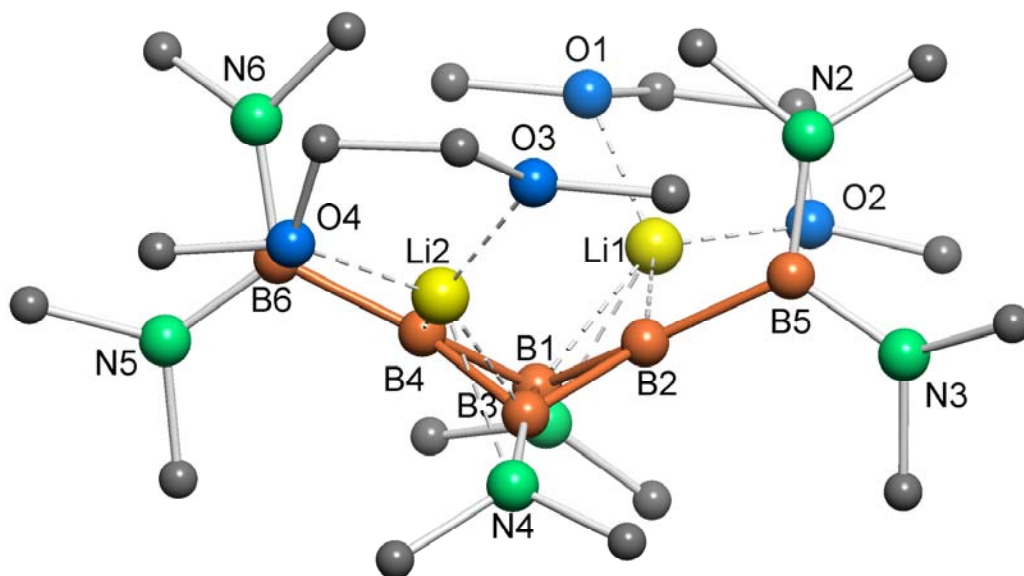


Wahid Mesbah

**Kristallstruktur eines aromatischen Tetraboran(4)-Dianions,
ein nichtklassisches Triboracyclobutan
und ein Borylboratiren mit sehr starker C-B-Hyperkonjugation**



Marburg/Lahn 2003

**Kristallstruktur eines aromatischen Tetraboran(4)-Dianions,
ein nichtklassisches Triboracyclobutan
und ein Borylboratiren mit sehr starker C-B-Hyperkonjugation**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Wahid Mesbah

aus

Karaj/Iran

Marburg/Lahn 2003

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 02.07.2003 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Berndt

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Perst

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2003

Im Gedenken

an

meinen Vater

meiner Mutter

und

meinen Geschwistern

gewidmet

Hinweis:

Die Verbindungen in der vorliegenden Arbeit sind fortlaufend mit fettgedruckten arabischen Zahlen numeriert. Hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit.

Im Text und in den Abbildungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

d	=	Dublett
DME	=	Dimethoxyethan
Dur	=	Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
Et ₂ O	=	Diethylether
h	=	Stunde
insges.	=	insgesamt
LM	=	Lösungsmittel
Me	=	Methyl
min	=	Minute
N	=	Naphthalin
NMR	=	Kernmagnetische Resonanz
Ph	=	Phenyl
q	=	Quartett
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
SF	=	NMR-Signal des Silikon-Schliffetts
t	=	Triplett
tBu	=	tert-Butyl
THF	=	Tetrahydrofuran
THP	=	Tetrahydropyran
Tol	=	Toluol
U	=	NMR-Signal einer Verunreinigung
Zers.	=	Zersetzung

Inhaltverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Synthese und Reaktionen des aromatischen Dianions eines Tetraborans(4)	5
2.1	Synthese des aromatischen <i>bicyclo</i> -Tetraborans(4) 9	5
2.1.1	Struktur und Eigenschaften des <i>bicyclo</i> -Tetraboran(4) 9	5
2.1.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 9	7
2.2	Darstellung des aromatischen Tetraboran(4)-Dianions 4a ·Li ₂ (DME) ₂	9
2.2.1	Kristallstruktur von 4a ·Li ₂ ·(DME) ₂	9
2.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 4a ·Li ₂ (DME) ₂	12
2.3	Reaktion von 4a ·Li ₂ (DME) ₂ mit Bor-Elektrophilen	14
2.3.1	Synthese des Amino(triboryl)tetraborans(4) 31	14
2.3.2	Kristallstruktur von 31	15
2.3.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 31	16
2.3.4	Vergleich der Dianionen von Tetraboranen(4) mit dem Dianion eines Cyclobutadiens	18
2.3.5	Weitere Versuche zur Darstellung eines Pentaborans(5)	19
2.3.6	Reduktion von 31 mit Li-Metall	19
2.4	Polyedrische Boran-Anionen	20
2.4.1	Synthese des Dilithiumsalzes des closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborats 24	20
2.4.2	Kristallstruktur von 24 ·Li ₂ ·(THF) ₂	22
2.4.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 24 ·Li ₂ ·(THF) ₂	24
3.	Erzeugung und NMR-spektroskopische Charakterisierung des nichtklassischen Triboracylobutans 10a	26
3.1	Triboracylobutan als Homoform des Triboracylopropans	26
3.2	NMR-Untersuchung des Dianions 10a ²⁻	27
3.3	Oxidation des Dianions 10a ²⁻ und NMR-spektroskopische Charakterisierung des Triboracylobutans 10a	31
4.	Starke C-B-Hyperkonjugation in einem C-Borylboratiren	39
4.1	Umsetzung des C-Borylborirens 15a mit Li-Pulver	40
4.1.1	Darstellung des benzoannelierten tricyclischen C-Borylboratirens 34 ·Li(Et ₂ O)	40

4.1.2	Kristallstruktur von 34 ·Li(Et ₂ O)	40
4.1.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 34 ·Li(Et ₂ O)	45
4.1.4	Mechanismus der Bildung von 34 ·Li(Et ₂ O).....	48
4.1.5	Umsetzung des C-Borylborirens 15a mit Li-Pulver bei tiefer Temperatur	48
4.2	Weitere Versuche zur Darstellung von Borirenyl-Anionen.....	51
4.2.1	Umsetzung des Chlorborylborirens 15b mit Li-Pulver.....	51
4.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 38	51
4.2.3	Kristallstruktur von 38	53
4.2.4	Umsetzung des Chlorborylborirens 15c mit Li-Pulver	54
4.2.5	Kristallstruktur von 39 ·(Li·Et ₂ O) ₂	55
4.2.6	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 39 ·(Li·Et ₂ O) ₂	57
4.3	Versuch zur Darstellung des Borylboratirens 43	58
4.3.1	Synthese des Borirens 41	58
4.3.2	Synthese des Borylboratirans 44 ·Na(Et ₂ O) ₂	61
4.3.3	Kristallstruktur von 44 ·Na(Et ₂ O) ₂	62
4.4	Synthese des Borirens 15c	64
4.4.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 15c	65
4.4.2	Kristallstruktur von 48	67
4.4.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 48	68
4.5	Synthese des 1-Duryl-2-(duryl-ethylboryl)-3-tert-butylborirens 15d	70
4.5.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 15d	71
4.5.2	Kristallstruktur von 15d	73
5.	Synthese und Reaktionen neuer Triborane(5)	75
5.1	Versuche zur Darstellung von Triboracyclopropanen	75
5.1.1	Synthese des 1,3 Diduryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) 50a	75
5.1.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 50a	76
5.1.3	Kristallstruktur von 50a	78
5.2	Reaktionen des Triborans(5) 50a	79
5.2.1	Umsetzung von 50a mit Li-Pulver	79
5.2.2	Umsetzung von 50a mit BCl ₃	80
5.2.3	Umsetzung von 50a mit ClB(OMe) ₂	80
5.2.3.1	Synthese des 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diduryl-2-chlortriborans(5) 52	80
5.2.3.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 52	81

5.2.3.3	Versuch zur Reduktion des Triborans(5) 52	82
5.3	Synthese des 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diduryl-2-bis(trimethylsilyl)methyl-triborans(5) 56	83
5.3.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 56	84
5.3.2	Kristallstruktur von 56	86
5.3.3	Versuch zur Darstellung des Triborans(5) 57	87
5.4	Synthese des 3-Chlor-1-duryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) 58	87
5.4.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 58	88
5.4.2	Synthese des Benzo-1,2-diborolan-Derivates 59 ·Li(DME) ₂	90
5.4.3	Kristallstruktur von 59 ·Li(DME) ₂	90
5.4.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 59 ·Li(DME) ₂	91
5.4.5	Mechanismus der Bildung von 59 ·Li(DME) ₂	93
5.4.6	Synthese des 1-Boryl-1,2-diboraindans 60	94
5.4.7	Kristallstruktur von 60	94
5.4.8	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 60	97
5.5	Synthese des 1-Chlor-3-(trimethylsilyl)methyl-1,2,3-tris-(dimethylamino)-triborans(5) 63	99
5.5.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 63	100
5.5.2	Umsetzung von 63 mit Li-Pulver	101
5.5.2.1	Synthese des 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3,4,5,6-hexakis(dimethylamino)-hexaborans(8) 65	101
5.5.2.2	Kristallstruktur von 65	102
5.5.2.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 65	103
5.6	Synthese des 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-trimethylsilylmethyl-1,2,3-tris(dimethylamino)-triborans(5) 66	105
5.6.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 66	105
5.7	Synthese des 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3-tris(dimethylamino)-triborans(5) 67	107
5.7.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 67	107
5.7.2	Umsetzung von 67 mit BCl ₃	109
5.7.3	Umsetzung von 67 mit ClB(OMe) ₂	110
5.7.3.1	Darstellung des 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3-trichlor-2-dimethylamonium-triborans(6) 69	110
5.8	Darstellung von Triboranen(5) mit (Me ₃ Si) ₃ Si-Gruppen	112

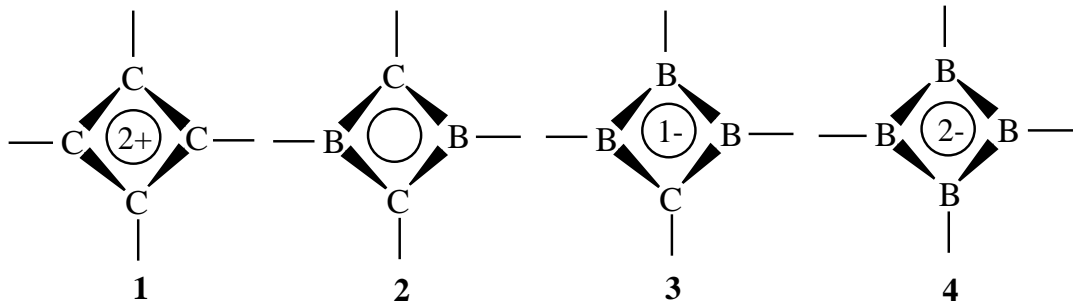
5.8.1	Synthese des 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,2,3-tris(dimethylamino)-triborans(5) 71	112
5.8.2	Kristallstruktur von 71	112
5.8.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 71	113
5.8.4	Umsetzung von 71 mit Li-Pulver	115
5.8.5	Umsetzung von 71 mit ClB(OMe) ₂	116
5.8.5.1	Synthese des 2,3-Bis(dimethylamino)-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-Chlortriborans(5) 73	116
5.8.5.2	Kristallstruktur von 73	116
5.8.5.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 73	117
5.9	Darstellung von Triboranen(5) mit Piperidino- und Tris(trimethylsilyl)silylgruppen	119
5.9.1	Synthese des 2-Dimethylamino-1,1,3,3-tetrapiperidinotriborans(5) 75	119
5.9.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 75	119
5.9.3	Synthese des 1,3-Dichlor-1,3-dipiperidino-triborans(5) 76	121
5.9.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 76	121
5.9.4.1	Versuch zur Darstellung eines <i>bicyclo</i> -Tetraborans(4) des Typs 9 aus 76	123
5.9.5	Synthese des 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,3-dipiperidino-2-dimethylamino-triborans(5) 77	123
5.9.5.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 77	124
5.9.6	Synthese des 1-Chlor-2-dimethylamino-3-piperidino-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-triborans(5) 78	126
5.9.7	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 78	126
6.	Versuche zur Darstellung von Heterodiboracyclopentanen mit P, Ge und Ga als Gerüstatomen	129
6.1	Umsetzung von 22 mit Dichlordiphenylgermanium (Ph ₂ GeCl ₂)	129
6.2	Umsetzung von 22 mit Dichlorphenylphosphan (PhPCl ₂).....	130
6.3	Umsetzung von 22 mit "Ga ₂ I ₃ "	131
6.3.1	Synthese des 1,1-Diiodo-1-gallata-3,4-diboracyclopentans 84	131
6.3.2	Kristallstruktur von 84 ·Li(THP) ₂	131
6.3.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 84 ·Li(THP) ₂	133
6.3.4	Umsetzung von 84 ·Li(THP) ₂ mit Ag(BF ₄)	135

7.	Zusammenfassung	136
8.	Experimenteller Teil	143
8.1	Angaben zu den benutzten Geräten.....	143
8.1.1	Darstellungsmethoden.....	143
8.2	Synthese neuer Verbindungen.....	143
8.2.1	Darstellung von <i>bicyclo</i> -Tetraboran(4) 9	143
8.2.1.1	Darstellung des oktaedrischen closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborats 24 ·Li ₂ (THF) ₂ und des closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborans 26a	144
8.2.2	Darstellung des Dilithiumsalzes des Dianions des Bicyclo-tetraborans(4) 9 4a ·Li ₂ (DME) ₂	144
8.2.3	Darstellung des Triboryl-tetraborans(4) 31	145
8.2.3.1	Umsetzung des Triboryl-tetraborans(4) 31 mit Li-Pulver.....	145
8.2.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung des Triboracyclobutan-Dianions 10a ²⁻	146
8.2.5	Darstellung des hochreaktiven, nichtklassischen Triboracyclobutans 10a	146
8.2.6	Darstellung des benzoannelierten tricyclischen C-Borylboratirens 34 ·Li(Et ₂ O)....	147
8.2.7	Darstellung von 1,2-Bis(1',2'-di-tert-butyl-3'-borirenyl)- 1,2-di-tert-butyl-diboran(4) 38	148
8.2.8	Darstellung von Dilithium-1,4-diboratabenzol 39 ·(Li·Et ₂ O) ₂	148
8.2.9	Darstellung von 1-Duryl-2-(duryl-dihydroboratyl)-3-tert-butylboriren 41	149
8.2.10	Darstellung von 1-Duryl- <i>trans</i> -[2-(duryl-methylboryl)-3-tert-butyl]boratiran 44 ·Na(Et ₂ O) ₂	149
8.2.11	Darstellung des 1-tert-Butyl-2-(tert-butyl-chlorboryl)-3-durylborirens 15c und des 1,1-diborierten Ethens 48	150
8.2.12	Darstellung von 1-Duryl-2-(duryl-ethylboryl)-3-tert-butylboriren 15d	151
8.3	Darstellung neuer Triborane(5).....	151
8.3.1	Darstellung von 1,3-Diduryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) 50a	151
8.3.2	Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-chlor-1,3-diduryltriboran(5) 52	152
8.3.3	Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-bis(trimethylsilyl)methyl- 1,3-diduryl-triboran(5) 56	152
8.3.4	Darstellung von 1-Chlor-3-duryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) 58	153
8.3.4.1	Darstellung von 1-Dimethylamino-2-[bis(dimethylamino)]boryl-2-hydroborata- 4,5,7-trimethyl-1,2-diboraindan 59 ·Li(DME) ₂	154

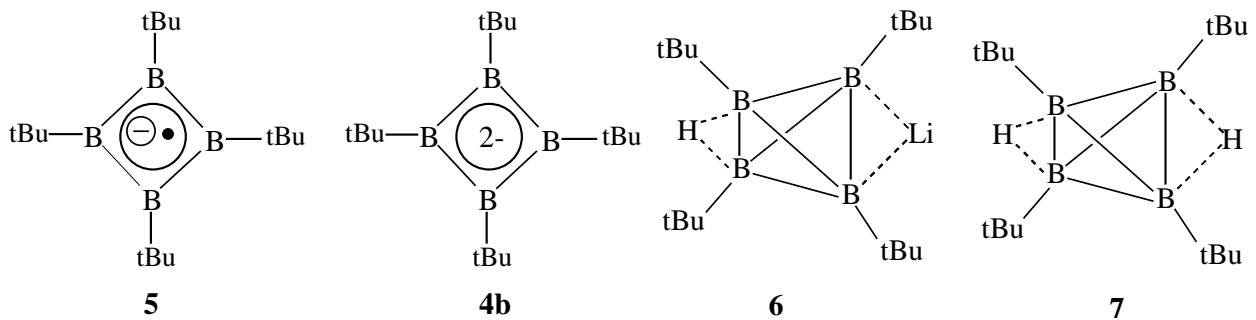
8.3.4.2	Umsetzung des Benzo-1,2-diborolan-Derivates 59 mit CH ₃ I zu 1-Dimethylamino-2-[bis(dimethylamino)]boryl-4,5,7-trimethyl-1,2-diboraindan 60	154
8.3.5	Darstellung von 1-Chlor-3-(trimethylsilyl)methyl-1,2,3-tris(dimethylamino)-triboran(5) 63	155
8.3.5.1	Darstellung von 1,6-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3,4,5,6-hexakis(dimethylamino)-hexaboran(8) 65	155
8.3.5.2	Darstellung von 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-(trimethylsilyl)methyl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) 66	156
8.3.6	Darstellung von 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3-tris-(dimethylamino)-triboran(5) 67	156
8.4	Darstellung von Triboranen(5) mit (Me ₃ Si) ₃ Si-Gruppen.....	157
8.4.1	Darstellung von 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,2,3-tris(dimethylamino)-triboran(5) 71	157
8.4.2	Darstellung von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-chlortriboran(5) 73	158
8.4.3	Darstellung von 2-Dimethylamino-1,1,3,3-tetrakis(piperidino)triboran(5) 75	158
8.4.4	Darstellung von 1,3-Dichlor-2-dimethylamino-1,3-dipiperidino-triboran(5) 76	159
8.4.5	Darstellung von 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-2-dimethylamino-1,3-dipiperidino-triboran(5) 77	159
8.4.6	Darstellung von 1-Chlor-2-dimethylamino-3-piperidino-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-triboran(5) 78	160
8.4.7	[Bis(tetrahydropyran)lithium]-3,4-bis(2',3',5',6'-tetramethylphenyl)-trans-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,1-diiodo-1-gallata-3,4-diboracyclopentan 84 ·Li(THP) ₂ ..	160
9.	Daten der röntgenographischen Kristallstrukturanalysen	162
10.	Literatur	198

1. Einleitung

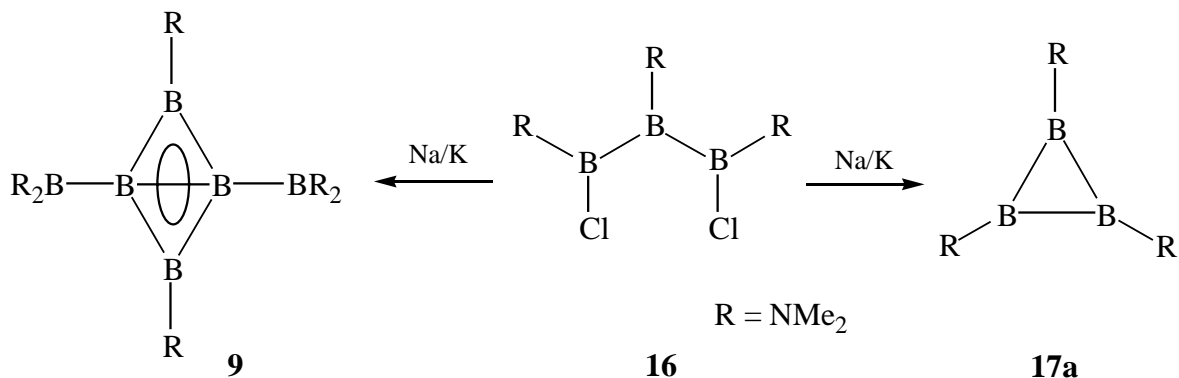
Aus der Reihe gefalteter, viergliedriger Zweielektronen-Aromaten sind Derivate von **1**^[1], **2**^[2,3] und **3**^[4] bekannt, der Prototyp von **4** wurde berechnet.^[5a,b] Versuche, Derivate von **4** herzustellen, waren erfolglos.



Das Radikalanion **5** konnte H. Klusik^[6,7] 1982 mittels ESR-Spektroskopie eindeutig charakterisieren. Versuche, das Dianion des Tetra-tert-butyltetraborans(4) **4b** herzustellen, führten in der Arbeitsgruppe Paetzold zu dessen mono- und diprotonierten Formen **6** bzw. **7**.^[8]

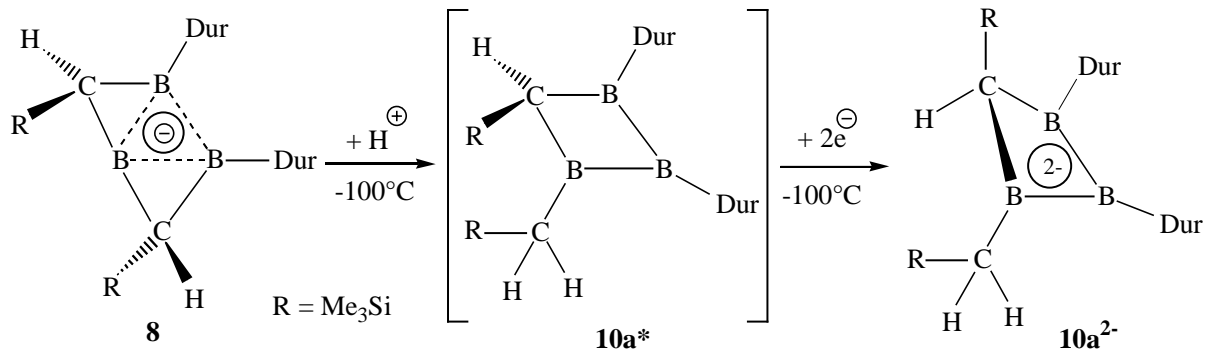


Das planare aromatische *bicyclo*-Tetraboran(4) **9** wurde kürzlich in der Arbeitsgruppe Siebert in geringer Ausbeute (0.5%) hergestellt.^[9] In Ausbeuten um 40-50 % entstand **9** bei eigenen Versuchen, aus dem Triboran(5) **16**^[15] das Triboracyclopropan **17a** zu synthetisieren. Damit ergab sich die Möglichkeit zu versuchen, aus **9** das erste Dianion des Typs **4** herzustellen.

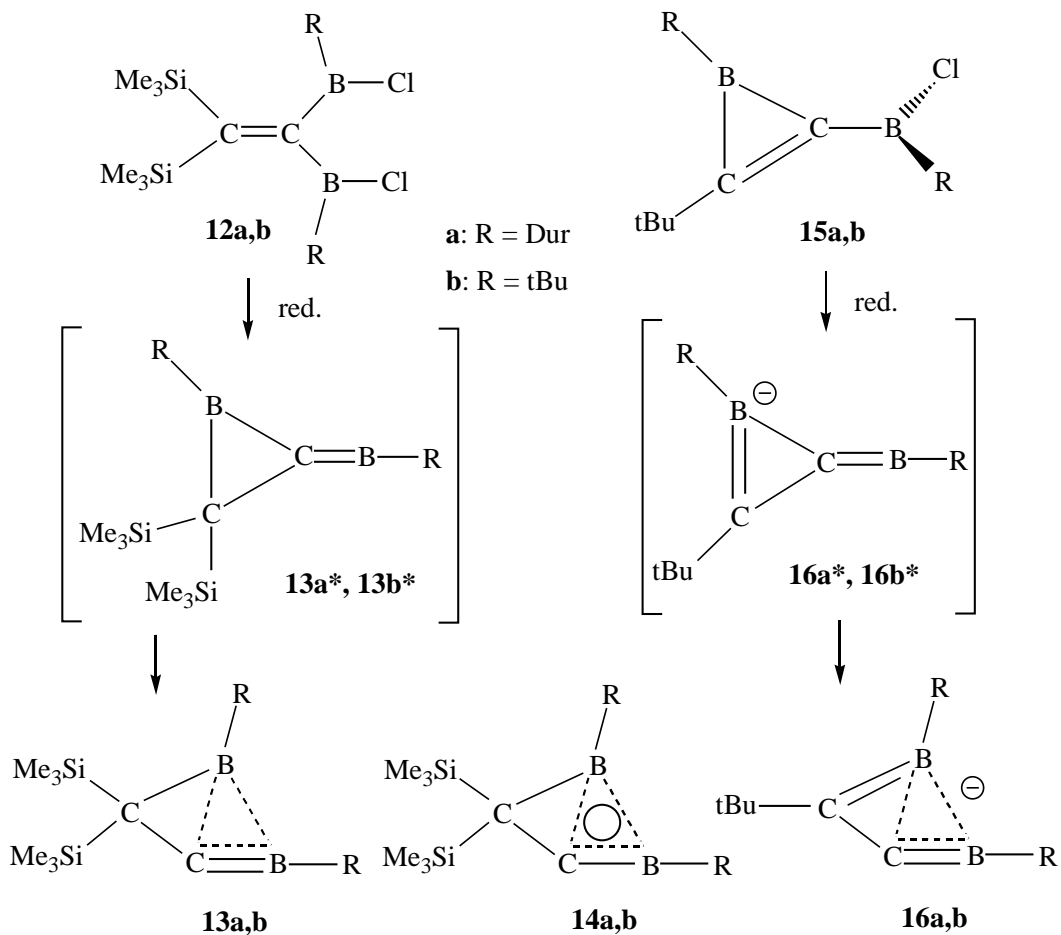


Das Dianion **10a**²⁻ lässt sich durch Protonierung des Borenats **8**^[11a] zum Triboracyclobutan **10a*** und dessen Reduktion mit zwei Äquivalenten Lithium-Naphthalenid bei -100°C in

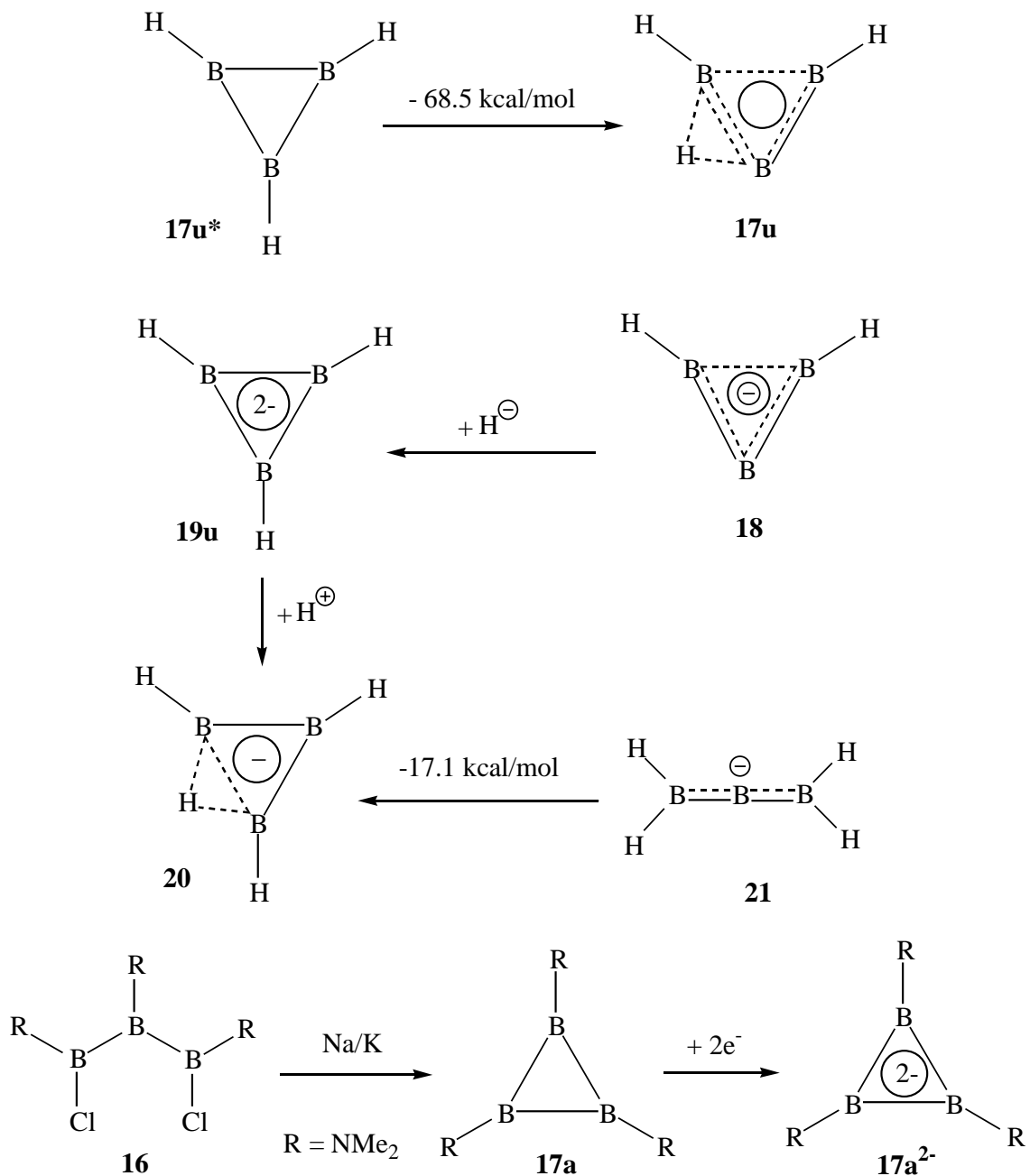
Diethylether herstellen.^[10] Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, das hochreaktive Triboracyclobutan **10a***, das drei benachbarte Boratome - ohne starke Donor-Substituenten wie NR₂ - als Mangelzentren enthält, NMR-spektroskopisch vollständig zu charakterisieren.



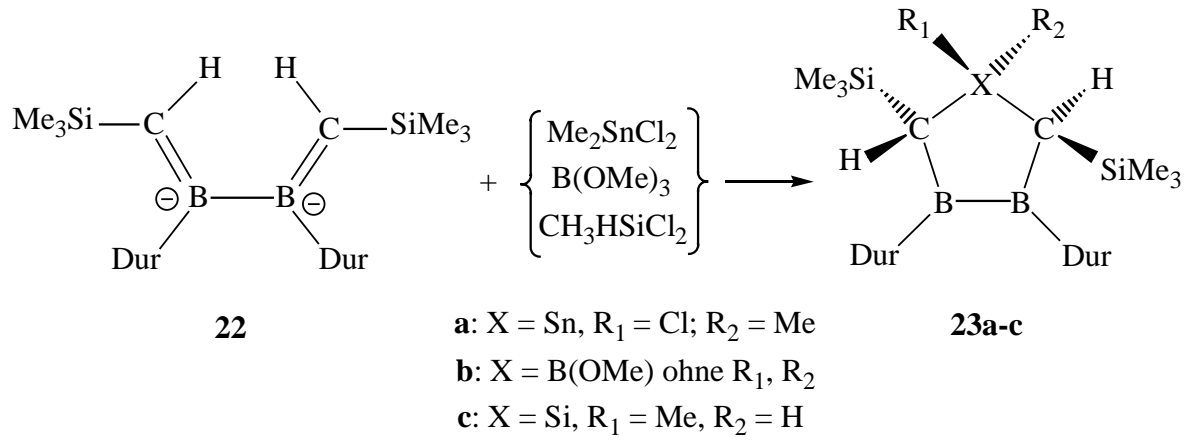
Durch Reduktion der 1,1-diborierten Alkene **12a** und **12b** erhält man formal die Methylborane **13a***, **13b***.^[12,13] Die Kombination einer Boracyclopropan-Einheit mit einem dikoor-dinierten Boratom in **13a***, **13b*** führt zu besonders starker σ - π -Wechselwirkung, nämlich zur verbrückten Struktur der Borandylborirane **13a,b**^[13] bzw. zu den Doppelaromaten **14a,b**.^[11b,c] Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob durch reduktive Enthalogenerierung der Borirene **15a**^[14a] bzw. **15b**^[14b] die Anionen **16a*** bzw. **16b*** zugänglich sind, die nach Rechnungen von Dr. Hofmann, Universität Heidelberg, die mit **13a,b** verwandte Struktur **16a,b** haben.



Der Dreiring aus Boratomen B_3H_3 ist nach Rechnungen^[16] auf dem MP2/6-31G*-Niveau in der klassischen Form **17u*** um 68.5 kcal/mol energiereicher als in der nichtklassischen **17u** mit zwei $3c,2e-\sigma$ -Bindungen und einer $3c,2e-\pi$ -Bindung. Der Aromat **19u** kann als Produkt einer Addition von Hydrid an **18**, den einfachsten Doppelaromaten^[11b] mit $3c,2e-\sigma$ - und $3c,2e-\pi$ -Bindung zwischen drei Boratomen, angesehen werden. Seine protonierte Form **20** ist 17.1 kcal/mol energieärmer als das offenkettige Diborylborenat **21**, eines der einfachsten Carbenanaloga des Bors mit einer linearen $3c,2e-\pi$ -Bindung. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, durch Einsatz geeigneter Substituenten Derivate dieser faszinierenden Strukturen wie **17a** bzw. **17a²⁻** oder **21** experimentell zu realisieren. Eine geeignete Ausgangsverbindung für das Tribora-cyclopropan **17a** und sein Dianion **17a²⁻** könnte das Triboran(5) **16**^[15] sein.



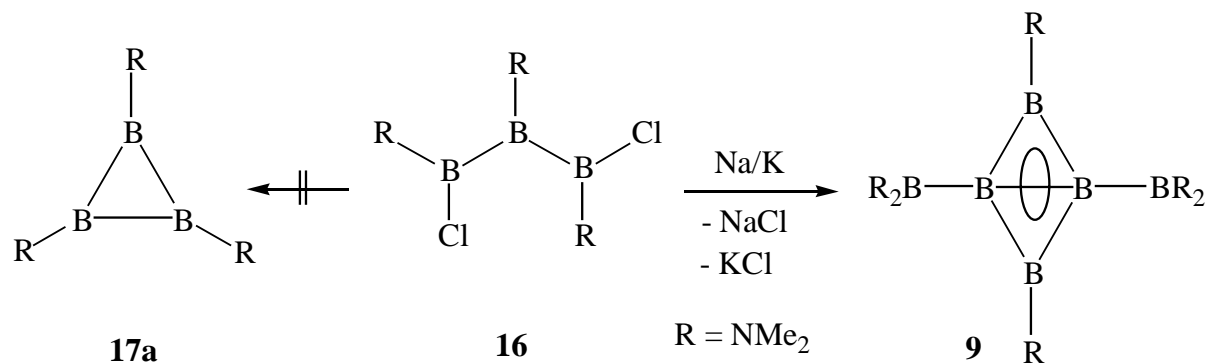
Aus dem 2,3-Diboratabutadien **22**^[17] lassen sich 1-Hetero-3,4-diboracylopentane **23a,b**^[17] bzw. **23c**^[18] herstellen. Hier sollten Versuche unternommen werden, aus **22** analoge Produkte mit Phosphor, Germanium und Gallium als Gerüstatoemen zu synthetisieren.



2. Synthese und Reaktionen des aromatischen Dianions eines Tetraborans(4)

2.1 Synthese des aromatischen *bicyclo*-Tetraborans(4) **9**

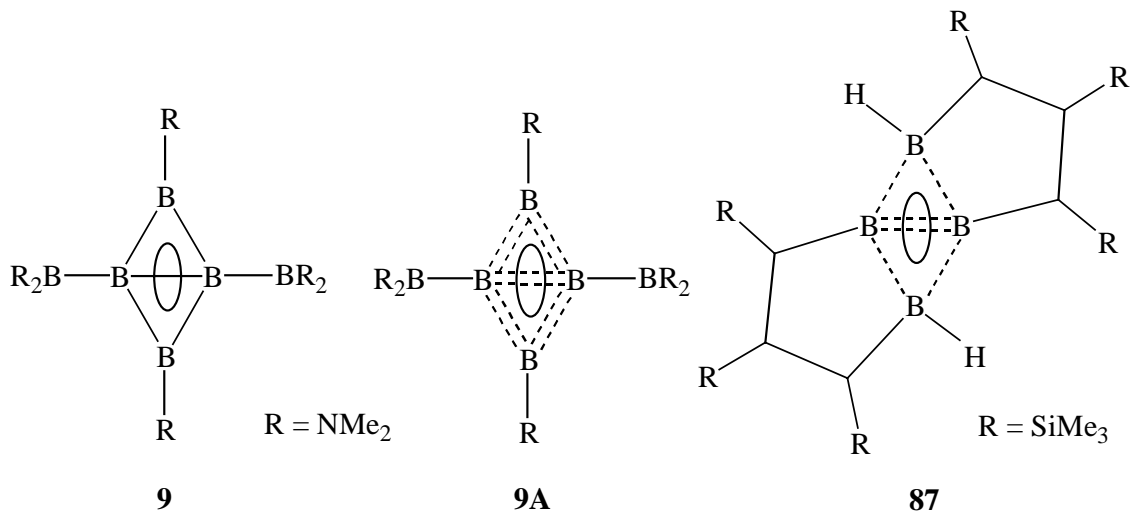
Das planare, aromatische *bicyclo*-Tetraboran(4) **9**, das in der Arbeitsgruppe Siebert in einer Ausbeute von nur 0.5% erhalten wurde,^[9] haben wir in Ausbeuten von 40-50% synthetisiert. **9** entstand beim Versuch, Tris(dimethylamino)cyclotriboran **17a** aus 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**^[15] mit Na/K-Legierung (1:3) in Pentan oder mit Lithium-Naphthalenid in THF herzustellen.^[19, 20] Damit ergab sich die Möglichkeit zu versuchen, aus **9** das erste aromatische Dianion des Typs **4** eines Tetraborans(4) herzustellen, das durch eine Kristallstrukturanalyse voll charakterisiert ist. Bei der Umsetzung von **16** mit Na/K-Legierung entsteht nicht nur **9**, sondern auch das oktaedrische *closo*-[B₆(NMe₂)₆]²⁻ **24a** (Kap. 2.4.1). **16** reagiert auch mit Li-Pulver in Et₂O innerhalb von fünf Tagen und in THF innerhalb von 1-2 h zu **9** und **24a**. Bei einem Überschuss an Li-Pulver reagiert **9** weiter zu **4a**·Li₂(DME)₂ (Kap. 2.2), das sich von **24a** nicht trennen lässt. Die Umsetzung von **16** mit zwei Äquivalenten Li-Naphthalenid bei -90 °C ergibt eine um 10% höhere Ausbeute an **9**, die Bildung von **24a** kann dabei aber nicht verhindert werden, ausserdem entsteht Naphthalin, das mühsam abgetrennt werden muss.



2.1.1 Struktur und Eigenschaften des *bicyclo*-Tetraboran(4) **9**

Die Kristallstruktur des *bicyclo*-Tetraborans(4) **9** wurde bereits von Siebert et al. veröffentlicht.^[9] Hier sei nur darauf hingewiesen, dass bei der Verbindung **9** eine aussergewöhnliche, nichtklassische Bindungssituation zwischen den Boratomen vorliegt.^[9] Für die Verknüpfung der vier Gerüst-Boratome von **9** stehen nur acht Elektronen zur Verfügung. In **9** gibt es zwei 3c2e- σ -Bindungen (zwei gestrichelte Dreiecke), eine 4c2e- π -Bindung (Ellipse) und eine 4c2e- σ -Bindung (gestrichelte Raute, siehe die Struktur-Formel **9A**).

Ein ähnliche elektronische Struktur wurde für das Tetraboran(6) **87**^[20] diskutiert, bei dem für die Verknüpfung der vier Boratome sogar nur sechs Elektronen zur Verfügung stehen.



Die 1H - und ^{13}C -NMR-Daten und der Schmelzpunkt (100-102°C, unzers.) von **9** wurden von uns ermittelt. Die R-Werte ($R_1 = 0.0373$, $R_2 = 0.1072$) unserer Kristallstrukturanalyse von **9** sind besser als die beschrieben ($R_1 = 0.0556$, $R_2 = 0.1497$).^[9], da die von Siebert untersuchten Kristalle verzwillingt waren. Kristalle von **9** wurden über Nacht aus Pentan in Form farbloser Nadeln erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen und die Struktur ebenso gelöst (Kap. 2.2.1). Abbildung 1 zeigt die Struktur von **9** im Kristall. In Tabelle 1 sind wichtige Bindungslängen und -winkel von **9** den von Siebert ermittelten^[9] gegenübergestellt.

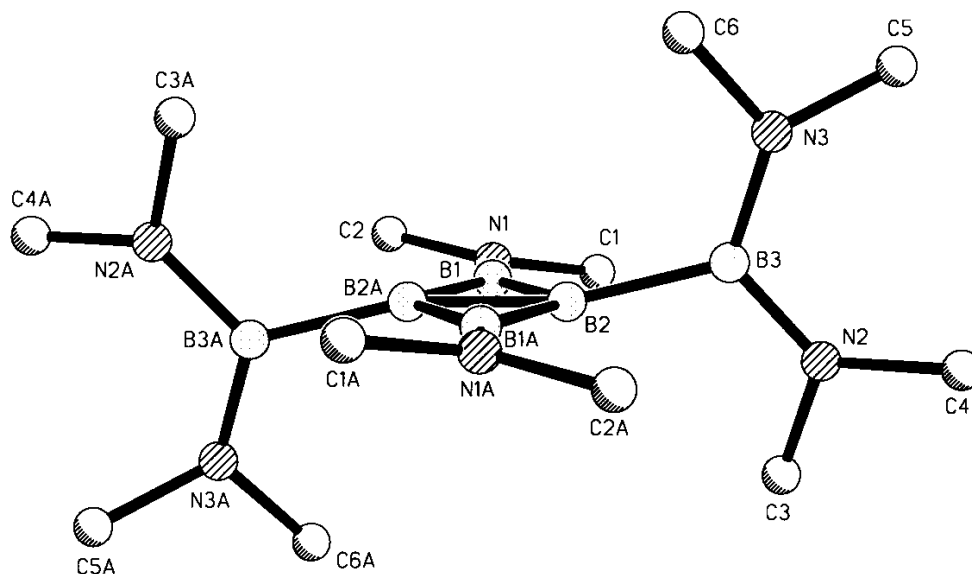


Abb. 1: Struktur von **9** im Kristall, Blick entlang der N1A-B1A-Bindung

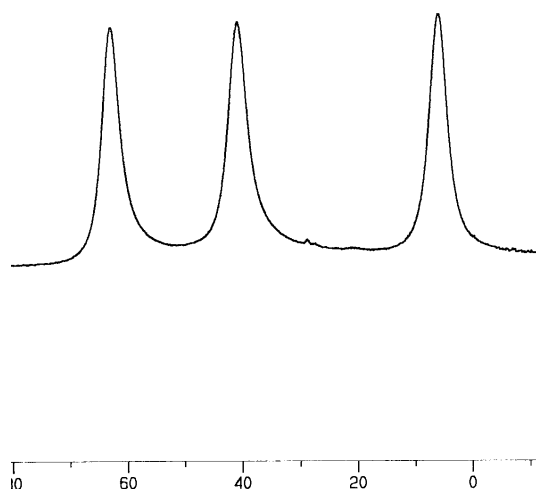
Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9** und die von Siebert ermittelten^[9].

