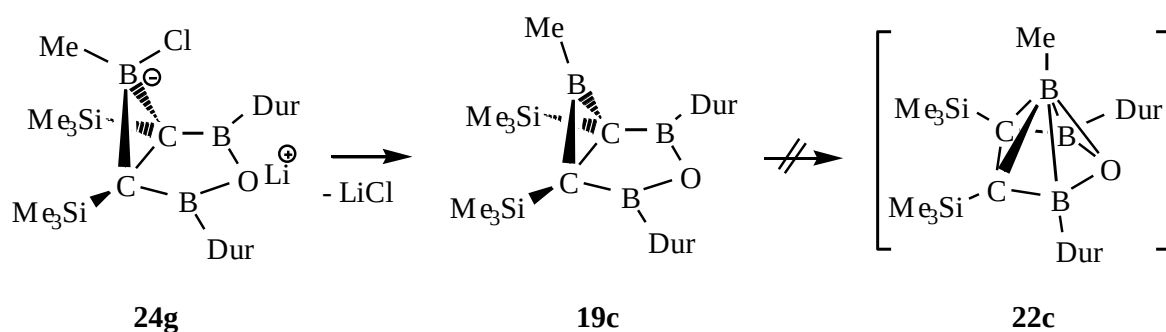


Abb. 92: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **24g** in CDCl_3 bei RT.

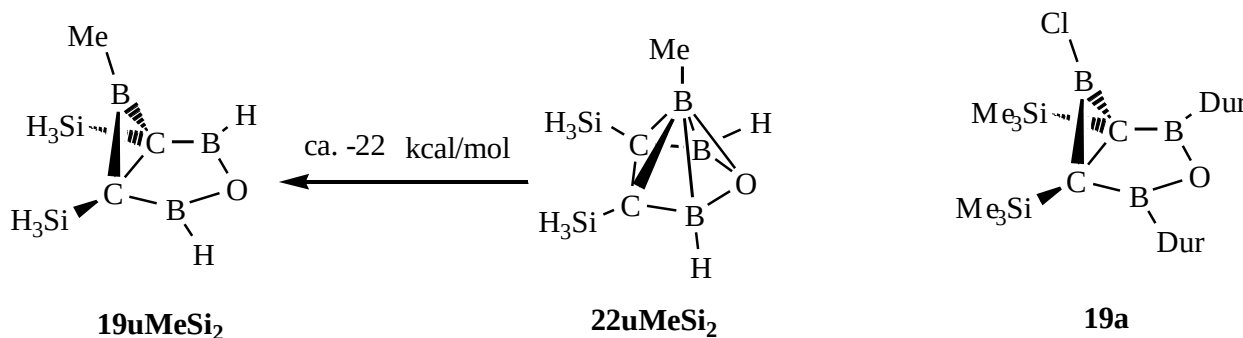
Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt bei RT zwei Signale bei 1 und 57 ppm, die dem tetrakoordinierten B-Atom im Dreiring bzw. den sauerstoffgebundenen B-Atomen zugeordnet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man Signale für eine Sorte von Duryl- und Trimethylsilylprotonen. Im Methylbereich zeigen sich Signale bei 2.65, 2.38, 2.13 und 2.10 ppm für zwei verschiedene Durylreste und bei 0.54 ppm ein Singulett für die Trimethylsilylprotonen. Für die borgebundenen Methylprotonen ist im ^1H -NMR-Spektrum bei RT kein Signal zu beobachten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man ein breites Signal bei 46.5 ppm für die Gerüst-C-Atome und bei 144.1 ppm ein breites Signal für die i-C-Atome. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man bei RT kein Signal für das borgebundene Methylkohlenstoffatom.

6.7.2 Synthese des Methyloxatriborabicyclohexans **19c**

Das Additionsprodukt **24g** spaltet beim Rühren bei RT in Pentan in ca. vier Wochen langsam LiCl ab. Das entstandene Produkt zeigt aber keine für das apikale Boratom von **22c** zu erwartende ^{11}B -Verschiebung von ca. -25 (vergl. **22uMeSi₂**) sondern ^{11}B -Verschiebungen von 72 und 57 für den Bicyclus **19c**. Chloroxatriborabicyclohexan **9a** hat ähnliche ^{11}B -Verschiebungen (78, 58 ppm) wie **19c**. Der Strukturvorschlag für **19c** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



Rechnungen auf GIAO-SCF/6-31G*//MP2/6-31G*-Niveau ergeben, daß der Bicyclus **19uMeSi₂** um ca. 22 kcal/mol energieärmer ist als der Polyeder **22uMeSi₂**.^[17]



6.7.2.1 Kristallstruktur des Methyloxatriborabicyclohexans **19c**

6.7.2.1.1 Kristallgewinnung

19c kristallisiert beim langsamen Abkühlen aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei -35 °C in Form von farblosen, unregelmäßigen Kristallen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler auf eine Glaskapillare geklebt und bei 193 K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem vermessen. Die Strukturaufklärung wurde ebenfalls von Frau G. Geiseler durchgeführt.

6.7.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung **93** zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **19c**, in Tabelle 29 sind die wichtigsten Bindungsdaten aufgeführt.