In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]			
	9	Lit.	Δ [pm]
B1-B2	159.9(2)	160.5(2)	0.6
B1-B2A	162.5(2)	163.2(2)	0.7
B2-B2A	162.2(3)	163.3(2)	1.1
B2-B3	169.3(2)	169.1(2)	0.2
B1...B1A	278.5(2)	-----	-----
B1-N1	138.4(2)	138.1(2)	0.3
B3-N2	142.6(2)	143.0(1)	0.4
B3-N3	142.5(2)	142.6(1)	0.1
Winkel [°]			
	9	Lit.	Δ [°]
B2,B1,B2A	60.43(11)	60.58(9)	0.15
B1,B2,B1A	119.57(11)	119.42(9)	0.15
B1,B2,B3	123.94(12)	124.05(10)	0.11
B1A,B2,B3	114.35(12)	114.45(9)	0.10

2.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **9**

In den Abbildungen 2 und 3 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **9** dargestellt.

**Abb. 2:** ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **9** in C_6D_6 bei RT.

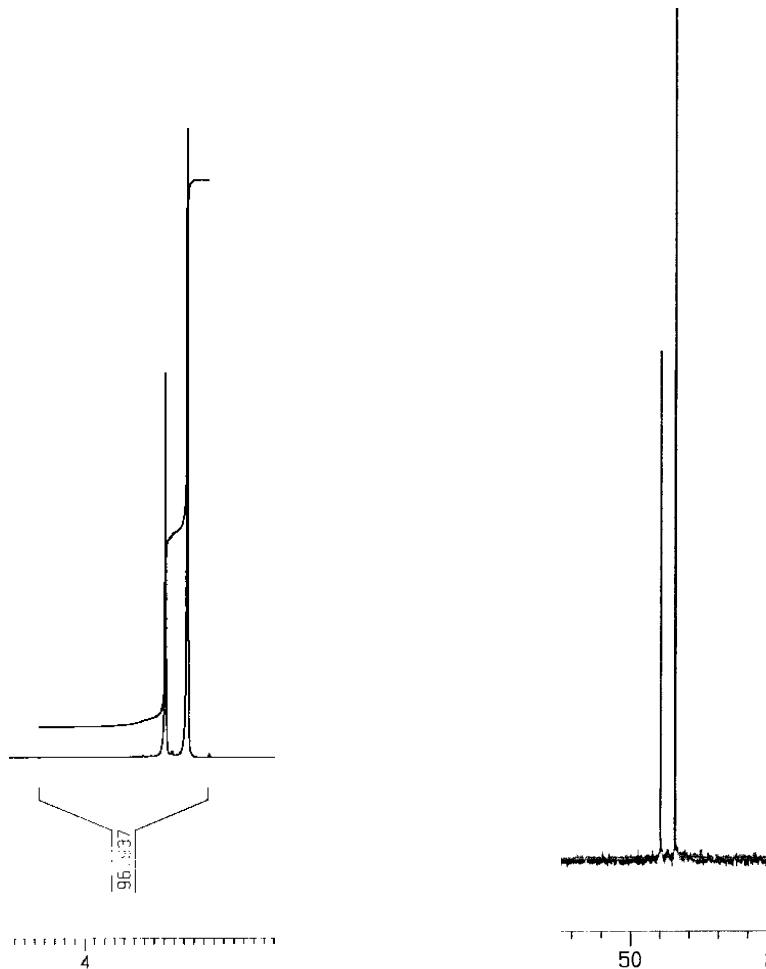
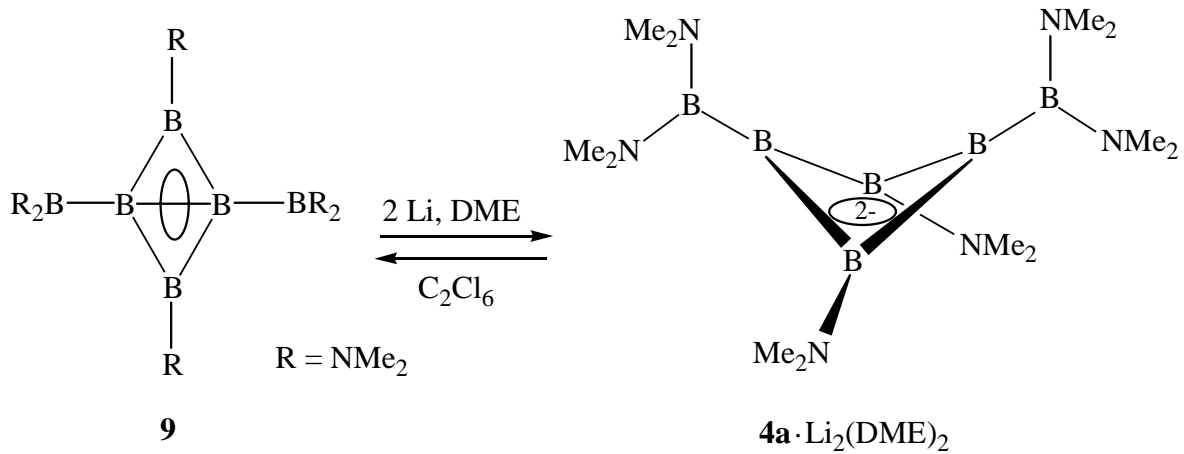


Abb. 3: NMR-Spektren von **9** in C_6D_6 bei RT, links: 1H -NMR-Spektrum (300 MHz), rechts: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **9** zeigt drei Signale bei 63, 41 und 6 ppm im Verhältnis 1:1:1. Das Signal bei 63 ppm wird den trikoordinierten und das bei 6 ppm den tetrakoordinierten Boratomen der B_4 -Raute zugeordnet. Das Signal bei 41 ppm gehört zu den zwei Borylgruppen $B(NMe_2)_2$. In 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind jeweils nur zwei Signale im Verhältnis 2:1 für insgesamt sechs Dimethylaminogruppen (NMe_2) zu erkennen.

2.2 Darstellung des aromatischen Tetraboran(4)-Dianions $4a \cdot Li_2(DME)_2$

Das Dianion des Tetraborans(4) **4a** wurde durch Umsetzung von Bicyclo-tetraboran(4) **9** mit Li-Pulver in DME bei RT hergestellt.^[19] **4a** lässt sich mit C_2Cl_6 oder BrH_2CCH_2Br quantitativ zu **9** reoxidieren. Das Dilithiumsalz $4a \cdot Li_2(DME)_2$ ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und schmilzt erst über $200^\circ C$ unter Zersetzung. Die Struktur von $4a \cdot Li_2(DME)_2$ ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



2.2.1 Kristallstruktur von $4a \cdot Li_2 \cdot (DME)_2$

Das Dilithiumsalz des Dianions **4a** kristallisiert aus DME über Nacht bei $-30^\circ C$ in Form farbloser Kristalle. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler unter Argon mit einem Spatel entnommen, in über Natrium getrocknetes Siliconöl überführt und mit einem Tropfen Schliffett auf einer Glaskapillare am Goniometerkopf befestigt. Der Datensatz wurde auf einem IPDS-Flächendetektorsystem bei $-80^\circ C$ mit $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung vermessen. Frau Geiseler löste auch die Struktur von $4a \cdot Li_2(DME)_2$. Die Abbildung 4 zeigt die Struktur von $4a \cdot Li_2(DME)_2$ im Kristall aus zwei verschiedenen Perspektiven. Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

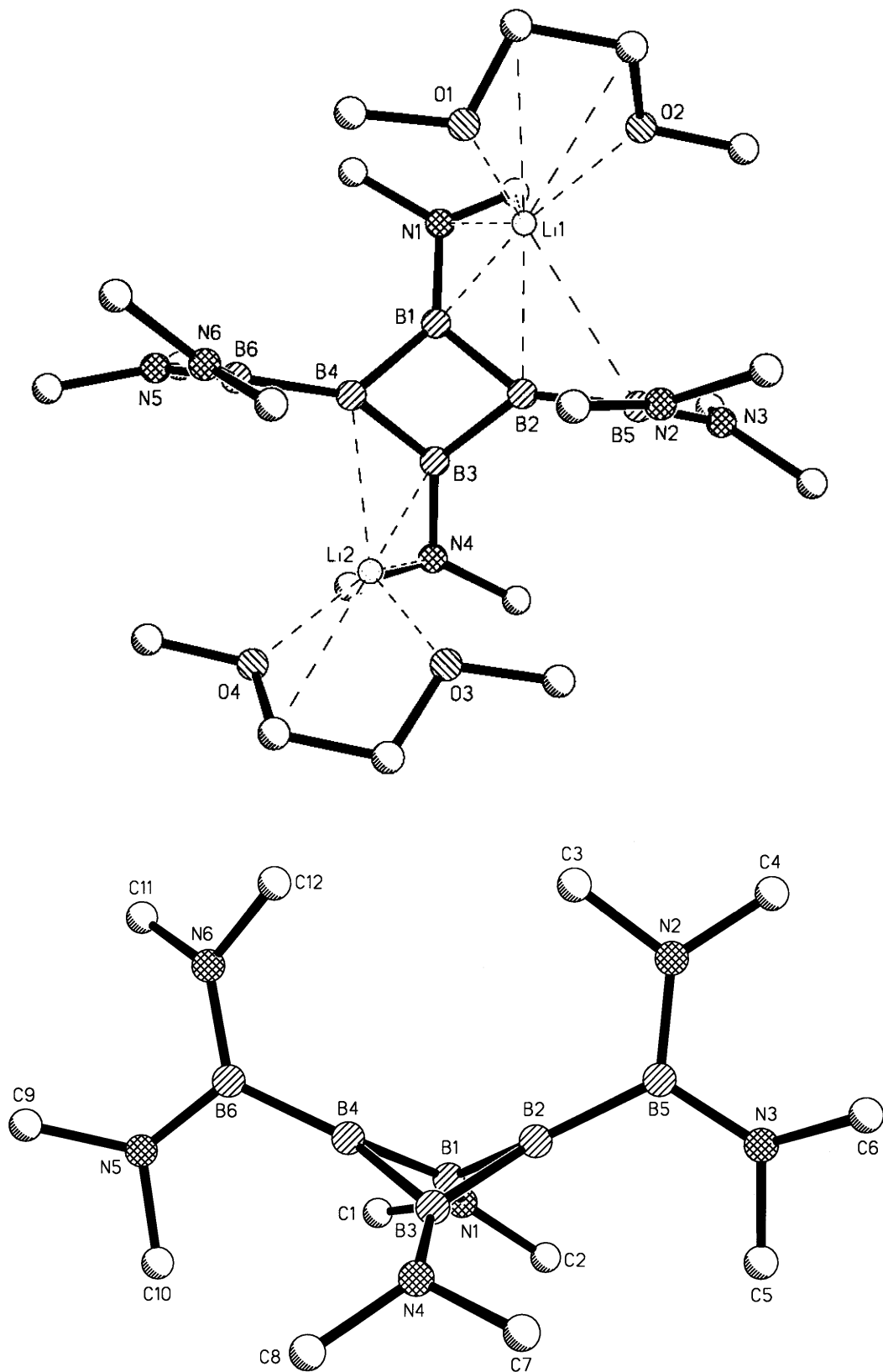


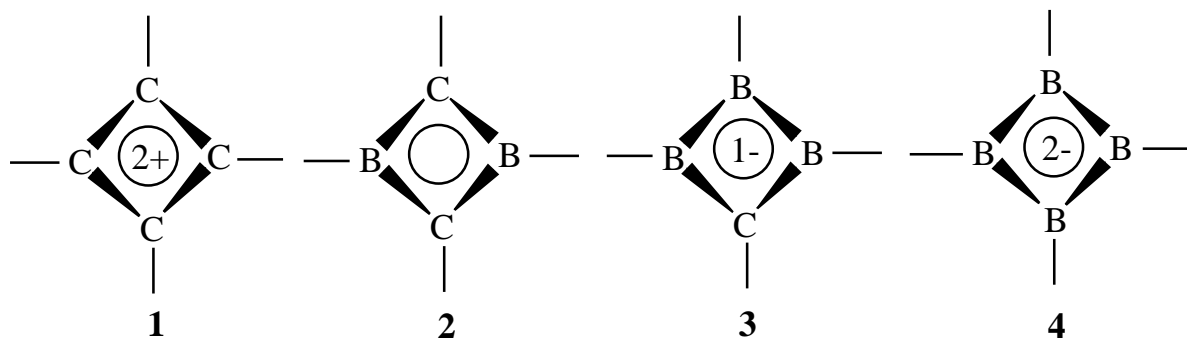
Abb. 4: Struktur von $4a \cdot Li_2(DME)_2$ im Kristall, oben: Blick auf den Vierring, unten: Seitenansicht des Dianions $4a$ ohne Li-Atome und DME-Moleküle.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4a**·Li₂(DME)₂. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

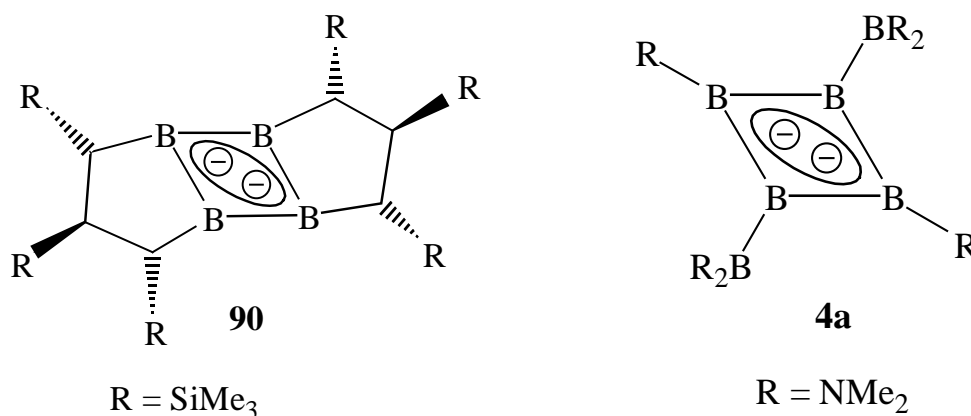
Abstände [pm]				Winkel [°]	
B1-B2	162.7(3)	B3-N4	150.0(3)	B1,B2,B3	71.5(2)
B2-B3	163.4(3)	B5-N2	144.9(3)	B2,B1,B4	89.4(2)
B3-B4	162.0(4)	B5-N3	143.6(3)	B3,B4,B1	71.6(2)
B4-B1	163.9(3)	B6-N5	145.2(3)	B4,B3,B2	89.8(2)
B2-B5	168.4(4)	B6-N6	144.9(3)	B2,B1,B3,B4	120.6(2)
B4-B6	168.6(4)	Li1-O1	198.2(4)	B1,B4,B6,N5	83.5(3)
B1...B3	190.6(4)	Li1-B1	215.7(4)	B1,B4,B6,N6	94.2(3)
B2...B4	229.7(3)	Li1-B2	235.4(5)	B1,B2,B5,N3	95.9(4)
B1-N1	150.2(3)	Li1-N1	216.7(4)	B1,B2,B5,N2	84.1(5)

Das Dianion **4a** (Abb. 4) bildet ein Kontaktionentripel mit zwei Lithiumionen, die „side-on“ an gegenüberliegende B-B- σ -Bindungen sowie zusätzlich an je eine Aminogruppe und ein Molekül DME koordiniert sind. Die B-B-Bindungen des gefalteten B₄-Rings sind nahezu gleichlang, im Mittel 163.0 pm. In der B₄-Raute von **9** beträgt die durchschnittliche B-B-Bindungslänge 161.2 pm. Trotz der zusätzlichen π -Elektronen sind die B-B-Abstände in **4a** länger als in **9**: das dürfte eine Folge der Coulomb-Abstossung der beiden negativen Ladungen sein. Die um 11.7 pm längeren B1-N1- bzw. B3-N4-Bindungen in **4a** im Vergleich zu den entsprechenden B1-N1- bzw. B1A-N1A-Bindungen in **9** (siehe Tab. 1 u. 2) zeigen an, dass die π -Wechselwirkung zwischen B1-N1- bzw. B3-N3 in **4a** weitgehend aufgehoben ist. Dies lässt sich erklären durch die beiden zusätzlichen Elektronen im B₄-Ring von **4a** im Vergleich zu dem von **9**.

Die Faltung um 121° von **4a** ist nicht überraschend. Bekannte viergliedrige Zweielektronen-Aromaten sind nicht planar.^[1] Starke 1,3-Wechselwirkung in Cyclobutadien-Dikationen **1**^[1] und in den dazu isoelektronischen 1,3-Dihydro-1,3-diboreteten **2**^[2,3] führt zu kurzen 1,3-Abständen, Faltung und NMR-Abschirmung der Ringatome.^[1] H. Klusik^[6] hat für das Radikal-anion **5** (Kap. 1) bereits 1982 eine gefaltete Struktur angenommen. Diese Vermutung war in Einklang mit Rechnungen^[5a] von 1978 für das aromatische Dianion (B₄H₄)²⁻, die zeigten, dass die gewinkelte Struktur energetisch günstiger ist als die planare.



Mit **4a** ergänzen wir die Reihe der bekannten gefalteten, viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten **1-3**^[1-4] um den ersten Vertreter des lange gesuchten^[6] Glieds **4**. Als erstes Dianion eines Tetraborans(4) wurde in unserem Arbeitskreis **90** NMR-spektroskopisch und durch Reaktionen mit Elektrophilen eindeutig nachgewiesen.^[19,26] Versuche, Kristalle von **90** zu erhalten, waren erfolglos. **4a**·Li₂(DME)₂ ist das erste Dianion eines Tetraborans(4), das kristallographisch charakterisiert werden konnte.



2.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **4a**·Li₂(DME)₂

Bei der Probenahme von **4a**·Li₂(DME)₂ muss man beachten, dass **4a** leicht zu **9** reoxidiert werden kann. In THF-d₈ zersetzt sich **4a**·Li₂(DME)₂ bei RT innerhalb von 1-2 Tagen. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die ¹¹B-, ¹³C- und ¹H- NMR-Spektren von **4a**·Li₂(DME)₂.

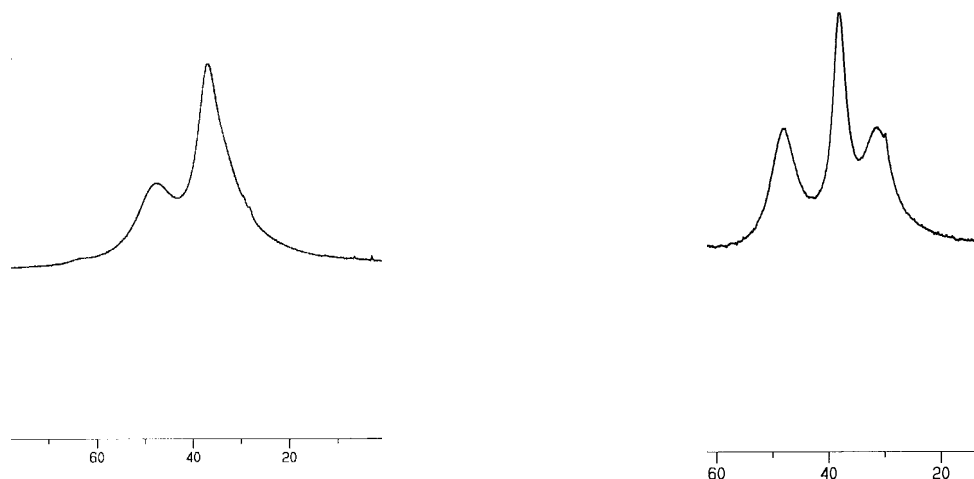


Abb. 5: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von $4\mathbf{a}\cdot\text{Li}_2(\text{DME})_2$ bei RT,
links: in THF-d_8 , rechts: in DME.

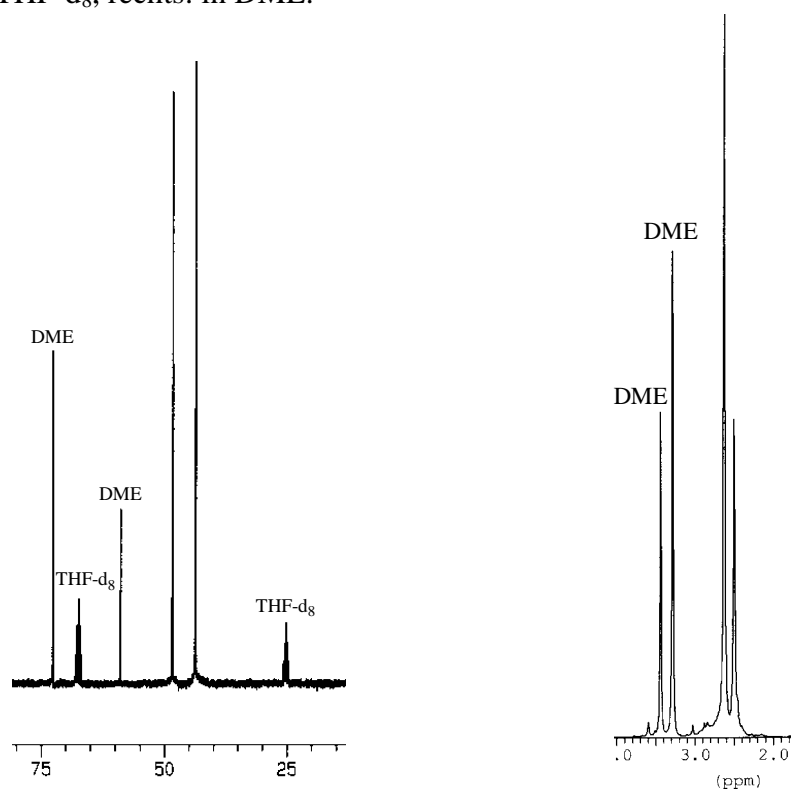


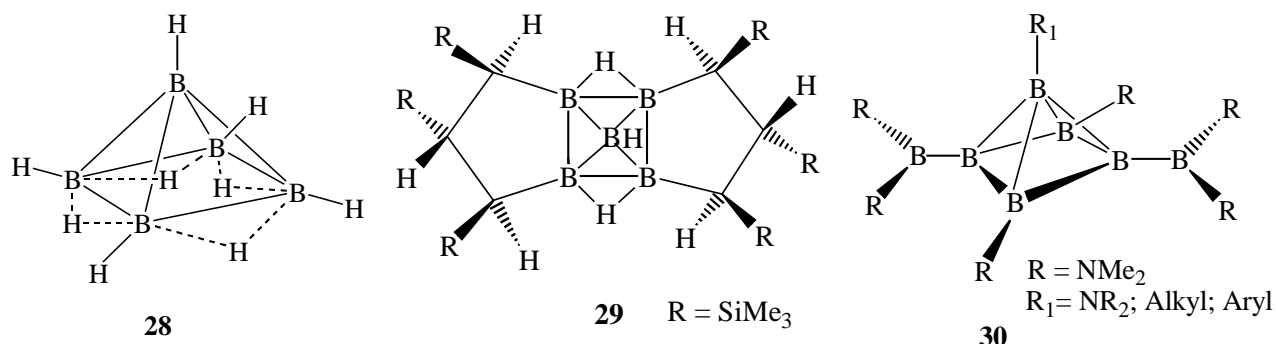
Abb. 6: NMR-Spektren von $4\mathbf{a}\cdot\text{Li}_2(\text{DME})_2$ in THF-d_8 bei RT, links: ^{13}C -NMR-Spektrum
(75 MHz), rechts: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz).

Während das ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von $4\mathbf{a}\cdot\text{Li}_2(\text{DME})_2$ in THF-d_8 nur zwei Signale bei 48 und 37 ppm im Verhältnis 1:2 zeigt, beobachtet man im bei 160 MHz aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum zusätzlich eine Schulter bei 34 ppm. Das in DME aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) zeigt eindeutig drei Signale bei 48, 38 und 31 ppm (Abb. 5).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4a** zeigt neben DME-Signalen bei 72.6 und 58.9 ppm, ein Signal bei 48.4 ppm für die $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}$ -Gruppen und ein Signal bei 43.7 ppm für die $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Gruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man zwei Signale bei 2.62 und 2.49 ppm im Verhältnis 2:1 für die insgesamt sechs Dimethylaminogruppen (NMe_2).

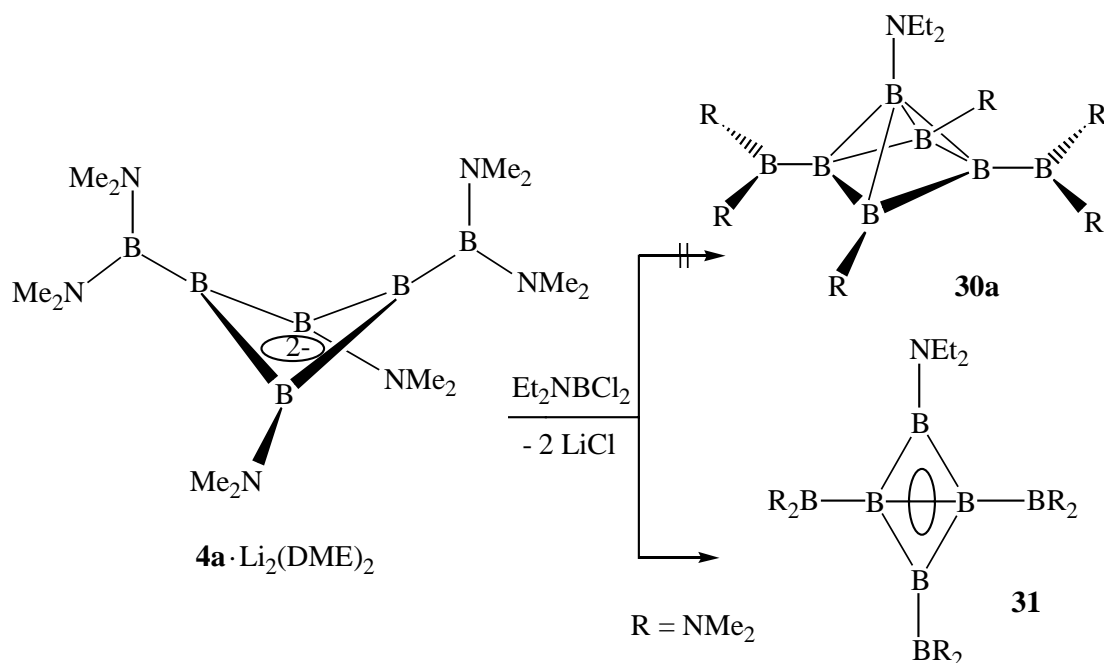
2.3 Reaktion von $4\text{a}\cdot\text{Li}_2(\text{DME})_2$ mit Bor-Elektrophilen

Pentaborane(9) wie **28**^[25] sind lange bekannt, als erstes Derivat des Pentaborans(7) wurde kürzlich **29** beschrieben.^[26] Pentaborane(5) sind dagegen nur durch Rechnungen^[29] bekannt. Es lag daher nahe zu versuchen, das Dianion **4a** durch Reaktion mit einem Dichlorboran RBCl_2 ($\text{R} = \text{Amino-}, \text{Alkyl-}$ bzw. Aryl-Gruppen) in das erste Pentaboran(5) **30**, umzuwandeln.



2.3.1 Synthese des Amino(triboryl)tetraborans(4) **31**

Bei der Umsetzung von $4\text{a}\cdot\text{Li}_2(\text{DME})_2$ mit einem Äquivalent Et_2NBCl_2 entsteht nicht das gewünschte Pentaboran(5) **30a**, sondern das erste Triboryl-tetraboran(4) **31**. Die Struktur von **31** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



2.3.2 Kristallstruktur von **31**

Das Triboryl-tetraboran(4) **31** kristallisiert aus Pentan bei -30°C nach 3 Tagen in Form farbloser Kristalle. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen und die Struktur ebenso gelöst (Kap. 2.2.1). Abbildung 7 zeigt die Struktur von **31** im Kristall.

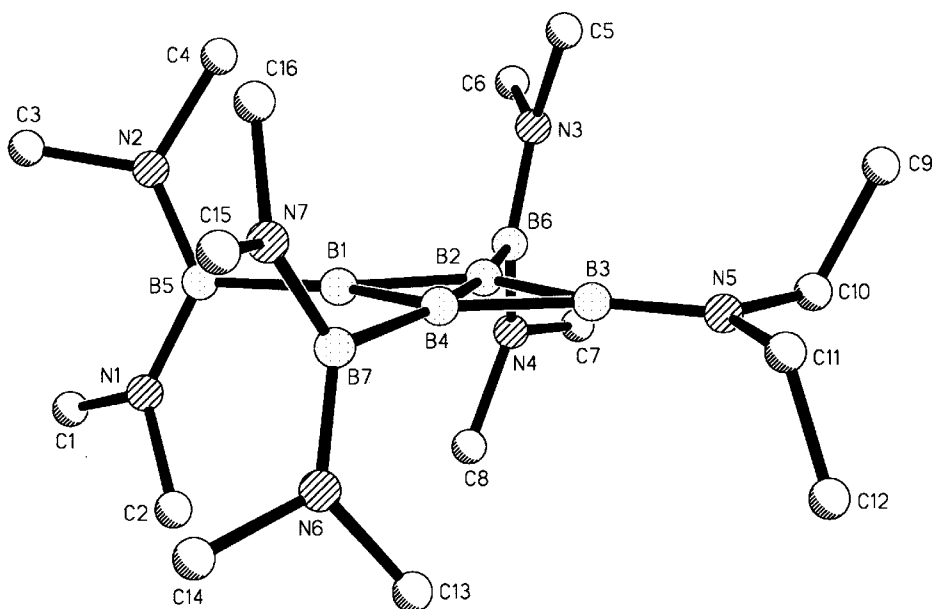


Abb. 7: Struktur von **31** im Kristall, Seitenansicht etwa längs der kurzen Diagonale.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **31**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-B2	160.5(3)	B1,B2,B6	113.6(2)
B2-B3	162.2(3)	B3,B4,B7	138.8(2)
B3-B4	161.3(3)	B2,B3,N5	147.0(2)
B4-B1	160.5(3)	B1,B4,B7	100.3(1)
B2...B4	160.5(3)	B1,B2,B4,B3	177.7(2)
B1-B5	169.4(3)	B2,B1,B5	143.3(2)
B2-B6	167.9(3)	B4,B1,B5	156.6(2)
B4-B7	170.8(3)	B3,B2,B6	126.4(2)
B3-N5	138.7(3)	B2,B3,N5,C10	4.0(4)
B6-N3	142.9(3)	B4,B3,N5,C11	0.6(5)
B6-N4	141.2(3)	B2,B1,B5,N1	97.7(3)

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **31** belegt, dass ein planarer, rautenförmiger B₄-Ring wie in **9** (Kap. 2.1.1) vorliegt. Die kurze Diagonale (B2-B4) ist mit 160.5 pm um 1.7 pm kürzer als die von **9** mit 162.2 pm. Der durchschnittliche B-B-Abstand der B₄-Rauten von **9** und **31** beträgt 161.2 pm. Die B3-N5-Bindungslänge von 138.7 pm (in **9** 138.4 pm) weist auf eine π -Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom hin. Die Bindungssituation in **31** entspricht der von **9**. Für die Bindungen der B₄-Raute stehen nur acht Elektronen zur Verfügung (siehe Kap. 2.1.1).

2.3.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **31**

Die ¹¹B-, ¹H-, und ¹³C-NMR-Spektren von **31** sind in den Abbildungen 8 bzw. 9 dargestellt.

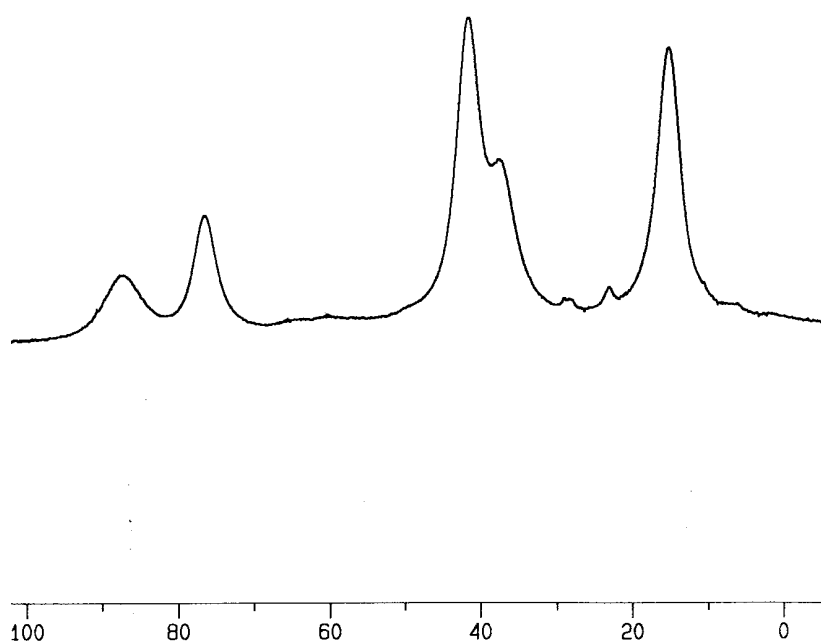


Abb. 8: ¹¹B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **31** in DME bei RT.

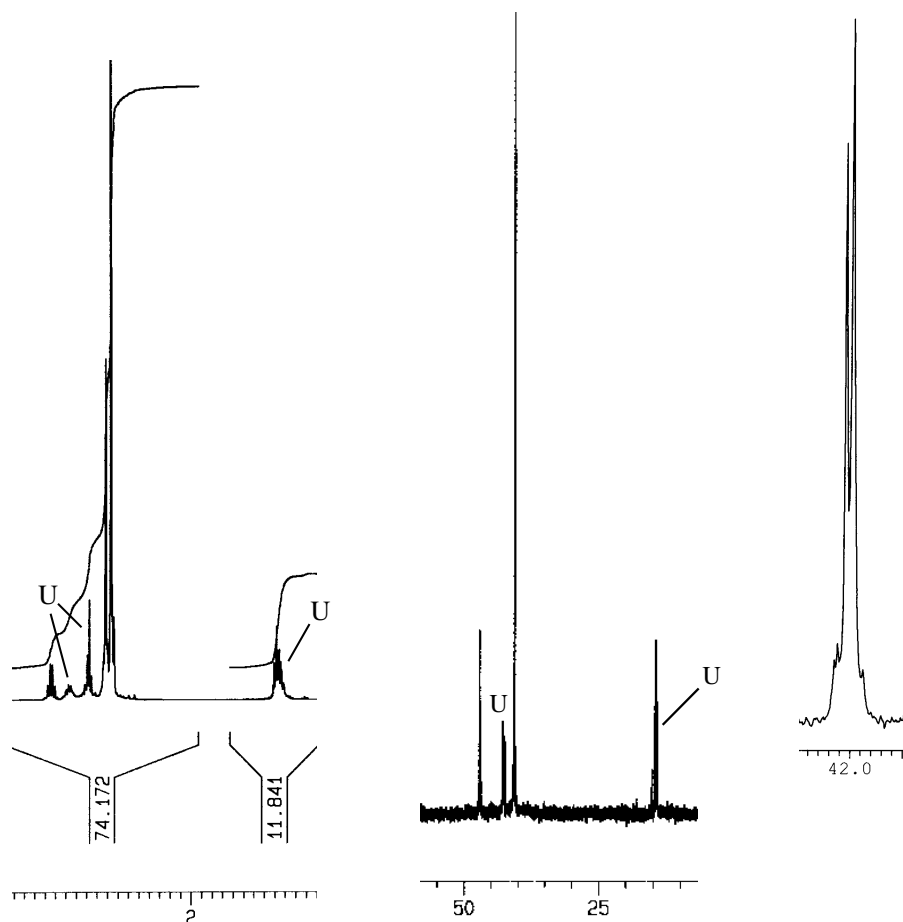


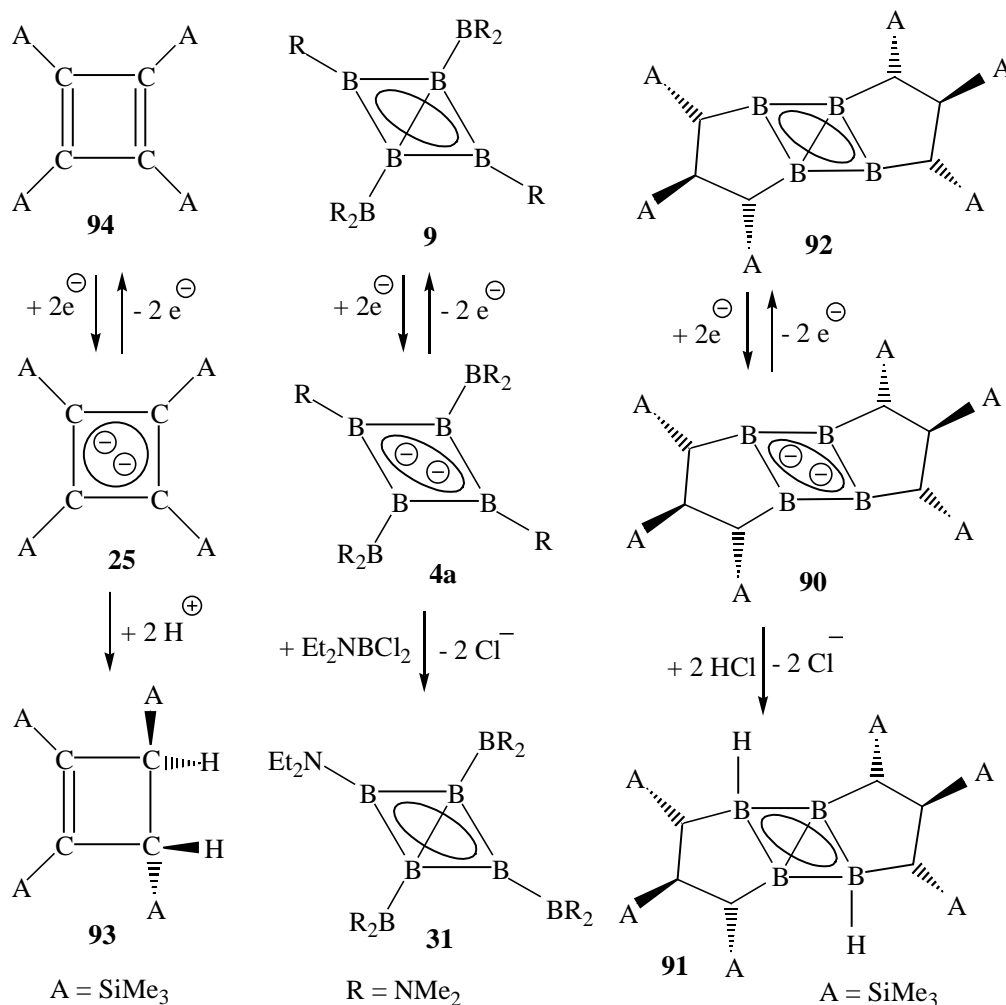
Abb. 9: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (300 bzw. 75 MHz) von **31** in C_6D_6 bei RT. Das Insert zeigt den gespreizten Bereich bei 42.0 ppm.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **31** zeigt fünf Signale bei 87, 76, 41, 37 und 15 ppm für insgesamt sieben Boratome im Intensitätsverhältnis von ca. 1:1:2:1:2. Das Signal bei 15 ppm wird den tetrakoordinierten Boratomen B2 und B4 zugeordnet. Diese Boratome sind im Vergleich zu denen von **9** um 9 ppm entschirmt. Die beiden äquivalenten $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Substituenten zeigen ein Signal - wie in **9** - bei 41 ppm. Das Signal bei 37 ppm wird dem $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}$ -Substituenten und das Signal bei 76 ppm dem B3-Atom zugeordnet. Dem trikoordinierten Boratom B1, das an drei Boratome gebunden ist, muss das am stärksten entschirmte Signal bei 87 ppm zugeordnet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **31** zeigt zwei Signale bei 2.80 und 2.75 ppm im Intensitätsverhältnis von 1:2 für $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}$ - und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Substituenten und zwei Signale bei 3.33 und 1.17 ppm für die stickstoffgebundenen Ethylgruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **31** sind zwei Signale bei 42.0 und 41.9 ppm (nur im gespreizten Spektrum aufgelöst) für die (Me_2N) -Gruppen zu erkennen. Für die Ethylgruppe an N5 findet man zwei Signale bei 48.4 und 15.8 ppm.

2.3.4 Vergleich der Dianionen von Tetraboranen(4)

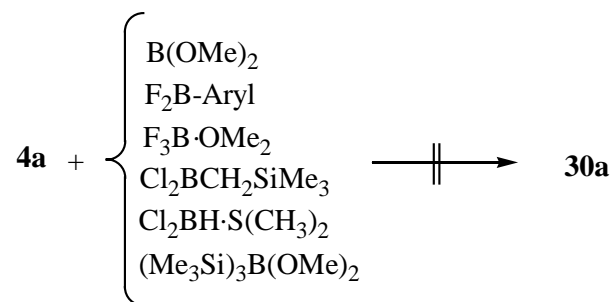
mit dem Dianion eines Cyclobutadiens

Die erste experimentelle „Eckenprotonierung“^[23,24] eines Zweielektronen-Aromaten, die Reaktion von **90** zu **91**, hat C. Präsang durchgeführt.^[19] Dabei werden die zur Bindung von zwei Protonen benötigten vier Elektronen dem Reservoir der σ -Gerüst-Elektronen entnommen und der Aromat bleibt erhalten. Bei der Protonierung des Cyclobutadien-Dianions **25** unter Bildung von **93**^[22a] werden vier π -Elektronen verwendet, der Aromat wird zerstört. Bei der Oxidation von **4a** zu **9** bzw. **90** zu **92** werden unter Erhalt der Zweielektronen-Aromatizität je zwei Elektronen aus dem Reservoir der σ -Gerüst-Elektronen entnommen, bei der Oxidation von **25** unter Bildung des Antiaromaten **94**^[22b] dagegen zwei Elektronen aus dem Reservoir der π -Elektronen. Hauptursache des unterschiedlichen Verhaltens der Vierring-Dianionen **25** und **4a** bzw. **90** ist die erheblich grössere aromatische Stabilisierungsenergie von Zweielektronen-Aromaten gegenüber Sechselektronen-Aromaten, auf die Schleyer wiederholt hingewiesen hat.^[27] Äquivalent dazu ist die Erklärung: die HOMOs von **4a** und **90** bzw. **9**, **31** und **92** sind σ -Orbitale, die HOMOs von **25** sind dagegen π -Orbitale.



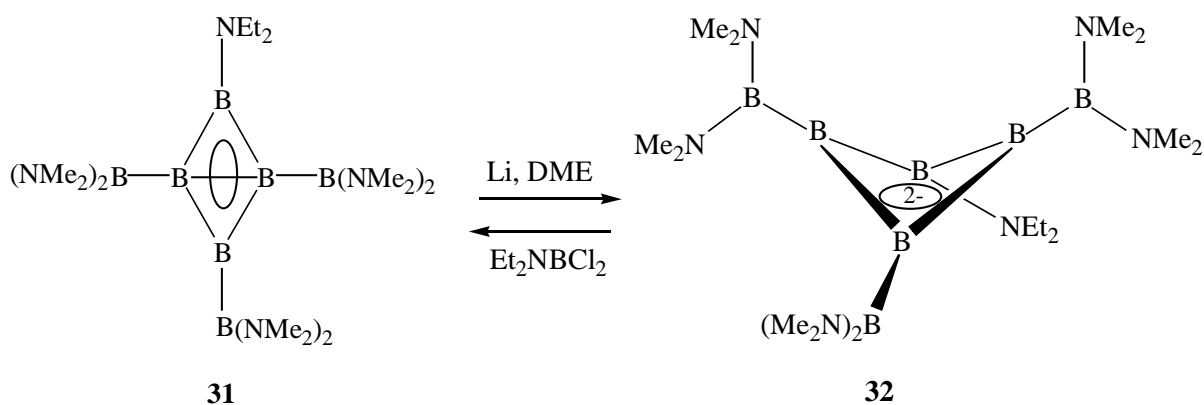
2.3.5 Weitere Versuche zur Darstellung eines Pentaborans(5)

Da die Reaktion von **4a** mit Et_2NBCl_2 nicht zum Pentaboran(5) **30a** (Kap. 2.3.1) geführt hat, wurde versucht, mit anderen Bor-Elektrophilen das erste Pentaboran(5) der Typs **30** herzustellen. Die Reaktion von **4a** mit den folgenden Boranen führte entweder zu komplexen Produktgemischen oder zur teilweisen Reoxidation von **4a** zum Tetraboran(4) **9**. Versuche, die gebildeten Komponenten durch Kristallisation aus Pentan, Et_2O , THF, DME bei -30°C bis 5°C zu trennen, waren erfolglos.