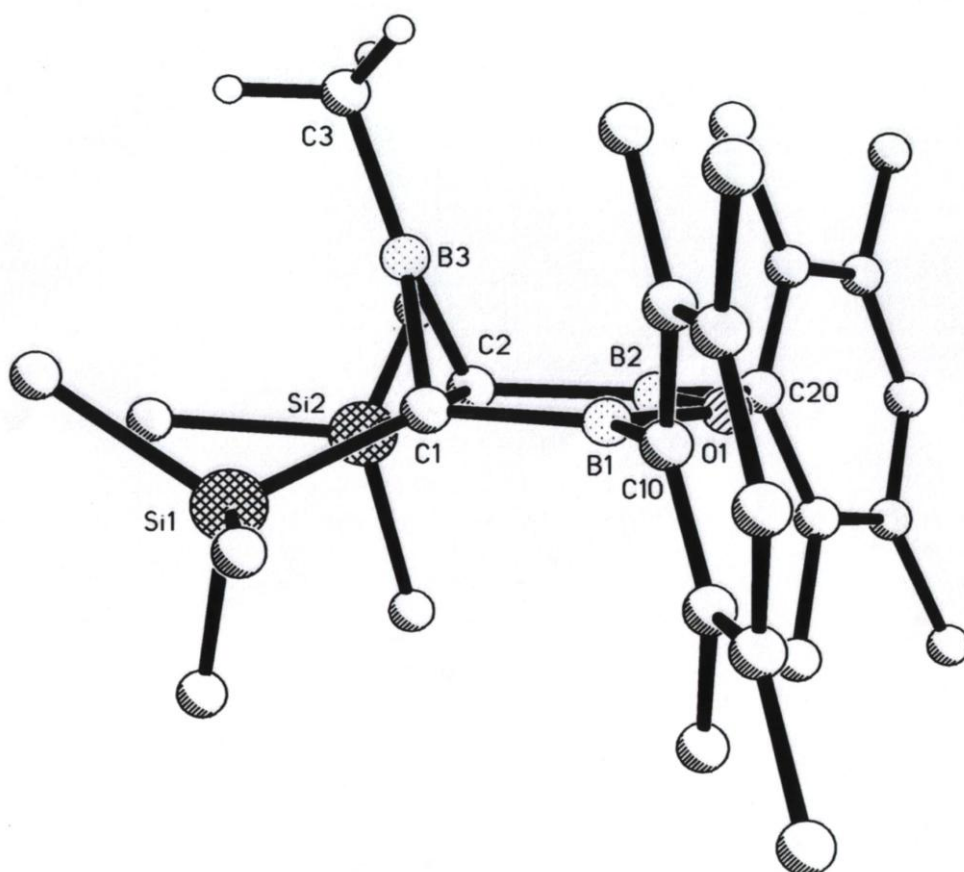


Abb. 93: Molekülstruktur von **19c** in Kristall.

Tabelle 29: Wichtige Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **16k**, Standardabweichung der letzten Dezimalen in Klammern.

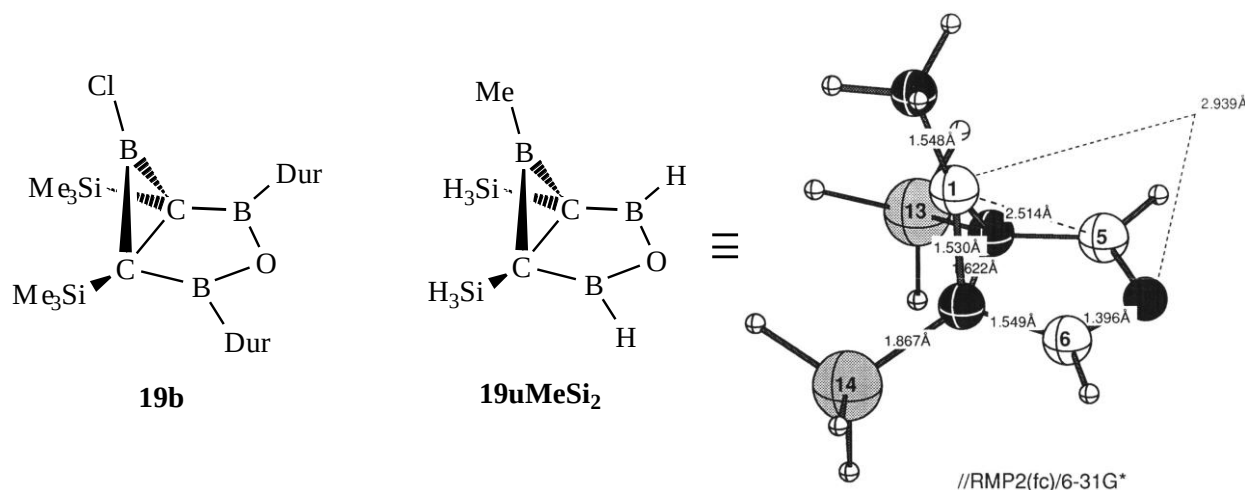
Abstände:					
B1-O1	139.9(3)	B2-C2	155.2(3)	B3-C4	153.7(4)
B1-C10	157.9(4)	C2-Si2	188.1(2)	C1-Si1	187.4(2)
O1-B2	139.9(3)	C2-B3	152.8(4)	C1-B1	154.9(4)
B2-C20	157.5(3)	C3-B3	153.0(4)	C1-C2	166.1(3)

Winkel:					
O1-B1-C10	119.2(2)	C20-B2-C2	128.2(2)	C1-B3-C3	147.7(3)
O1-B1-C1	112.0(2)	B2-C2-C1	102.15(17)	C3-B3-C2	146.3(3)
C10-B1-C1	128.8(2)	C2-C1-B1	102.07(17)	B3-C2-Si2	117.69(17)
B1-O1-B2	111.73(18)	B2-C2-Si2	120.25(17)	C1-B3-C2	65.60(16)
O1-B2-C20	119.7(2)	B1-C1-Si1	123.71(17)	C2-C1-B3	56.95(16)
O1-B2-C2	112.0(2)	Si1-C1-B3	118.27(17)	C1-C2-B3	57.45(16)
Winkel zwischen der Ebene C1-C2-B2-O1-B1 / B3-C1-C2 107.4					

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die Konstitution des Methyloxatriborabicyclo[3.1.0] hexans **19c**. Die beiden B-Atome des Fünfrings tragen Durylgruppen, die C-Atome Trimethylsilylgruppen. Die C-B-Bindungen des Dreiringes (152.8 und 153.7 pm) sind gegenüber denen der bekannten Borirane **19b** (149.9 und 151.3 pm) und **19uMeSi₂**^[17] (153.0 pm) geringfügig verlängert, die C-B-Bindungen des Fünfrings (155.2 und 154.9 pm) dagegen kürzer als in **19b** (157.4 und 155.7 pm) und ähnlich lang wie in **19uMeSi₂**^[17] (154.9 pm). Die Ebenen des Dreirings und des Fünfrings bilden miteinander einen Winkel von 107.4°, die C_(Ring)-Si-Bindungen liegen fast (23.49° und 19.05°) in der Ebene des Fünfrings. Der entsprechende Winkel in **19b** ist 108.4°. Hyperkonjugation der gespannten C-B-Bindungen des Dreirings mit den B-Elektronenmangelzentren des Diborfüfrrings erklärt alle beobachteten Verzerrungen. Tabelle 29 zeigt, daß eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen (**19c** und **19b**) und berechneten (**19uMeSi₂**^[17]) Bindungsabständen besteht, wenn man den Einfluss der Substituenten mitberücksichtigt.

Tabelle 30: Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturdaten von **19c**, **19b** und **19uMeSi₂**.

	C-B(3-Ring)	C-B(5-Ring)	C-C	B-O	Winkel [°]	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)
19c	152.8 / 153.7	155.2 / 154.9	166.1	139.9 / 139.3	107.4	72, 57
19b	149.9 / 151.3	157.4 / 155.7	172.2	137.1 / 138.5	108.4	67, 59
19uMeSi₂	153.0	154.9	162.2	139.6	105.3	68.5, 50.8



6.7.2.1.3 NMR-Untersuchungen an **19c**

In den Abbildungen 94 bis 97 sind die ^{13}C -, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von **19c** dargestellt.

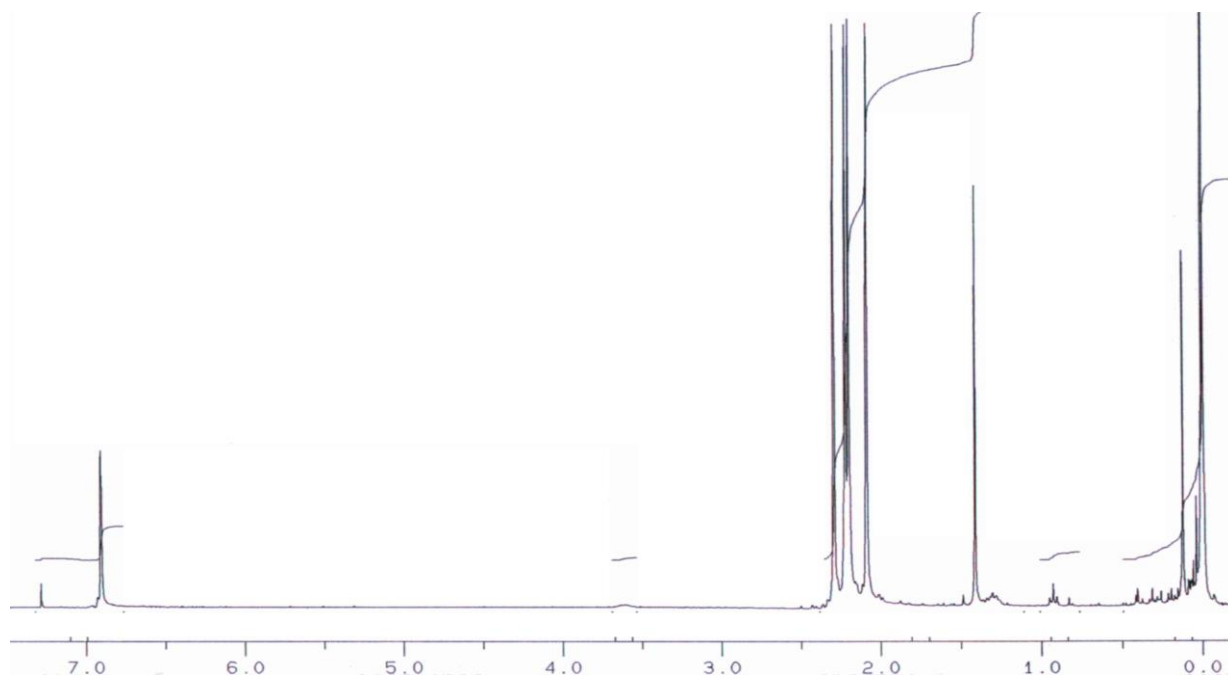


Abb. 94: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **19c** in CDCl_3 bei RT.

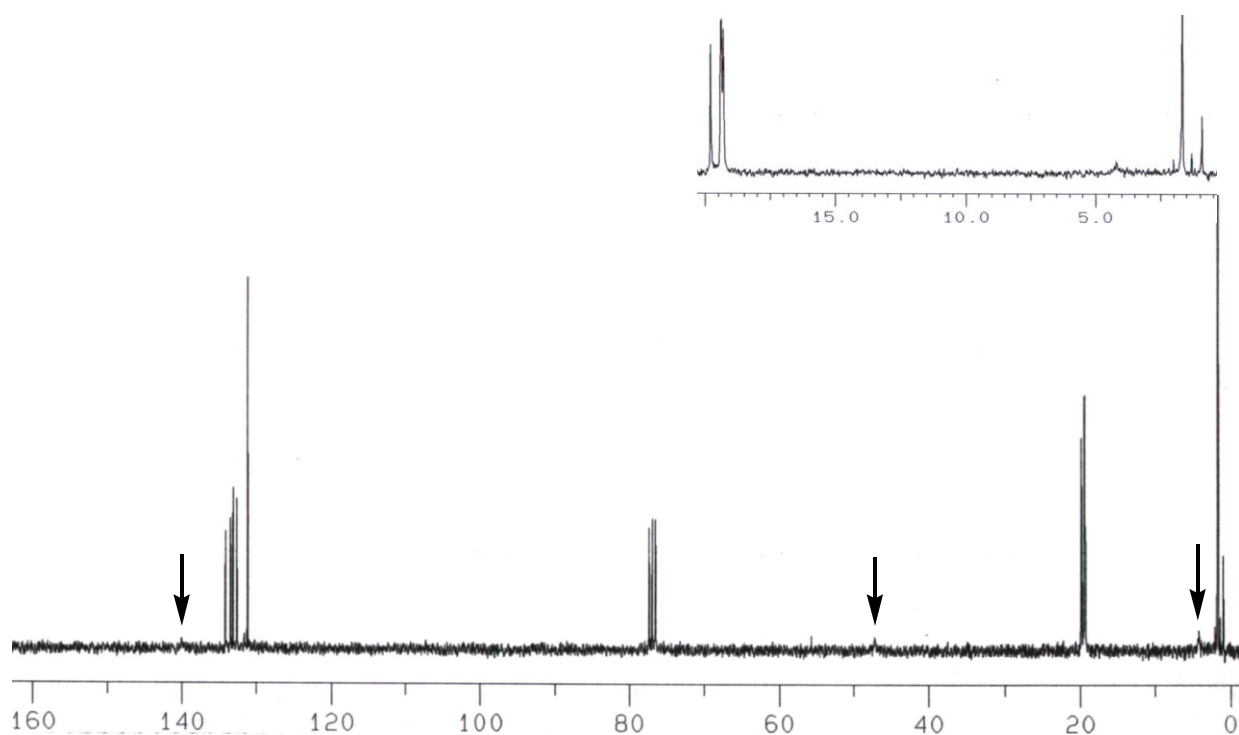


Abb. 95: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **19c** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome. Das Insert zeigt den Bereich von 0-22 ppm.