2.3.6 Reduktion von **31** mit Li-Metall

Das Diethylamino(triboryl)tetraboran(4) **31** wurde - analog zur Herstellung von **4a** - mit Li-Pulver in DME reduziert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei breite Signale bei 49, 32 (im Verhältnis 1:1) und ein relativ scharfes Signal bei 29 ppm (Abb. 10, linkes Spektrum), also ein einheitliches Produkt an. Die Lagen der Signale ähneln denen von **4a** (48, 38 und 31 ppm), offensichtlich ist das Dianion **32** gebildet worden. Wohl wegen der geringen Menge an **32** waren Kristallisationsversuche leider erfolglos. Die Umsetzung von **32** mit C_2Cl_6 führt nicht zu **31**, sondern zu einer weitgehend einheitlichen Verbindung mit ^{11}B -chemischen Verschiebung von 63, 57, 41, 37, (29) und 11 ppm (Abb. 10, rechtes Spektrum). Die Umsetzung von **32** mit Et_2NBCl_2 führte - im Gegensatz zu der von **4a** (Kap. 2.3.1) - zum Edukt **31** zurück.



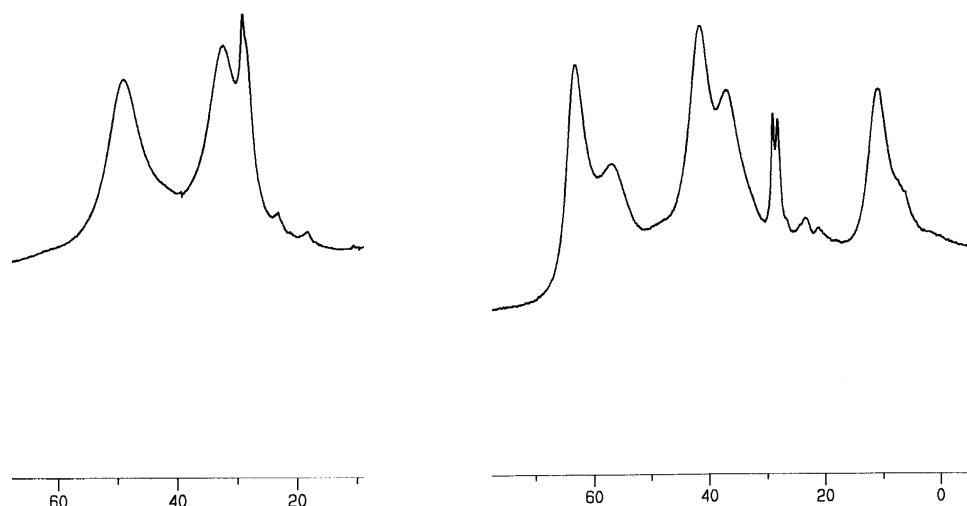


Abb. 10: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **32** (links) und des Produkts der Umsetzung von **32** mit C_2Cl_6 (rechts) in DME bei RT.

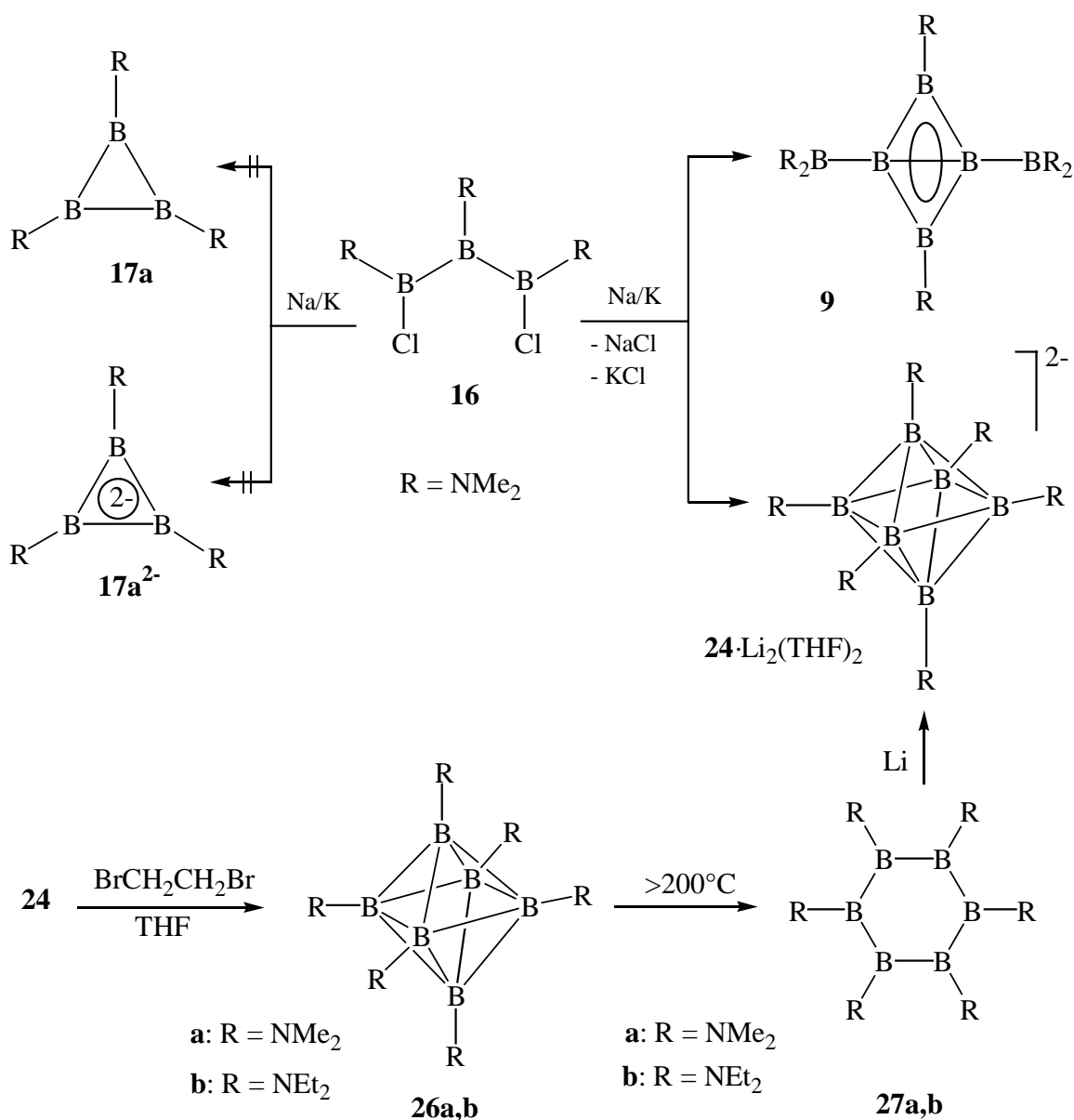
2.4 Polyedrische Boran-Anionen

Als kleinstes closo-Polyborat wurde 1964 erstmals $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ dargestellt^[30a] und sein oktaedrischer Aufbau durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.^[30b] Zwanzig Jahre später haben J. Fritze und W. Preetz 1984 aus $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ die ersten substituierten oktaedrischen closo-Borat-anionen $[\text{B}_6\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) synthetisiert.^[31a] 1994 haben A. Franken und W. Preetz das erste Aminohexahydro-closo-hexaborat $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{NH}_2)]^{1-}$ hergestellt.^[31b] Hier wird das erste Derivat von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit sechs Amino-Substituenten, das closo-Hexakis-(dimethylamino)-hexaborat $[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]^{2-}$ **24**·Li₂·(THF)₂ vorgestellt. Durch Oxidation von **24** mit 1,2-Dibromethan ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) entsteht das neutrale closo- $[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]$ **26a**. Aus **26a** lässt sich das bekannte cyclo- $\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6$ **27a**^[32] in guter Ausbeute herstellen.

2.4.1 Synthese des Dilithiumsalzes des closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborats **24**

H. Nöth et al.^[32] haben 1980 das erste Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran, cyclo- $\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6$ **27a** aus dem Destillationsrückstand der Herstellung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ aus $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ mit Na/K-Legierung (1:3) isoliert. Während vier Monaten schieden sich nur ca. 30 mg dunkelorange Kristalle von **27a** ab. Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte **27a** ein breites Signal bei 65 ppm und im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei 2.87 bzw. 46.6 ppm. Die cyclische Struktur von **27a** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[32]

Baudler et al.^[33] haben 1990 das mit **27a** verwandte cyclo- $B_6(NEt_2)_6$ **27b** aus einem Gemisch von Cycloboranen $B_n(NEt_2)_n$ ($n = 3-8$) in geringer Menge (120 mg) abgetrennt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte wie **27a** (65 ppm) ein Signal bei 64 ppm. Die Umwandlung des cyclo- $B_6(NEt_2)_6$ **27b** in das oktaedrische closo- $[B_6(NEt_2)_6]$ **26b** bei RT in Lösung wurde über die ^{11}B -chemische Verschiebung von 40 ppm und durch Röntgenstrukturanalyse eines stark fehlgeordneten Kristalls von **26b** erstmals nachgewiesen.^[33] Bei der Umsetzung von Triboran(5) **16**^[15] mit Na/K-Legierung (1:3) in Pentan entstand nicht nur das *bicyclo*-Tetraboran(4) **9** (Kap.2.1), sondern auch das oktaedrische closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborat **24**. Durch mehrmaliges Auswaschen der überschüssigen Na/K-Legierung und der entstandenen Metallsalze mit THF gewinnt man eine dunkelrote THF-Lösung von closo- $[B_6(NMe_2)_6]^{2-}$ **24**.



Das closo-[B₆(NMe₂)₆]²⁻ **24** ist das erste Hexaborat des Typs [B₆H₆]²⁻, bei dem alle Wasserstoffatome durch Me₂N-Gruppen ersetzt sind. Die Konstitution von **24** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.

2.4.2 Kristallstruktur von **24**·Li₂·(THF)₂

Das closo-[B₆(NMe₂)₆]²⁻ **24**·Li₂·(THF)₂ kristallisiert über Nacht aus THF bei -30°C in Form farblose Kristalle. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen und die Struktur ebenso gelöst (Kap. 2.2.1). Abbildung 11 zeigt die Struktur von **24** im Kristall. In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24** aufgeführt.

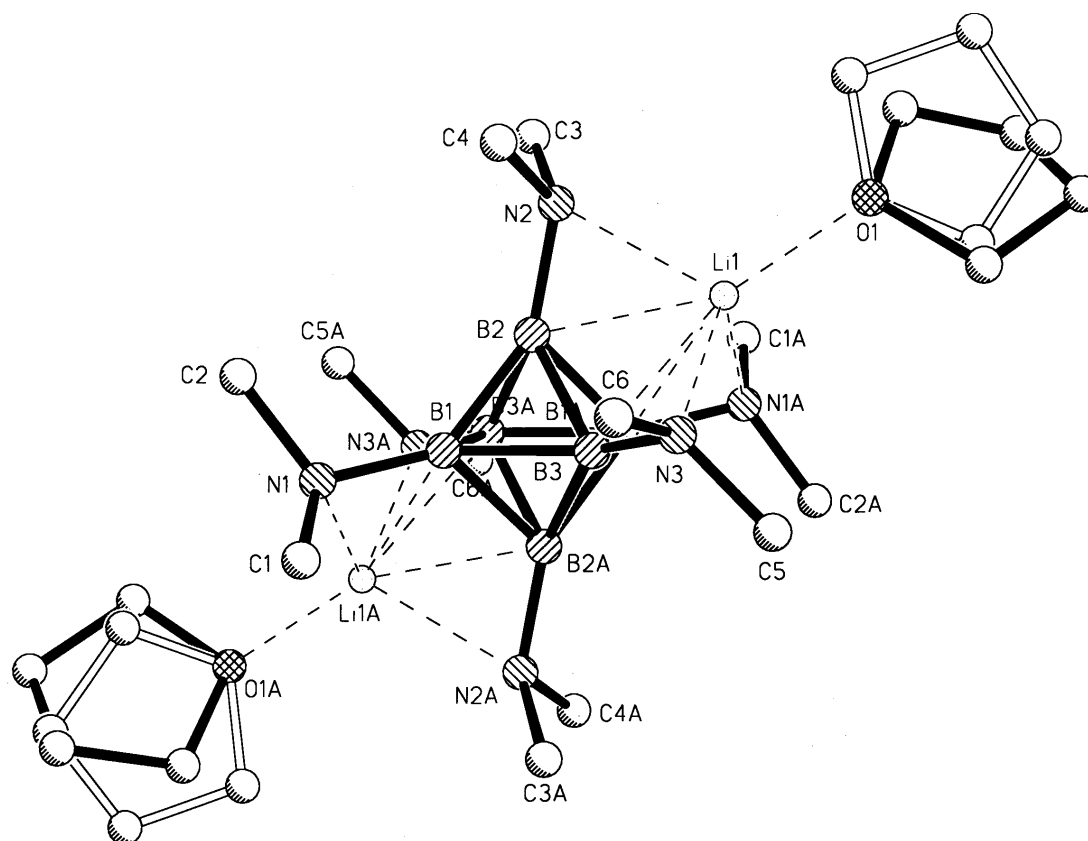


Abb. 11: Struktur von **24**·Li₂·(THF)₂ im Kristall.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24**·Li₂·(THF)₂. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]			
B1-B2	171.7(3)	B2-B1A	175.1(2)
B1A-B2A	175.1(2)	B1-N1	150.8(2)
B1-B3	172.2(3)	B2-N2	151.6(2)
B1A-B3	175.1(3)	B1-Li1A	232.5(4)
B1-B3A	175.1(3)	B3-Li1	229.4(4)
B2-B3	175.3(2)	N1-Li1A	228.9(3)
B2A-B3	172.1(3)	N2-Li1	220.9(3)
B2-B3A	172.1(3)	Li1-O1	194.0(3)
Winkel [°]			
B1,B2,B3	59.5(1)		
B2A,B1,B3A	60.1(1)		
B3A,B2,B3	90.2(1)		
B2,B1,B2A	90.0(1)		
B3,B1,B3A	90.2(1)		

Tab. 5: ¹¹B-chemische Verschiebungen verschiedener Borate^[31a] bzw. Borane.^[33]

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	
[B ₆ H ₆] ²⁻	-13.5
[B ₆ Cl ₆] ²⁻	-17.4
[B ₆ Br ₆] ²⁻	-18.5
[B ₆ I ₆] ²⁻	-27.4
24	-14
26a	41
26b	40

Das Dianion **24** bildet ein Kontaktionentripel mit zwei Lithiumionen, die an zwei gegenüberliegende B₃-Ringe sowie zusätzlich an je drei Aminogruppen und ein Molekül THF koordiniert sind. Die durchschnittliche Länge der B-B-Bindungen in **24** beträgt 173.7 pm. Die B-N-Bindungen in **24** sind fast gleichlang wie die B1-N1- bzw. B3-N4-Bindungen (150.2 und 150.0 pm) in **4a** (Kap. 2.2.1, Tab. 2).

2.4.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $24 \cdot \text{Li}_2 \cdot (\text{THF})_2$

In den Abbildungen 12 und 13 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Gemischen aus **24** und **26a** dargestellt.

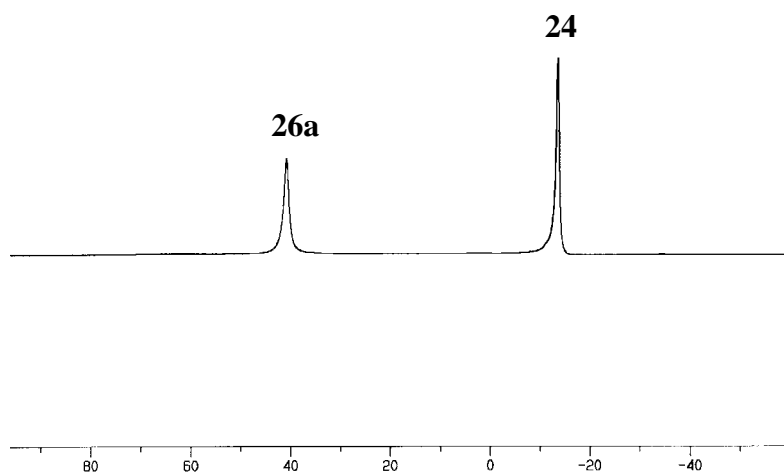


Abb. 12: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von $24 \cdot \text{Li}_2 \cdot (\text{THF})_2$ und **26a** in THF-d_8 bei RT.

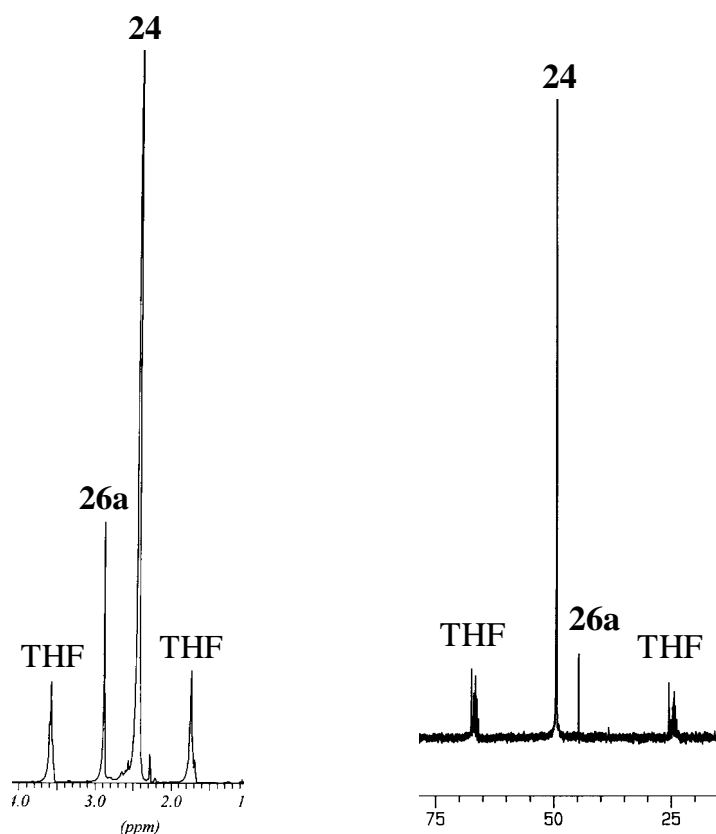


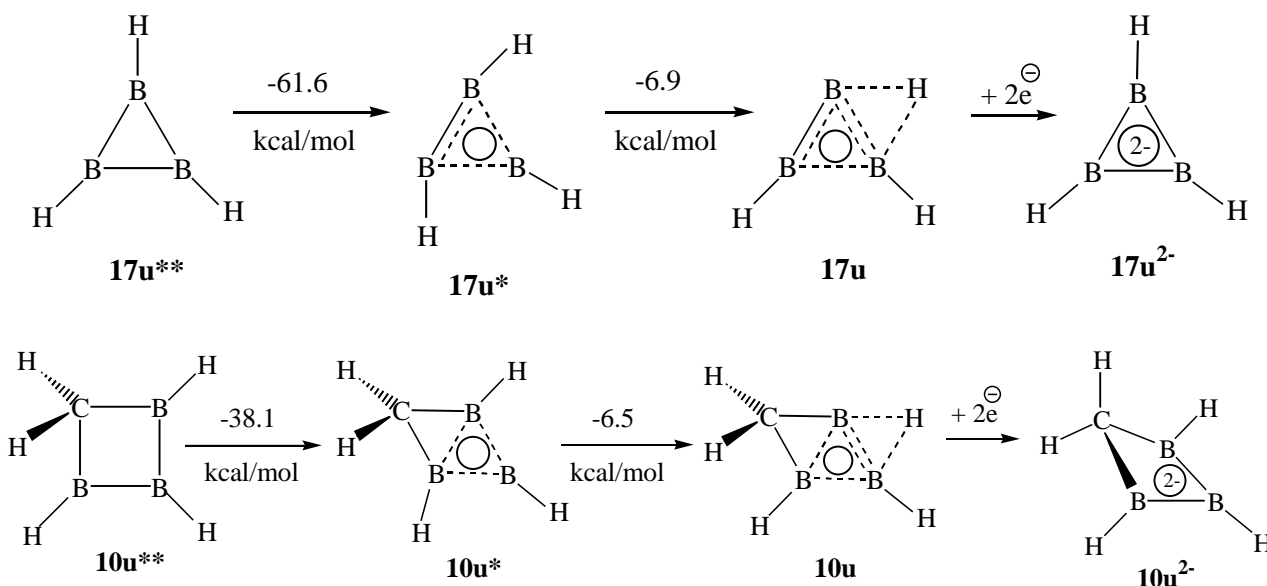
Abb. 13: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (300 bzw. 75 MHz) von Gemischen aus $24 \cdot \text{Li}_2 \cdot (\text{THF})_2$ und **26a** (ca. 13%) in THF-d_8 bei RT.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\mathbf{24}\cdot\text{Li}_2\cdot(\text{THF})_2$ zeigt ein scharfes Signal bei -14 ppm. Für $\text{closo-}[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ wurde ein Signal bei -13.5 ppm beobachtet.^[30a] Durch Oxidation von $\mathbf{24}$ mit 1,2-Dibromethan ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) in THF erhält man das neutrale $\text{closo-}[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]$ $\mathbf{26a}$ mit einer ^{11}B -chemischen Verschiebung von 41 ppm (siehe auch Tabelle 5). Bemerkenswert ist die gute Ausbeute (70%) an $\text{closo-}[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]$ $\mathbf{26a}$ im Vergleich zu der an $\text{closo-}[\text{B}_6(\text{NEt}_2)_6]$ von Baudler (0.26%).^[33] Während $\mathbf{24}$ thermodynamisch (Schmelzp. $>200^\circ\text{C}$, unzers.) sehr stabil ist, wandelt sich $\mathbf{26a}$ beim Erhitzen (auf 200°C) in das orange-farbene $\text{cyclo-}[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]$ $\mathbf{27a}$ (90%) um, das in geringer Menge (30 mg) erstmals 1980 im Arbeitskreis Nöth erhalten wurde (siehe Kap. 2.4.1). $\mathbf{27a}$ reagiert mit Li-Pulver in THF zurück zum $\text{closo-}[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]^{2-}$ $\mathbf{24}$. Nach MOBI-Rechnungen^[33,34] für $\text{B}_6(\text{NH}_2)_6$ ist $\text{closo-}[\text{B}_6(\text{NH}_2)_6]$ mit der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ = -120.5$ kcal/mol etwas stabiler als $\text{cyclo-}[\text{B}_6(\text{NH}_2)_6]$ in der Sessel-Konformation mit $\Delta H_f^\circ = -107.7$ bzw. -106.5 kcal/mol.

3. Erzeugung und NMR-spektroskopische Charakterisierung des nichtklassischen Triboracylobutans **10a**^[36]

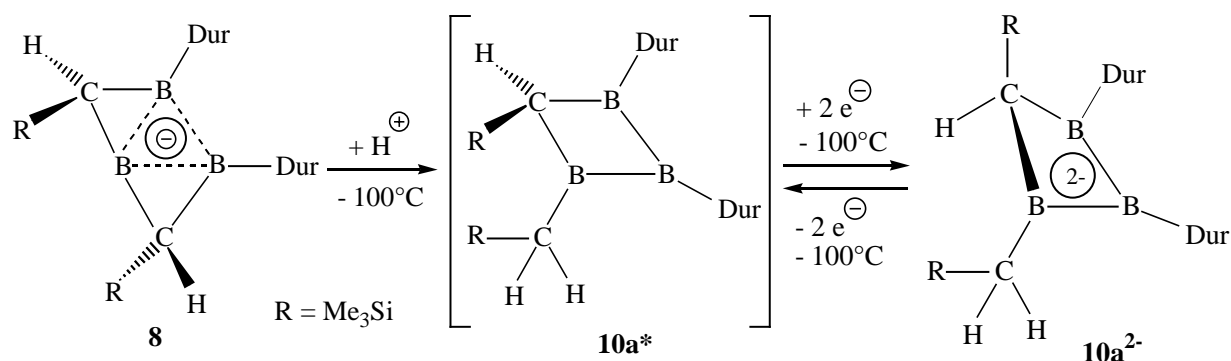
3.1 Triboracylobutan als Homoform des Triboracylopropans

Triboracylopropan (Triboriran) **17u*** ist nach Rechnungen^[16a,b] auf dem MP2/6-31G*-Niveau als Zweielektronen-Aromat mit nichtklassischem σ -Gerüst, d.h. einer Dreizentren-Zweielektronen (3c,2e)- σ -Bindung zwischen den drei Boratomen, um 61.6 kcal/mol energieärmer als **17u**** mit klassischem- σ -Gerüst aus drei 2c,2e- σ -Bindungen. Ein derartiges σ -Gerüst besitzt das Dianion **17u²⁻**, das Zweielektronen-Reduktionsprodukt von **17u*** oder **17u**. Das globale Minimum **17u** ist gegenüber **17u*** durch eine zusätzliche BHB-Brücke stabilisiert. DFT-Rechnungen^[21,36] ergeben, dass Triboracylobutan als Homoform des Triboracylopropans anzusehen ist: der Zweielektronen-Homoaromat **10u*** mit einer 3c,2e- σ -Bindung und einer 3c,2e- π -Bindung zwischen den drei Boratomen ist erheblich energieärmer als **10u****, **10u** mit zusätzlicher BHB-Brücke das globale Minimum. Das Dianion **10u²⁻** wurde bereits berechnet.^[35]



Das Dianion **10a²⁻** wurde von P. Amseis^[36,10] durch Protonierung des Borenats **8**^[11a] zum Triboracylobutan **10a*** und dessen Reduktion mit zwei Äquivalenten Lithium-Naphthalenid bei -100°C in Diethylether hergestellt. Versuche, das als Primärprodukt der Protonierung von **8** vermutete **10a*** NMR-spektroskopisch zu charakterisieren, waren erfolglos,^[10] wahrscheinlich wegen des im NMR-Rohr schwer zu vermeidenden Überschusses an Säure, der zu rascher Weiterreaktion des Primärproduktes führen dürfte.

In der vorliegenden Arbeit sollte das hochreaktive Triboracyclobutan **10a***, das drei benachbarte Boratome - ohne starke Donor-Substituenten wie NR_2 - als Mangelzentren enthält, auf einen anderen Weg, nämlich durch Oxidation seines Dianions **10a²⁻** hergestellt und NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden.



3.2 NMR-Untersuchung des Dianions **10a²⁻**

Die Herstellung des Triboracyclobutan-Dianions **10a²⁻** wurde bereits von P. Amseis^[10] beschrieben. Hier werden zusätzlich die bei -80°C ermittelten ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten und die fehlenden ^{13}C -NMR-Daten ergänzt. Die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **10a²⁻** sind in den Abbildungen 14-17 dargestellt.

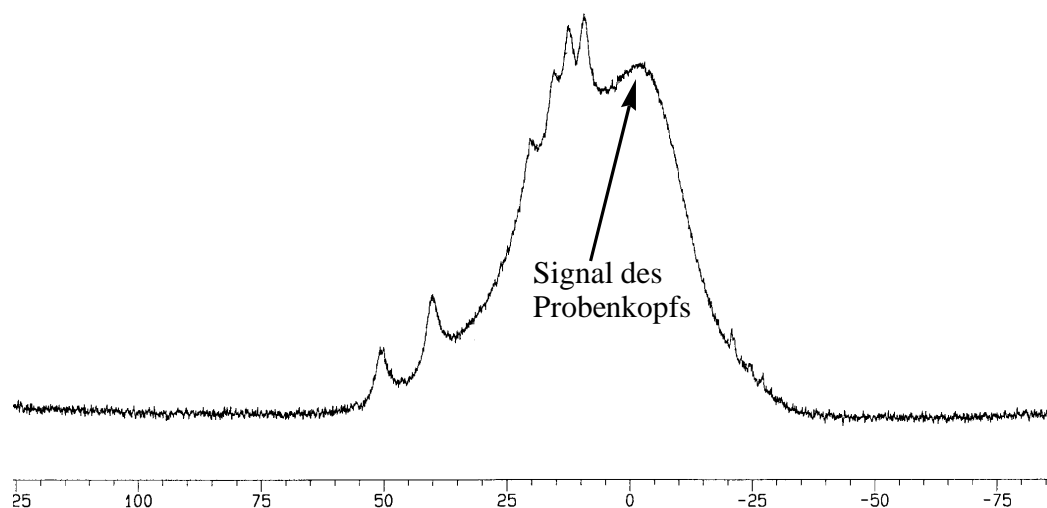


Abb. 14: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) eines Gemischs der exo- und endo-Stereoisomeren von **10a²⁻** in Toluol-d_8 bei -80°C .

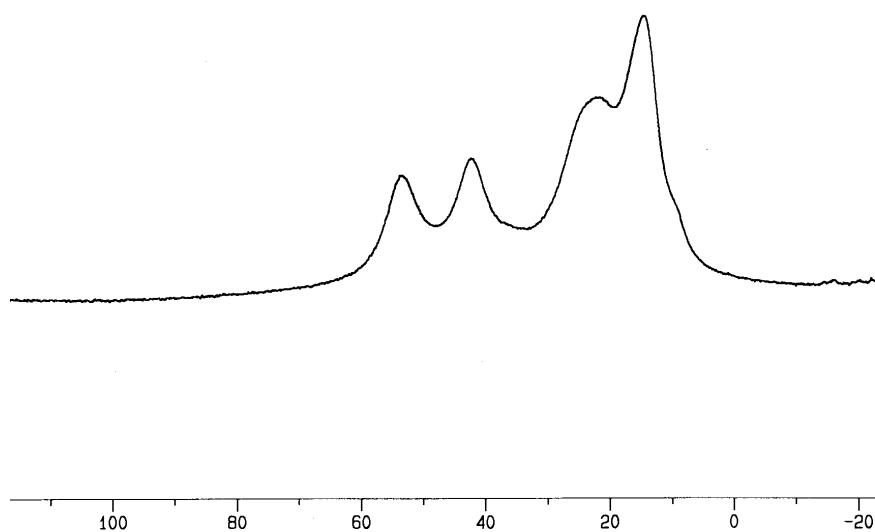


Abb. 15: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) eines Gemischs der exo- und endo-Stereoisomeren von 10a^{2-} in Toluol- d_8 , bei RT.

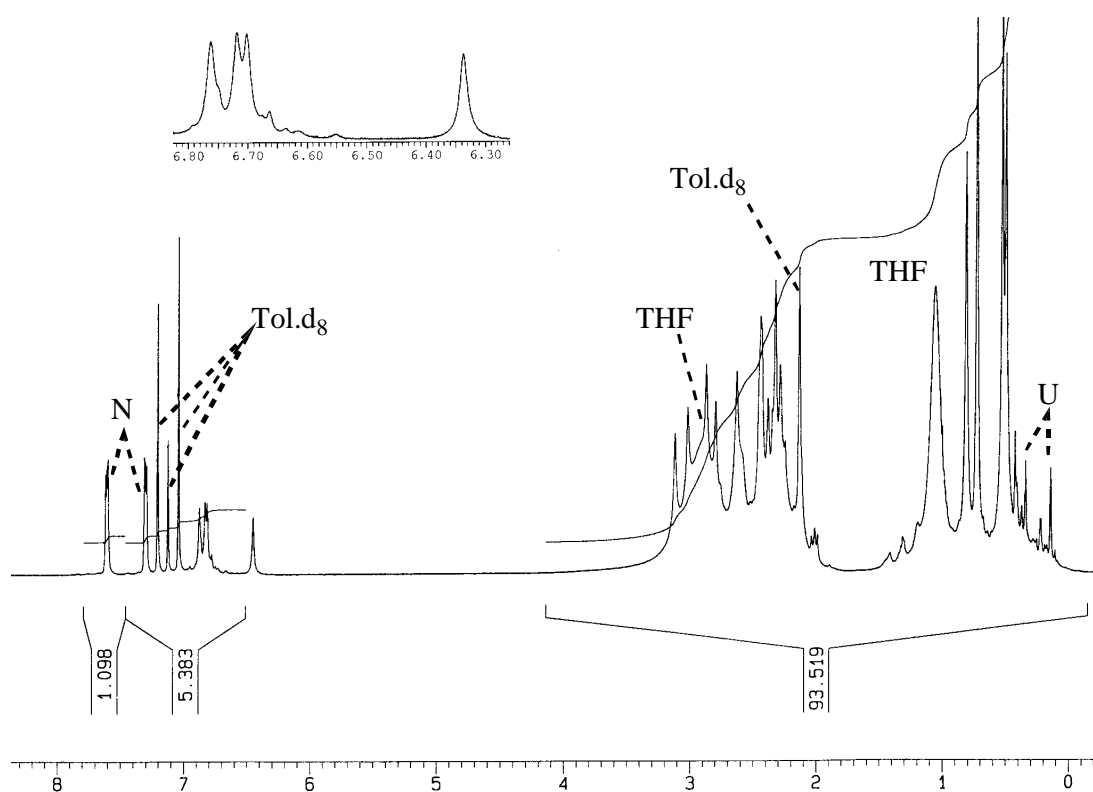


Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) eines Gemischs der exo- und endo-Stereoisomeren von 10a^{2-} in Toluol- d_8 bei -80°C . Das Insert zeigt den gespreizten Bereich von 6.30 bis 6.80 ppm.

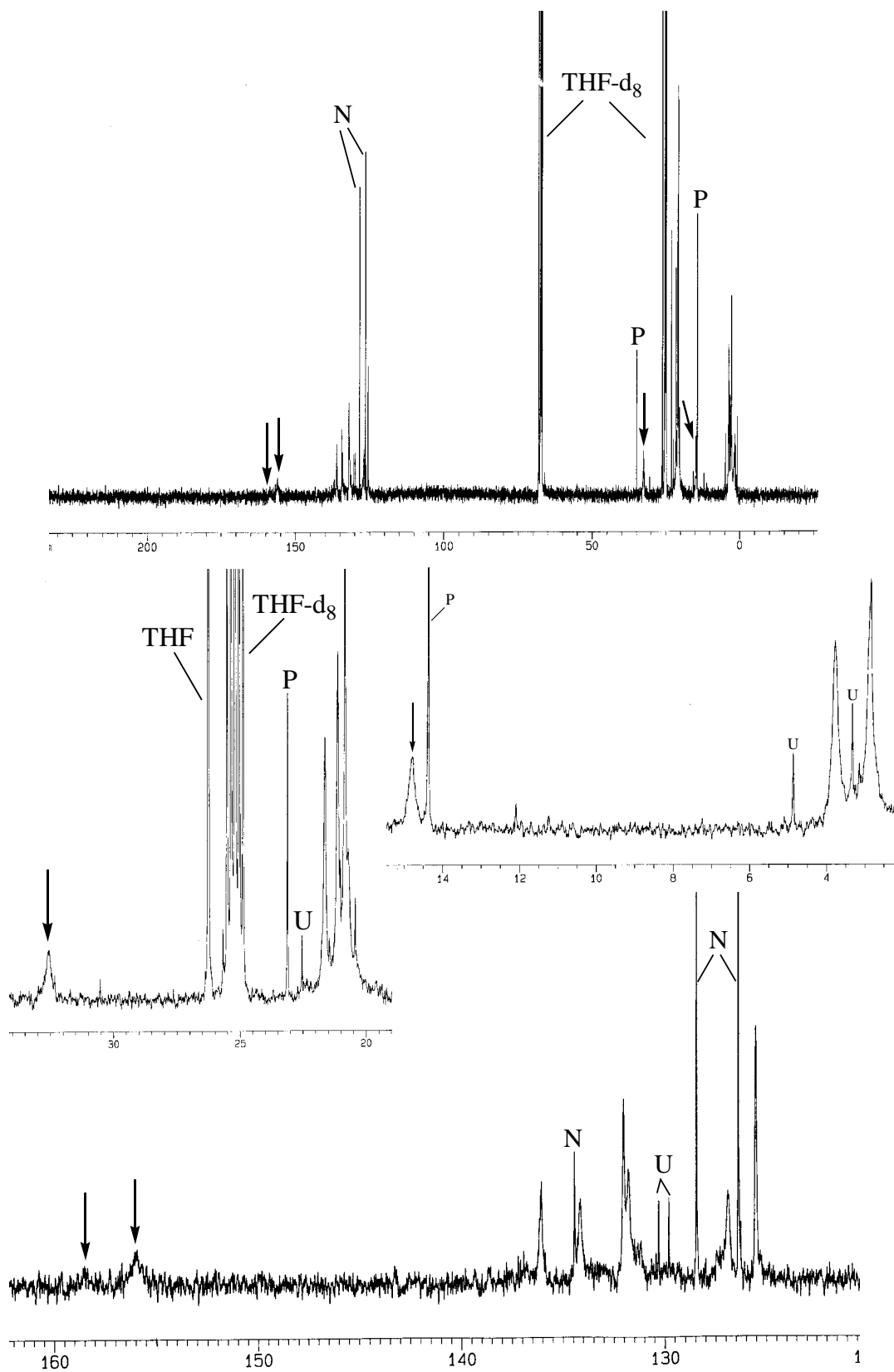
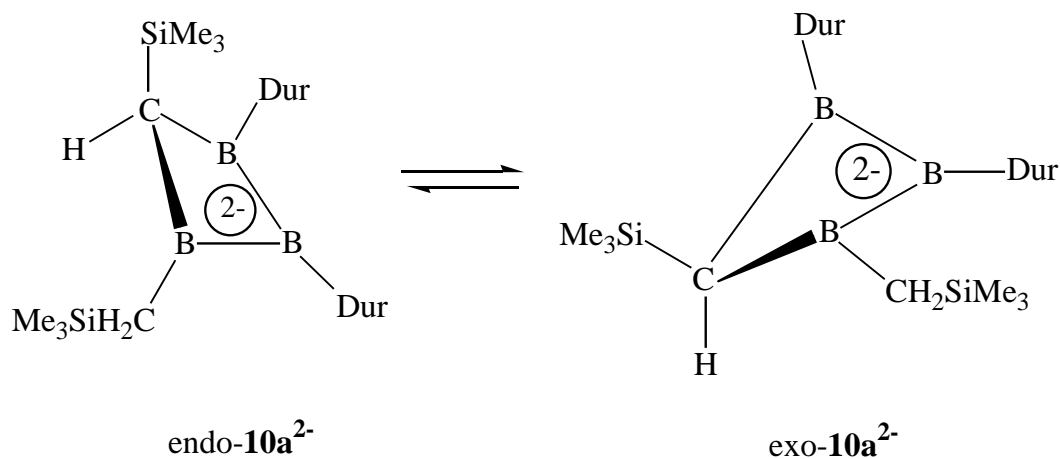


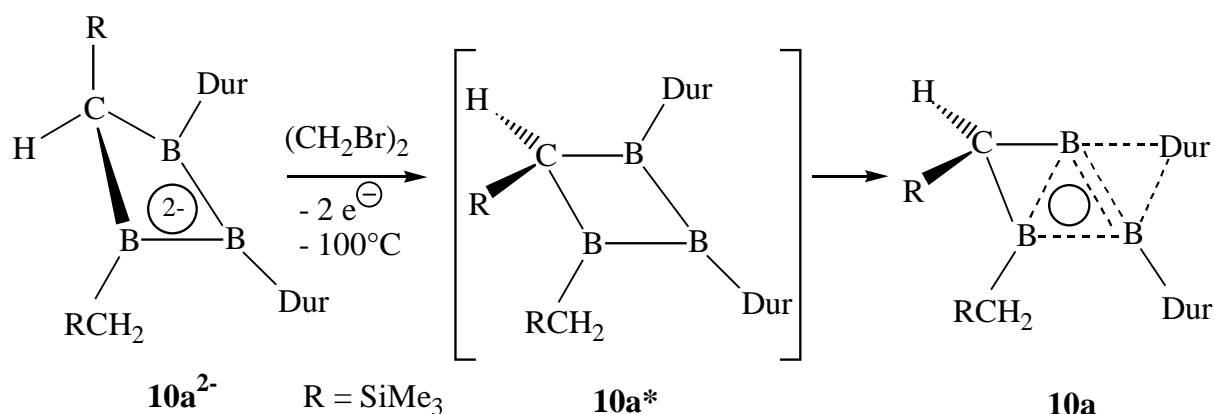
Abb. 17: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 54 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von 10a^{2-} in THF-d_8 bei 10°C . Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome, die Bereiche 125 - 160, 20 - 35 und 2 - 15 ppm sind unten zusätzlich gespreizt dargestellt, P: n-Pentan, N: Naphthalin.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\mathbf{10a}^{2-}$ in Toluol- d_8 bei -80°C zeigt sechs verschiedene Signale bei 51, 40, 21, 16, 13 und 10 ppm. Bei RT koaleszieren die Signale, die bei -80°C bei 10, 13, 16 und 21 ppm gefunden wurden (siehe Abb. 14 bzw. 15). Das Dianion $\mathbf{10a}^{2-}$ liegt in Lösung als Gemisch der beiden Stereoisomeren - endo- bzw. exo-Form - vor, während im Kristall nur das endo- $\mathbf{10a}^{2-}$ beobachtet wird.^[10] Im ^1H -NMR-Spektrum von $\mathbf{10a}^{2-}$ in Toluol- d_8 bei -80°C beobachtet man vier Signale bei 6.76, 6.72, 6.70 und 6.33 ppm für die para-H-Atome der Durylgruppen des endo- bzw. exo-Isomeres, acht Signale im Bereich 2.17 bis 3.00 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen, sowie vier Signale im Bereich 0.38 bis 0.70 ppm für die Trimethylsilylgruppen. Die Signale der diastereotopen Wasserstoffatome der SiCH_2 -Einheit (0.40 und 0.34 ppm) und das Wasserstoffatom der SiCH -Einheit (0.27 ppm) wurden in THF- d_8 bei RT lokalisiert (siehe Kap. 8). Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 54 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum von $\mathbf{10a}^{2-}$ in THF- d_8 bei 10°C sind zwei breite Signale bei 158.0 und 156.0 ppm für die borgebundenen ipso-C-Atome, vier Signale bei 136.1, 134.2, 132.0 und 131.8 ppm für die ortho- und meta-C-Atome, zwei Signale bei 126.9 und 125.5 ppm für die para-C-Atome, zwei breite Signale bei 32.5 und 14.8 ppm für die B_2CHSi - bzw. BCH_2Si -Gruppe, drei Signale bei 21.6, 21.1 und 20.8 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen und zwei Signale bei 3.8 und 2.8 ppm für die Trimethylsilylgruppen zu erkennen. Rascher Austausch zwischen exo- und endo-Form täuscht das Vorliegen nur eines Produkts vor.