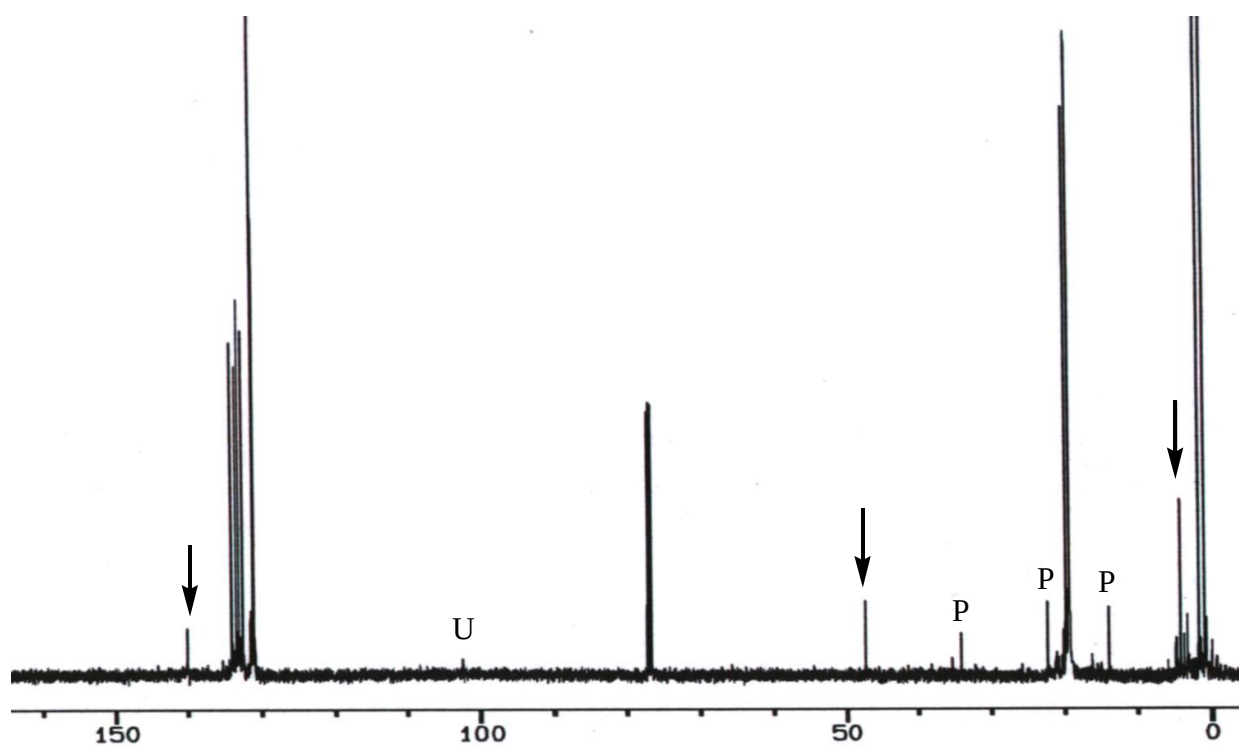


Abb. 96: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **19c** in CDCl_3 bei RT. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome (U = Verunreinigung, P = Pentan).

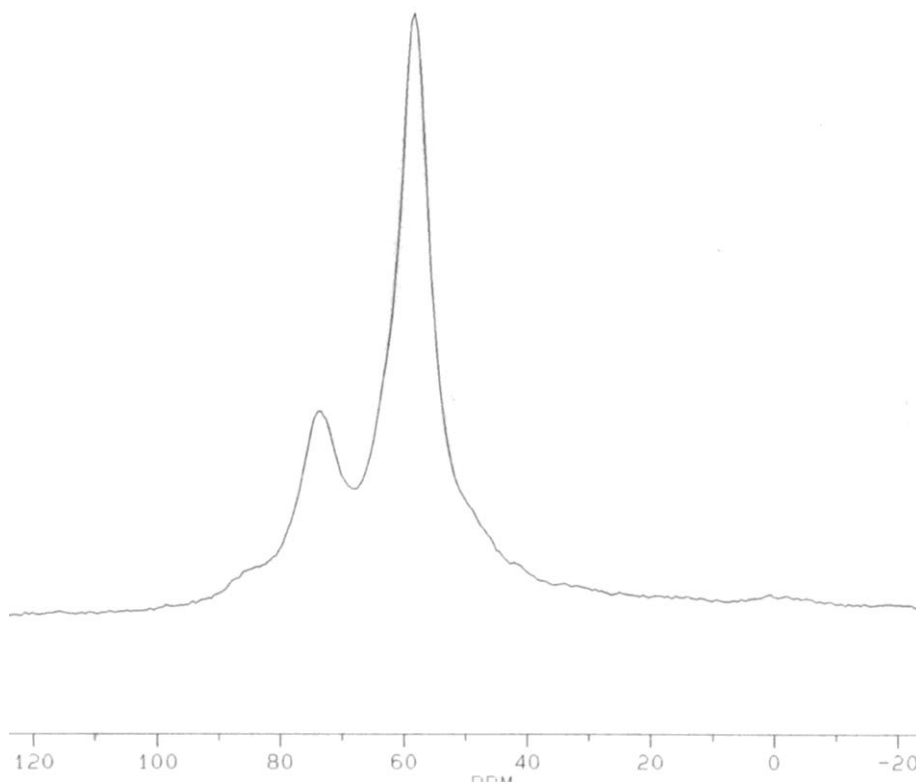
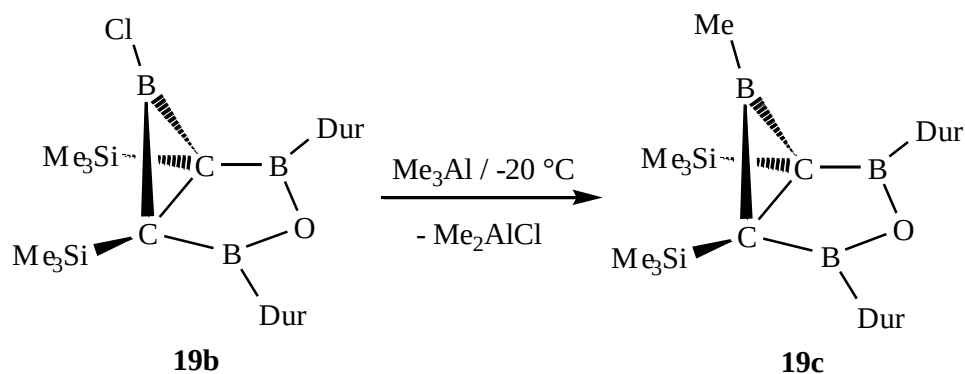


Abb. 97: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **19c** in CDCl_3 bei RT.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **19c** zeigt ein breites Singulett bei 140.1 ppm, das den i-C-Atomen zugeordnet wird. Für die o- und m-C-Atome findet man durch Rotationshinderung verdoppelte Signale bei 132.6, 133.0, 133.4 und 134.1 ppm. Das Dublett der p-C-Atome ($^1J(\text{CH}) = 152.6$ Hz) wird bei 131.3 ppm beobachtet. Bei 47.6 ppm findet man ein breites Singulett für die Gerüst-C-Atome. Die Signale der Durylmethylgruppen liegen bei 19.4 und 19.8 ppm, neben dem intensiven Quartett der Silylgruppen bei 1.7 ppm ($^1J(\text{CH}) = 119.0$ Hz). Bei 4.3 ppm beobachtet man ein breites Signal für das Methyl-C-Atom am Bor im Dreiring, das im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum deutlich verschärft ist. Für diese Gruppe konnte das erwartete Quartett im CH-gekoppelten Spektrum durch die geringe Intensität der Signale nicht eindeutig identifiziert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei 6.90 ppm für die p-H-Atome. Den Durylmethylgruppen können vier Singuletts zwischen 2.09 und 2.30 ppm zugeordnet werden, die insgesamt die relative Intensität von acht Methylgruppen aufweisen. Bei 1.41 ppm beobachtet man ein Singulett für die Methylprotonen am Bor im Dreiring. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2) bei 72 für das methylgebundene B-Atom im Dreiring und bei 57 ppm für die sauerstoffgebundenen B-Atome.

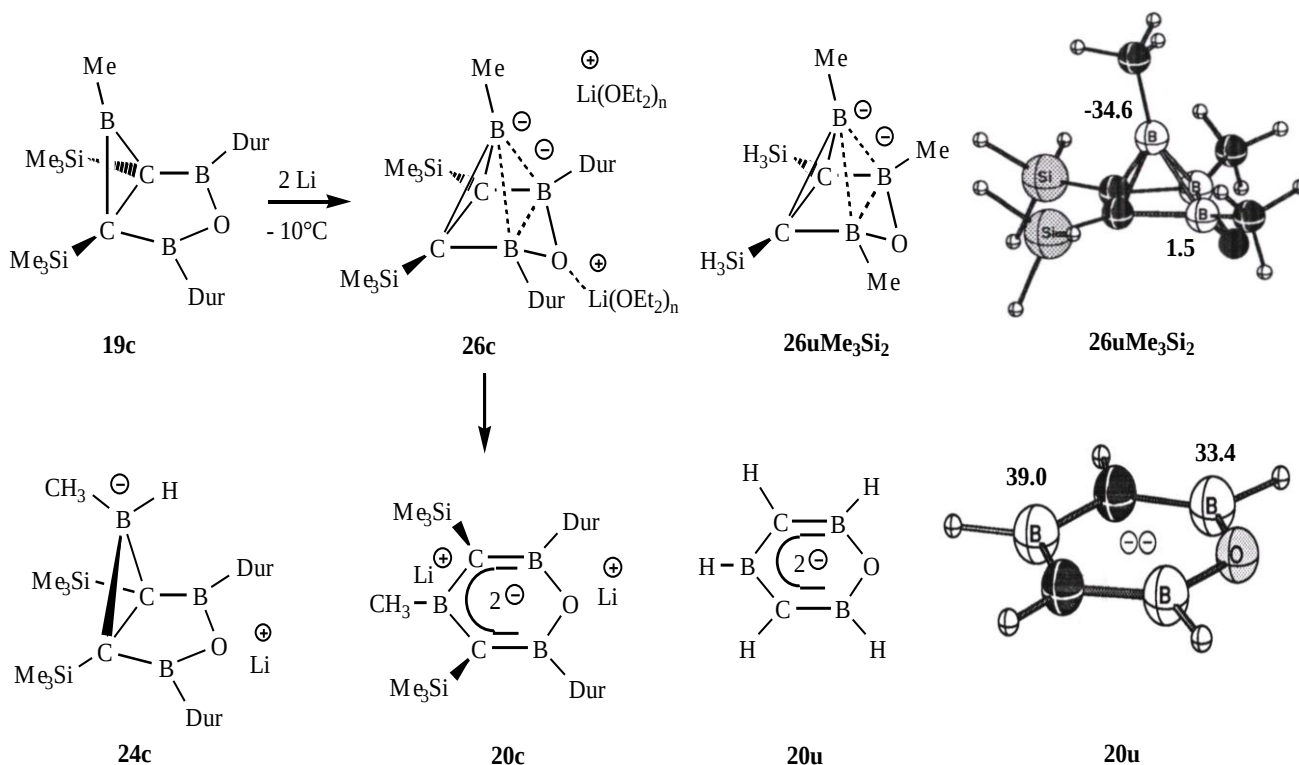
6.8 Synthese von **19c** mit Trimethylaluminium

Bei der Umsetzung des Chloroxatriborabicyclohexans **19b** mit Trimethylaluminium bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Pentan und anschließender Erwärmung auf RT entsteht ein Produkt, aus dem man durch Kristallisation aus Et_2O :Pentan (3:1) einen Feststoff erhält, dem wir aufgrund seiner ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten die Konstitution des Methyloxatriborabicyclohexans **19c** zuordnen.



6.8.1 Reduktion des Methyloxatriborabicyclo[3.1.0]hexans **19c** mit Lithium

Reduziert man das Methyloxatriborabicyclohexan **19c** mit Lithium bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Et_2O , so erhält man nach Reaktionszeiten von ca. 70 Min. das Dianion **26c**. Der Ablauf der Reaktion wurde ^{11}B -spektroskopisch verfolgt. Wegen seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit konnte **26c** bisher nicht in reiner Form erhalten werden. Während der Kristallisation und der NMR-Probeaufnahme wird **26c** zu **24c** monoprotoniert. **26c** wird durch C_2Cl_6 zu **19c** reoxidiert.



6.8.1.1 NMR-Untersuchungen an **26c**

Das Primärprodukt der Reduktion von **19c** mit Lithium in Et₂O zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum neben zwei scharfen Signalen bei –36 (1B) und 4 (2B) ppm, die wir **26c** zuordnen, noch Signale bei 57 und 72 ppm für das Edukt **19c**. Rechnungen auf GIAO-SCF/6-31G*//B3LYP/6-31G*-Niveau für **26uMe₃Si₂** ergaben ¹¹B-Verschiebungen von bei –34.6 und 1.5 ppm^[17], zeigen also eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten. Sobald die ¹¹B-Signale des Eduktes verschwunden sind, wird die Reaktionslösung von überschüssigem Lithium abgetrennt. Wenn man die Reduktion von **19c** weiter laufen lässt, verschwinden die Signale von **26c** und bei 42, 52 ppm erscheinen zwei Signale, die dem Umwandlungsprodukt **20c** zugeordnet werden. Rechnungen auf GIAO-SCF/6-31G*//MP2/6-31G*-Niveau für **20u** ergaben $\delta^{11}\text{B} = 39$ (1B) und 33.4 (2B).^[17]