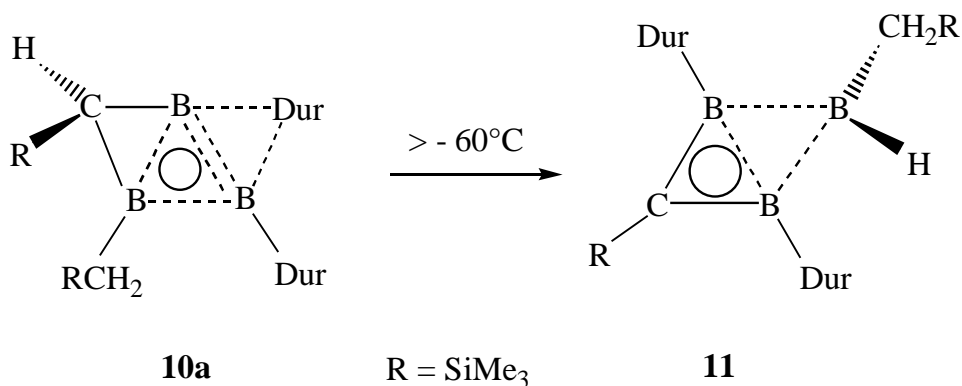


3.3 Oxidation des Dianions $10a^{2-}$ und NMR-spektroskopische Charakterisierung des Triboracyclobutans $10a$

Versuche, das Primärprodukt der Protonierung des Borenats $8^{[11a]}$ mit HBF_4 bei -100°C direkt NMR-spektroskopisch zu charakterisieren, waren erfolglos.^[10] Wahrscheinlich führt ein Überschuss an Säure, der bei der Protonierung im NMR-Rohr schwer zu vermeiden ist, zu unerwünschten Folgereaktionen. Als alternative Methode zu Herstellung des genannten Primärprodukts $10a^*$, das hier als $10a$ charakterisiert wird, bot sich die Oxidation des Dianions $10a^{2-}$ mit 1,2-Dibromethan an. Bei einem Überschuss an Oxidationsmittel $BrCH_2CH_2Br$ waren keine Folgereaktionen zu erwarten.



Die Oxidation von $10a^{2-}$ mit 1,2-Dibromethan wurde bei -100°C in Et_2O-d_{10} bzw. Toluol- d_8 in einem NMR-Rohr (siehe Kap. 8.2.5) durchgeführt. Unmittelbar danach wurden bei -90°C ^{13}C -, ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren (Abbildungen 18(1-3), 19(1-2) und 20) aufgenommen. Bereits ab -60°C wandelt sich $10a$ schnell in das bekannte 1,2-borverbrückte Diboriran $11^{[10]}$ um.



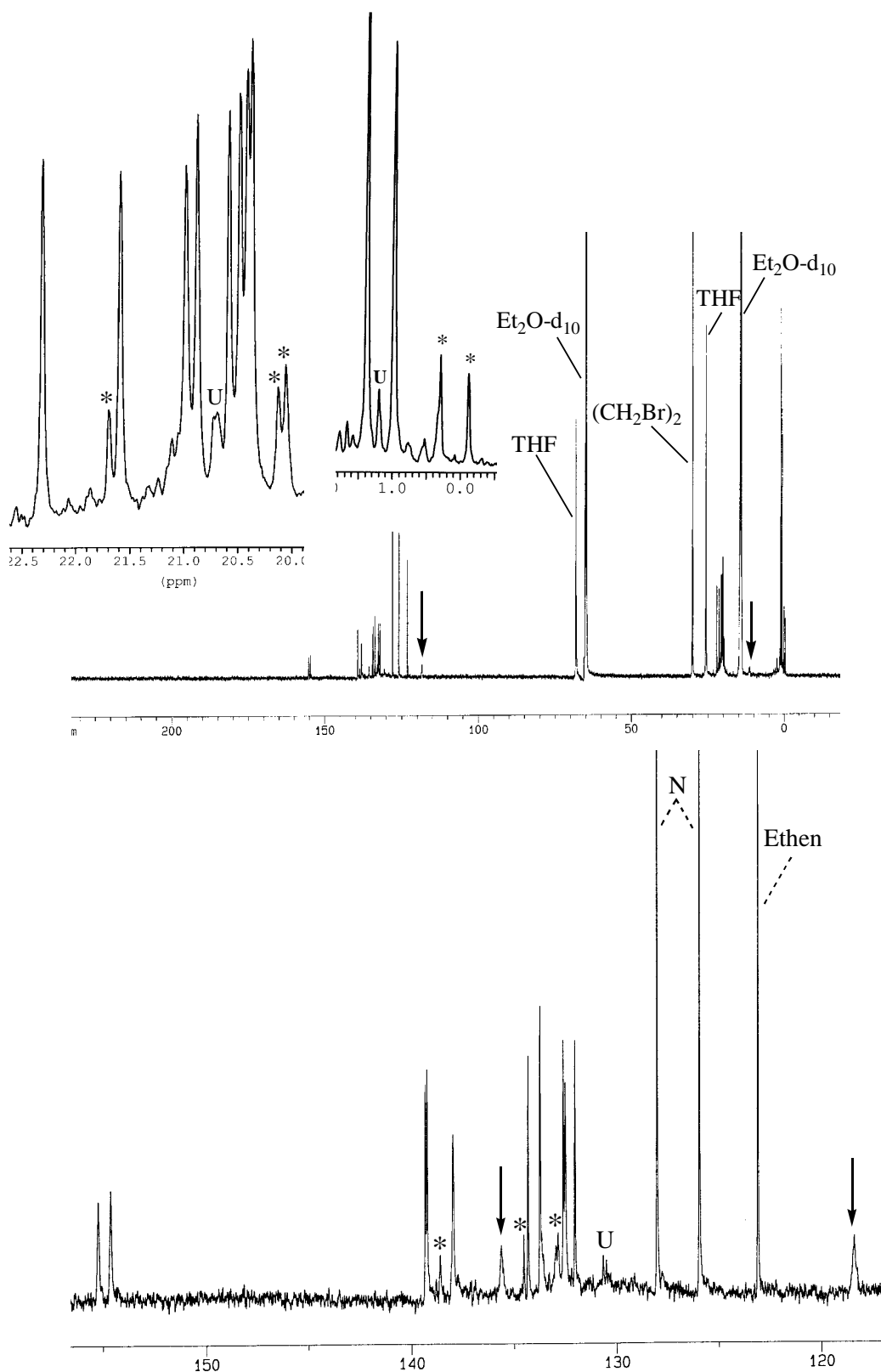


Abb. 18(1): ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **10a** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ bei -90°C . Die Bereiche 20 bis 23 und 0.0 bis 1.5 ppm (die Inserts oben) sowie der Bereich 118 bis 158 ppm (das Insert unten) sind zusätzlich gespreizt dargestellt. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome und Sterne die Signale des Umwandlungsproduktes **11** von **10a**.

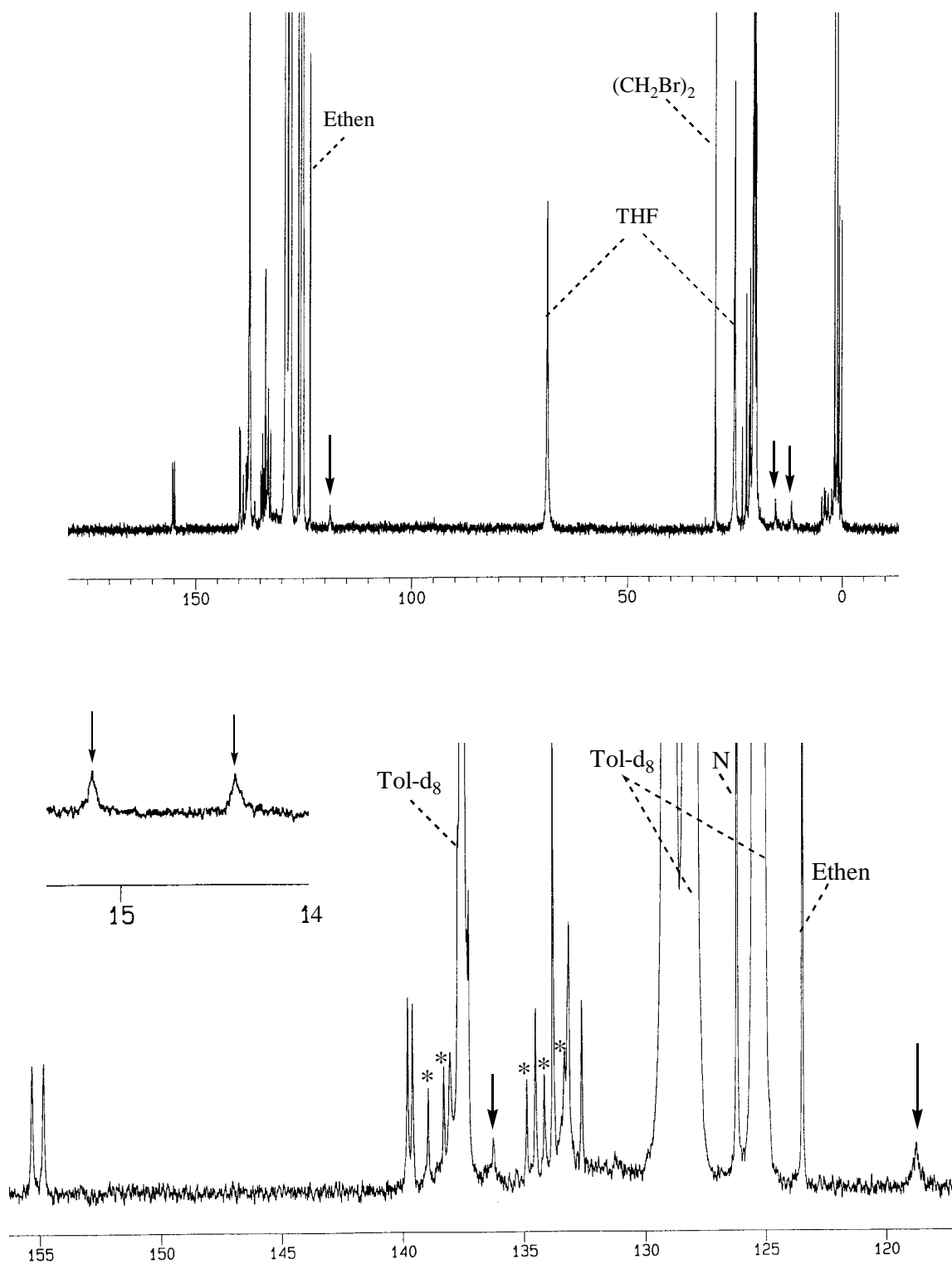


Abb. 18(2): ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **10a** in Toluol-d₈ bei -80°C . Der Bereich 117 bis 156 ppm ist unten zusätzlich gespreizt dargestellt. Das kleine Insert zeigt die Signale der B_2CHSi - bzw. BCH_2Si -Gruppe. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome und Sterne die Signale des Umwandlungsproduktes **11** von **10a**.

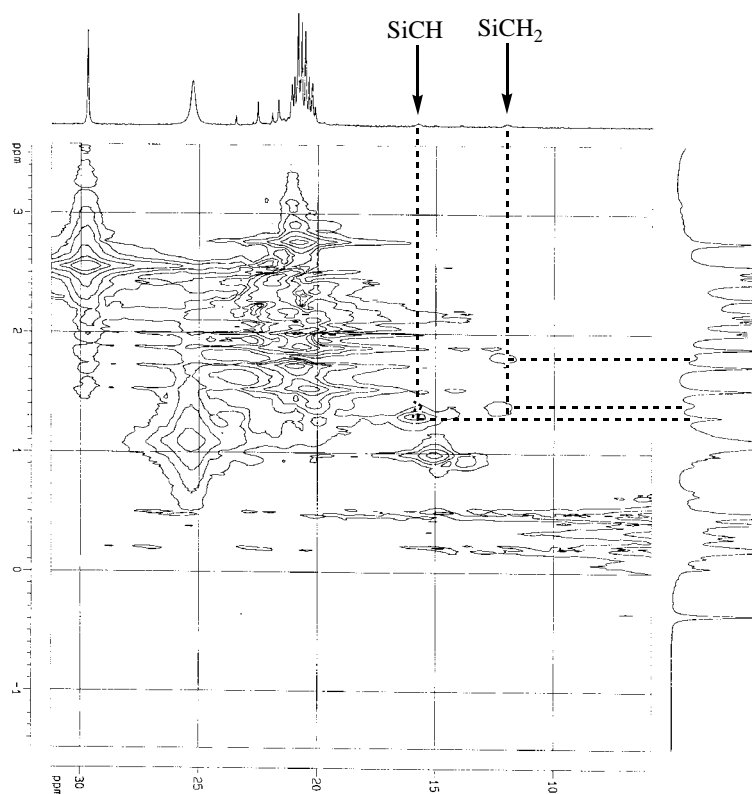


Abb. 18(3): Ausschnitt (10 bis 30 ppm / -1.0 bis 3.0 ppm) aus dem $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Korrelierten 2D-NMR-Spektrum (125/500 MHz) von **10a** in Toluol- d_8 bei -80°C .

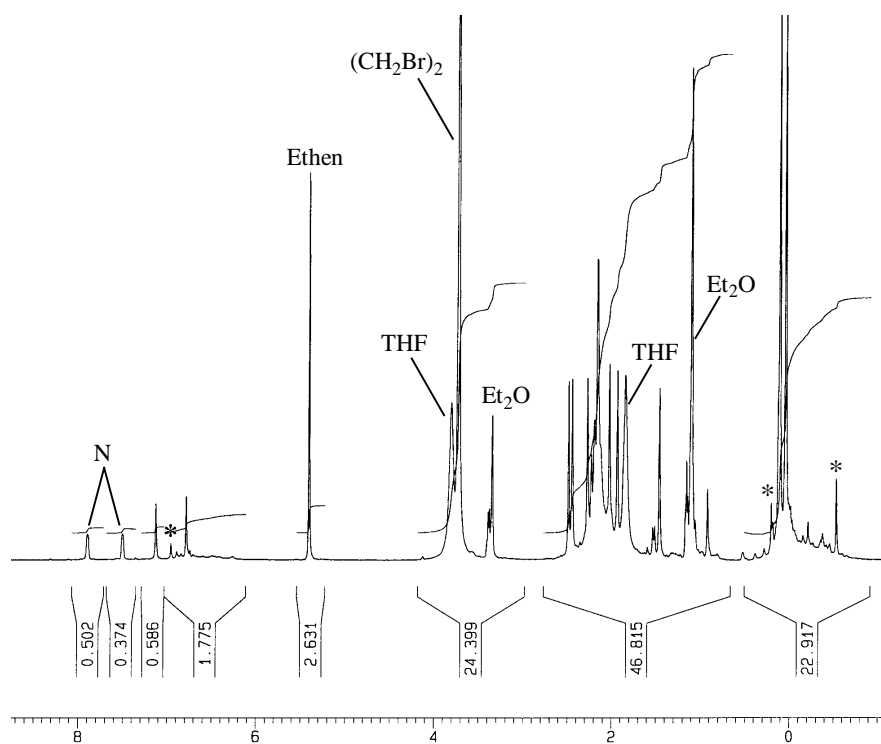


Abb. 19(1): ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **10a** in $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ bei -90°C .
Sterne kennzeichnen die Signale des Umwandlungsproduktes **11** von **10a**.

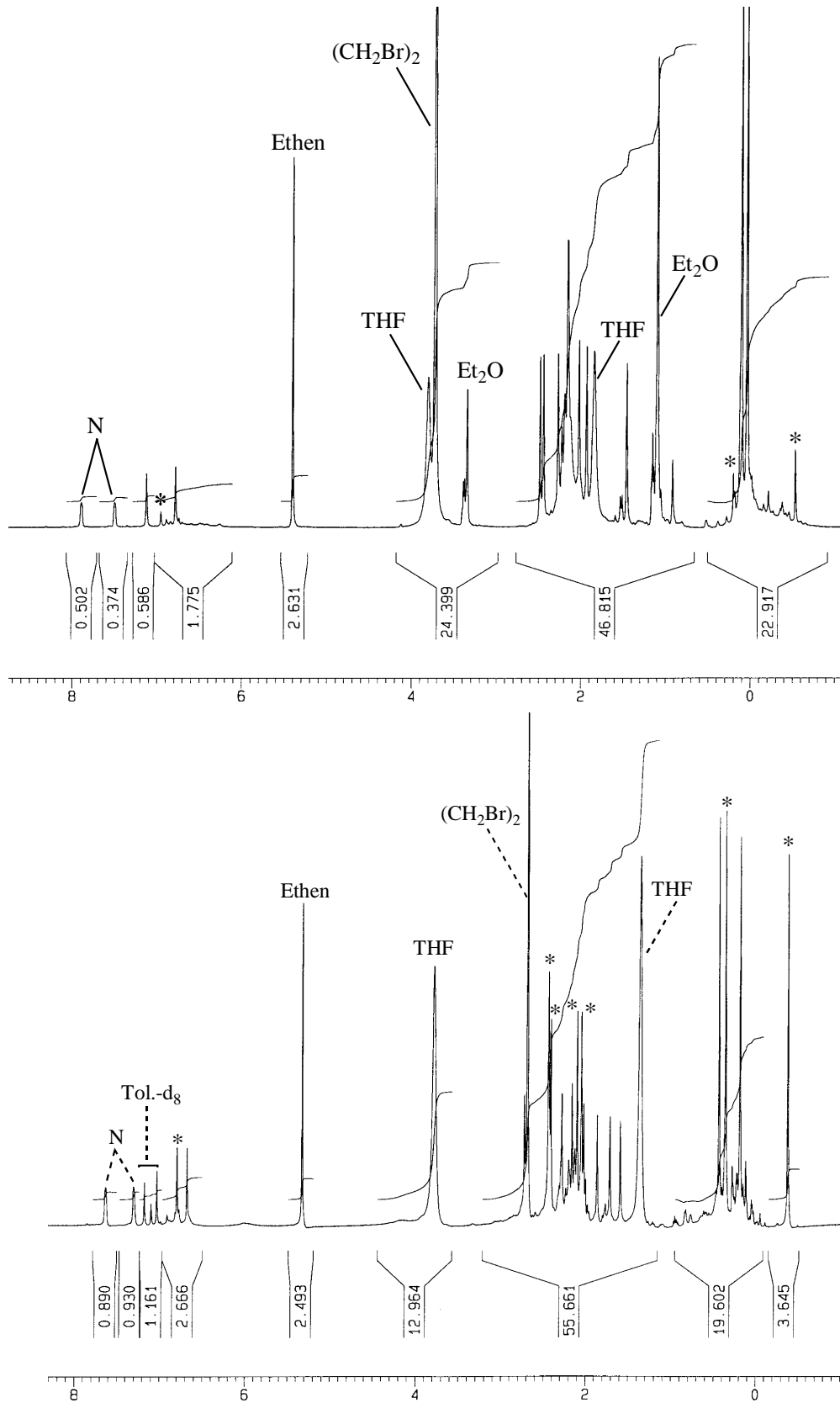
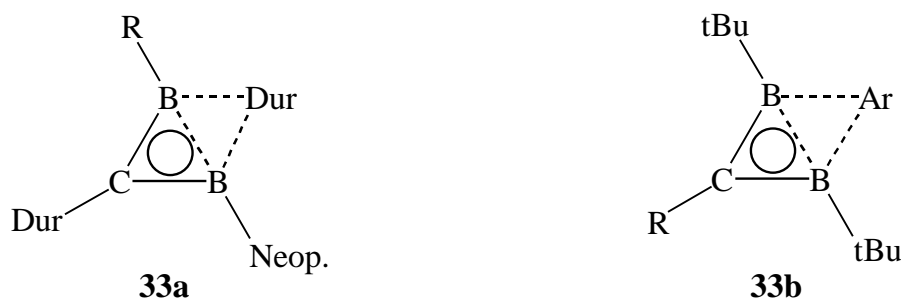


Abb. 19(2): $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von **10a** in Toluol- d_8 bei -80°C (oben) und unten bei -50°C . Sterne kennzeichnen die Signale des Umwandlungsproduktes **11** von **10a** im Verhältnis ca. 1:1, bereits ab -60°C wandelt sich **10a** schnell in die Verbindung **11** um.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **10a** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ oder Toluol- d_8 findet man jeweils zwei scharfe, entschirmte Signale bei 156 und 155 ppm und ein abgeschirmtes breites Signal bei 118 ppm. Im Aromatenbereich sind solche Signale charakteristisch für ortho- bzw. ipso-C-Atome von Aryl-Substituenten, die die B-B-Bindung von Zweielektronen-Aromaten überbrücken: für **33a**^[37] und **33b**^[38] wurden ähnliche ^{13}C -chemische Verschiebungen bei 151 und 124 bzw. 160 und 113 ppm gefunden.



Das Produkt der Zweielektronen-Oxidation von **10a**²⁻ hat also nicht die Struktur **10a*** sondern die durylverbrückte Struktur **10a** (siehe auch unten die ^{11}B -NMR-Spektren, Abb. 20 und Modellmoleküle **10b****[,] **10b*** und **10c**). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **10a** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ (siehe Abb. 18(1)) sind zwölf erwartete Signale für die sp^2 -C-Atome der Arylgruppen im Bereich 118.4-155.5 ppm zu beobachten. Das Spektrum zeigt ausserdem acht Signale bei 20.3-22.3 ppm für die Methylgruppen in ortho- und meta-Stellung, ein breites Signal bei 11.8 ppm für die CH_2Si -Gruppe sowie zwei Signale bei 0.9 und 1.3 ppm für die Trimethylsilylgruppen. Das breite Signal der CHSi -Gruppe ist unter dem $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ -Signal verborgen und konnte in Toluol- d_8 bei 15.8 ppm lokalisiert werden. (siehe auch Abb. 18(2) und das $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -korreliertes Spektrum). Das ^1H -NMR-Spektrum von **10a** in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ (Abb. 19(1)) zeigt zwei Signale bei 6.79 und 7.16 ppm für die para-H-Atome der Arylgruppen, sieben Signale im Bereich 1.45-2.48 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen, zwei kleine Signale bei 1.14 und 1.52 ppm für die diastereotopen Wasserstoffatome der CH_2Si -Gruppe, ein Signal bei 0.92 ppm für die CHSi -Gruppe und zwei Signale bei 0.05 und 0.11 ppm für die Trimethylsilylgruppen. Die acht Signale der Durylmethylgruppen sind im ^1H -NMR-Spektrum in Toluol- d_8 besser aufgelöst (Abb. 19(2), oben). Die Signale des Umwandlungsproduktes **11** sind in ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren mit einem Stern markiert. **11** entsteht bei der Oxidation von **10a**²⁻ in geringer Menge. Ab -60°C wandelt sich **10a** sehr rasch in **11** um, wie die Abbildung 19(2) dokumentiert. Den entgültigen Beweis für die Struktur **10a** liefern die ^{11}B -NMR-Spektren des Oxidationsproduktes von **10a**²⁻ (siehe Abb. 20).

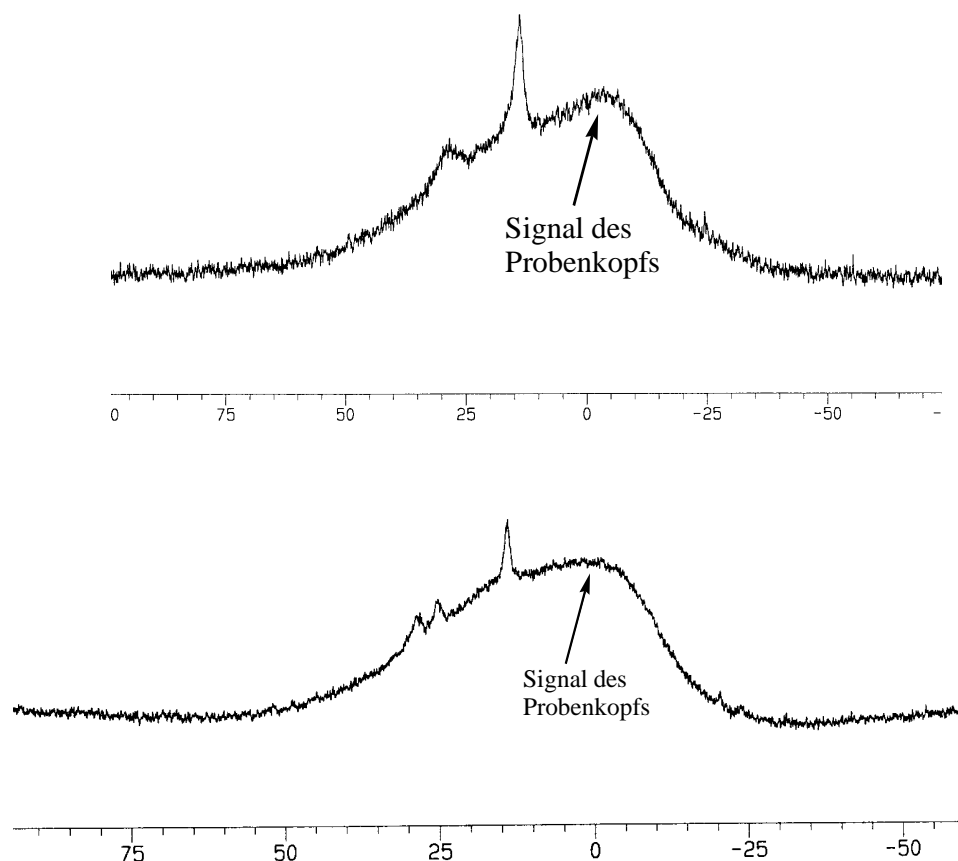
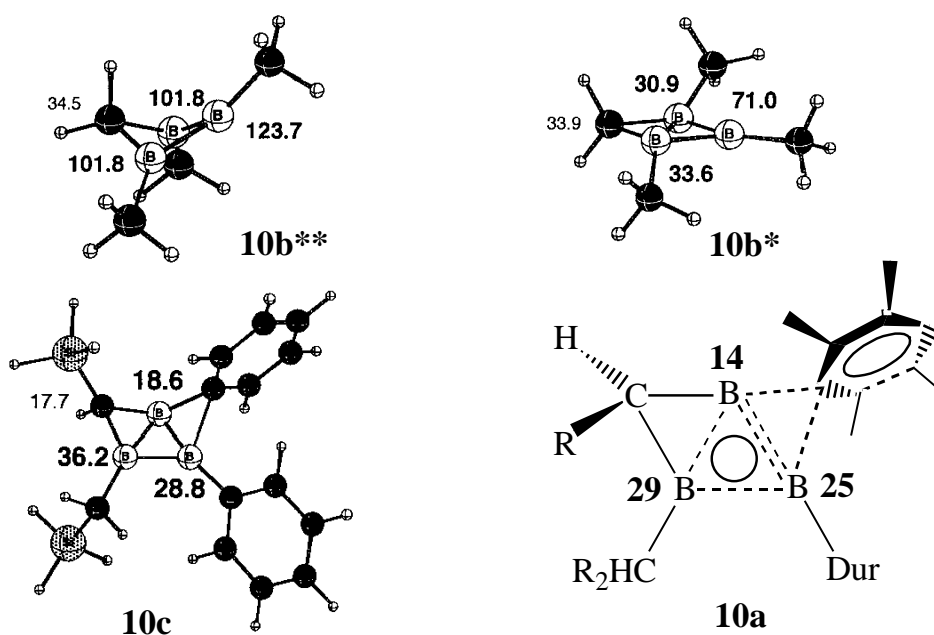


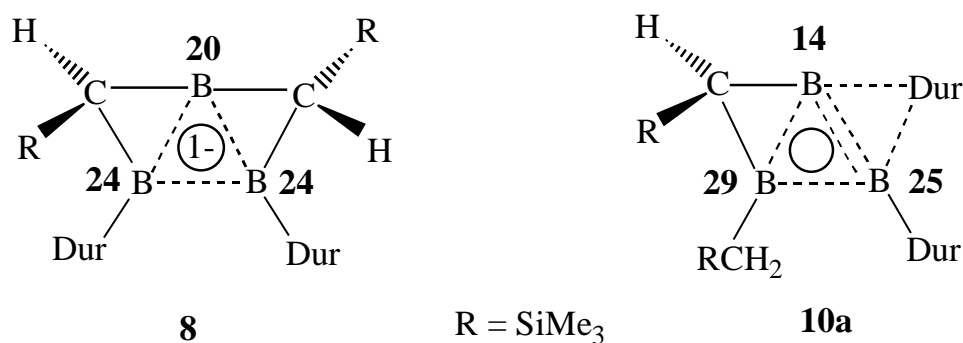
Abb. 20: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) von **10a** in Toluol- d_8 .

Oben: bei -90°C , unten: bei -105°C .

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Produkts der Oxidation von **10a**²⁻ in Toluol- d_8 bei -90°C zeigt zwei Signale bei 29 und 14 ppm und bei -105°C sogar drei Signale bei 29, 25 und 14 ppm: das ist der schlüssige Beweis für die aromatische Struktur von **10a** und gegen die eines gefalteten klassischen Triboracylobutans. Dies zeigt ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **10a** mit den für die Modellmoleküle **10b**^{**}, **10b**^{*} und **10c** berechneten.^[21] Das klassische **10b**^{**} - gefaltet, weil dann hyperkonjugative Wechselwirkungen möglich sind - zeichnet sich durch starke Entschirmung seiner Boratome aus, wie von benachbarten trikoordinierten Boratomen in 1,2,4-Triboracylopentanen ($\delta^{11}\text{B} = 97\text{-}101$ ppm) bekannt ist.^[11] In der planar aromatischen Struktur **10b**^{*} ohne Arylbrücke sind erst zwei Boratome vergleichbar stark abgeschirmt wie in **10a**. Nur die ^{11}B -NMR-Daten des Aromaten mit Phenylbrücke **10c** stimmen gut mit den experimentellen Verschiebungen von **10a** überein.



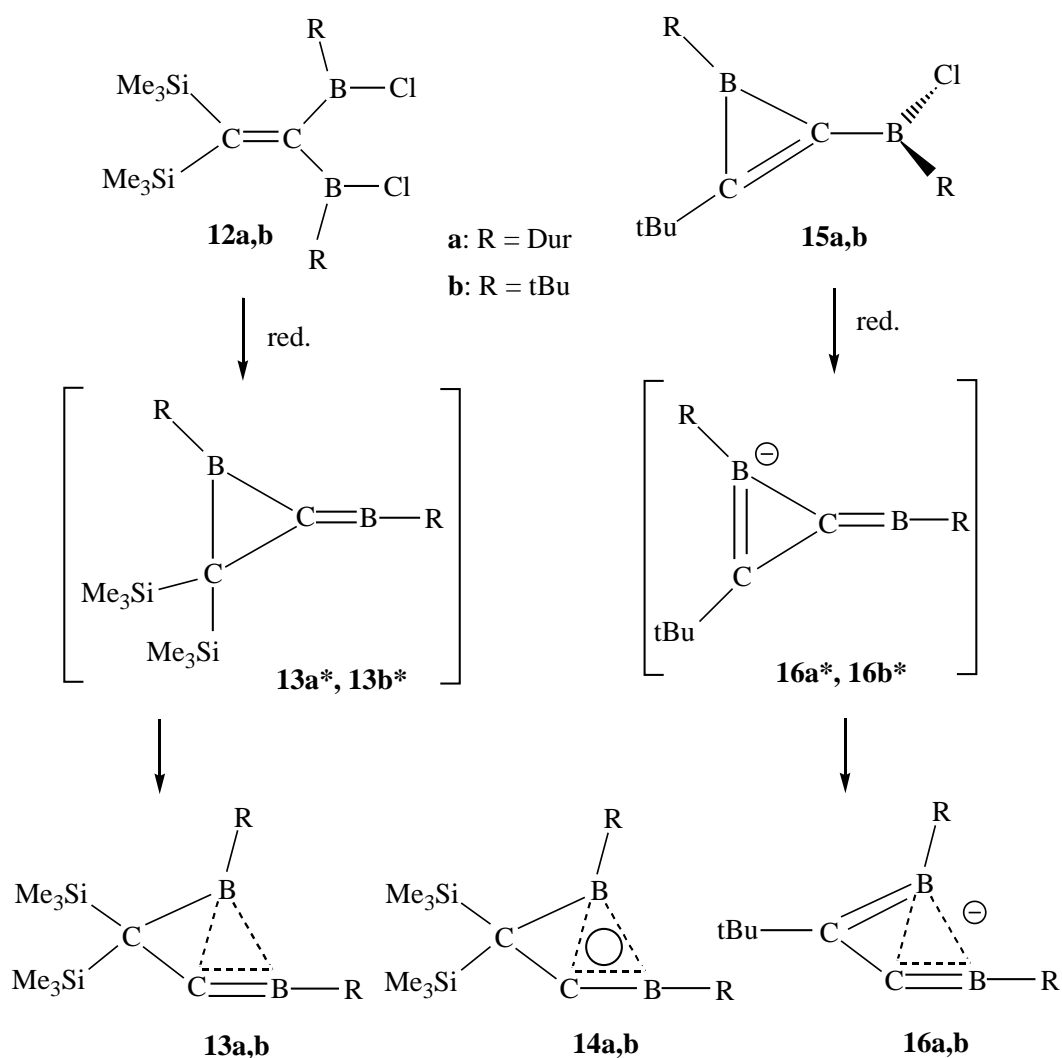
Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen von **10a** ähneln denen des Zweielektronen-Bishomoaromaten **8** mit nichtklassischem σ -Gerüst mit ^{11}B -chemischen Verschiebungen von 20 und 24 ppm (2B), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen ist.^[11a] Formal ist eine klassische Homobrücke von **8** in **10a** gegen eine nichtklassische Homobrücke^[39] ausgetauscht.



Das Triboracyclobutan **10a** ist also ein Zweielektronen-Homoaromat mit nichtklassischem σ -Gerüst und damit ein Homotriboracyclopropan. Die Homoform von Benzol, Cyloheptatrien, ist dagegen kein Sechselektronen-Aromat. Die Homobrücke unterbricht die cyclische Delokalisierung von sechs Elektronen. Dies ist ein weiterer Beleg für die grössere aromatische Stabilisierungsenergie von Zweielektronen-Aromaten gegenüber Sechselektronen-Aromaten, auf die Schleyer wiederholt hingewiesen hat.^[27]

4. Starke C-B-Hyperkonjugation in einem C-Borylboratiren

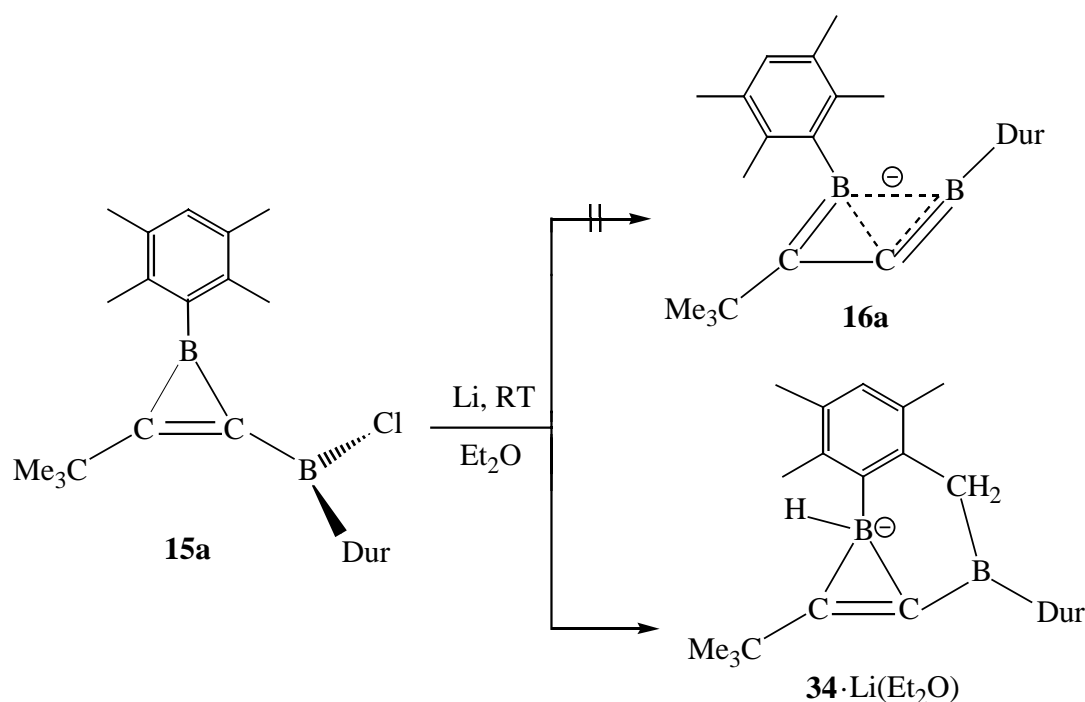
Durch Reduktion der 1,1-diborierten Alkene **12a** und **12b** erhält man formal die Methylborane **13a***, **13b***.^[12,13] Die Kombination einer Boracyclopropan-Einheit mit einem dikoor-dinierten Boratom in **13a***, **13b*** führt zu besonders starker σ - π -Wechselwirkung, nämlich zur verbrückten Struktur der Borandiylborirane **13a,b**^[13] bzw. zu den Doppelaromaten **14a,b**.^[11b,c] Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob durch reduktive Enthaloge-nierung der Borirene **15a**^[14a] bzw. **15b**^[14b] die Anionen **16a*** bzw. **16b*** zugänglich sind, die nach Rechnungen von Dr. Hofmann, Universität Heidelberg, die mit **13a,b** verwandte Struk-tur **16a,b** haben.



4.1 Umsetzung des C-Borylborirens **15a** mit Li-Pulver

4.1.1 Darstellung des benzoannelierten tricyclischen C-Borylboratirens **34**·Li(Et₂O)

Die reduktive Enthaloogenierung des C-Borylborirens **15a**^[14a] mit Li-Pulver in Et₂O führte nicht zum gewünschten Borandiyboriran-Anion **16a**, sondern zu einem tricyclischen C-Borylboratiren **34**·Li(Et₂O), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



4.1.2 Kristallstruktur von **34**·Li(Et₂O)

Das benzoannelierte tricyclische C-Borylboratiren **34**·Li(Et₂O) kristallisiert aus Et₂O/Pentan (1:1) nach zwei Tagen bei -30°C in Form farbloser Nadeln. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen und die Struktur ebenso gelöst (Kap. 2.2.1). Abbildung 21 zeigt die Struktur von **34** im Kristall. In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **34**·Li(Et₂O) aufgeführt.

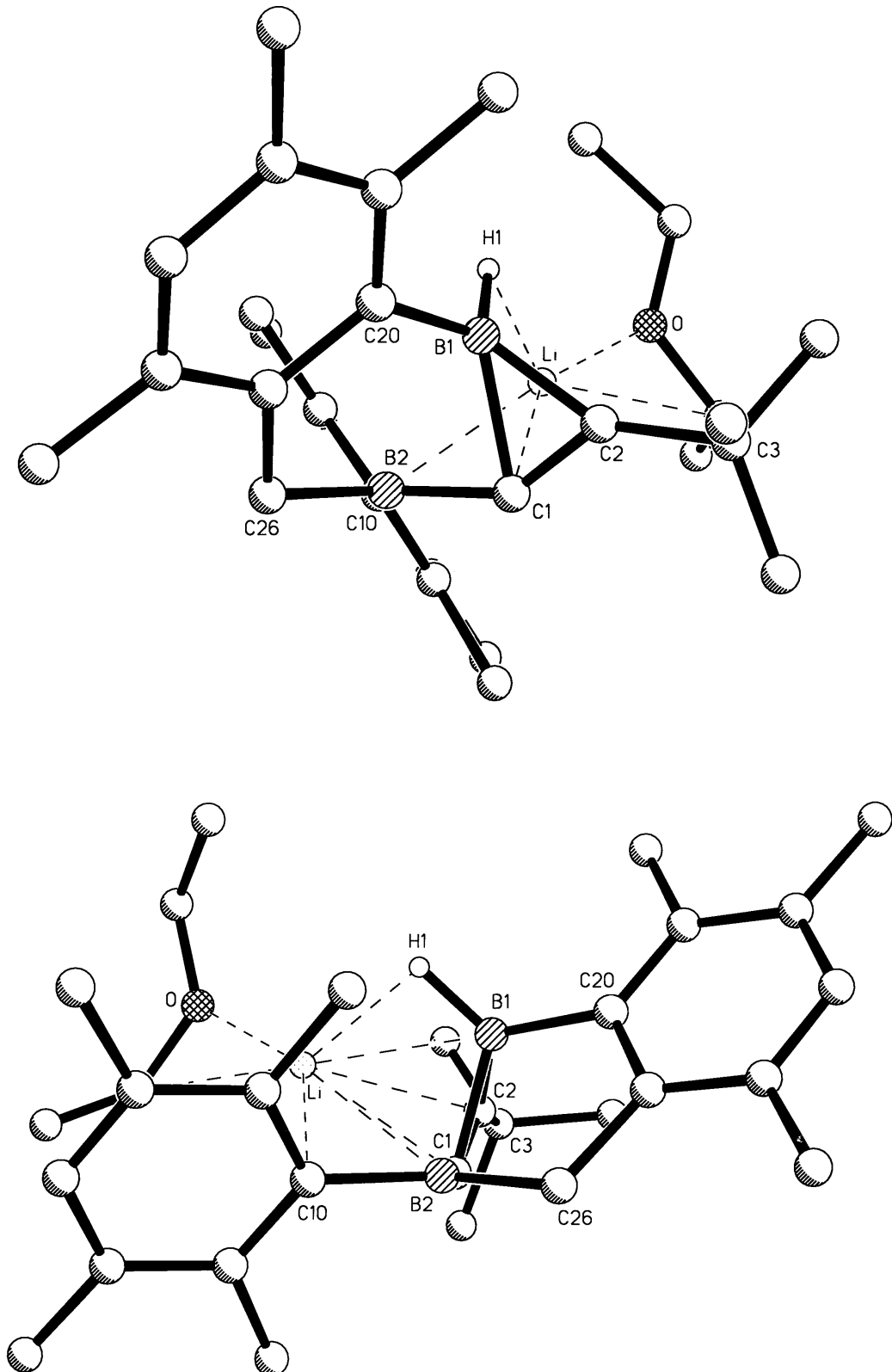
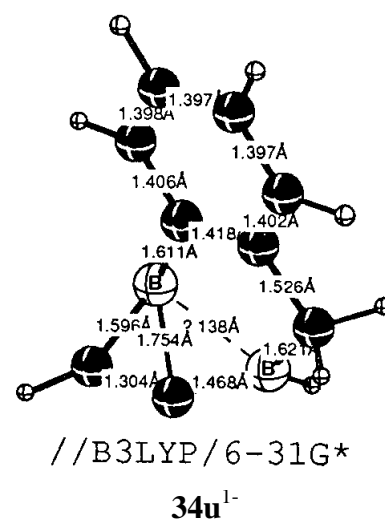


Abb. 21: Struktur von $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ im Kristall, oben: Blick entlang der B2-C10-Bindung, unten: Blick entlang der B2-C1-Bindung.