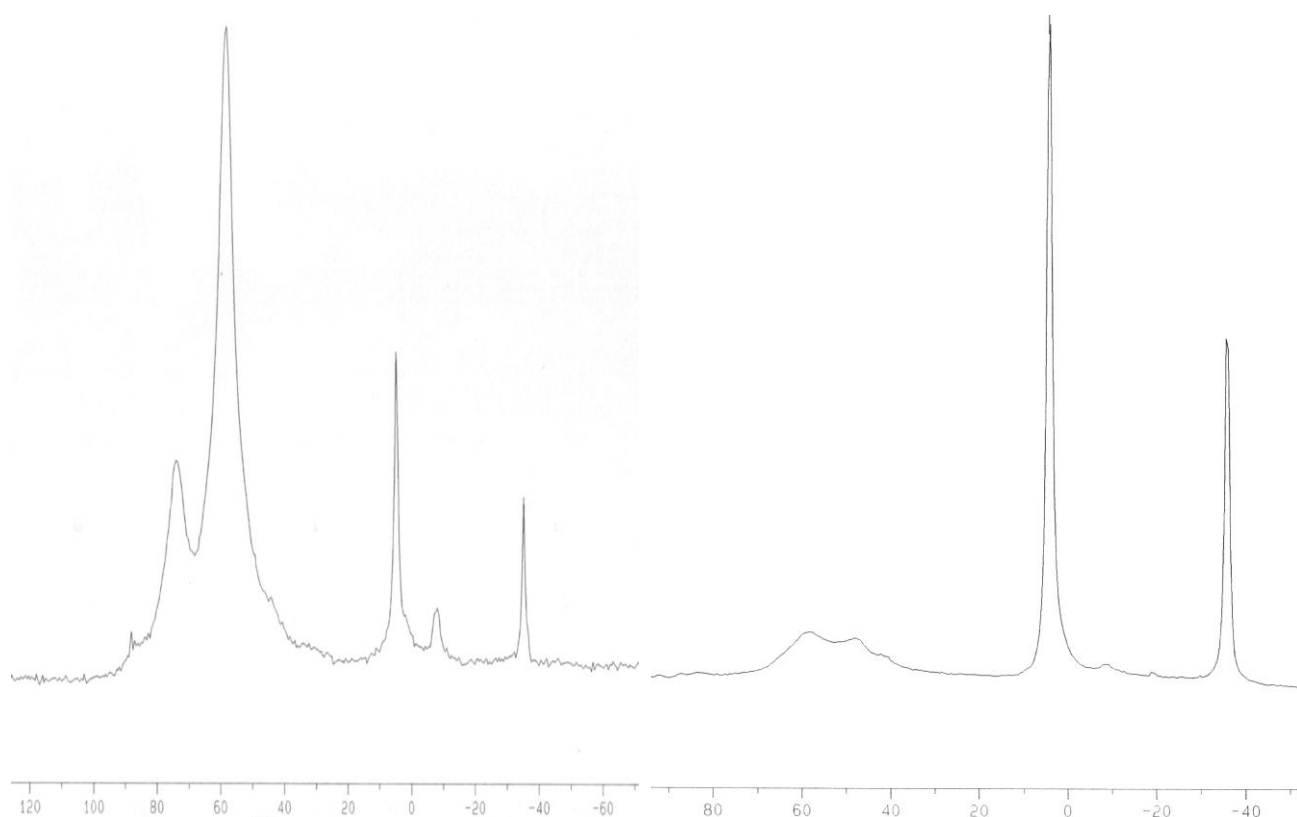


Abb. 98: ¹¹B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **26c** (links mit Edukt **19c**) in Et₂O-d₁₀ bei RT.

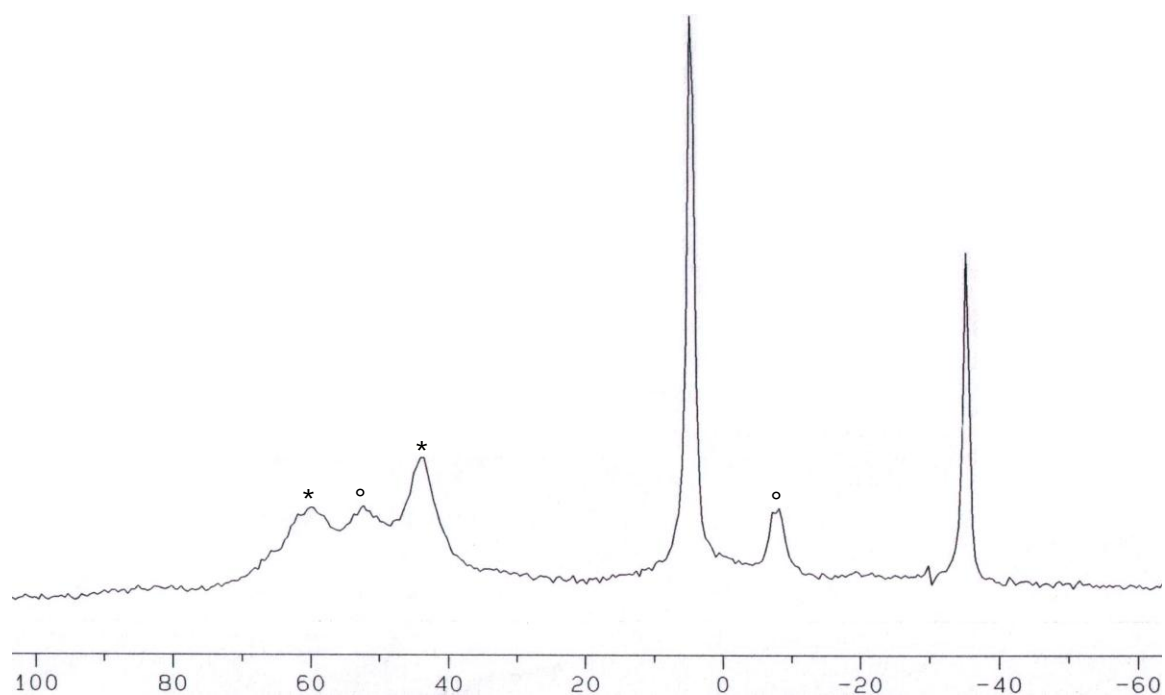


Abb. 99: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) des Produktgemischs von **20c** (*), **24c**(°) und **26c** in Et_2O bei RT.