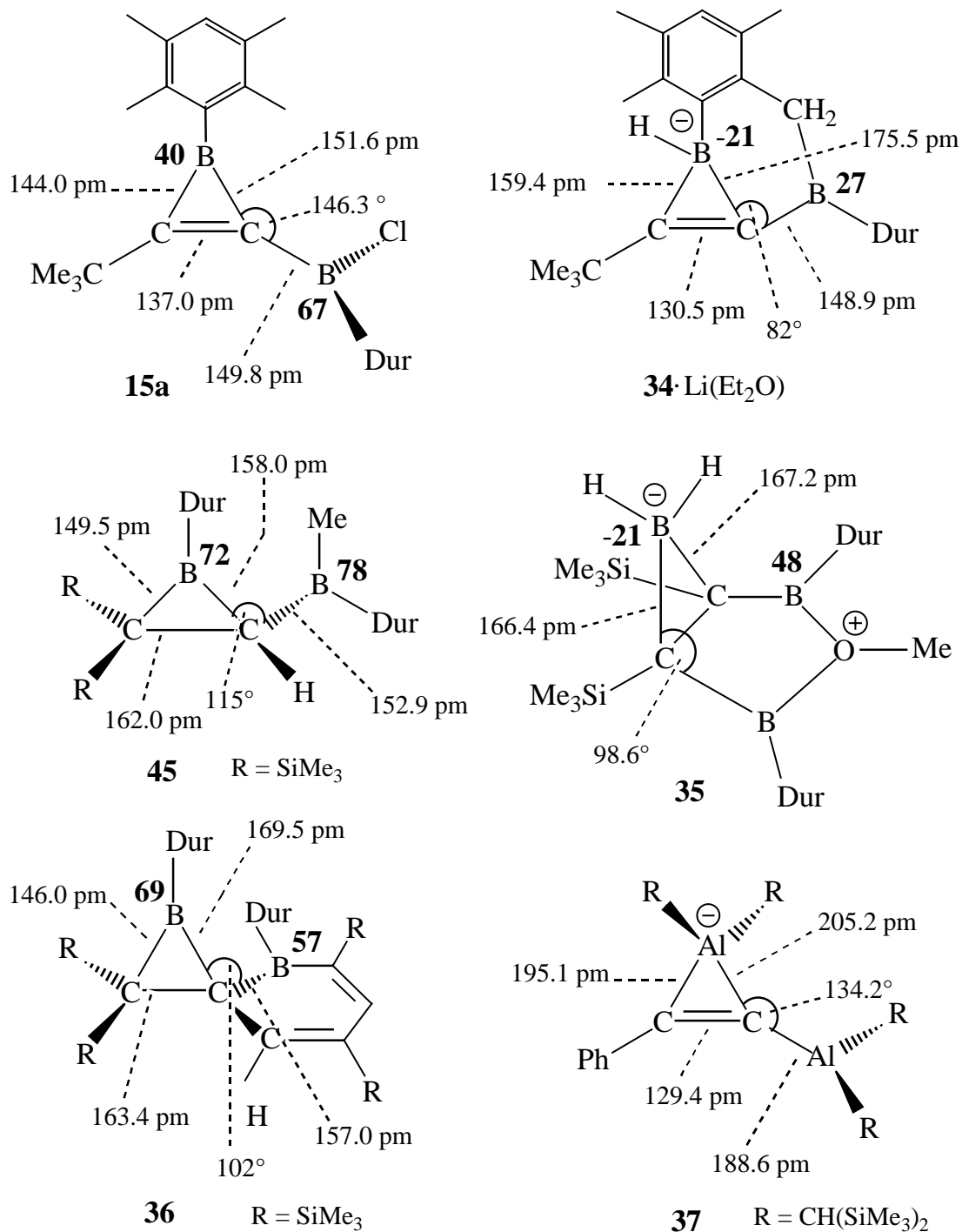
In den **Tabelle 6**: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **34**·Li(Et₂O) sowie auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau für **34u¹⁻** berechnete Bindungslängen.^[21] In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]	34	34u¹⁻	Winkel [°]	34
B1-C1	175.7(4)	175.4	B1,C1,B2	82.14(2)
B1-C2	159.4(4)	159.6	B1,C1,C2	60.63(2)
B1-C20	158.3(3)	161.1	B1,C2,C1	73.84(2)
B1-H1	120.1(181)	----	C1,B1,C2	45.53(1)
B2-C1	148.9(3)	146.8	B2,C1,C2	142.8(2)
B2-C10	161.8(3)	----	C1,B1,C20	115.7(2)
B2-C26	159.4(4)	162.1	H1,B1,C20	119.1(9)
C1-C2	130.5(3)	130.4	H1,B1,C1	117.6(9)
C21-C26	151.8(3)	152.6	C15,C10,B2,C26	60.7(3)
B1-B2	214.2(2)	213.8	B1,C1,B2,C26	-78.7(2)
Li-B1	231.0(5)	----	B1,C20,C21,C26	-3.8(3)
Li-B2	249.8(5)	----	B2,C1,C2,B1	0.7(4)



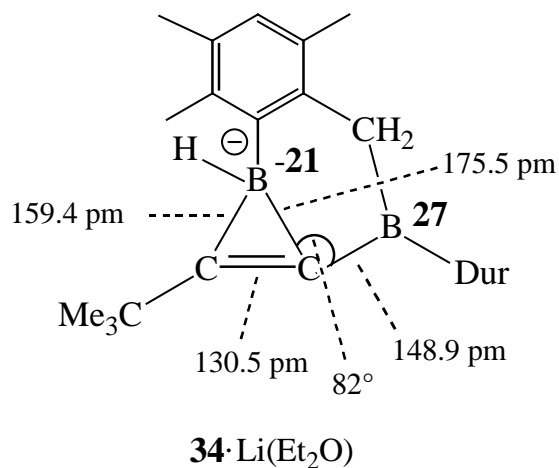
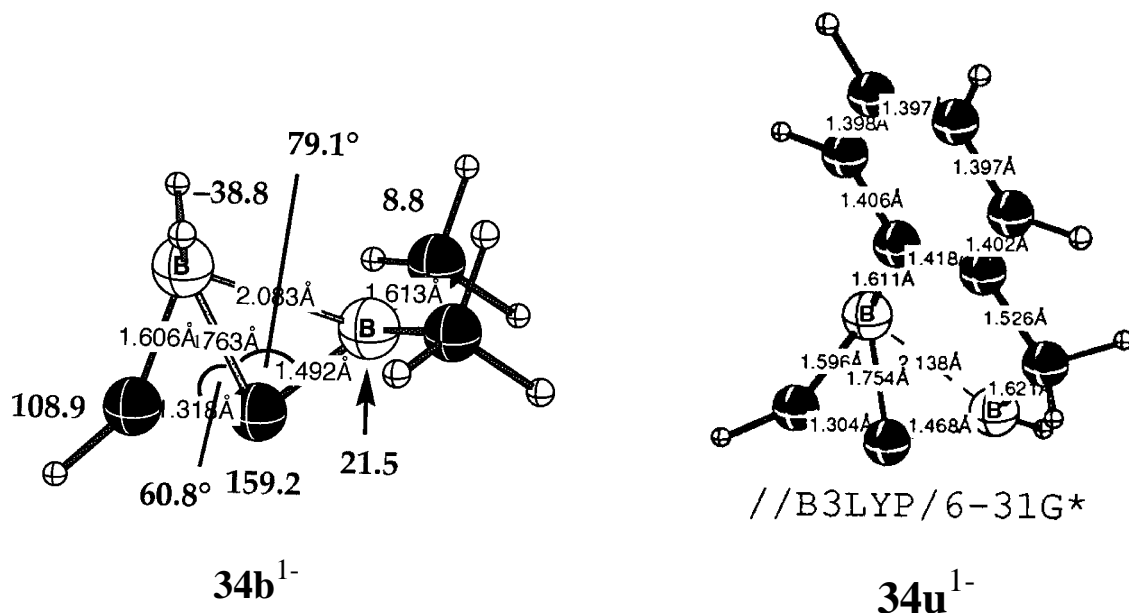
Die Struktur von **34**·Li(Et₂O) im Kristall zeigt ungewöhnliche Bindungslängen und -winkel innerhalb des Drei- bzw. Sechsrings. Die B1-C1-Bindung ist mit 175.7 pm extrem lang, deutlich länger als die B1-C2-Bindung mit 159.4 pm. Andererseits ist die B2-C1-Bindung mit 148.9 pm fast gleich lang wie die exocyclische B-C-Bindung im Edukt **15a**^[14a] (149.8 pm) und damit deutlich kürzer als die für Boriran berechnete^[42] B-C-Einfachbindung (155 pm). Der B1,C1,B2-Winkel ist mit 82° für einen Sechsring ungewöhnlich klein, zeigt also starke Verzerrung des Sechsrings in **34** an (siehe Abb. 21). Ferner findet man innerhalb des Dreirings von **34** unterschiedliche Winkel. Während die B1,C1,C2-Winkel in **34** und **15a** (60.6° bzw. 59.8°) fast identisch sind, unterscheiden sich die B1,C2,C1- und C2,B1,C1-Winkel erheblich: (73.8° bzw. 45.5° in **34** und 65.3° bzw. 54.9° in **15a**). Die Ursache für die Strukturverzerrung in **34** - die lange B1-C1-Bindung, der kleine B1,C1,B2-Winkel und die kurze C1-B2-Bindung - ist C-B-Hyperkonjugation. Beim Edukt von **34**, dem C-Borylboriren **15a** ist die hyperkonjugative Wechselwirkung viel schwächer. In **34**·Li(Et₂O) ist als wichtiges Bauelement für sehr starke Hyperkonjugation, ein negativ geladener, gespannter Dreiring vorhanden.^[47]

Verbindungen **35**,^[43] **36**,^[44] **37**,^[45] **44** (Kap. 4.3.3) und **45**^[48] findet man verzerrte Strukturen wie in **34** als Folge von C-B- bzw. C-Al-Hyperkonjugation (Schema 1).



Schema 1: Verzerrte Strukturen mit ungewöhnlichen Bindungslängen und -winkeln, die durch C-B- bzw. C-Al-Hyperkonjugation verursacht sind. Die fettgedruckten Zahlen bei den Boratomen geben die ¹¹B-chemischen Verschiebungen an.

Rechnungen^[21] für das mono-cyclische Boratiren **34b**¹⁻ ergeben einen kleinen B,C,B-Winkel von 79° (in **34**, 82°). Die starke hyperkonjugative Wechselwirkung in **34** ist also nicht eine Folge der tricyclischen Struktur, sondern charakteristisch für C-Borylboratirene. Die ermittelten ¹¹B-NMR-Daten von **34**·Li(Et₂O) stützen die Deutung über starke Hyperkonjugation in **34** (siehe Kap. 4.1.3).



Die für das mono-cyclische C-Borylboratiren **34b**¹⁻ und für das unsubstituierte tricyclische C-Borylboratiren **34u**¹⁻ berechneten Daten^[21] stimmen gut mit denen von **34**·Li(Et₂O) überein.

4.1.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$

In den Abbildungen 22 bis 24 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ dargestellt.

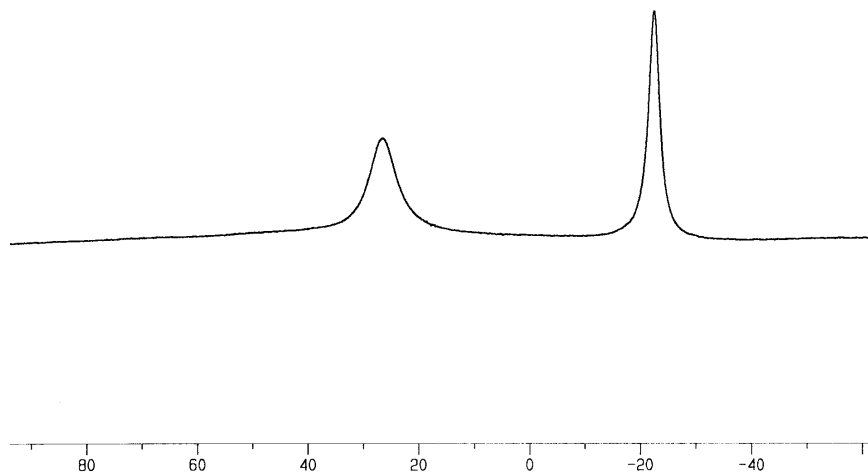


Abb. 22(1): ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ in C_6D_6 bei RT.

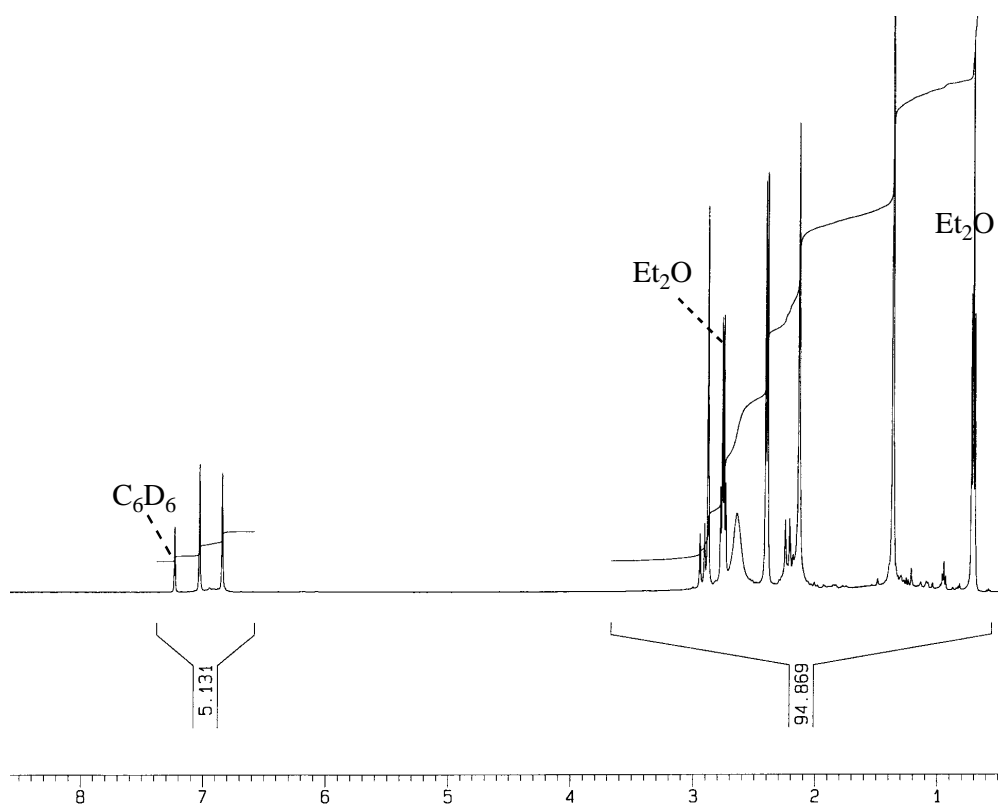


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ in C_6D_6 bei 50°C .

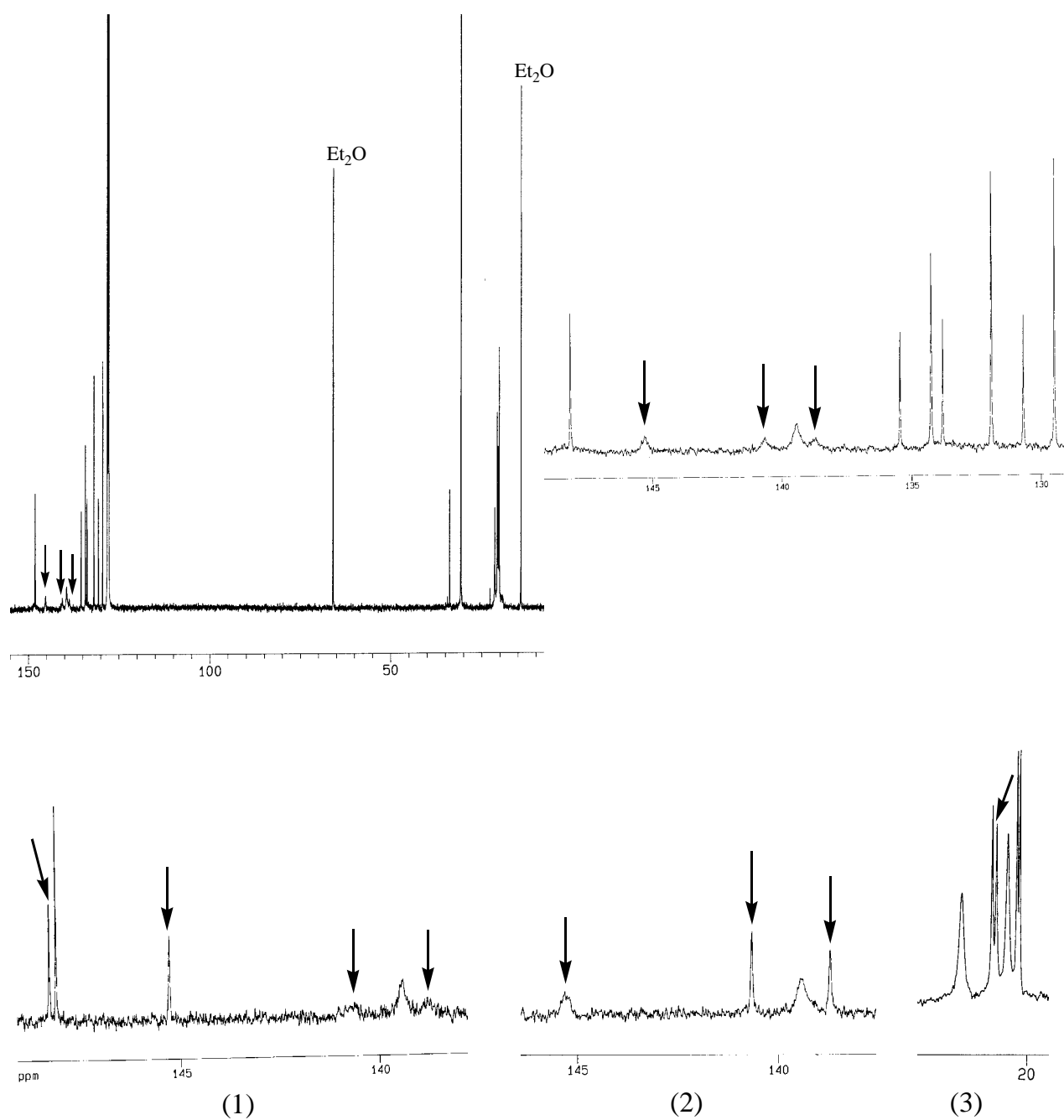
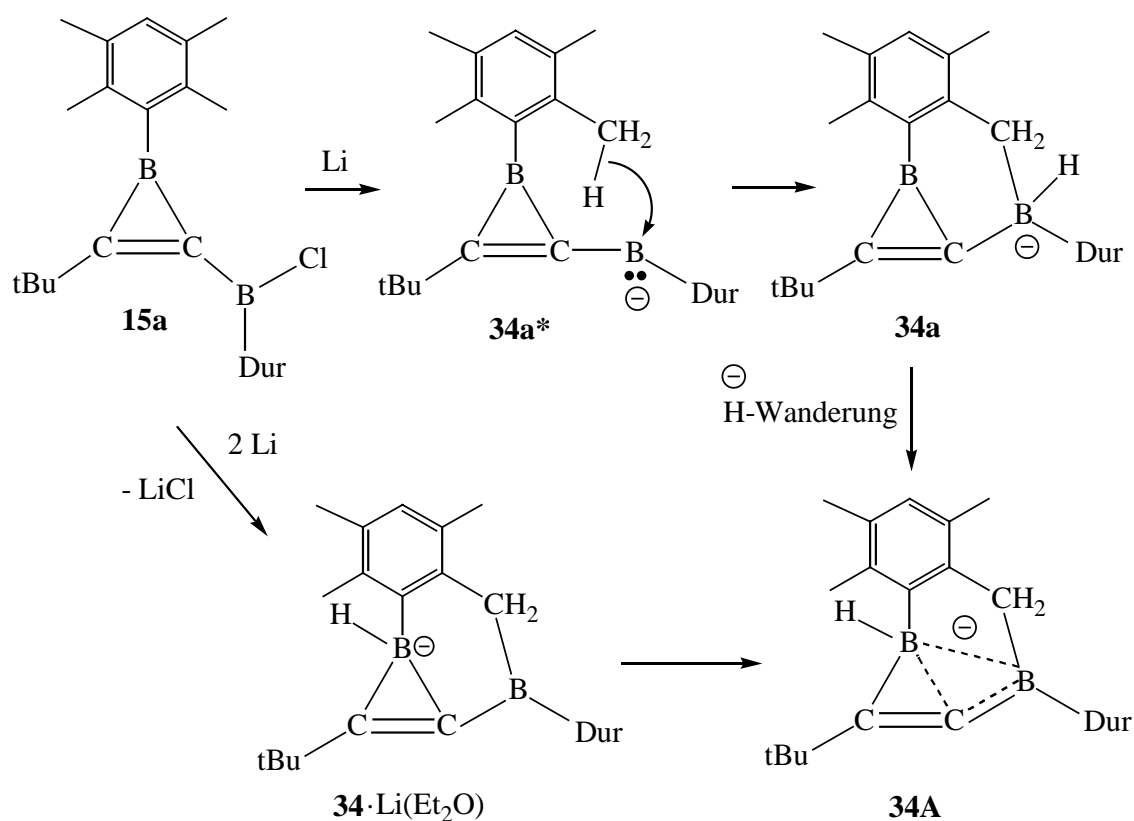


Abb. 24: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von $34\text{-Li}(\text{Et}_2\text{O})$ in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 129-150 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt. Das Insert (1) zeigt den gespreizten Bereich eines $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = -21 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrums (125 MHz) bei 137-150 ppm. Die Inserts (2) und (3) zeigen gespreizte Ausschnitte der Bereiche 137-150 bzw. 20-22 ppm der $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 27 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektren (125 MHz). Pfeile kennzeichnen die Signale der borgebundenen C-Atome.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\mathbf{34}\cdot\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ zeigt ein relativ scharfes Signal bei -21 ppm für das tetrakoordinierte Boratom. Ungewöhnlich ist die ^{11}B -chemische Verschiebung des zweiten, formal trikoordinierten Boratoms in $\mathbf{34}$. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 27 ppm! Für trikoordinierte Boratome erwartet man eine ^{11}B -chemische Verschiebung im Bereich 85 bis 97 ppm. Ursache der starken Abschirmung dieses Boratoms ist starke C-B-Hyperkonjugation, wie bereits in Kap. 4.1.2 (Kristallstruktur von $\mathbf{34}\cdot\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$) diskutiert. Die B1-C1- σ -Bindung als Elektronen-Donator bildet mit dem leeren p-Orbital des B2-Atoms als Elektronen-Akzeptor eine 3c2e-Bindung und verursacht damit die starke Abschirmung des damit tetrakoordinierten Boratoms (siehe Formelbild $\mathbf{34A}$, Kap. 4.1.4). Bemerkenswert ist die nahezu trigonal planare Geometrie an B2, das nur 4.7(2) pm über der Ebene seiner drei Nachbaratome liegt. Im ^1H -NMR-Spektrum von $\mathbf{34}$ in C_6D_6 bei 50°C findet man zwei Signale bei 7.07 und 6.88 ppm für die para-H-Atome, zwei Dubletts bei 2.93 und 2.23 ppm ($^2\text{J}(\text{H,H}) = \text{ca. } 18 \text{ Hz}$) für diastereotopie Wasserstoffatome der B- CH_2 -Einheit, vier Signale bei 2.88, 2.41, 2.39, 2.13 und ein breites Signal bei 2.64 ppm für aromatisch gebundene Methylgruppen. Die Verbreiterung des Signals bei 2.64 ppm wird durch behinderte Rotation der Durylgruppe verursacht. Dieses Signal wurde in C_6D_6 bei $+50^\circ\text{C}$ beobachtet! Das Signal des borgebundenen Wasserstoffatoms findet man im $^1\text{H}\{^{11}\text{B} = -21 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 1.46 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\mathbf{34}$ in C_6D_6 bei RT (Abb. 24) sind im Bereich der sp^2 -C-Atome insgesamt zwölf Signale zu erkennen (siehe den experimentellen Teil, Kap. 8.2.6). Das Signal des an einem Boratom gebundenen C-Atoms des Dreirings findet man im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = -21 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 148.3 ppm. Das Signal des B_2C -Atoms des Dreirings ist als ein scharfes Signal im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 27 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 140.7 ppm zu erkennen. Für die borgebundenen ipso-C-Atome erkennt man scharfe Signale in den $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = -21 \text{ bzw. } ^{11}\text{B} = 27 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektren bei 145.3 bzw. 138.7 ppm. Das Signal des borgebundenen H_2C -Atoms erscheint im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 27 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 20.6 ppm (siehe Abb. 24). Das breite Signal bei 139.4 ppm wird den ortho-C-Atomen der Durylgruppe zugeordnet. Die Verbreiterung des Signals wird durch behinderte Rotation verursacht. Ausserdem zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\mathbf{34}$ in C_6D_6 bei RT fünf Signale bei 21.4, 20.7, 20.4, 20.2 und 20.1 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\mathbf{34}$ in THF-d_8 bei -76°C erscheinen alle erwarteten vierzehn Signale für sp^2 -C-Atome des benzoannelierten tricyclischen C-Borylboratirens $\mathbf{34}\cdot\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$. Die ortho- und meta-C-Atome des Durylrests zeigten bei dieser Messung jeweils zwei Signale.

4.1.4 Mechanismus der Bildung von $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$

Durch Umsetzung des C-Borylborirens **15a** mit Li-Pulver entsteht wahrscheinlich zunächst das hochreaktive carbenanalogue Duryl-borirenylborenat **34a***. Durch C-H-Insertion (siehe auch **59**·Li(DME)₂, Kap. 5.4.5) des carbenartigen Boratoms in eine Methylgruppe des Durylrests in ortho-Stellung dürfte **34a** als Zwischenprodukt gebildet werden. Durch Hydrid-Wanderung entsteht schliesslich das benzoannelierte tricyclische C-Borylboratiren $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$, das einen negativ geladenen, gespannten Dreiring - ein besonderes wirkungsvolles Bauelement für hyperkonjugative Wechselwirkung^[14a,47] - enthält. Die sehr starke C-B-Hyperkonjugation in **34**, die die Ausbildung einer 3c,2e-Bindung (siehe Formelbild **34A**) verursacht, erklärt auch die starke Abschirmung ($\delta^{11}\text{B} = 27$ ppm) des nur formal trikoordinierten Boratoms in **34**: tatsächlich ist das Boratom neben dem Dreiring tetrakoordiniert!



4.1.5 Umsetzung des C-Borylborirens **15a** mit Li-Pulver bei tiefer Temperatur

Da die Umsetzung von **15a** mit Li-Pulver in Et₂O bei RT nicht zum gewünschten Borandiylboriran-Anion **16a**, sondern zum Insertionsprodukt $34 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ geführt hat (Kap. 4.1), haben wir **15a** mit Li-Pulver in THF bei -60°C umgesetzt, um die Insertionsreaktion in eine Methylgruppe des Durylrests in ortho-Stellung zu verhindern. Die Umsetzung wurde in THF durchgeführt, da die Reaktion in Et₂O bei -60°C zu langsam war.

Ein Gemisch von **15a** und Li-Pulver wurde in einem NMR-Rohr auf -60°C vorgekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit ca. 1.0 ml auf -60°C gekühltem THF versetzt. Anschließend wurden ^{11}B -NMR-Spektren bei -60°C bis -10°C aufgenommen. Abbildung 22(2) zeigt die ^{11}B -NMR-Spektren bei -60°C bzw. -10°C im THF.

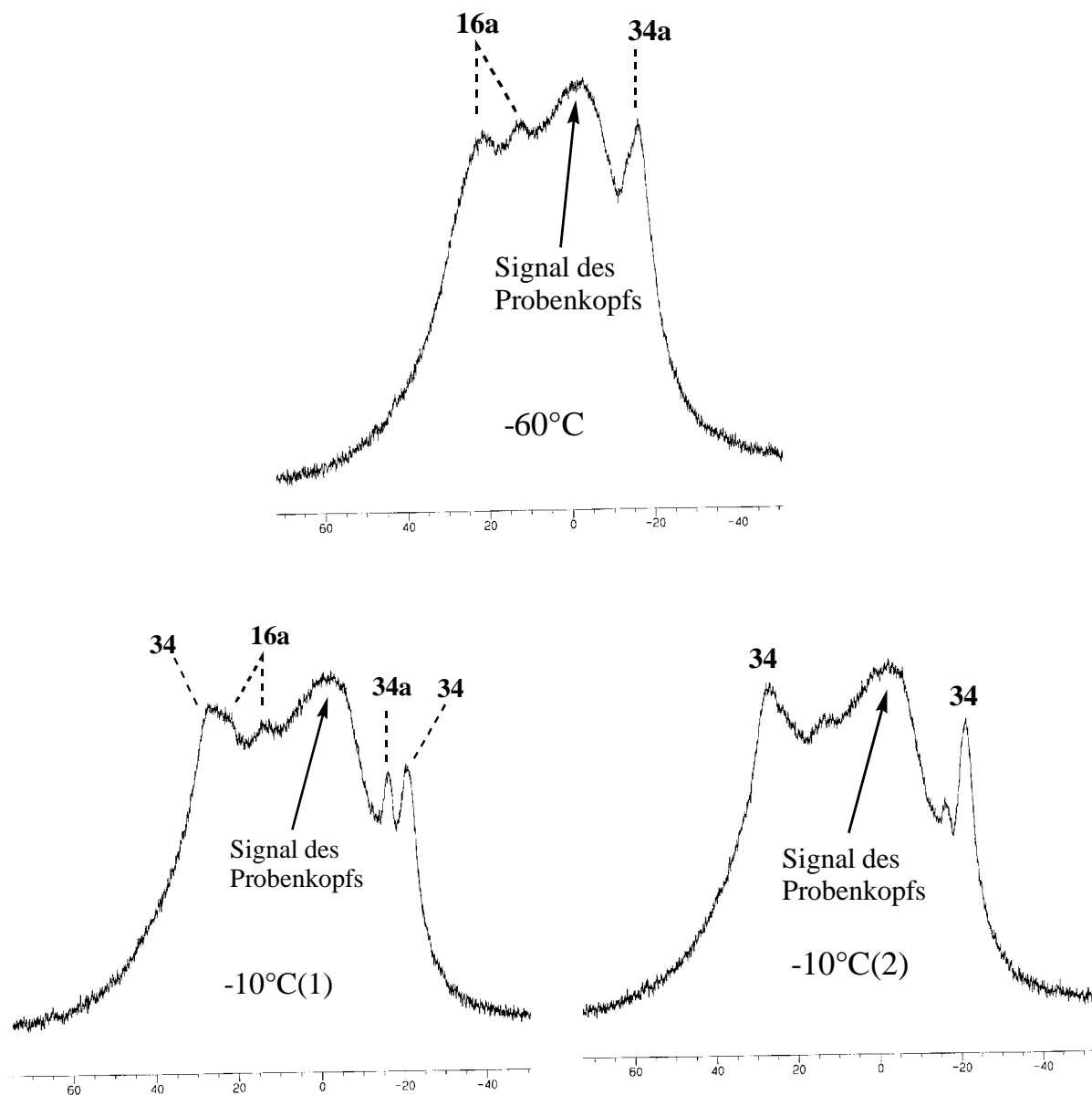
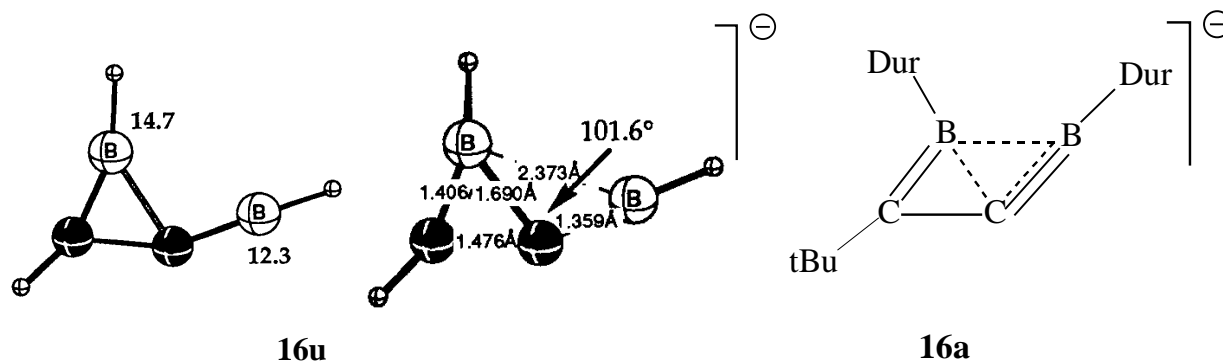
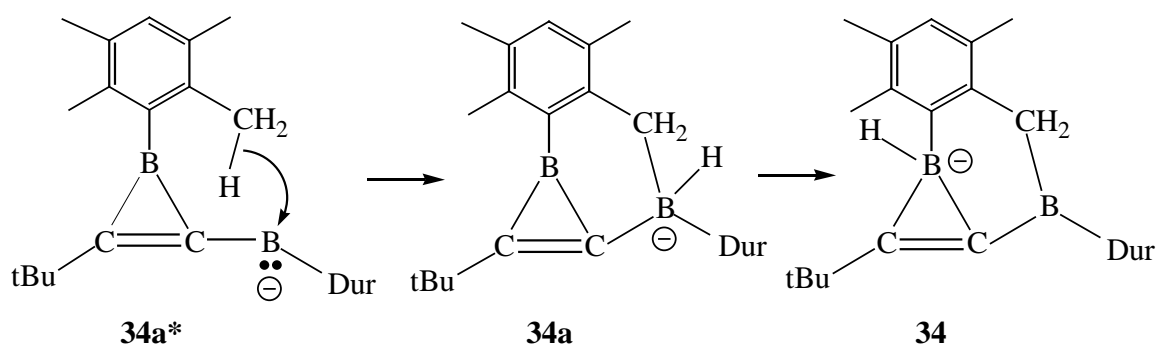


Abb. 22(2): ^{11}B -NMR-Spektren (160 MHz) der Produktgemische der Umsetzung von **15a** mit Li-Pulver in THF bei -60°C bzw. -10°C (siehe Text).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Produktgemischs der Umsetzung von **15a** mit Li-Pulver in THF bei -60°C (Abb. 22(2)) zeigte zwei Signale bei 12 und 22 ppm, die dem Borandiylboriran-Anion **16a** zugeordnet werden können (Kap. 4.1.1). Für das unsubstituierte Anion $\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_3$ **16u** wurden ^{11}B -chemische Verschiebungen von 12.3 und 14.7 ppm berechnet.^[21]

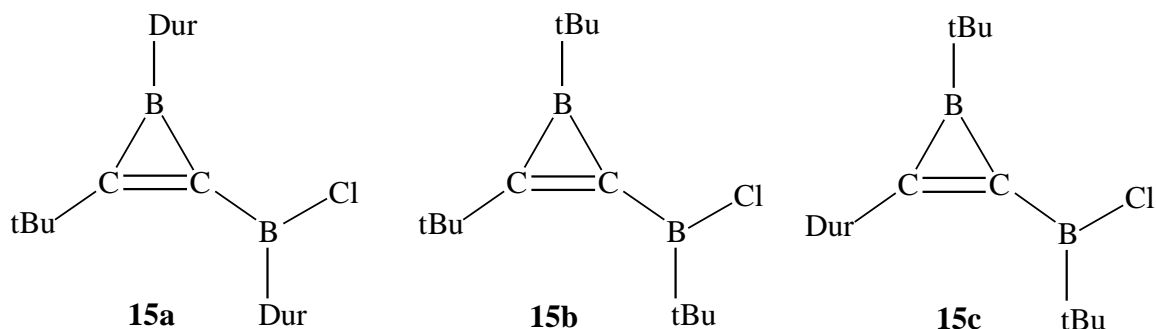


Ausserdem findet man ein Signal bei -17 ppm, das wir dem tetrakoordinierten Boratom des Zwischenprodukts **34a** zuordnen, das durch C-H-Insertion des carbenartigen Boratoms in eine Methylgruppe des Durylrests in **34a*** entsteht (siehe Kap. 4.1.4). Für das trikoordinierte Boratom des Dreirings von **34a** erwartet man - wie für **15a** - ein Signal bei 40 ppm, das wohl wegen seiner Breite bei -60°C nicht zu erkennen ist. Die Probe wurde langsam von -60°C bis auf -10°C erwärmt wobei weitere ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen wurden: bei -10°C erschienen im Spektrum zwei neue Signale bei -21 und 27 ppm, während die Signale von **16a** und **34a** deutlich schwächere Intensität aufweisen. Die Signale bei -21 und 27 ppm gehören zum Endprodukt der Umsetzung von **15a** mit Li-Pulver, dem tricyclischen C-Borylboratiren **34** (Kap. 4.1.1). Nach fünf Minuten bei -10°C wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen: die Signale von **16a** und **34a** waren fast verschwunden (Abb 22(2)). Versuche, **16a** bei noch tieferen Temperaturen (z. B. -90°C) herzustellen und damit die Bildung von **34a** bzw. **34** zu verhindern, waren erfolglos: bei -90°C bis -70°C in THF waren die ^{11}B -NMR-Spektren nicht aufgelöst.



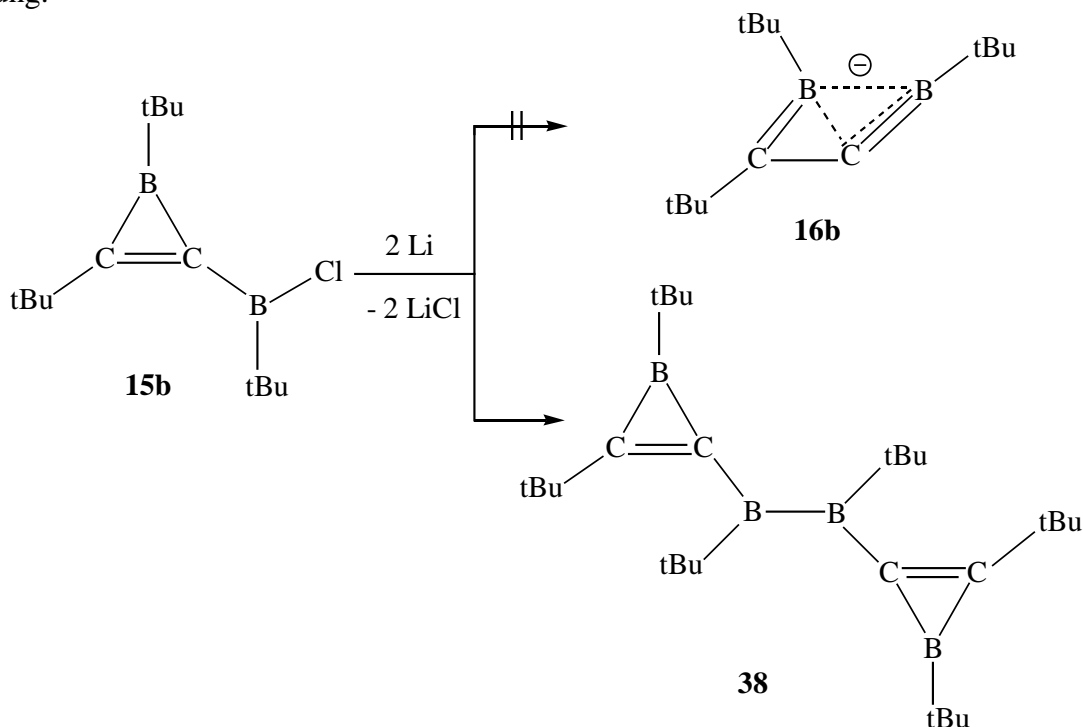
4.2 Weitere Versuche zur Darstellung von Borirenyl-Anionen

Da die reduktive Enthalogenerung des C-Borylborirens **15a**^[14a] mit Li-Pulver nicht zum gewünschten Produkt **16a** geführt hat, wurde versucht, das Zielmolekül aus den Borylborirenen **15b**^[14b] bzw. **15c** (siehe Kap. 4.4) herzustellen. Durch den Ersatz der Durylgruppen durch tert-Butylgruppen könnte die C-H-Insertionsreaktion des Borenat-Anions verhindert werden.



4.2.1 Umsetzung des Chlorborylborirens **15b** mit Li-Pulver

Die Umsetzung des Chlorborylborirens **15b**^[14b] mit Li-Pulver in Et₂O bei RT führte nicht zum Borandiylboriran-Anion **16b**, sondern zu dem Diboran(4) **38**, also zur reduktiven Dimerisierung.



4.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **38**

Die Struktur von **38** geht aus den ¹¹B-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren hervor, die in den Abbildungen 25-27 dargestellt sind. Eine röntgenographische Untersuchung (siehe Abb. 28) bestätigt die Struktur von **38**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Diborans(4) **38** zeigt zwei Signale bei 42 und 85 ppm. Das Signal bei 42 ppm wird den Boratomen der Dreiringe und das Signal bei 85 ppm den Boratomen der B-B-Bindung zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man drei Signale bei 0.97, 1.09 und 1.15 ppm für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur drei Signale bei 29.6, 29.7 und 29.9 ppm für tert-Butylgruppen. Die Signale der borgebundenen C-Atome konnten bei RT nicht lokalisiert werden.

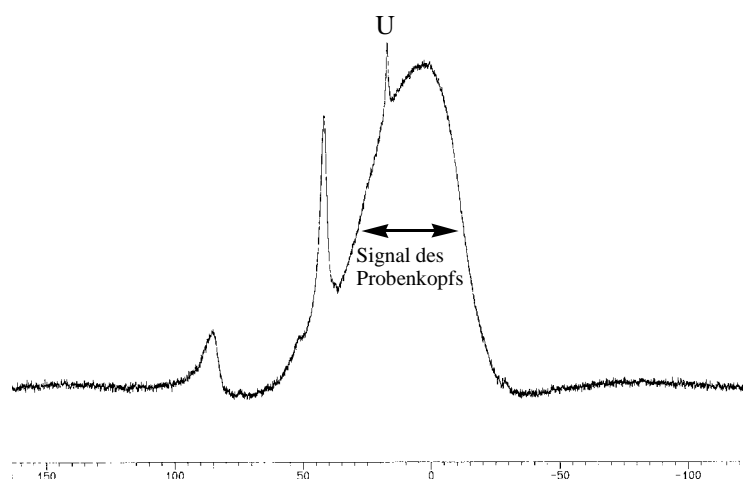


Abb. 25: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) von **38** in CDCl_3 bei RT.

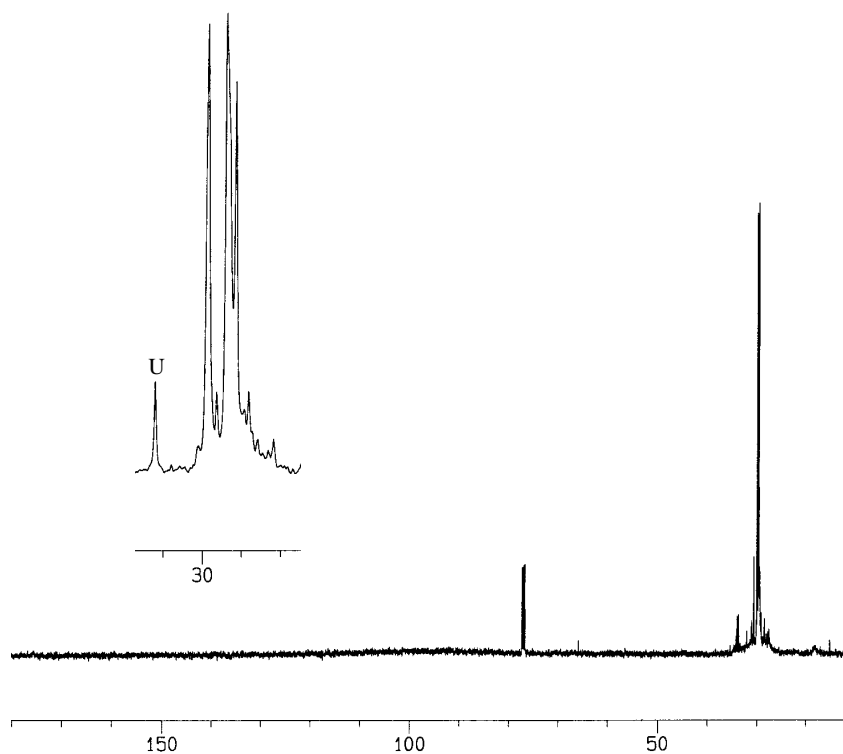


Abb. 26: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **38** in CDCl_3 bei RT. Der Bereich 29-30.5 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

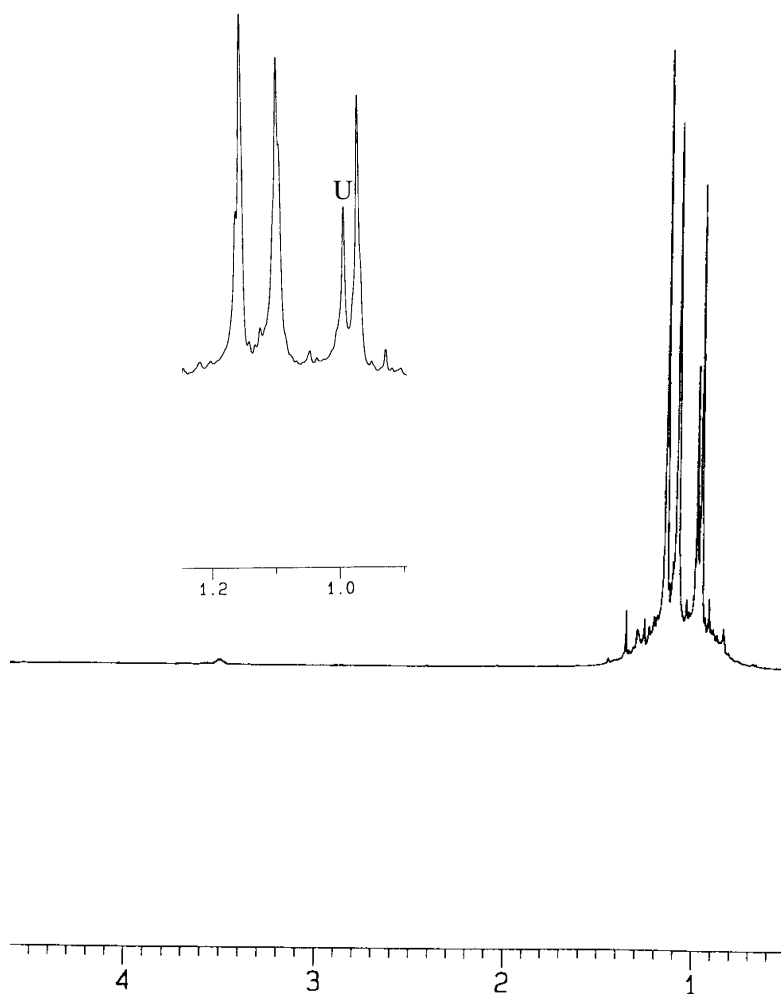


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **38** in CDCl_3 bei RT. Der Bereich 0.9-1.2 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

4.2.3 Kristallstruktur von **38**

Das Diboran(4) **38** kristallisiert beim langsamen Abkühlen aus einer gesättigten Et_2O -Lösung bei -30°C innerhalb einer Woche in Form farbloser Nadeln. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen (Kap. 2.2.1). Wegen der unakzeptablen R_1 - bzw. R_2 -Werte von 10.08 % bzw. 28.80 % wird auf die Diskussion der Kristall-Daten von **38** verzichtet. In Abbildung 28 ist die Struktur von **38** im Kristall dargestellt, sie bestätigt die aus den NMR-Daten abgeleitete Struktur.

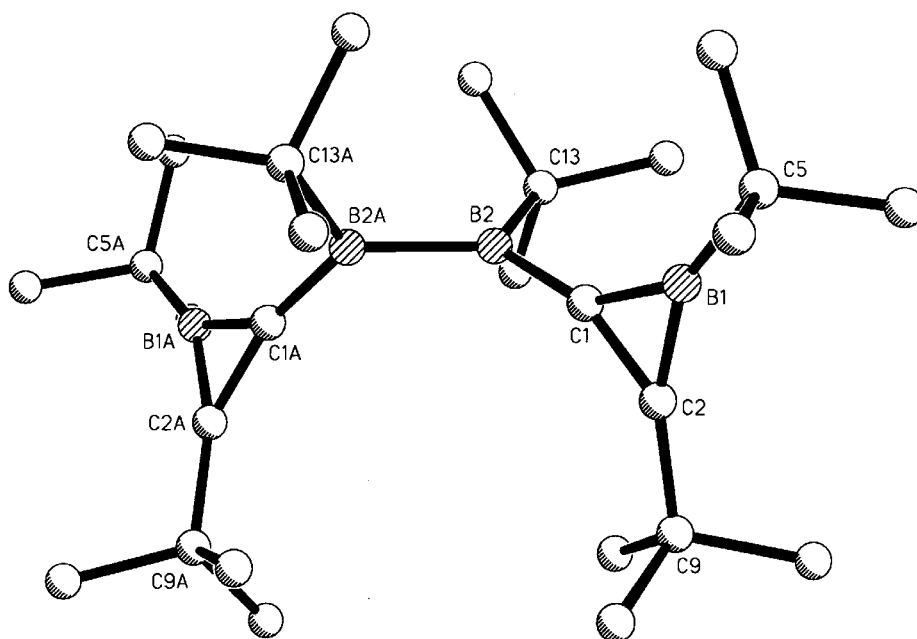
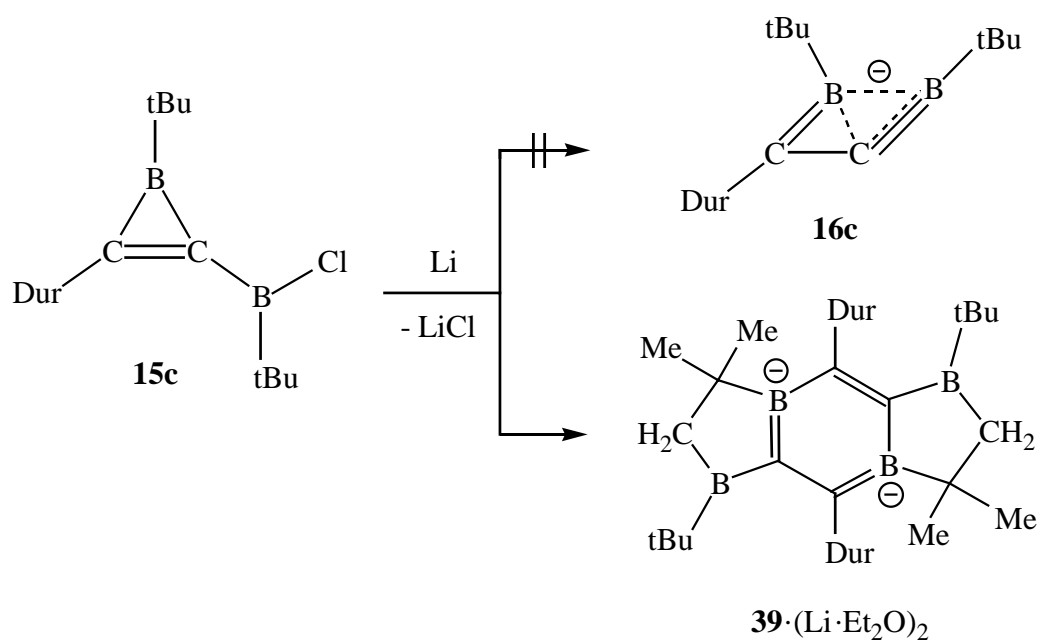


Abb. 28: Struktur von **38** im Kristall.

4.2.4 Umsetzung des Chlorborylborirens **15c** mit Li-Pulver

Die Reaktion des Borirens **15c** (Kap. 4.4) mit Li-Pulver in Et₂O bei RT führte nicht zu **16c**, sondern zum 1,4-Diboratabenzol-Dianion **39**·(Li·Et₂O)₂, dessen Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



4.2.5 Kristallstruktur von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$

Aus der gesättigten roten Et_2O -Lösung von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ bei -30°C wurden nach vier Wochen wenige gelb-braune Kristalle erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geisler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen (Kap. 2.2.1). Abbildung 29 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$. In Tabelle 7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

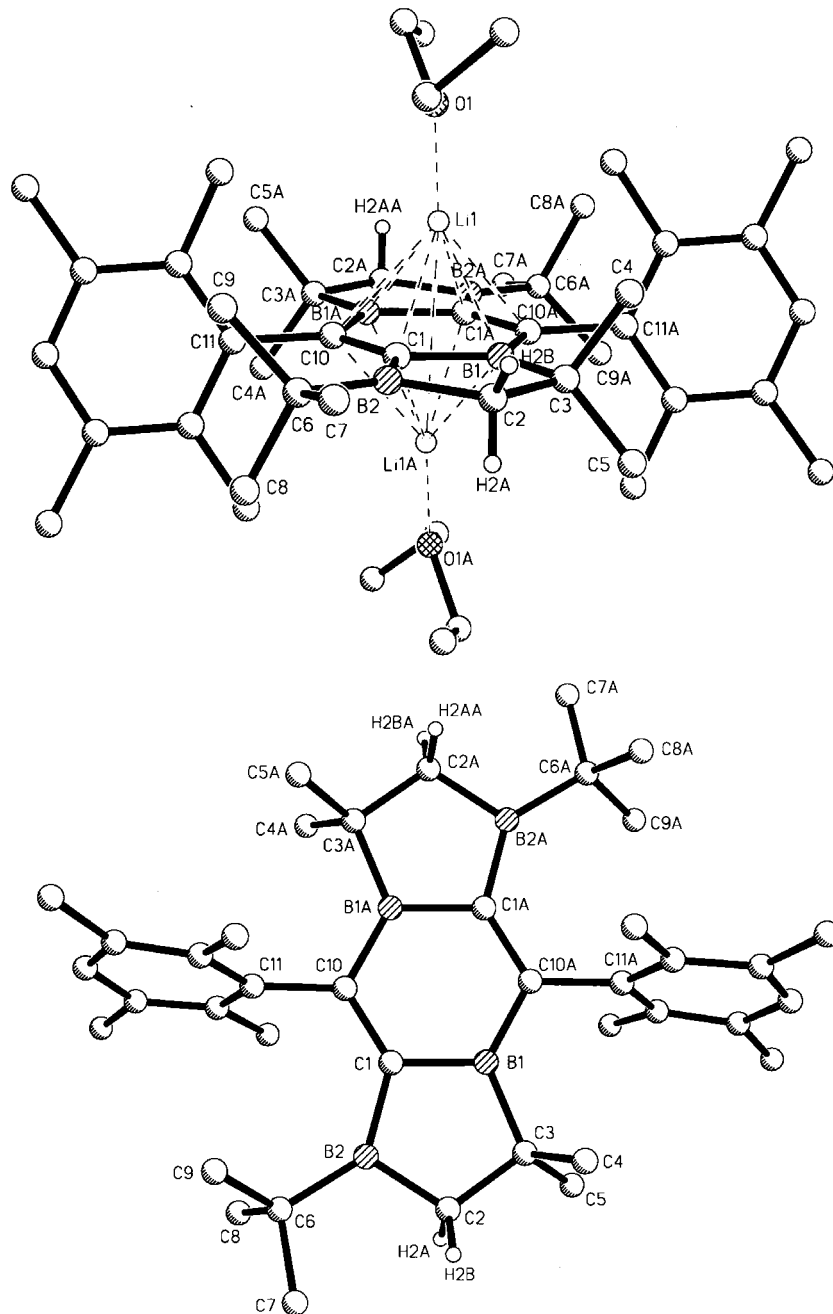


Abb. 29: Struktur von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ im Kristall, oben: Seitenansicht entlang der B2-C1-Bindung, unten: Blick auf den zentralen Sechsering des Dianions **39** ohne Li-Atome und Et_2O -Moleküle.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **39**·(Li·Et₂O)₂. In Klammern sind die Standardabweichung der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-C1	156.6(3)	B1,C1, B2	105.4(2)
C1-C10	144.5(2)	C1,B1,C10A	119.2(2)
B1-C10A	154.0(3)	C1,B1,C3	111.7(2)
B2-C1	158.6(3)	C2,B2,C1	107.7(2)
B1-C3	161.7(3)	C10,C1,B2	133.6(2)
C10-C11	152.0(3)	C1,C10,B1A	119.7(1)
C2-C3	154.7(3)	Torsionswinkel [°]	
C2-B2	157.3(3)	C3,B1,C1,C10	177.7(2)
B2-C6	162.2(3)	C10A,B1,C1,C10	1.8(3)
B1-Li1	229.1(4)	C3,B1,C1,B2	-0.4(2)
B1-Li1A	234.3(4)	C1,C10,C11,C12	-80.4(9)
Li-O1	197.2(4)		
Li-C10	232.9(3)		

39·(Li·Et₂O)₂ hat die Struktur eines planaren 1,4-Diboratabenzol-Dianions. Die Lithiumionen sind jeweils mit einem Et₂O-Molekül koordiniert und sitzen ober- und unterhalb des planaren zentralen 1,4-Diboratabenzolrings. Die B-C-Bindungen des Sechsrings sind mit 154.0 bzw. 156.6 pm kürzer als die B-C-Einfachbindungen der Fünfringe mit 158.6 bzw. 161.7 pm. Die C-C-Bindungen des Sechsrings sind mit 144.5 pm deutlich kürzer als die C-C-Einfachbindungen der Fünfringe mit 154.7 pm. Mit dem Dianion **39** liegt ein aromatisches 6 π -Elektronensystem vor. Die Durylgruppen stehen nahezu senkrecht zur Ebene des Sechsrings.

4.2.6 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$

Wegen der geringen Menge an Kristallen von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$, die zur Verfügung stand, konnten die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht von Kristallen aufgenommen werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts von **39** zeigt ein breites Signal bei 38 ppm und zwei relativ scharfe Signale bei -10 ppm (Abb. 29). Die schlechte Qualität der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Rohprodukts erlauben keine Zuordnung von Signalen zu **39**.

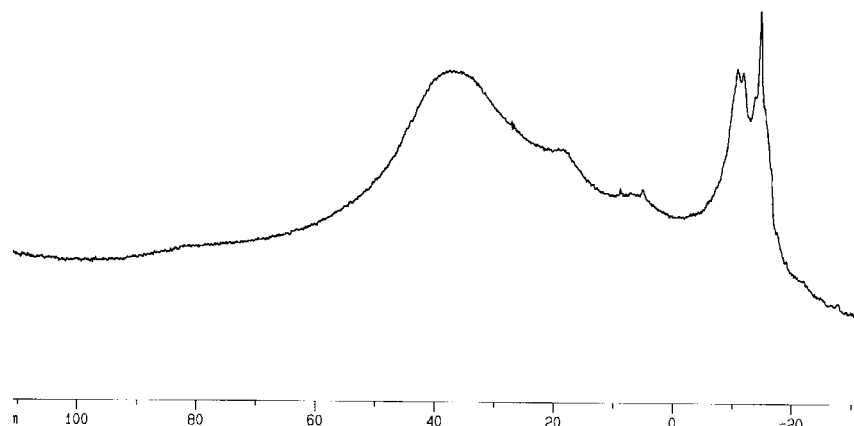
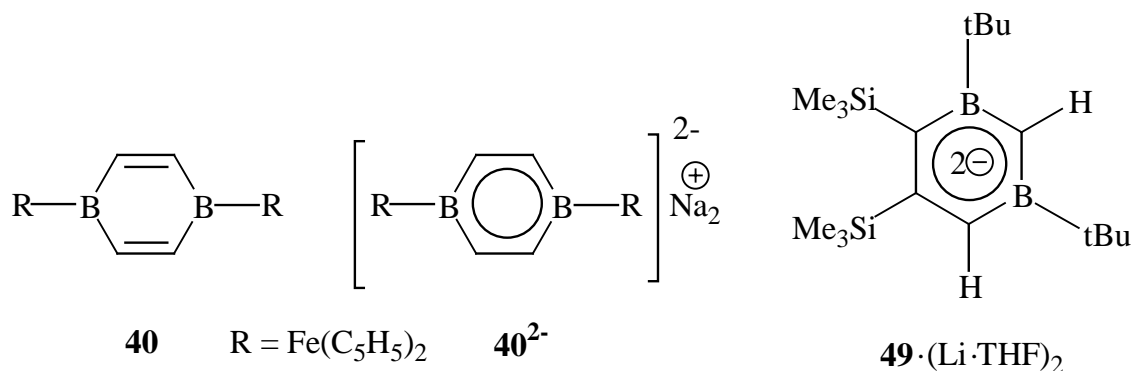


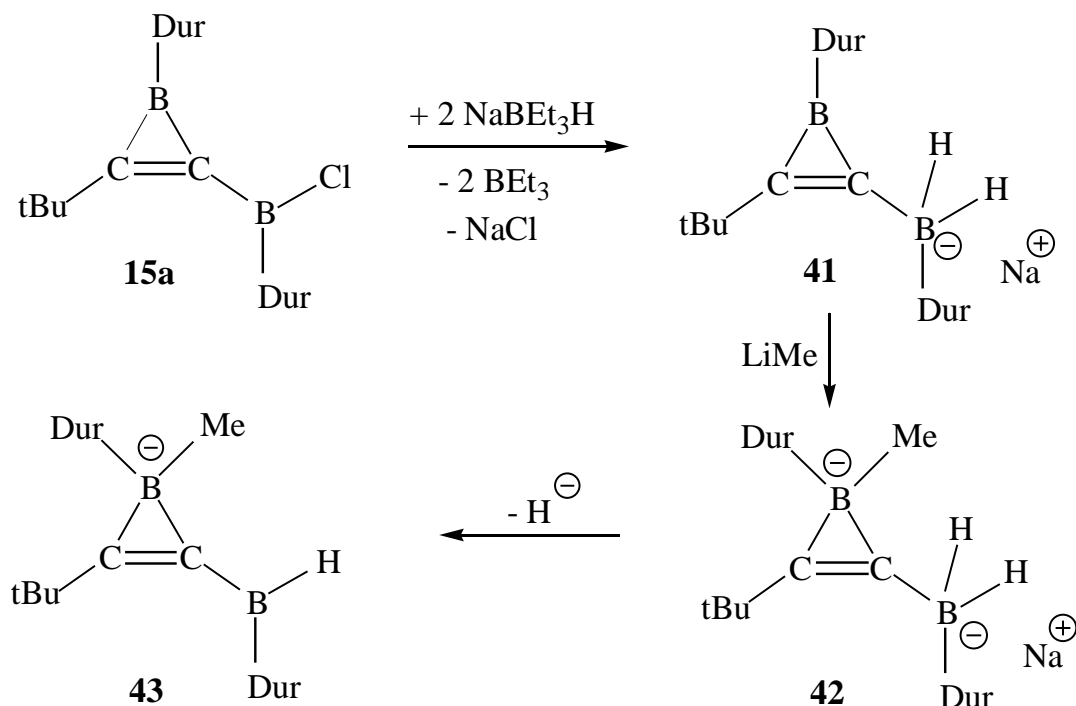
Abb. 30: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) des Rohprodukts von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ in C_6D_6 bei RT.

Für das 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien **40**^[46a] bzw. das 1,4-Diboratabenzol-Dianion **40**²⁻ wurden ^{11}B -chemische Verschiebungen (in C_6D_6) bei 40 bzw. 26 ppm beobachtet. Die Abschirmung der Boratome in **40**²⁻ wird durch die Delokalisierung der negativen Ladung im Sechsering verursacht. Für das 1,3-Diboratabenzol **49**·(Li·THF)₂ wurden in THF ^{11}B -chemische Verschiebungen von 40 und 46 ppm beobachtet.^[46b]



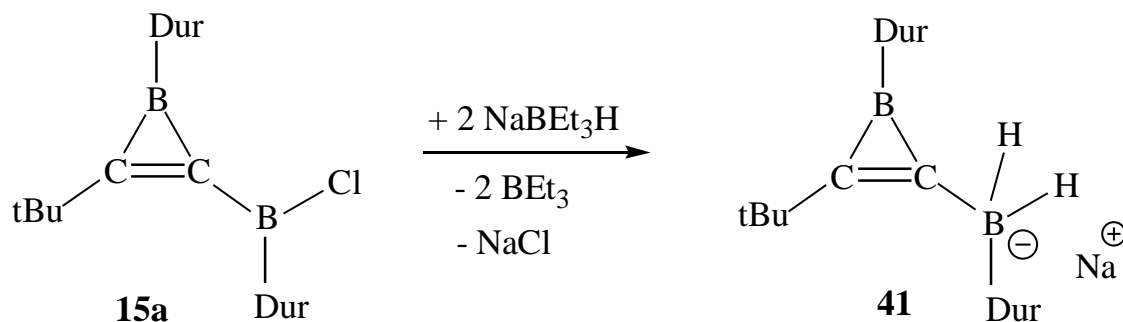
4.3 Versuch zur Darstellung des Borylboratirens **43**

In Kap. 4.1.2 wurde starke Abschirmung des formal trikoordinierten Boratoms ($\delta^{11}\text{B} = 27$ ppm) im tricyclischen C-Borylboratiren **34**·Li(Et₂O) beschrieben und durch starke Hyperkonjugation erklärt. Es lag daher nahe, das Ausmass hyperkonjugativer Wechselwirkung in einem mono-cyclischen Borylboratiren wie **43** zu untersuchen. Aus diesem Grund haben wir versucht, das Borylboratiren **43** auf folgendem Weg herzustellen.



4.3.1 Synthese des Borirens **41**

Durch die Umsetzung des C-Borylborirens **15a**^[14a] mit zwei Äquivalenten NaBEt₃H in Et₂O bei RT erhält man **41** als gelben Feststoff.



Die Struktur von **41** geht aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervor, die in den Abbildungen 31-33 dargestellt sind.

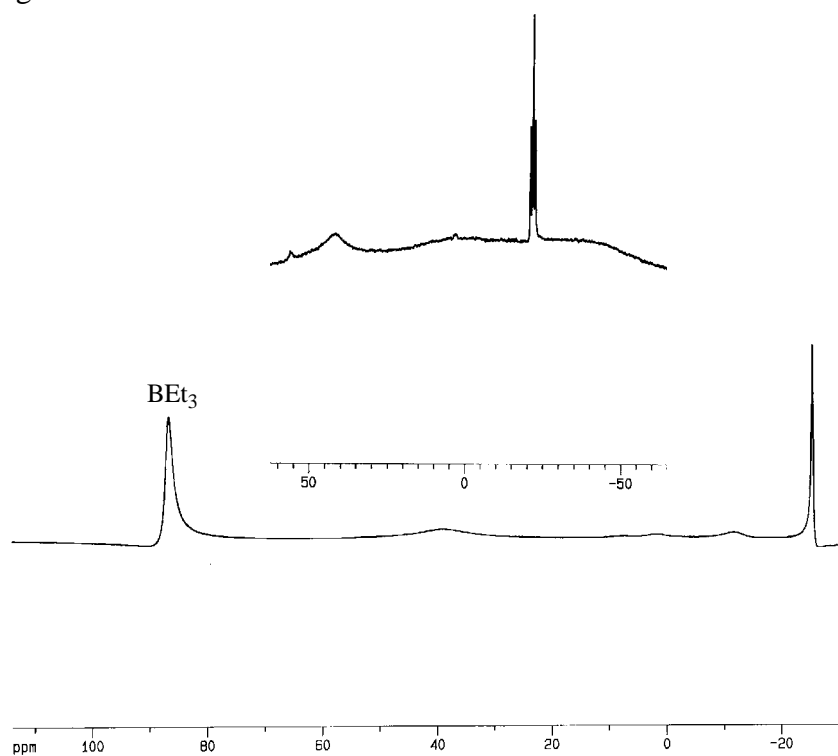


Abb. 31: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **41** in Et_2O bei RT. Das Insert zeigt den Ausschnitt von 50 bis -50 ppm des gated ^{11}B -NMR-Spektrums (96 MHz) von **41** in Et_2O bei RT.

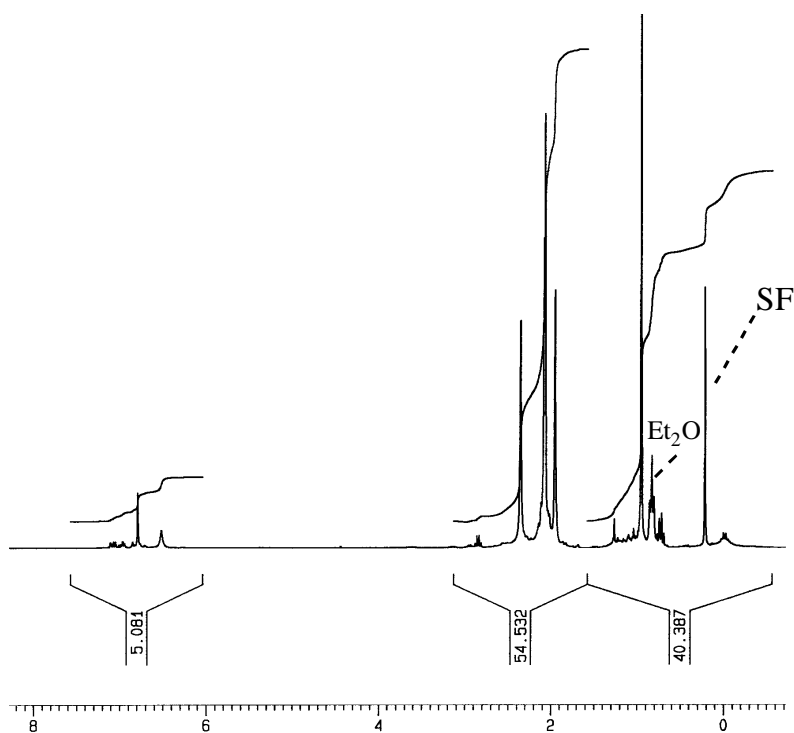


Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **41** in C_6D_6 bei RT.

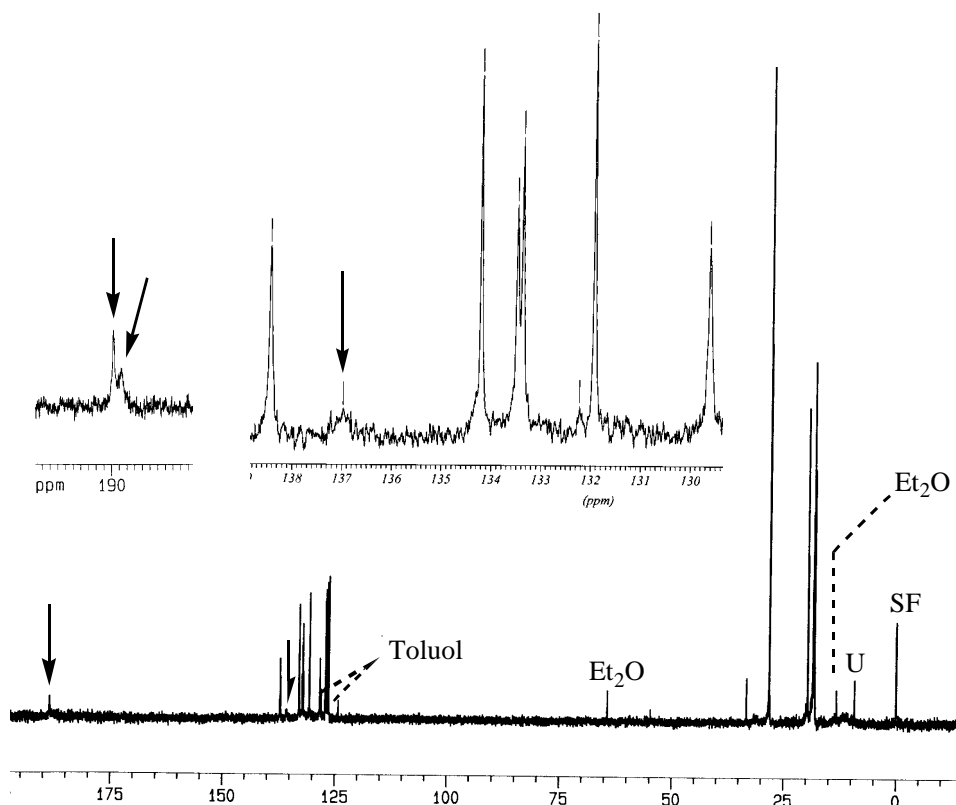
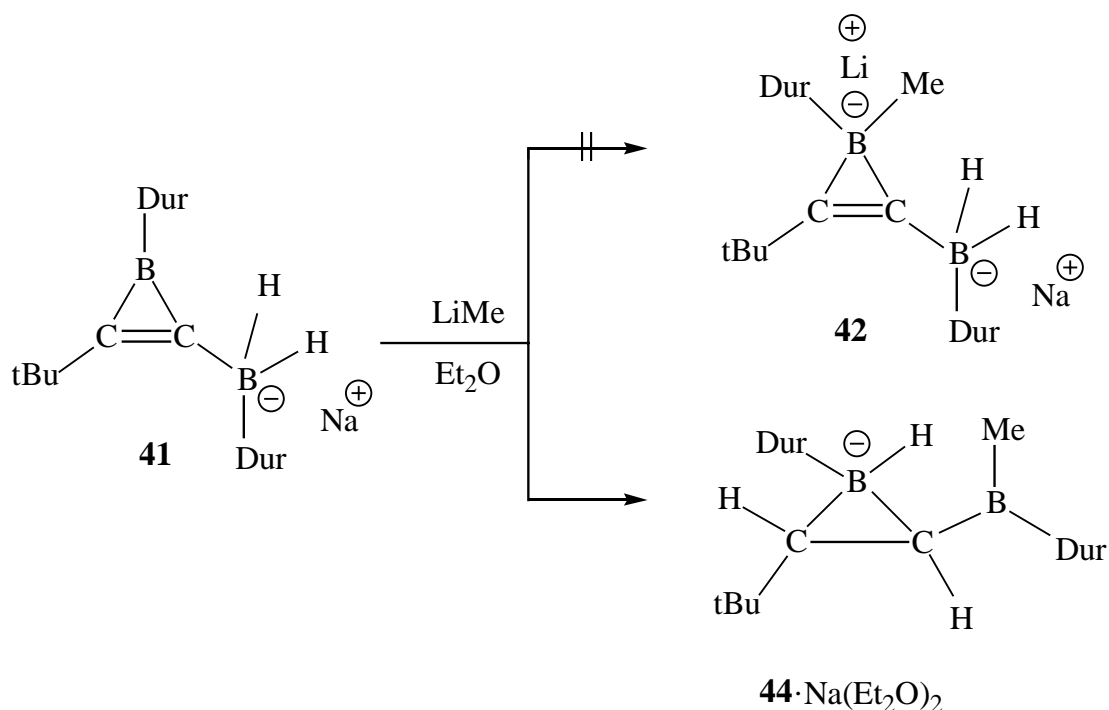


Abb. 33: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **41** in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 129-139 ppm wurde zusätzlich gespreizt dargestellt. Das kleine Insert zeigt den gespreizten Ausschnitt bei 190 ppm des $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = -25 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrums (125 MHz) von **41**. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **41** zeigt ein scharfes Signal bei -25 ppm für das tetrakoordinierte Boratom. Dieses Signal wird im ^{11}B -NMR-Spektrum ohne Protonenentkopplung in ein Triplet aufgespalten (Abb. 31). Für das Boratom des Dreirings ist bei 40 ppm ein breites, flaches Signal zu erkennen. (Borylboriren **15a**^[14a] $\delta^{11}\text{B} = 40$). Das Signal bei 86 ppm wird dem bei der Reaktion gebildeten Triethylboran (BET_3) zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten die Signale der borgebundenen Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man sechs Signale für sp^2 -C-Atome. Für borgebundene ipso-C-Atome findet man ein breites Signal bei 137.0 ppm. Für das borgebundene Kohlenstoffatom des Dreirings findet man ein Signal bei 189.8 ppm; das Signal des B_2C -Atoms erscheint im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = -25 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 189.5 ppm.

4.3.2 Synthese des Borylboratirans $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$

Die Reaktion des Borirens **41** mit LiMe in Et_2O bei RT führte zu einem Produktgemisch, aus dem das Borylboratiran $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ auskristallisierte, dessen Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



Die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Rohprodukts der Reaktion von **41** mit LiMe zeigten keine einheitliche Signale für das Borylboratiran $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$. Neben **44** dürften auch andere Produkte unbekannter Konstitution gebildet worden sein. Kristallisationsversuche aus Et_2O und Pentan zur Reinigung und Abtrennung von **44** waren erfolglos. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts findet man ein scharfes Signal bei -25 ppm, das dem tetrakoordinierten Boratom von **41** (Edukt) zugeordnet wird. Ferner zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei -18 ppm, das dem tetrakoordinierten Boratom des Dreirings von **44** zugeordnet werden kann. Das Signal des trikoordinierten exocyclischen Boratoms konnte nicht eindeutig charakterisiert werden. Das dritte Wasserstoffatom in $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ dürfte vom Lösungsmittel (Et_2O) stammen.

4.3.3 Kristallstruktur von $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$

Nach sechs Wochen fielen aus der Et_2O -Lösung des Produktgemischs der Reaktion von Boriren **41** mit LiMe bei -30°C wenige Kristalle aus. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen und die Struktur ebenso gelöst. Abbildung 34 zeigt die Struktur von $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ im Kristall. In Tabelle 8 sind die wichtigen Bindungslängen und -winkel von **44** zusammengefasst.

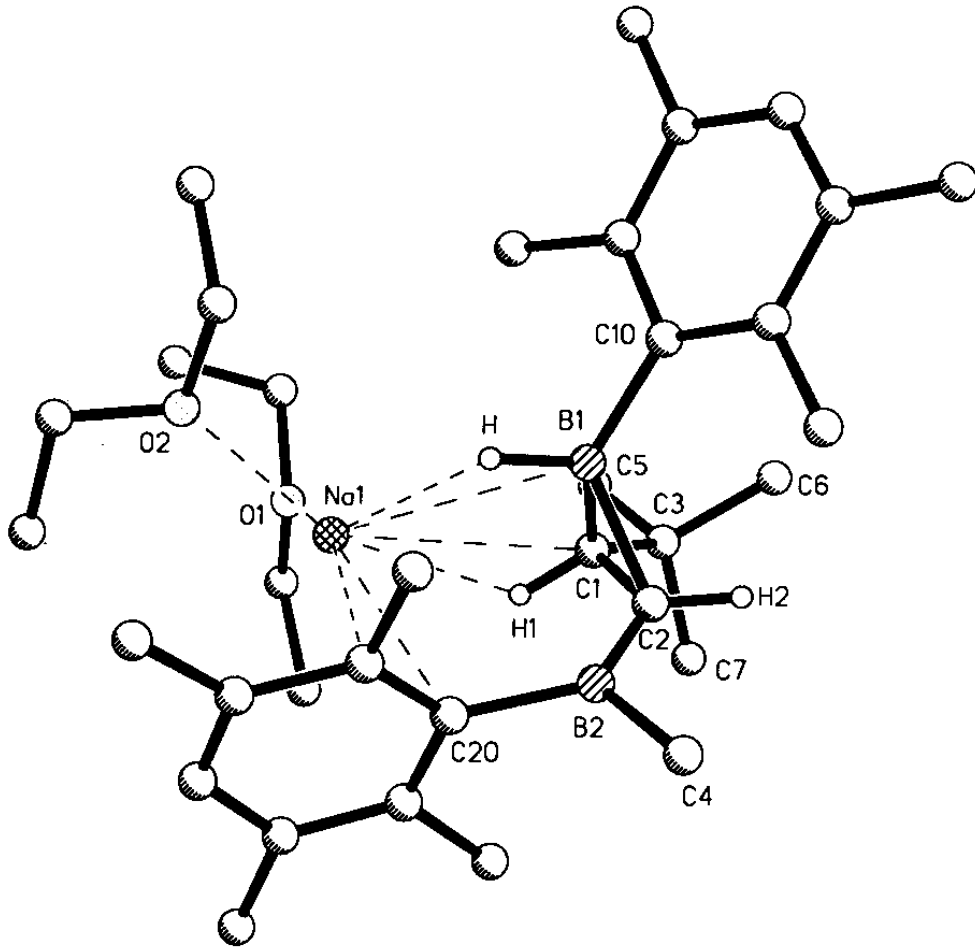


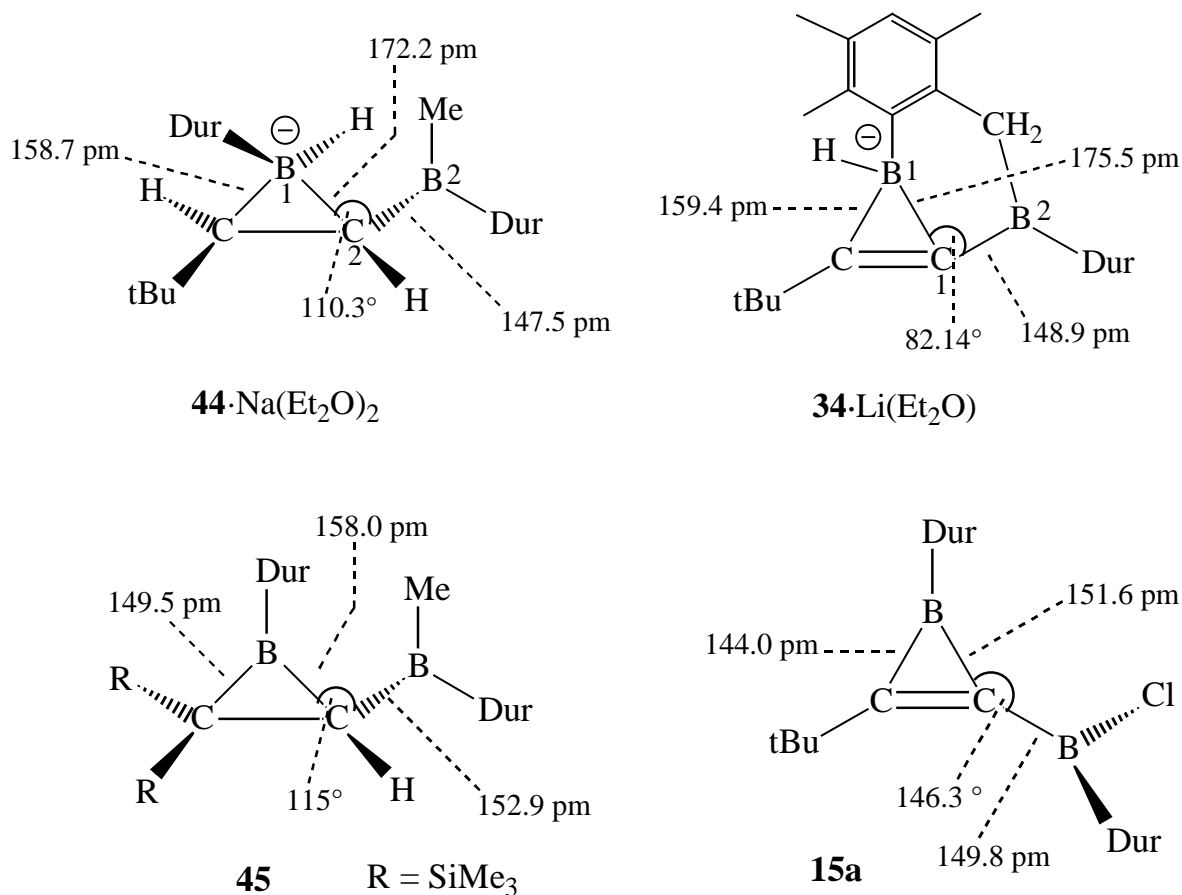
Abb. 34: Struktur von $44 \cdot \text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ im Kristall.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **44**·Na(Et₂O)₂.

In Klammern sind Standardabweichung der letzten Ziffern angegeben

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-C1	158.7(4)	B1,C1,C2	67.2(2)
B1-C2	172.2(3)	B1,C2,C1	58.1(2)
B2-C2	147.5(4)	C1,B1,C2	54.7(2)
C1-C2	152.4(3)	B1,C2,B2	110.3(2)
B1-H1	118.5(2)	H,B1,C2	113.3(9)
B1-C10	161.8(3)	H,B1,C10	112.3(1)
B2-C4	160.2(4)	H2,C2,B2	118.6(1)
B2-C20	159.3(4)	C4,B2,C20,C25	76.0(3)
C1-H1	102.0(2)	C2,B2,C20,C21	78.4(3)
C2-H2	101.0(2)	C21, C20,B2,C4	-99.3(3)
B1-Na1	302.2(3)	H,B1,C2,B2	-20.5(1)
B2-Na1	370.5(3)	C1,B1,C10,C11	-103.2(3)
Na1-H	223.2(2)	C1,B1,C10,C15	81.0(3)
Na1-O1	234.2(2)	C2,B1,C10,C11	-34.6(3)

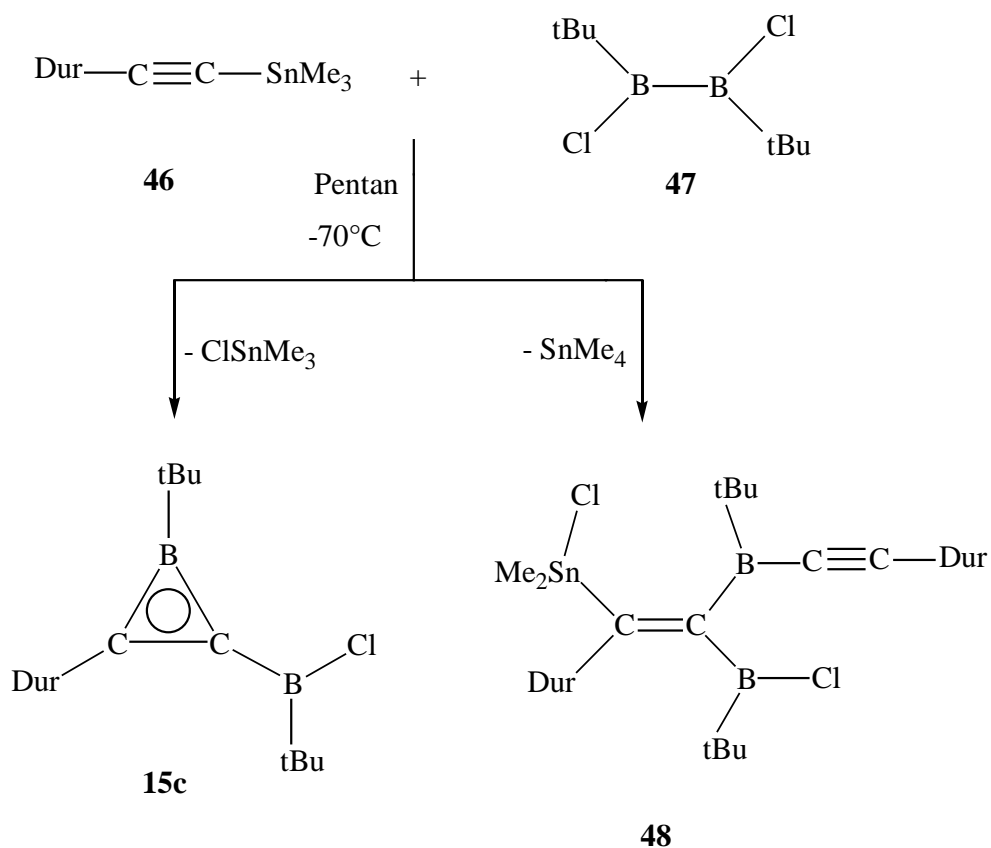
Im Schema 2 sind die wichtigsten Strukturdaten der Verbindungen **34**·Li(Et₂O), **44**·Na(Et₂O)₂ sowie **45** gegenübergestellt. Vergleich man die Bindungslängen B1-C2 (172.2 pm), C2-B2 (147.5 pm), B1-C1 (158.7 pm) sowie den B1,C2,B2-Winkel (110°) des Borylboratirans **44**·Na(Et₂O)₂ mit den Bindungslängen B1-C1 (175.7 pm), C1-B2 (148.9 pm), B1-C2 (159.4 pm) und dem B1,C1,B2-Winkel (82°) von **34**·Li(Et₂O), wird deutlich, dass auch bei **44** eine starke hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen der B1-C2-σ-Bindung des negativ geladenen Dreirings und dem leeren p-Orbital des exocyclischen, trikoordinierten B2-Atoms vorliegt (siehe Schema 2, Tabelle 8 und Kap. 4.1.2). Schleyer et al.^[47] haben bereits 1972 berichtet, dass starke Hyperkonjugation nur in geladenen Systemen zu erwarten ist. Diese Vorhersage wird durch den Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **34** und **44** mit denen von **45**^[48] bzw. **15a**^[14a] deutlich bestätigt (Schema 2).