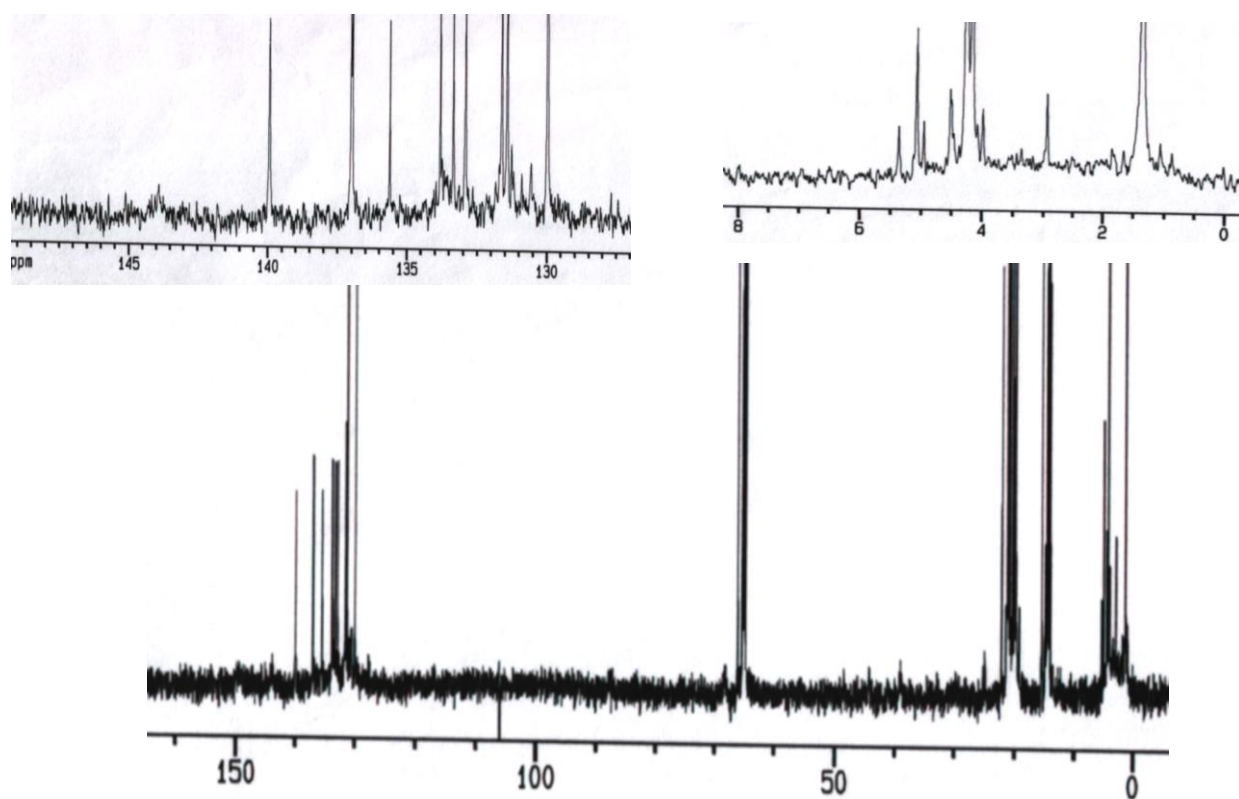


Abb. 100: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **26c**, **24c** und **20c** in $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ bei RT. Die Inserts zeigen die Bereiche von 0-8 ppm und 130-150 ppm.

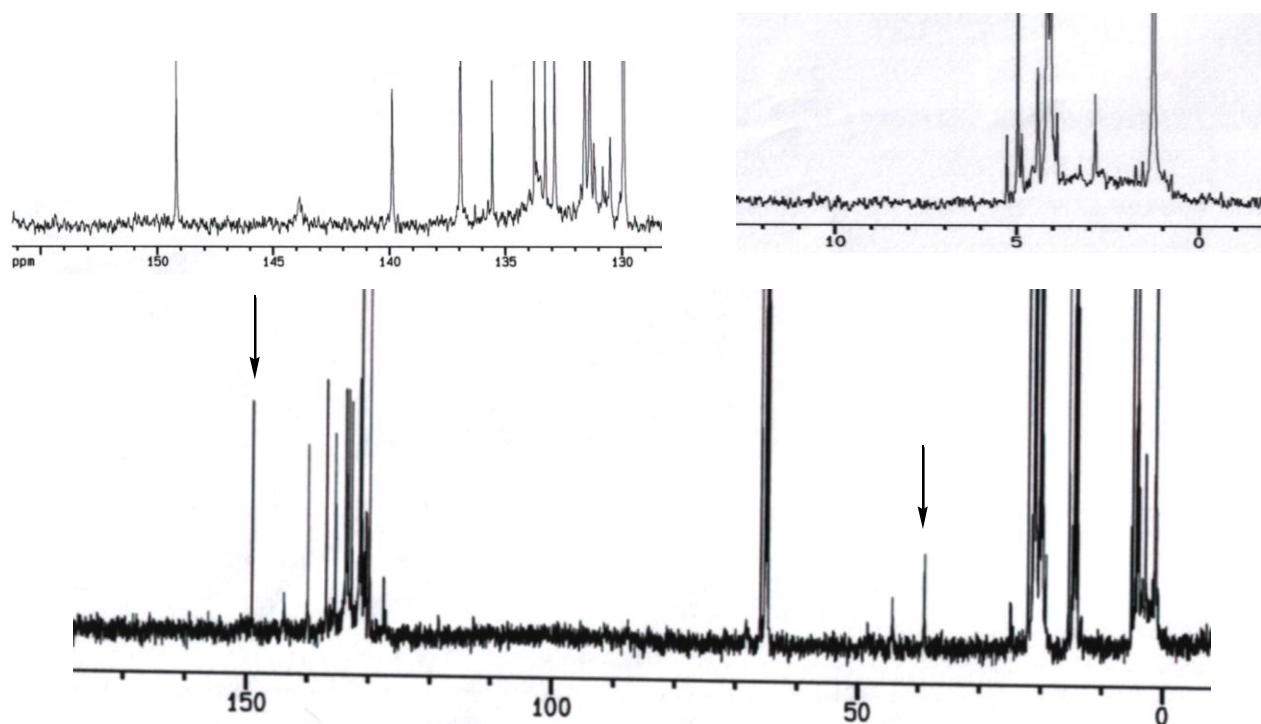


Abb. 101: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(4\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) des Produktgemisches von **26c**, **24c** und **20c** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ bei RT. Die Inserts zeigen die Bereiche von 0-10 ppm und 130-155 ppm. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome von **26c**.