Schema 2: Hyperkonjugation in geladenen und ungeladenen Systemen verursacht stark unterschiedliche Bindungslängen und -winkel .

4.4 Synthese des Borirens **15c**

Das Boriren **15c** (Kap. 4.2.4) wurde aus Duryl(trimethylstannyl)acetylen **46**^[49] und 1,2-Dichlor-1,2-di-tert-butylidiboran(4) **47**^[14b] in Pentan bei -70°C hergestellt. Neben **15c** entstand zu 40% das 1,1-diborierte Ethen **48**, dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist (Kap. 4.4.1). Die Struktur von **15c** ergibt sich aus den ¹¹B-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die in den Abbildungen 34-37 dargestellt sind.



4.4.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **15c**

In den Abbildungen 35-37 sind die ¹¹B-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **15c** dargestellt.

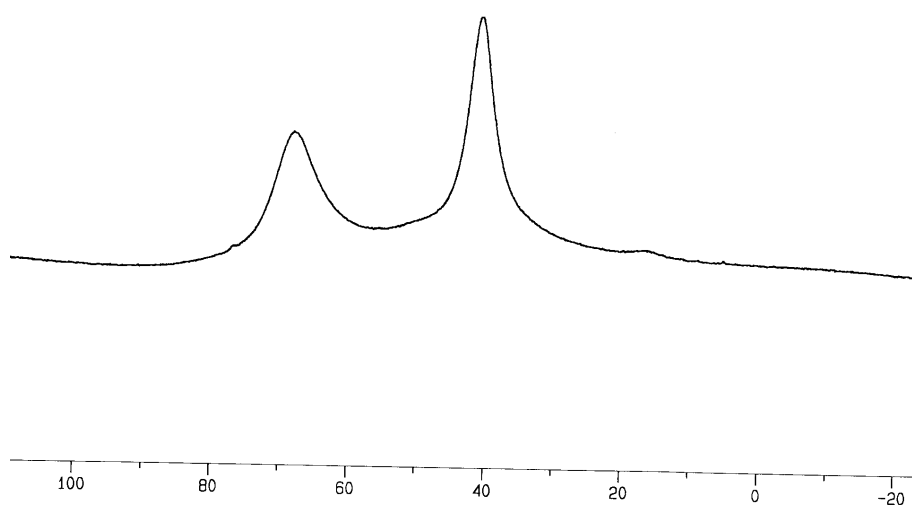


Abb. 35: ¹¹B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **15c** in CDCl₃ bei RT.

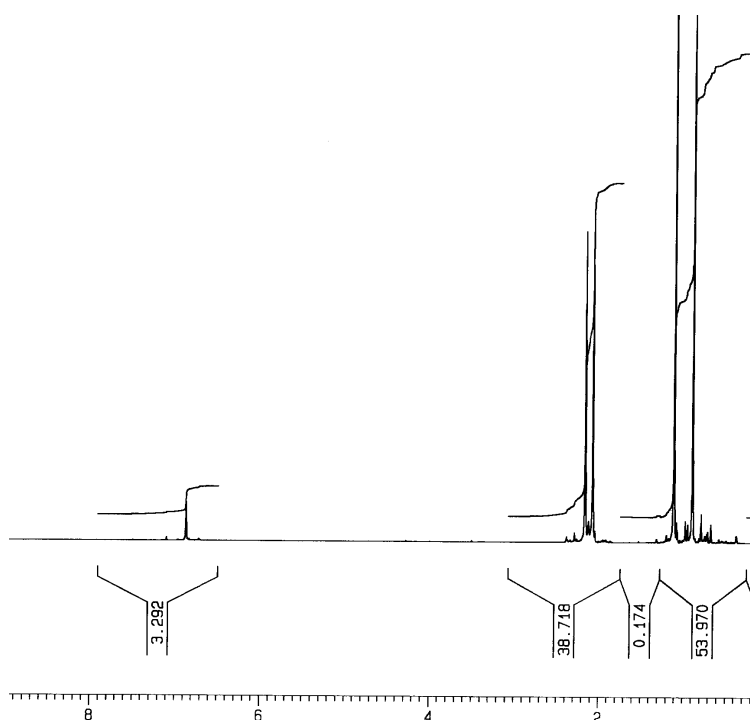


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum (300MHz) von **15c** in CDCl_3 bei RT.

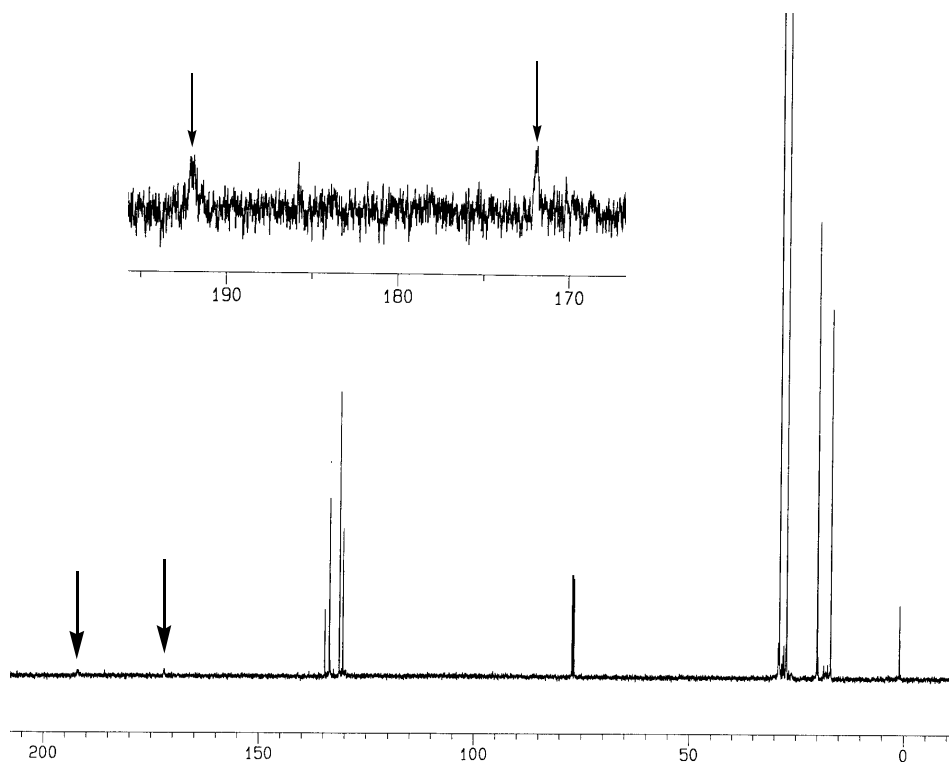


Abb. 37: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **15c** in CDCl_3 bei RT. Der Bereich 170-195 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener Kohlenstoffatome.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **15c** zeigt für Borylborirene typische Signale bei 41 und 68 ppm. Das Signal bei 40 ppm wird dem Ring-Boratom von **15c** zugeordnet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die erwartete Anzahl an Signalen für die tert-Butyl- und Durylgruppen. Die Signale der borgebundenen Kohlenstoffatome des Dreirings erscheinen bei 171.9 und 192.1 ppm. Die Signale der borgebundenen Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen findet man im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 40 \text{ bzw. } 68 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 18.2 bzw. 26.1 ppm.

4.4.2 Kristallstruktur von **48**

Der 1,1-diborierte Ethen **48** kristallisiert aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Abbildung 37 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **48**. In Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **48** aufgeführt.

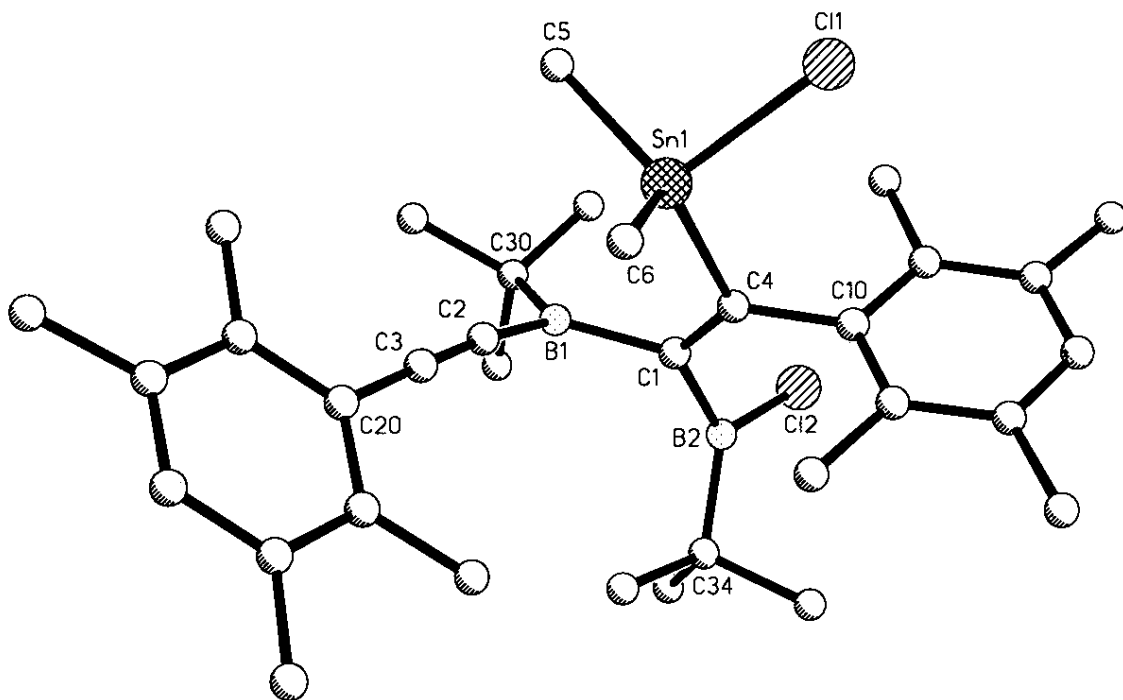


Abb. 38: Struktur von **48** im Kristall.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **48**. In Klammern sind Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel[°]	
B1-C1	158.4(3)	C1,B1,C30	122.4(2)
B1-C2	152.4(3)	C4,C1,B1	116.8(2)
B2-C1	158.4(3)	B1,C1,B2	121.2(2)
C2-C3	121.3(3)	C4,C1,B2	122.0(2)
C1-C4	135.0(3)	B1,C2,C3	173.6(2)
C4-Sn1	218.1(2)	C10,C4,Sn1	112.4(1)
C4-C10	150.2(3)	Torsionswinkel [°]	
C3-C20	143.8(3)	B2,C1,C4,C10	3.1(3)
B2-C12	179.1(3)	B1,C1,C4,Sn1	0.9(3)
Sn1-C11	238.7(1)		

Die B1-C2-Bindung (152.4 pm) ist um 6.0 pm kürzer als die B1-C1- und B2-C1-Bindungen (158.4 pm). Die C1 = C4-Bindung (135.0 pm) ist um 2.0 pm länger als die C = C-Bindung im Ethen (133.0 pm). Die Torsionswinkel B2,C1,C4,C10 (3.1°) und B1,C1,C4,Sn1 (0.9°) zeigen eine planare Geometrie an der C1 = C4-Bindung in **48** an.

4.4.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **48**

In Abbildungen 38-40 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **48** dargestellt.

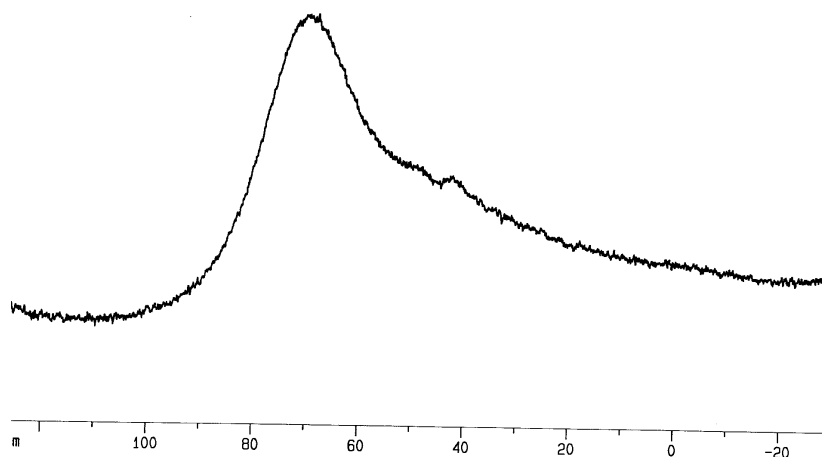


Abb. 39: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **48** in C_6D_6 bei RT.

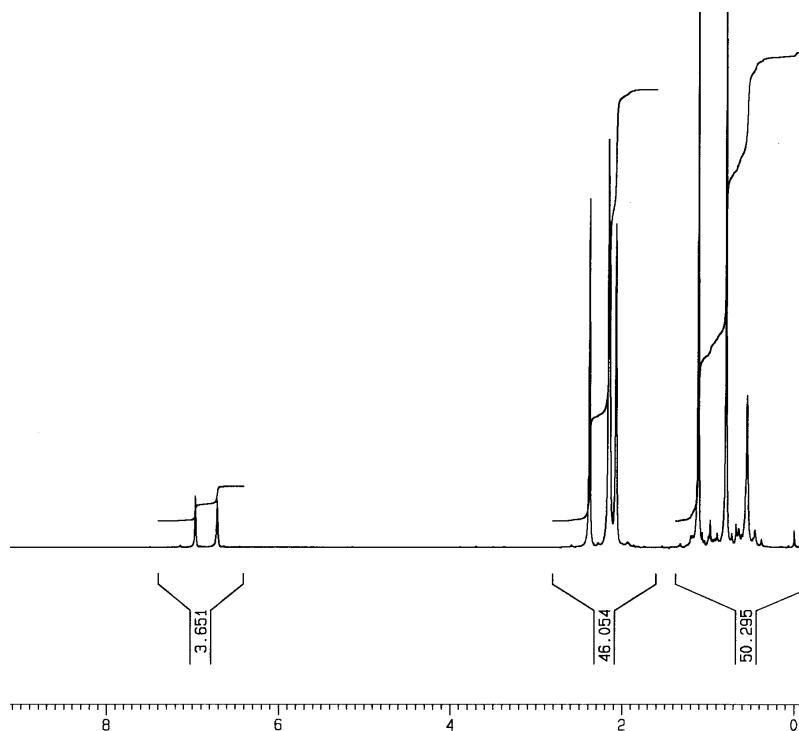


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **48** in CDCl_3 bei RT.

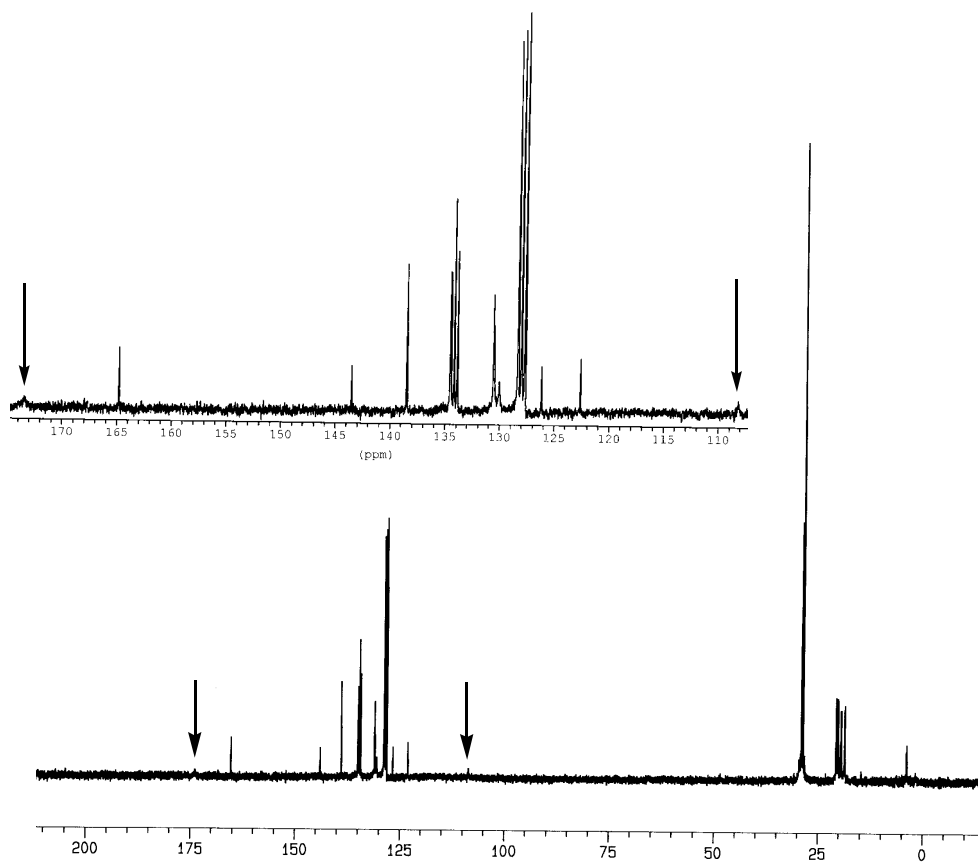
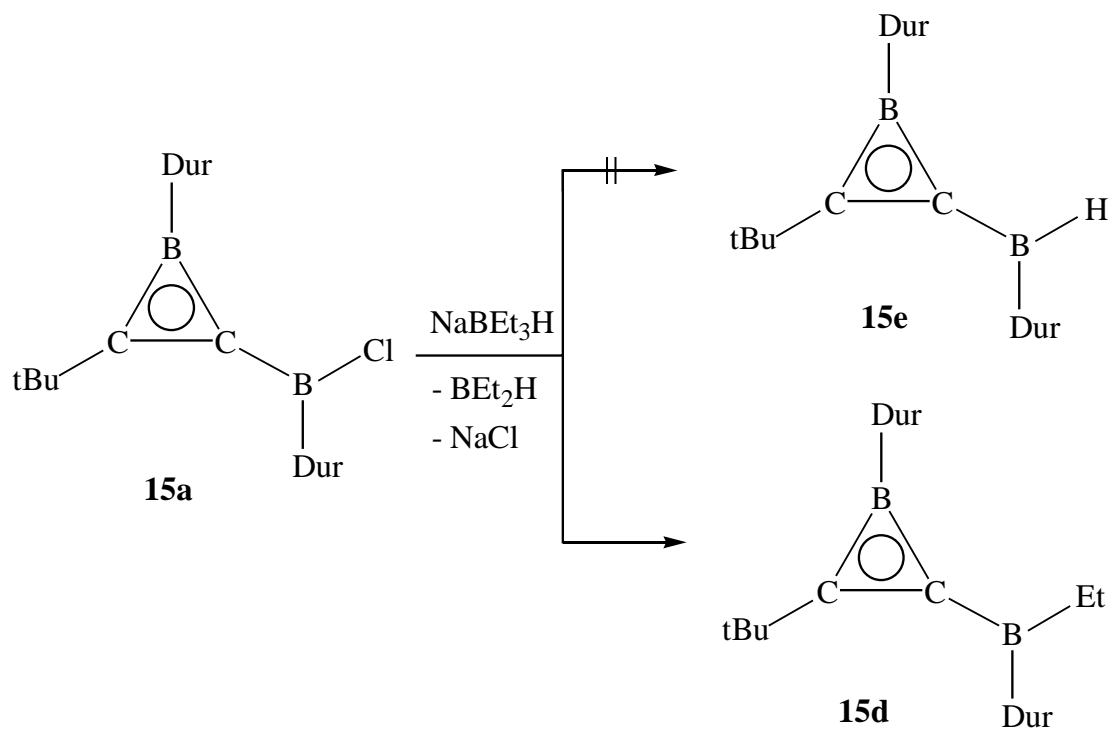


Abb. 41: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **48** in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 108-175 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt. Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **48** zeigt für beide Boratome ein bereites Signal bei 68 ppm, das im Bereich der bekannten 1,1-diborierten Alkene liegt.^[49] Im ^1H -NMR-Spektrum findet man die erwartete Anzahl an Signalen für die Duryl- und tert-Butylgruppen. Für die Me_3Sn -Gruppe zeigt das Spektrum ein Signal bei 0.57 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Bereich der sp^2 -C-Atome zwölf Signale zu erkennen. Für das diborierte olefinische C-Atom (CB_2) findet man ein bereites Signal bei 173.5 ppm und für das andere olefinische C-Atom (DurCSn) ein scharfes Signal bei 164.8 ppm. Das bereite Signal des borgebundenen Alkynyl-C-Atoms findet man bei 108.2 ppm.

4.5 Synthese des 1-Duryl-2-(duryl-ethylboryl)-3-tert-butylborirens **15d**

Während die Reaktion des Borirens **15a**^[14a] mit zwei Äquivalenten NaBEt_3H in Et_2O zum Boriren **41** führt (Kap.4.3.1), reagiert **15a** mit einem Äquivalent NaBEt_3H in Et_2O nicht zum gewünschten Boriren **15e**, sondern zum Boriren **15d**. Die Reaktion wurde mit einem Äquivalent NaEt_3H in Pentan durchgeführt, um sicher zu stellen, dass das Boriren **15d** nicht durch Ether-Spaltung entsteht. Sowohl in Et_2O als auch in Pentan wurde **15d** gebildet. Die Struktur von **15d** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



4.5.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **15d**

In den Abbildungen 42-44 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **15d** dargestellt.

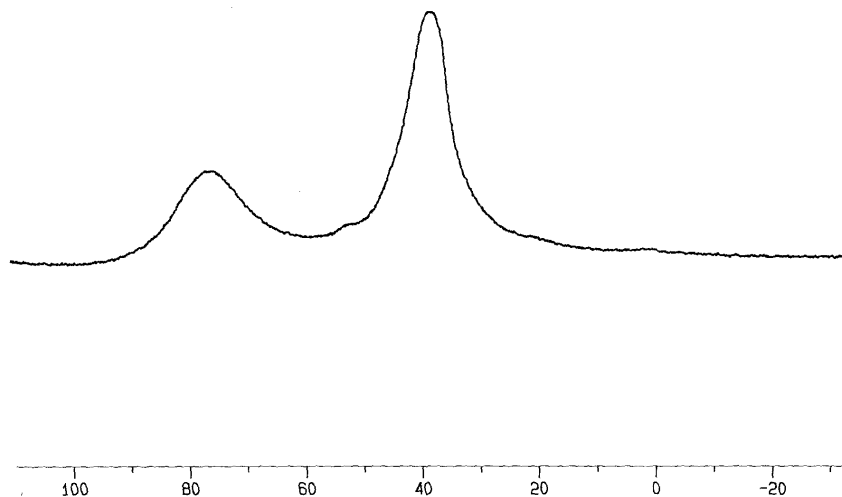


Abb. 42: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **15d** in C_6D_6 bei RT.

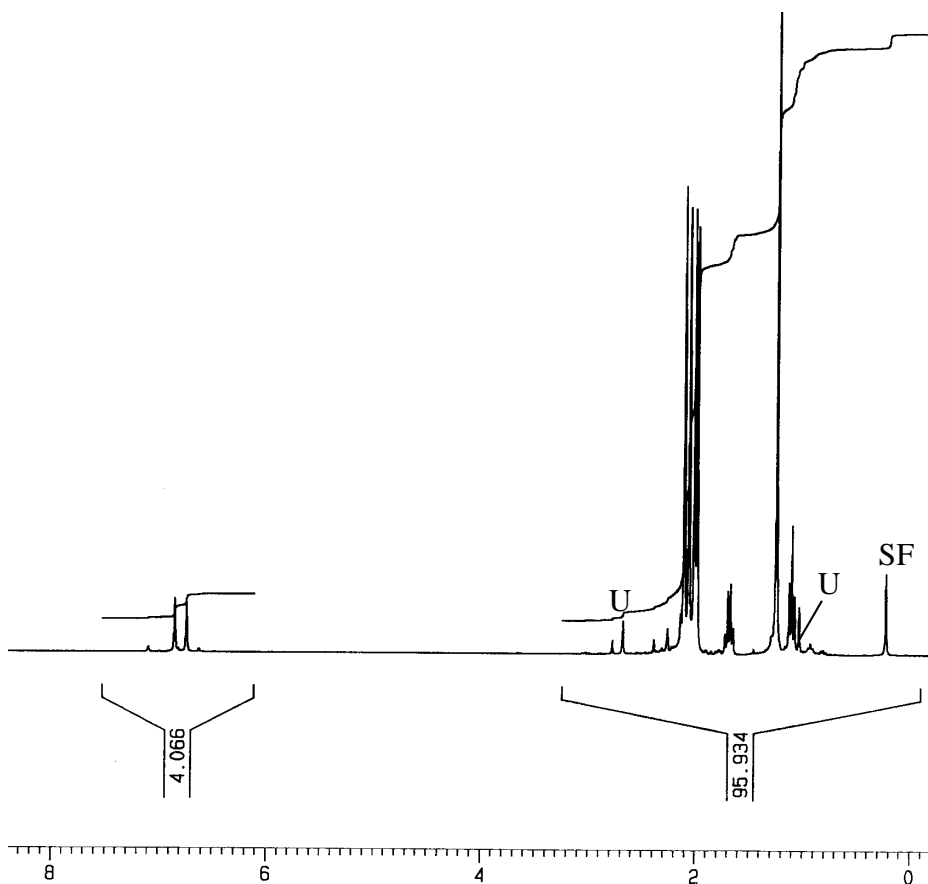


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **15d** in C_6D_6 bei RT.

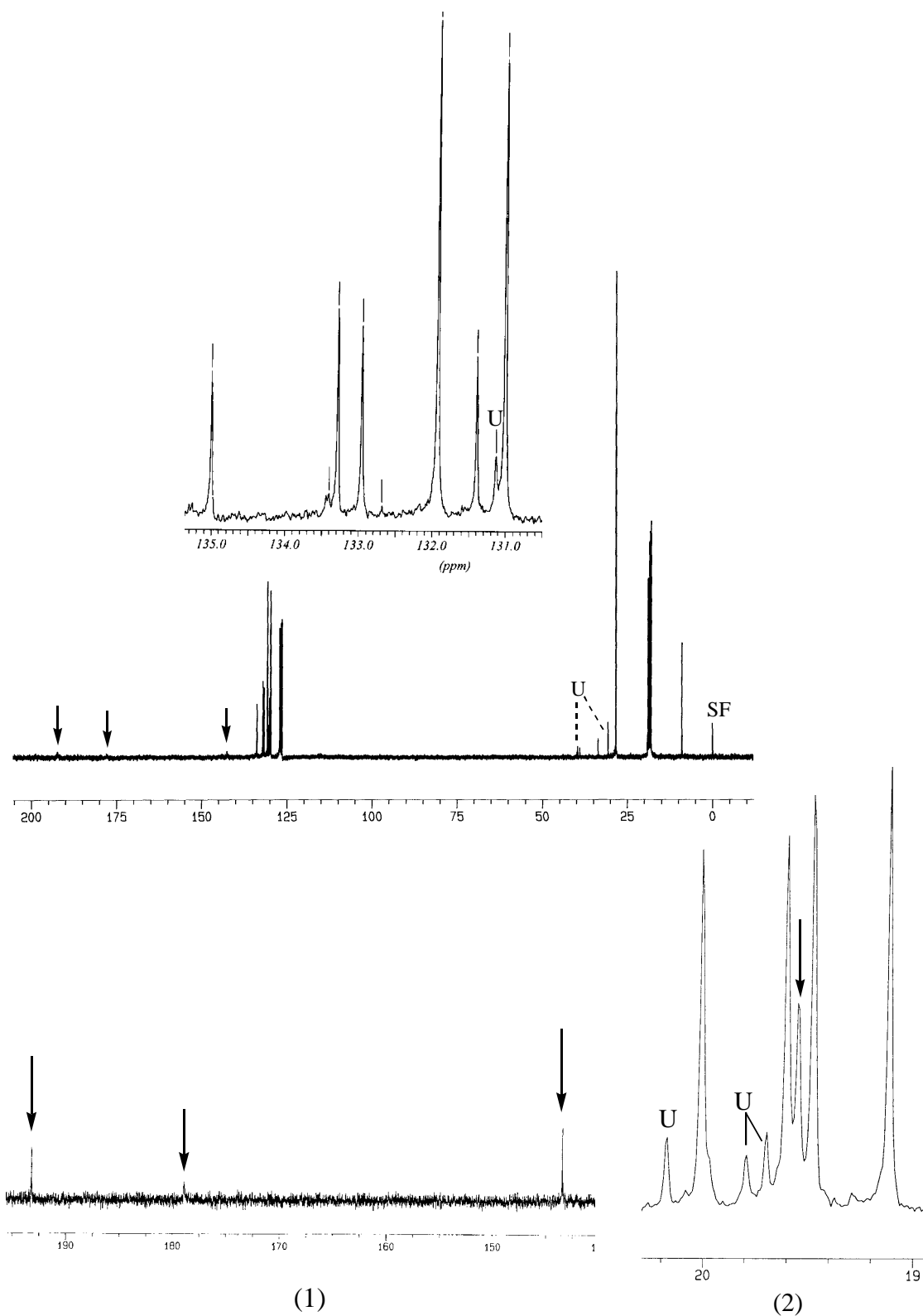


Abb. 44: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **15d** in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 131-135 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt. Die Inserts (1) u. (2) zeigen gespreizte Ausschnitte der Bereiche 140-195 bzw. 19-20 ppm des $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 76 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrums (125 MHz). Pfeile kennzeichnen Signale borgebundener C-Atome.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **15d** sind zwei Signale bei 39 und 76 ppm zu erkennen. Während das Ring-Boratom (39 ppm) die gleiche ^{11}B -chemische Verschiebung wie **15a** zeigt, ist das exocyclische Boratom (76 ppm) im Vergleich zu **15a** um 10 ppm entschirmt. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren findet man die erwartete Anzahl an Signalen für tert-Butyl-, Duryl- und Ethylgruppen. Das $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 76 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum zeigt scharfe Signale bei 193.2 bzw. 143.5 ppm für das B_2C -Atom bzw. für ein borgebundenes ipso-C-Atom sowie ein Signal bei 19.5 ppm für das borgebundene C-Atom der Ethylgruppe. Das Signal des anderen borgebundenen C-Atoms des Dreirings erscheint im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 39 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum bei 178.9 ppm.

4.5.2 Kristallstruktur von **15d**

Aus der gesättigten Pentan-Lösung von **15d** sind nach zwei Tagen bei -30°C farblose Kristalle ausgefallen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau G. Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen (Kap. 2.2.1). Abbildung 44 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **15d**. In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **15d** aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die Kristallstruktur-Daten von **15a**^[14a] angegeben.

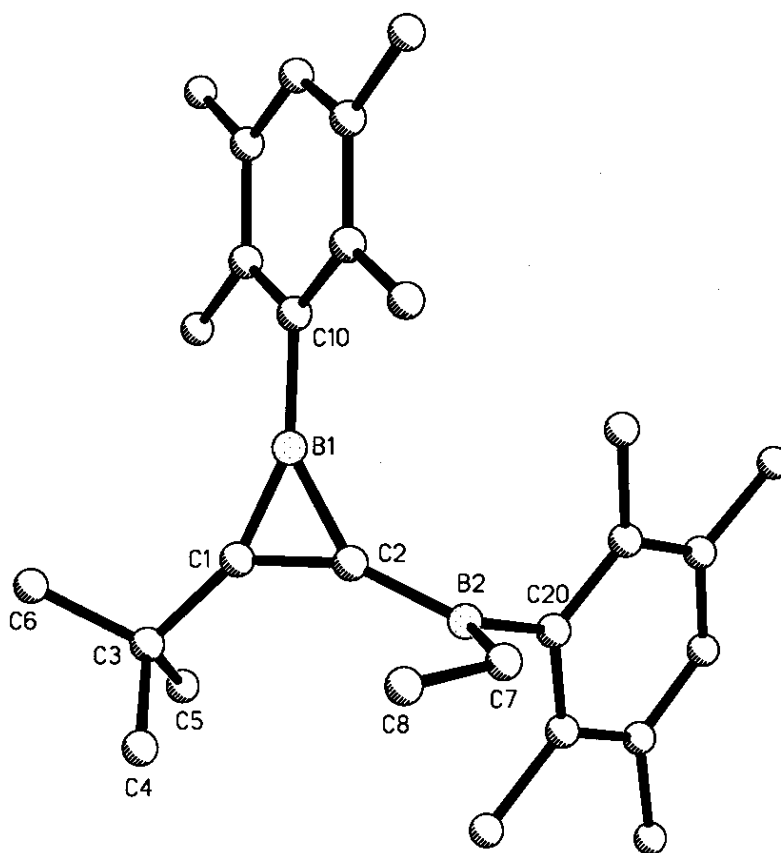


Abb. 45: Struktur von **15d** im Kristall.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **15d** und **15a**^[14a]. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

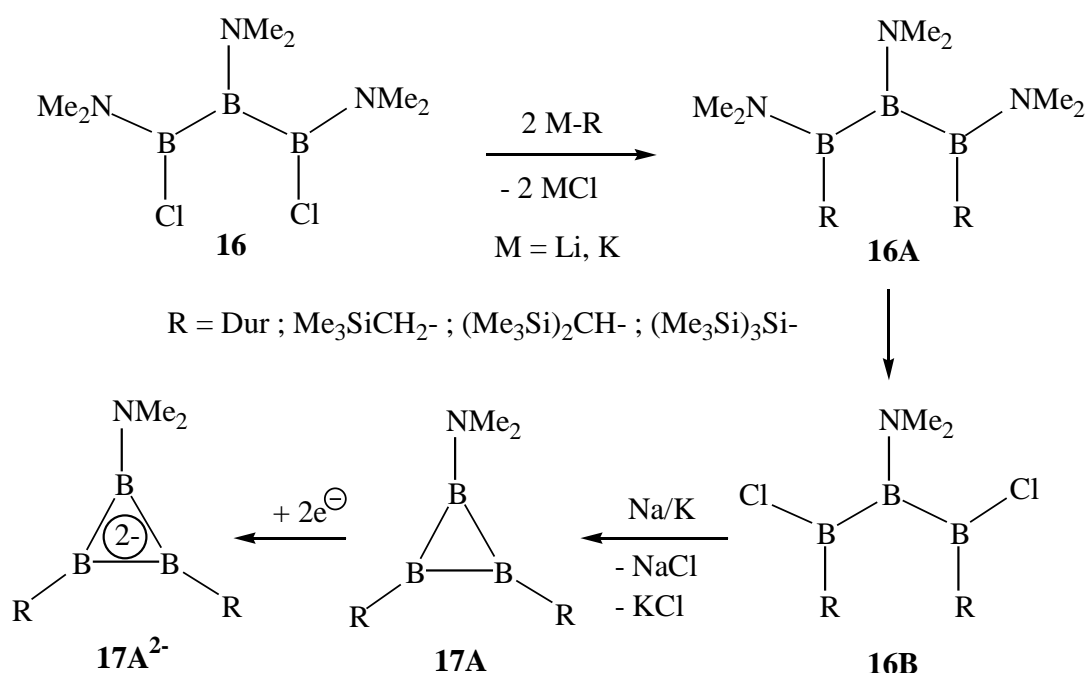
Abstände [pm]	15d	15a	Winkel [°]	15d	15a
B1-C1	144.6(3)	144.3	C1,B1,C2	54.6(1)	54.9
B1-C2	152.3(3)	151.6	B1,C1,C2	65.6(1)	65.3
B1-C10	155.5(3)	154.8	B1,C2,C1	59.8(1)	59.8
C1-C2	136.3(3)	136.7	C1,B1,C10	155.9(2)	157.1
C2-B2	150.9(3)	149.8	C2,B1,C10	149.5(2)	147.9
C1-C3	150.8(3)	150.6	B1,C1,C3	157.7(2)	159.0
B2-C20	158.0(3)	156.3	C2,C1,C3	136.7(2)	135.7
B2-C7	156.5(3)	-----	B1,C2,B2	144.3(2)	146.3
			C1,C2,B2,C20	95.3(5)	-95.5(6)
			C1,C2,B2,C7	-91.8(5)	91.1(6)

Die Kristallstruktur-Daten von **15d** stimmen sehr gut mit denen des Borirens **15a**^[14a] überein. Die Unterschiede in den B-C-Abständen in den Ringen von **15d** und **15a** sowie die kurzen exocyclischen B-C-Einfachbindungen und die kleinen B,C,B-Winkel in beiden Borirenen beruhen auf hyperkonjugativer Wechselwirkung in C-Borylborirenen **15a,d**, die für **15a** bereits 1989 von A. Höfner^[14a] nachgewiesen wurde.

5. Synthese und Reaktionen neuer Triborane(5)

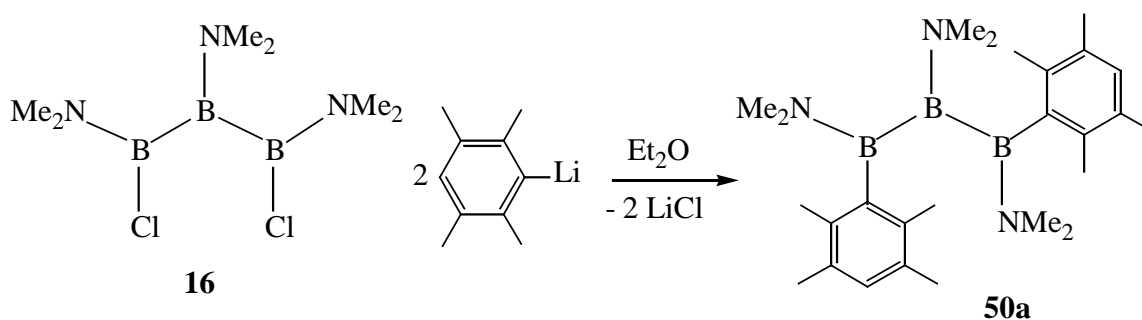
5.1 Versuche zur Darstellung von Triboracyclopropanen

Die Reduktion des Triborans(5) **16**^[15] mit K/Na-Legierung führte nicht zum gewünschten Triboracyclopropan **17a**, sondern zum Tetraboran(4) **9** (Kap. 2.1). Daher haben wir versucht, durch Ersatz der Dimethylaminogruppen in **16**, Triborane(5) des Typs **16A** mit grossen, sperrigen Substituenten herzustellen. Durch Chlorierung von **16A** könnten 1,3-dichlorierte Triborane(5) des Typs **16B** zugänglich werden, deren Reduktion zu Triboracyclopropanen **17A** bzw. **17A²⁻** führen sollte.



5.1.1 Synthese des 1,3 Diduryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) **50a**

Durch Umsetzung des 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) **16**^[15] mit zwei Äquivalenten Duryllithium in Et₂O bei RT erhält man das Triboran(5) **50a** als weissen Feststoff, der gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit stabil ist. Die Konstitution von **50a** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



5.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von 50a

In den Abbildungen 46-48 sind ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **50a** dargestellt.

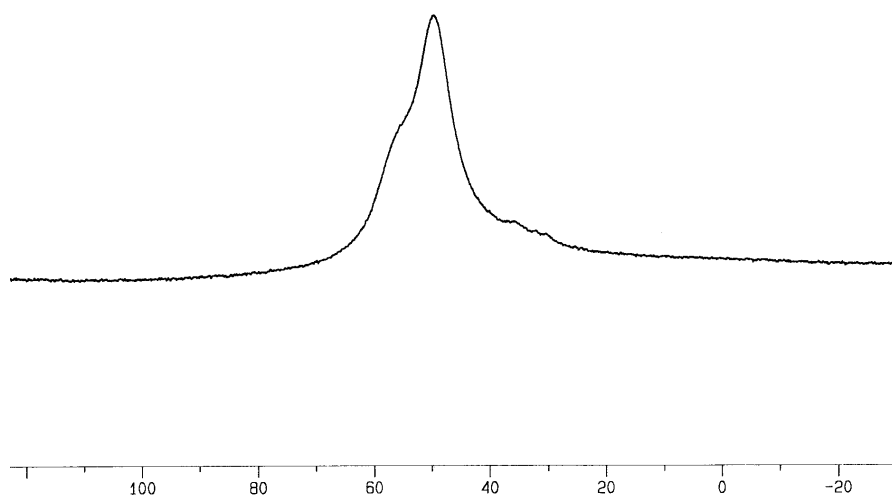


Abb. 46: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **50a** in CH_2Cl_2 bei RT.

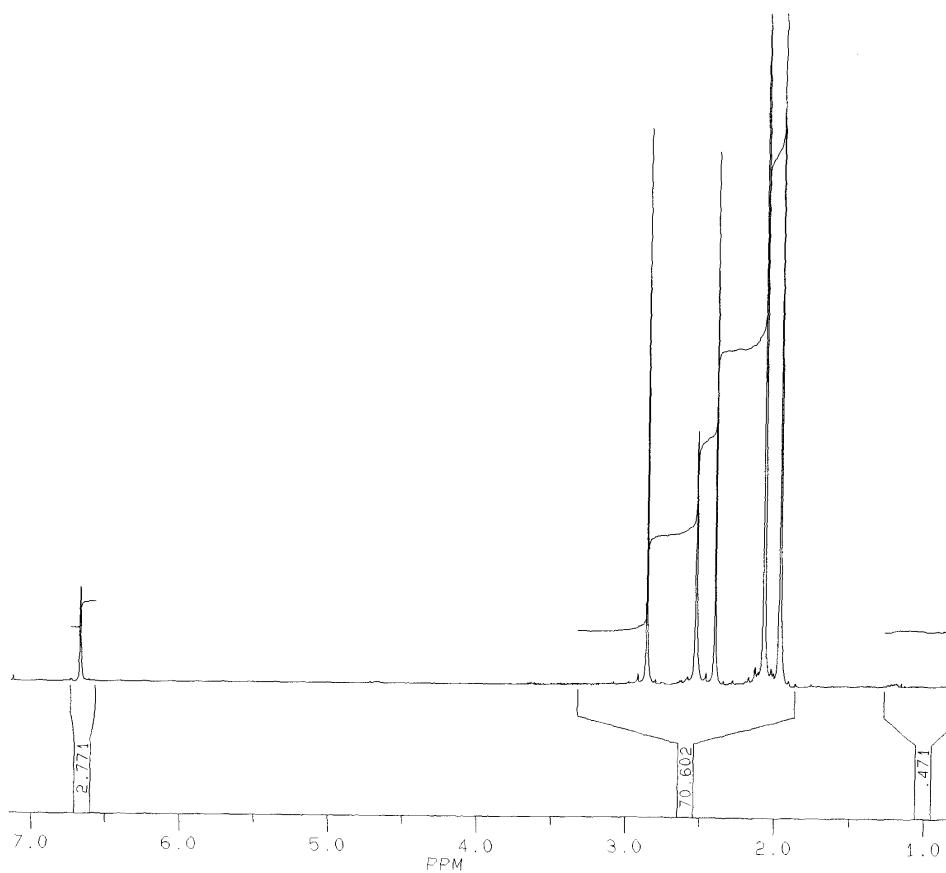


Abb. 47: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **50a** in CDCl_3 bei RT.