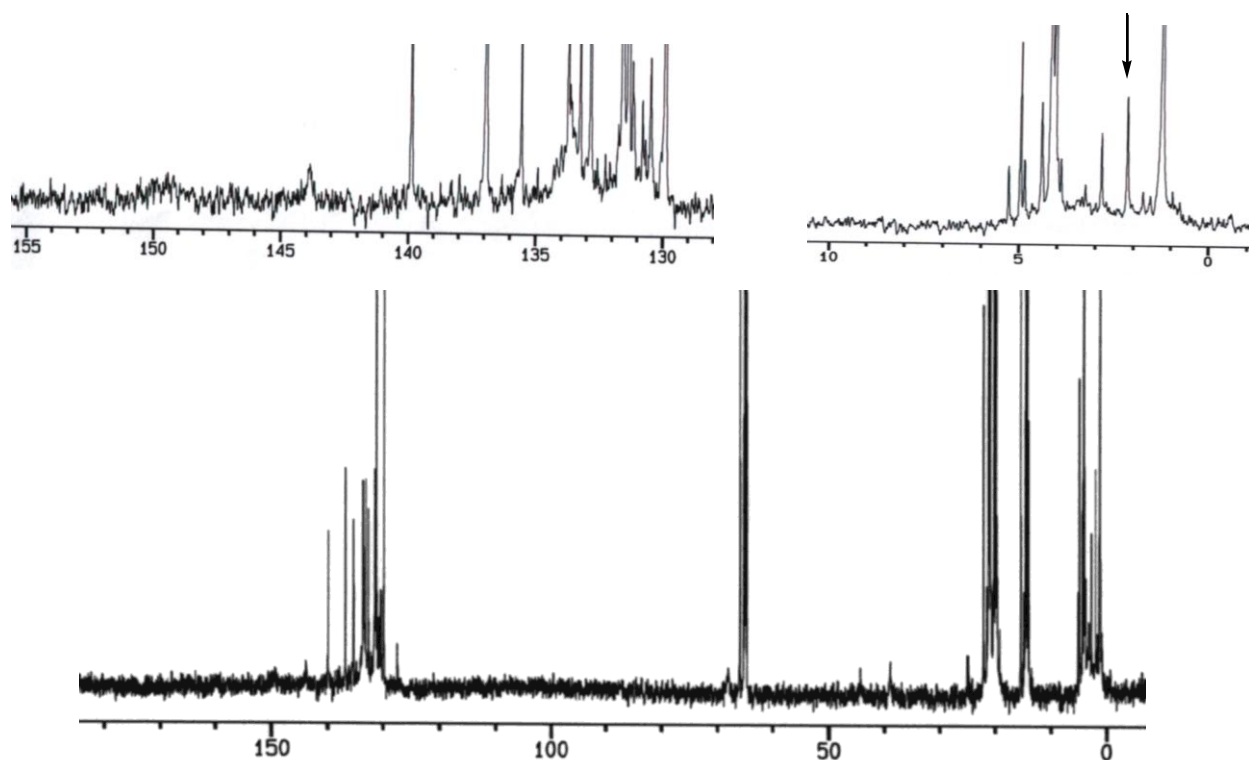


Abb. 102: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(-36\text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) des Produktgemisches von **26c**, **24c** und **20c** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ bei RT. Die Inserts zeigen die Bereiche von 0-10 ppm und 130-155 ppm. Der Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen C-Atoms von **26c**.

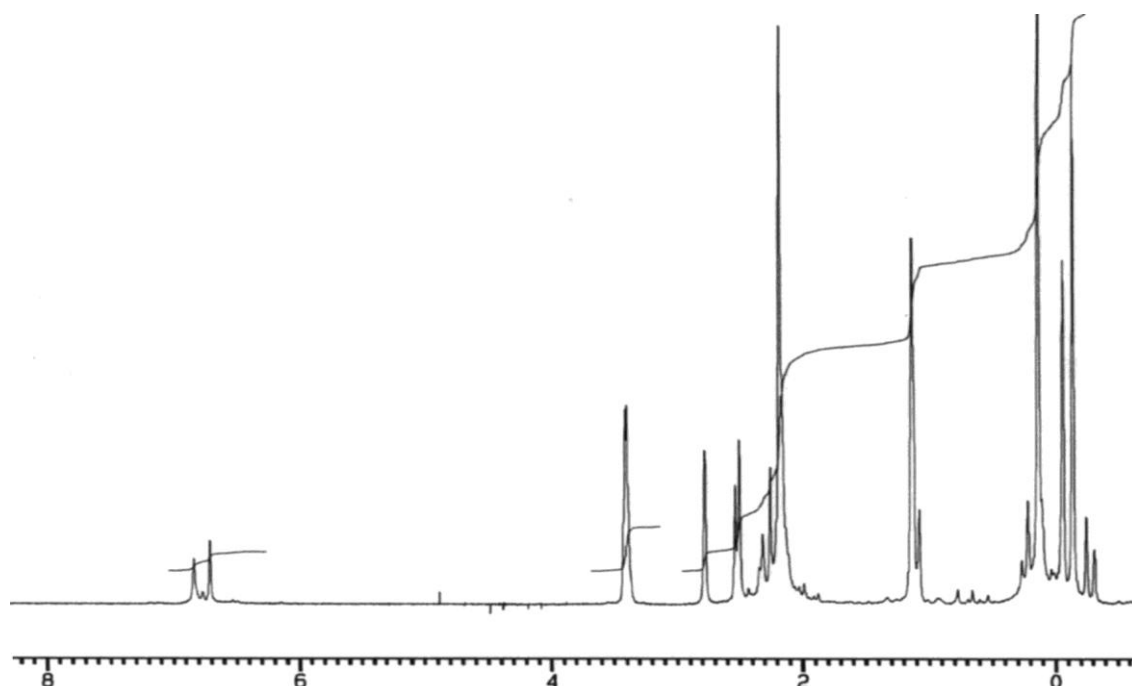


Abb. 103: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) des Produktgemisches von **26c**, **24c** und **20c** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ bei RT.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von der Abb. 97 erkennt man vier Signale bei 51, 3, -9 und -36 ppm, von denen die bei 51 und -9 ppm **24c**, die bei 3 und -36 ppm **26c** zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man Signale von zwei Produkten (je 50 % **26c** und **24c**) nebeneinander. Die Spektren von reinem **24c** werden in Kapitel 6.8.2.1 dargestellt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man im aromatischen Bereich außer Signalen von **24c** bei 139.6, 137.0, 132.9, 131.6 und 130.0 ppm fünf Signale für die beiden Durylgruppen. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(4 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei 149.1 ppm ein Signal, das den i-C-Atomen von **26c** zugeordnet werden kann (das Signal des i-C-Atoms von **24c** liegt bei 143.5 ppm) und bei 38.9 ppm ein breites Signal für die beiden Gerüst-C-Atome. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}(-36 \text{ ppm})\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei 2.1 ppm ein Signal, das dem apikalborgebundenen Methyl-C-Atom zugeordnet werden kann. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale von **26c** und **24c** überlagert, deshalb konnten ihre Lagen nicht lokalisiert werden.