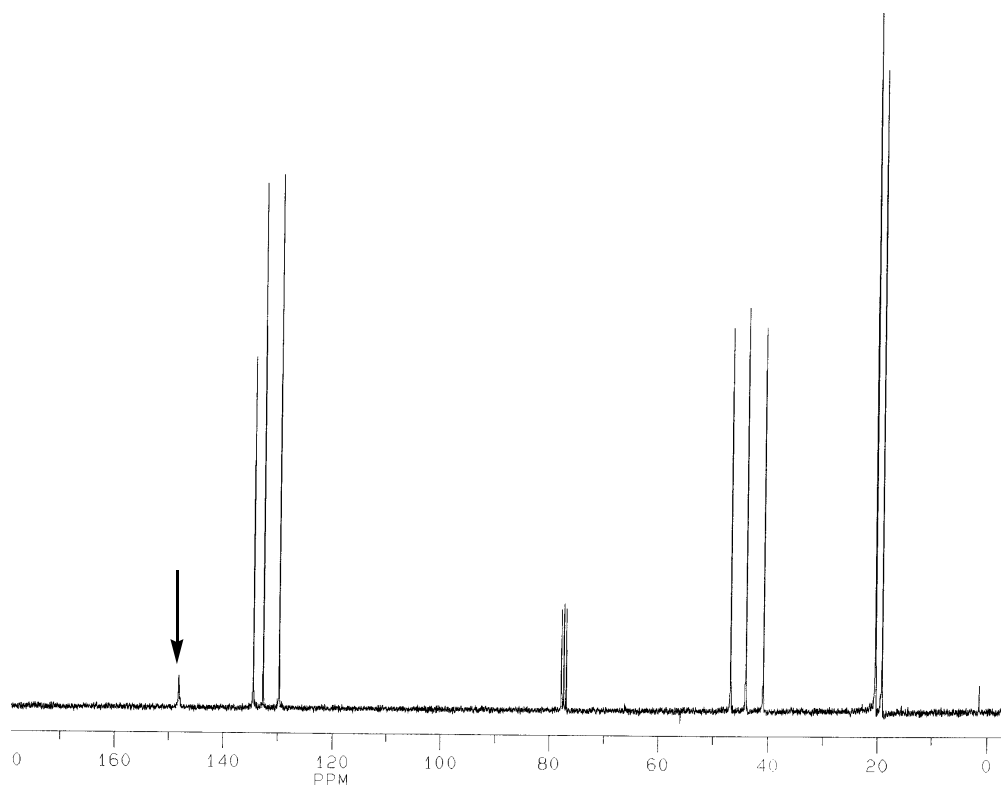
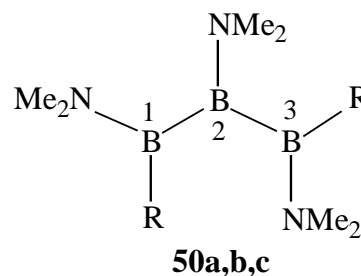


Abb. 48: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **50a** in CDCl_3 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal der borgebundenen ipso-C-Atome.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **50a** in CH_2Cl_2 zeigt für die Boratome in 1,3-Stellung ein Signal bei 51 ppm und eine Schulter bei 57 ppm, die dem zentralen Boratom von **50a** zugeordnet wird. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **50a** in CDCl_3 oder C_6D_6 sieht man nur ein breites Signal ohne Schulter bei 52 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 6.67 ppm für para-H-Atome, drei Signale bei 2.85, 2.52 und 2.40 ppm für die stickstoffgebundenen Methylgruppen und zwei Signale bei 2.07 und 1.96 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **50a** zeigt ein breites Signal bei 147.7 ppm für die borgebundenen ipso-C-Atome, drei Signale bei 134.1, 133.3 und 129.3 ppm für die sp^2 -C-Atome, drei Signale bei 46.4, 43.6 und 40.5 ppm für die Me_2N -Gruppen und zwei Signale bei 19.9 und 18.8 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen. In Tabelle 11 sind die ^{11}B -chemischen Verschiebungen und ^{13}C -NMR-Daten der Me_2N -Gruppen von **50a** und **50b,c**^[15] aufgeführt.

Tab. 11: Ausgewählte ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten von **50a** und **50b,c**^[15].

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]			$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	
50a	B(1,3)	51	NMe ₂ (1,3)	40.5, 43.6
	B(2)	57	NMe ₂ (2)	46.4
50b	B(1,3)	51	NMe ₂ (1,3)	38.0, 45.0
	B(2)	61	NMe ₂ (2)	46.1
50c	B(1,3)	54	NMe ₂ (1,3)	40.9, 46.0
	B(2)	61	NMe ₂ (2)	46.5



a: R = Dur

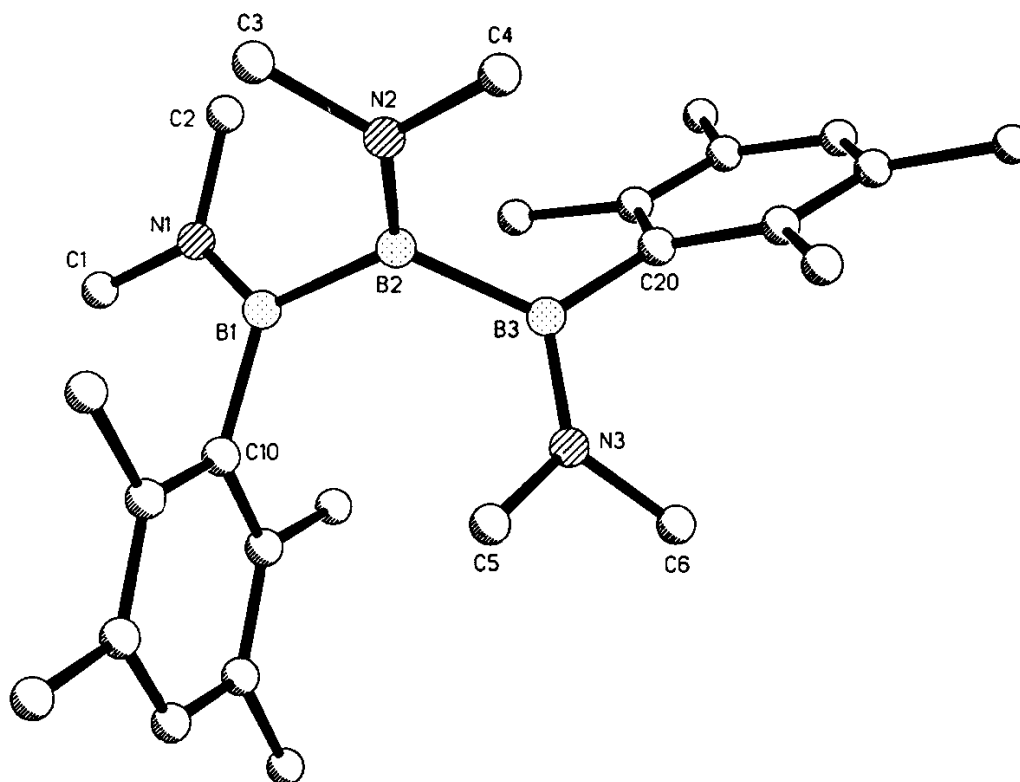
b: R = Me

c: R = t-Bu

Die NMR-Daten von **50a** stimmen gut mit denen von **50b** und **50c** überein.

5.1.3 Kristallstruktur von **50a**

Das Triboran(5) **50a** kristallisiert aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise vermessen (Kap. 2.2.1). Abbildung 49 zeigt die Struktur von **50a** im Kristall. In Tabelle 12 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **50a** und **50c**^[15] gegenübergestellt.

**Abb. 49:** Struktur von **50a** im Kristall.

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **50a** und **50c**^[15]. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

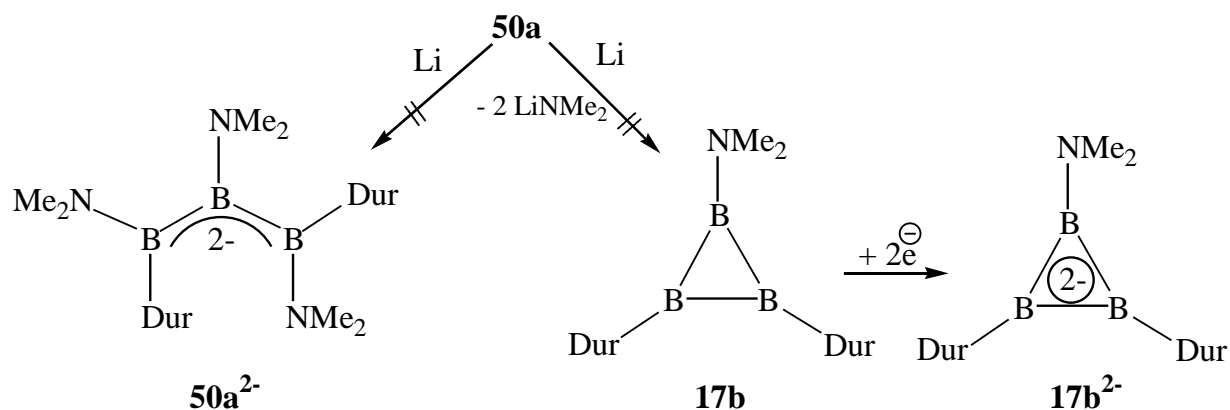
	Abstände [pm]		Winkel [°]		
	50a	50c		50a	50c
B1-B2	173.5(4)	173.2(3)	B1,B2,B3	119.5(2)	121.1(3)
B2-B3	173.0(4)	173.2(3)	N1,B1,B2	123.4(2)	119.1(2)
B1-N1	140.6(3)	140.5(3)	N1,B1,C10	118.2(2)	120.4(2)
B1-C10	160.3(3)	162.2(4)	N2,B2,B1	121.1(2)	119.4(1)
B2-N2	141.0(3)	140.1(6)	B2,B1,C10	118.4(2)	120.4(2)
B3-C20	160.7(3)	162.2(4)	B2,B1,C10,C15	77.4(3)	-----
B3-N3	141.2(3)	140.5(3)	B2,B1,N1,C2	-1.5(3)	-----
			B3,B2,N2,C4	-1.8(3)	-----

Die B-B-, B-N- und B-C-Abstände in **50a** und **50c**^[15] sind nahezu identisch. Die Durylgruppen in **50a** stehen fast senkrecht und die Aminogruppen nahezu planar zur den jeweiligen sp^2 -Ebenen der Boratome ($B2,B1,C10,C15 = 77.4^\circ$; $B2,B1,N1,C2 = -1.5^\circ$). Die kurzen B-N-Bindungen zeigen eine π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen an.

5.2 Reaktionen des Triborans(5) **50a**

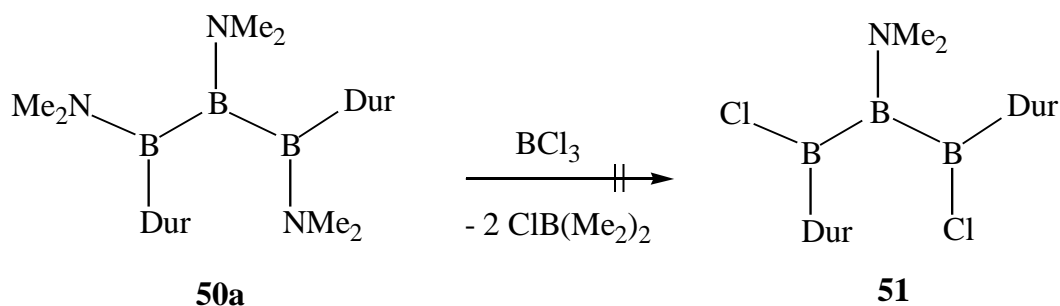
5.2.1 Umsetzung von **50a** mit Li-Pulver

Die Umsetzung des Triborans(5) **50a** mit einem Überschuss an Li-Pulver in Et_2O , THF und DME bei RT führte weder zum dianionischen Triboran(5) **50a**²⁻ noch zum Triboracyclopropan **17b** bzw. dessen Dianion **17b**²⁻. Bei allen Versuchen erhielt man das unveränderte Triboran(5) **50a** zurück.



5.2.2 Umsetzung von **50a** mit BCl_3

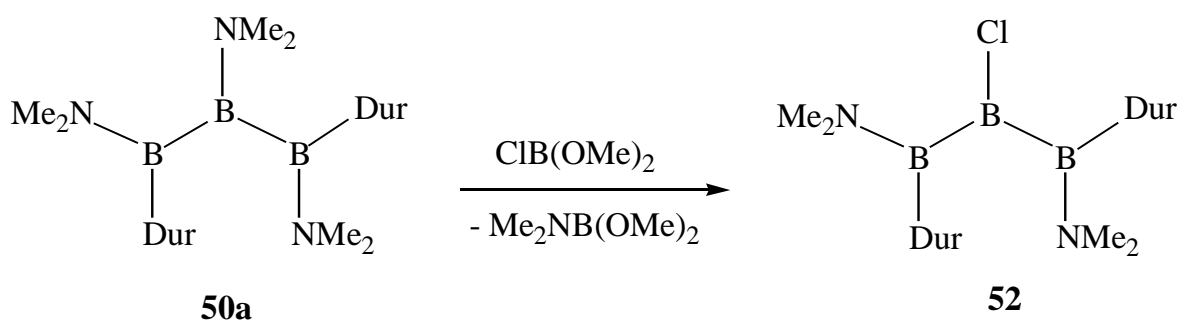
Bei der Umsetzung von **50a** mit BCl_3 in Pentan, Et_2O und CH_2Cl_2 bei -70°C erhielt man nicht das Triboran(5) **51**, sondern ein Produktgemisch mit ^{11}B -chemischen Verschiebungen von 30 bis 60 ppm, die den Boranen DurBCl_2 und $\text{DurBCl}(\text{NMe}_2)$ zugeordnet werden können. Für die terminalen Boratome in **51** ist eine ^{11}B -chemische Verschiebung bei 85 bis 95 ppm zu erwarten. Die Reaktion mit BCl_3 führt offensichtlich zur Spaltung der B-B-Bindungen in **50a**.



5.2.3 Umsetzung von **50a** mit $\text{ClB}(\text{OMe})_2$

5.2.3.1 Synthese des 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diduryl-2-chlortriborans(5) **52**

H. Nöth et al. haben neben **50b,c** weitere Triborane(5) mit RO-, RS- und R_2P -Gruppen in 1,3-Stellungen hergestellt.^[15] Versuche, die Dimethylaminogruppe am zentralen Boratom durch ein Halogenatom zu ersetzen, waren erfolglos.^[15] Durch Verwendung von $\text{ClB}(\text{OMe})_2$ in CH_2Cl_2 , ist es uns gelungen die am zentralen Boratom gebundene Aminogruppe in **50a** durch ein Chloratom auszutauschen. Das Triboran(5) **52** entsteht als weisser Feststoff in einer Ausbeute von 90%, der bei -30°C für mehrere Wochen haltbar ist. Bei RT zersetzt sich **52** langsam.



5.2.3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **52**

Die Struktur von **52** ergibt sich aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die in den Abbildungen 50-52 dargestellt sind. Ferner wird die Konstitution von **52** durch die Reaktion mit LiR zum Triboran(5) **56** (Kap. 5.3) bestätigt.

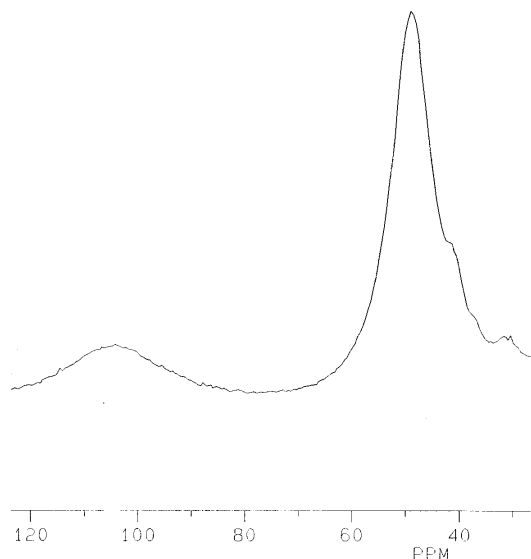


Abb. 50: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **52** in CDCl_3 bei RT.

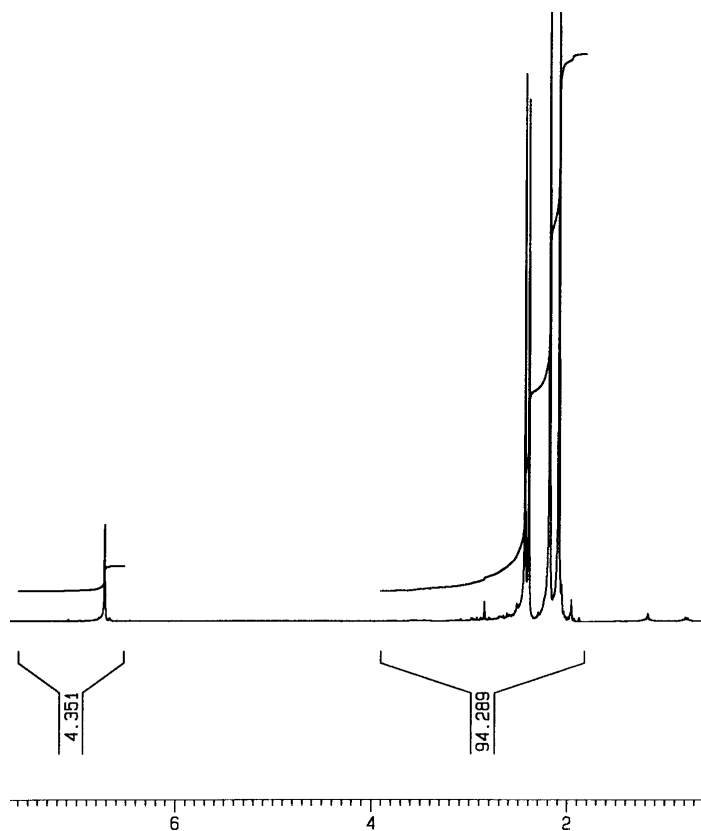


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **52** in CDCl_3 bei RT.

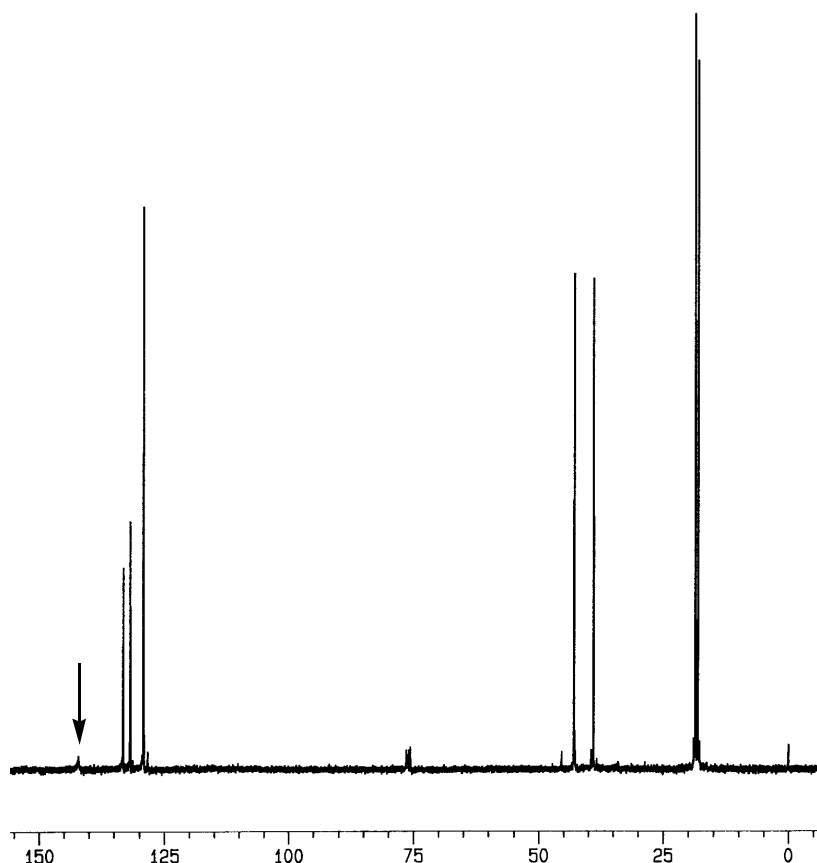


Abb. 52: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **52** in CDCl_3 bei RT.

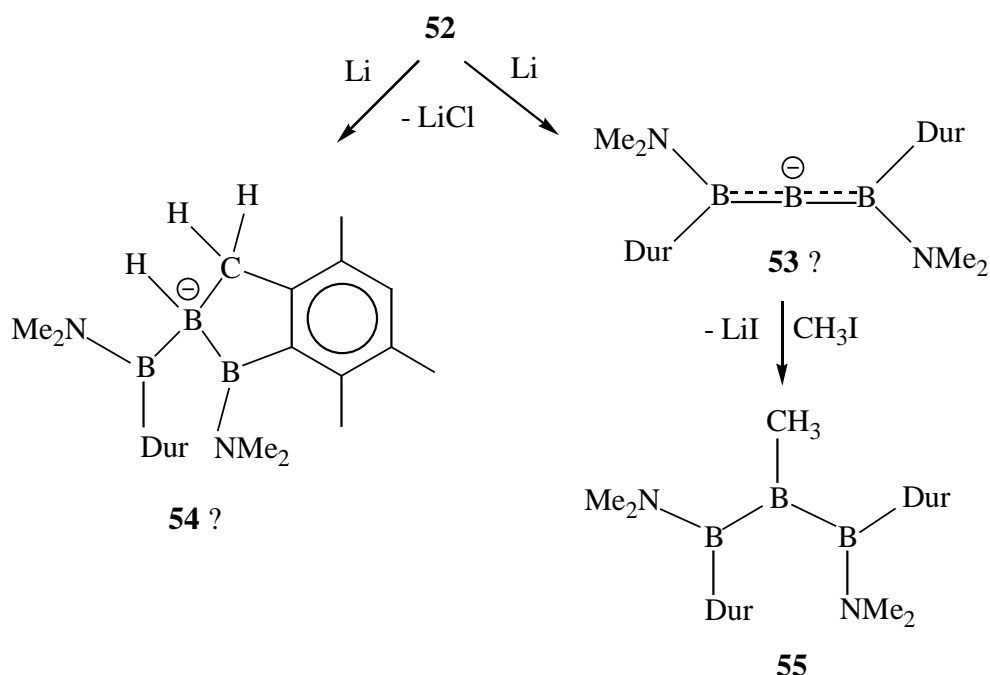
Der Pfeil kennzeichnet das Signal der borgebundenen ipso-C-Atome.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **52** zeigt für die terminalen Boratome ein Signal bei 50 ppm und für das zentrale, chlorebenene Boratom ein Signal bei 105 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 6.77 ppm für die para-H-Atome der Durylgruppen, zwei Signale bei 2.44 und 2.40 ppm für die Me_2N -Gruppen und zwei Signale bei 2.19 und 2.09 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 143.1 für die borgebundenen ipso-C-Atome, drei Signale bei 134.2, 132.8 und 130.1 ppm für die sp^2 -C-Atome, zwei Signale bei 43.9 und 40.0 ppm für die Me_2N -Gruppen und zwei Signale bei 19.6 und 19.1 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen.

5.2.3.3 Versuch zur Reduktion des Triborans(5) **52**

Durch Herstellung von **52** ergab sich die Möglichkeit zu versuchen, durch reduktive Enthalo-genierung des Triborans(5) **52** das Diborylborenat **53** herzustellen. Produkte der Umsetzung von **52** mit Li-Pulver in Et_2O , THF und DME bei Temperaturen von -90°C bis RT zeigten ^{11}B -chemischen Verschiebungen bei -34, -23, 41, 51 und 62 ppm.

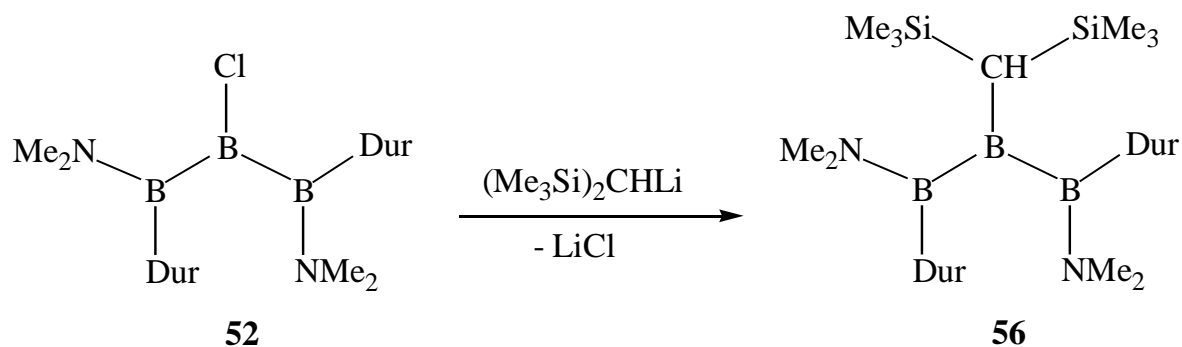
Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren waren wegen einer Fülle von Signalen schwer auszuwerten. Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen bei -23, 51 und 62 ppm könnten **54** und das bei -34 ppm sicher nicht **53** zugeordnet werden.



Die Bildung des Insertionsprodukts **54** konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Versuche, das Diborylborenat **53** mit einem Equivalent Lithium-Naphthalenid bei -100°C herzustellen und durch Umsetzung mit CH_3I unter Bildung des Triborans(5) **55** nachzuweisen, waren erfolglos.

5.3 Synthese des 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-diduryl-2-bis(trimethylsilyl)methyltriborans(5) **56**

Das Triboran(5) **52** reagiert mit einem Equivalent Bis(trimethylsilyl)methylolithium^[50] in Et_2O bei RT zum Triboran(5) **56**. Die Konstitution von **56** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



5.3.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **56**

In den Abbildungen 53-55 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **56** dargestellt.

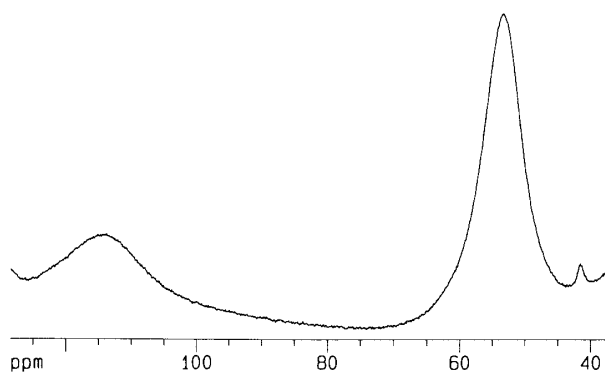


Abb. 53: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) von **56** in CDCl_3 bei RT.

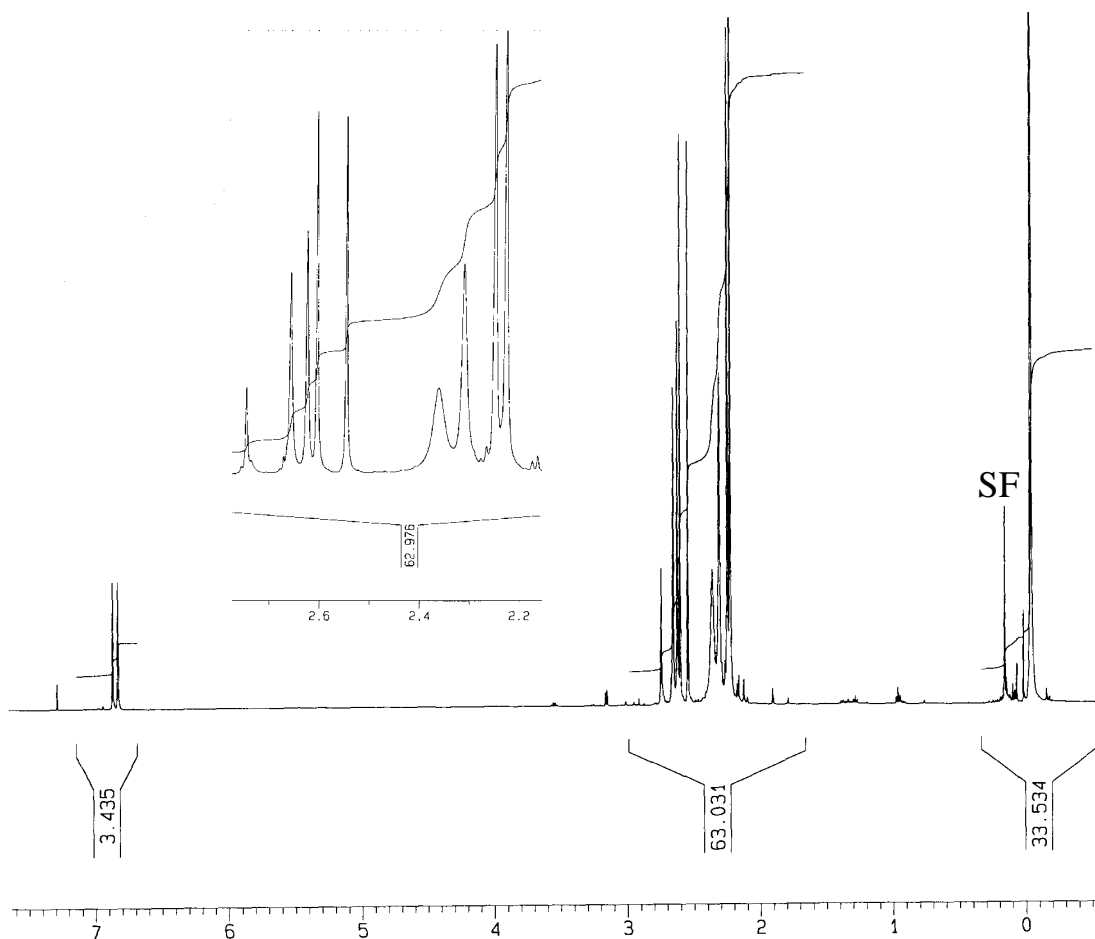


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **56** in CDCl_3 bei RT. Der Bereich 2.2-2.8 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

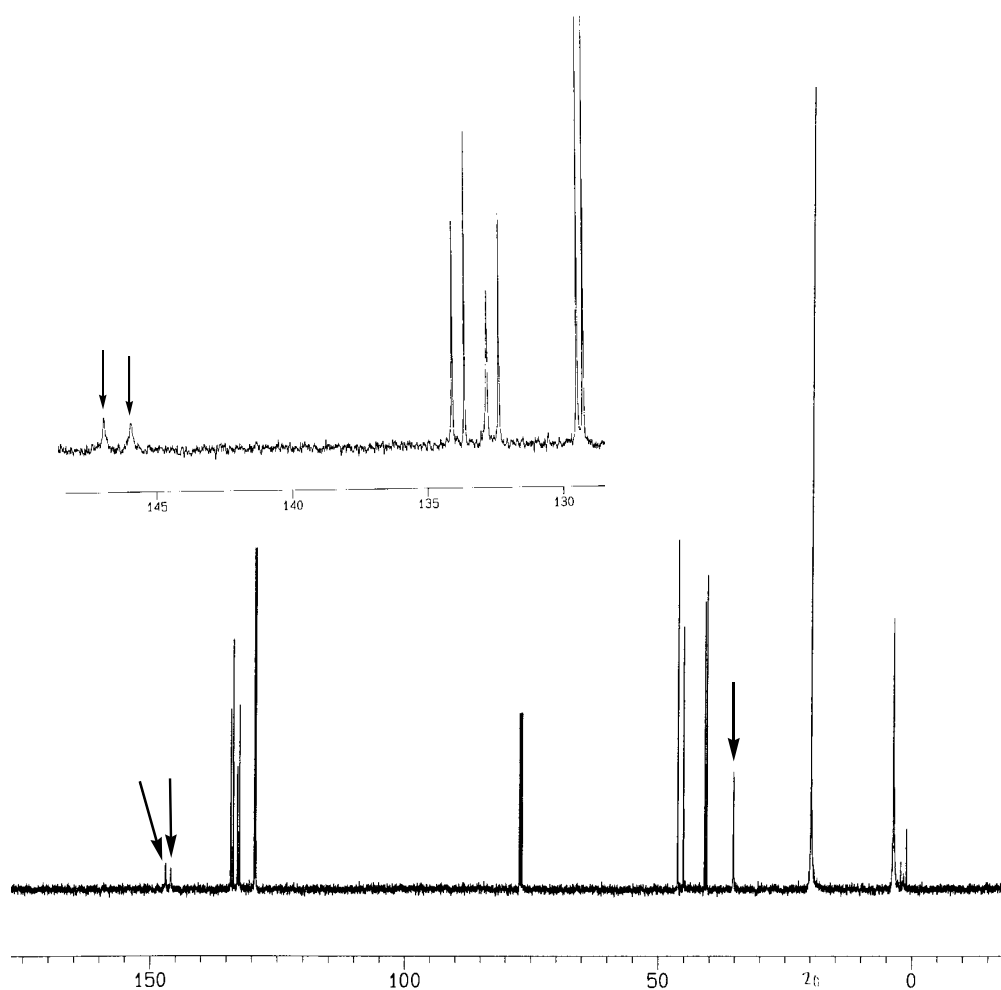


Abb. 55: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von **56** in CDCl_3 bei RT. Der Bereich 128-147 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt. Pfeile kennzeichnen die Signale der borgebundenen C-Atome.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **56** findet man zwei Signale bei 114 und 54 ppm. Das Signal bei 114 ppm wird dem zentralen Boratom zugeordnet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 6.87 und 6.83 ppm für die aromatisch gebundenen Wasserstoffatome, ein Signal bei 2.75 ppm für die CH-Einheit, vier Signale bei 2.66, 2.63, 2.61 und 2.55 ppm für die stickstoffgebundenen Methylgruppen, vier Signale bei 2.36, 2.31, 2.25 und 2.23 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen und ein Signal bei -0.03 ppm für die Trimethylsilylgruppen. Die Verbreiterung des Signals bei 2.36 ppm wird durch behinderte Rotation der Durylgruppe verursacht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **56** sind zwei breite Signale bei 146.9 und 145.9 ppm für die borgebundenen ipso-C-Atome, sechs Signale im Bereich 134.1-129.3 ppm für die sp^2 -C-Atome, vier Signale bei 46.2-40.5 ppm für die Me_2N -Gruppen, ein Signal bei 35.2 ppm für das borgebundene CH-Einheit, ein intensitätsstarkes Signal bei 19.8 ppm für acht aromatisch gebundenen Methylgruppen und ein Signal bei 2.2 ppm für zwei Me_3Si -Gruppen zu erkennen.

5.3.2 Kristallstruktur von **56**

Aus einer gesättigten Pentan-Lösung von **56** wurden bei -30°C farblose Kristalle erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Abbildung 56 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse von **56**. In Tabelle 13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **56** aufgeführt.

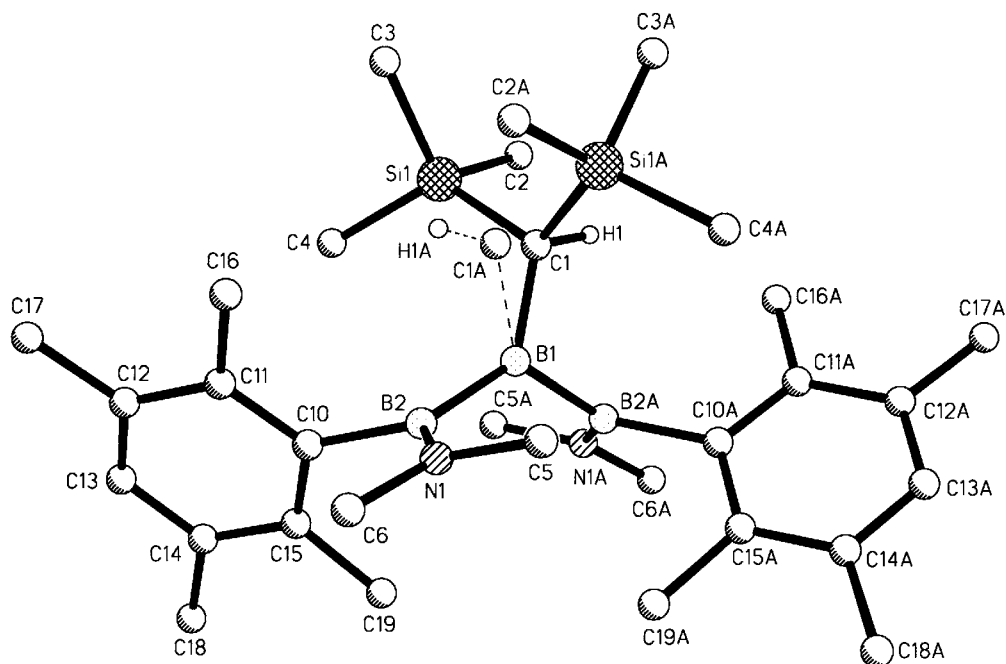


Abb. 56: Struktur von **56** im Kristall.

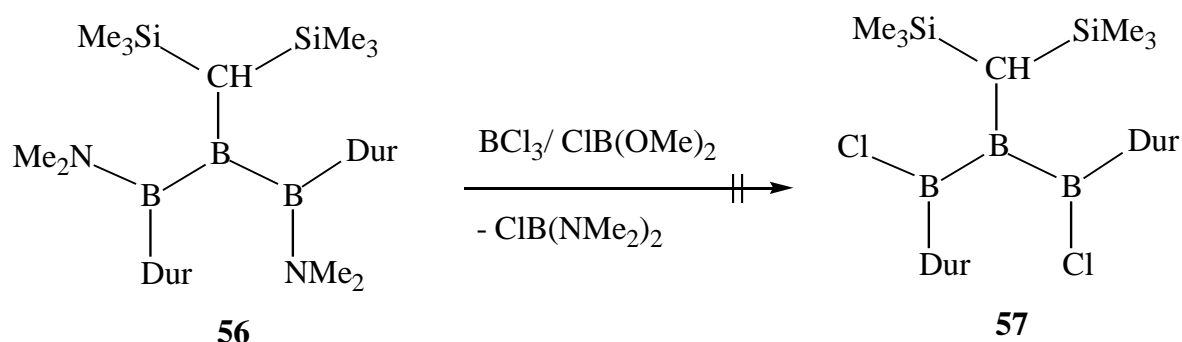
Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von **56**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [$^{\circ}$]	
B1-B2	173.2(4)	B2,B1,B2A	125.5(3)
B1-C1	158.1(4)	C1,B1,B2	129.7(2)
B2-N1	140.6(4)	B1,B2,N1	121.6(2)
B2-C10	163.5(4)	B1,B2,C10	122.5(2)
C1-H1	103.7(4)	N1,B2,C10	115.9(3)
C1-Si1	186.7(1)	B1,C1,Si1	115.4(3)
C2-Si1	186.8(5)	Si1,C1,Si1A	115.9(6)
C3-Si1	183.8(5)	B1,B2,C10,C15	80.2(4)
C4-Si1	187.6(4)	B1,B2,N1,C5	0.1(4)

Das Molekül **56** liegt auf einer kristallographischen C_2 -Achse, obwohl diese Symmetrie im Bereich von C1 gebrochen wird. Man findet deshalb Fehlordnung für C1 und H1 über die C_2 -Achse mit einem Abstand C1...C1A von 68.2 pm. In **56** findet man ähnliche B-B- und B-N-Abstände wie in **50a,c** (Tab. 12). Die Me_2N -Gruppen sind planar zu den B2- und B2A-Ebenen orientiert (Torsionswinkel B1,B2,N1,C5 = 0.1 °), während die Durylgruppen nahezu senkrecht zu den jeweiligen Borebenen stehen (Torsionswinkel B1,B2,C10,C15 = 80.2 °).

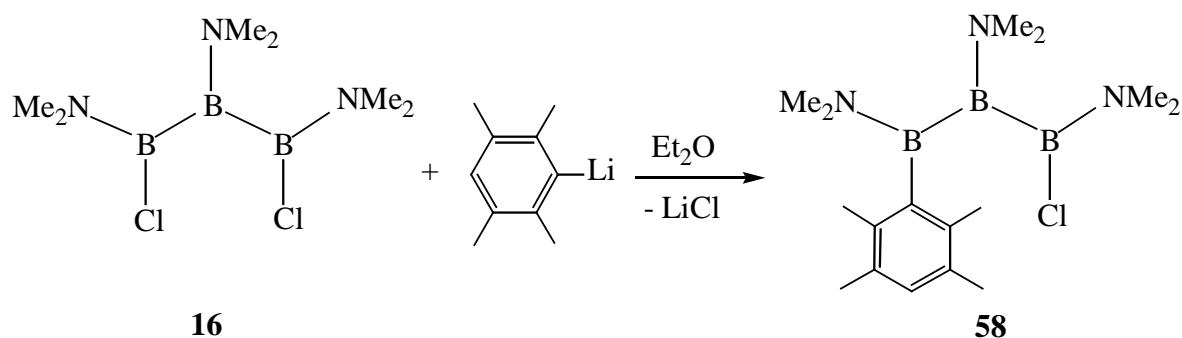
5.3.3 Versuch zur Darstellung des Triborans(5) **57**

Nachdem das zentrale Boratom in **56** mit der grossen, sperrigen $(Me_3Si)_2CH$ -Gruppe abgeschirmt werden konnte, haben wir versucht, die Aminogruppen in 1,3-Stellungen in **56** - ohne Spaltung der B-B-Bindungen - durch Chloratome zu ersetzen. Nach Umsetzungen bei $-60^\circ C$ in Et_2O , Pentan und CH_2Cl_2 mit BCl_3 oder $ClB(OMe)_2$ zeigten die ^{11}B -NMR-Spektren drei Signale bei 61, 58 und 40 ppm. Für **57** ist eine ^{11}B -chemische Verschiebung bei 90 bis 115 ppm zu erwarten (siehe auch Kap. 5.2.2 und Kap. 5.3.1).



5.4 Synthese des 3-Chlor-1-duryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) **58**

Die Chlorierung von **50a** mit BCl_3 führte zur Spaltung der B-B-Bindungen und mit $ClB(OMe)_2$ konnte nur das zentrale Boratom chloriert werden (Kap. 5.2.3). Durch Umsetzung des Triborans(5) **16**^[15] mit einem Equivalent Duryllithium in Et_2O bei $0^\circ C$ erhält man das Triboran(5) **58**, das drei unterschiedlich substituierte Boratome besitzt.



5.4.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **58**

Die Struktur von **58** ergibt sich aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die in den Abbildungen 57-59 dargestellt sind.

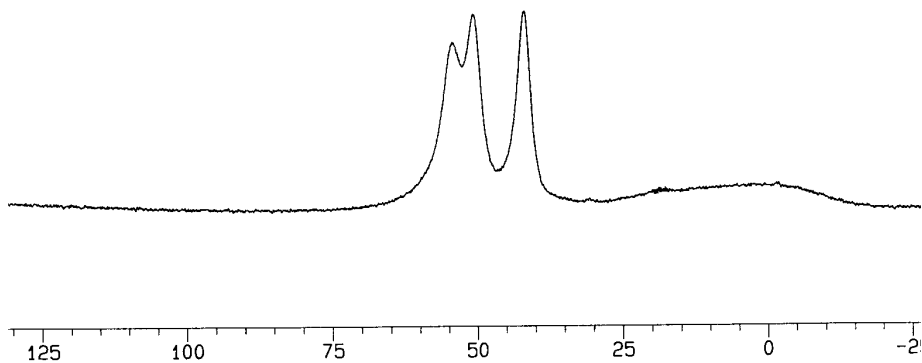


Abb. 57: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) von **58** in C_6D_6 bei RT.

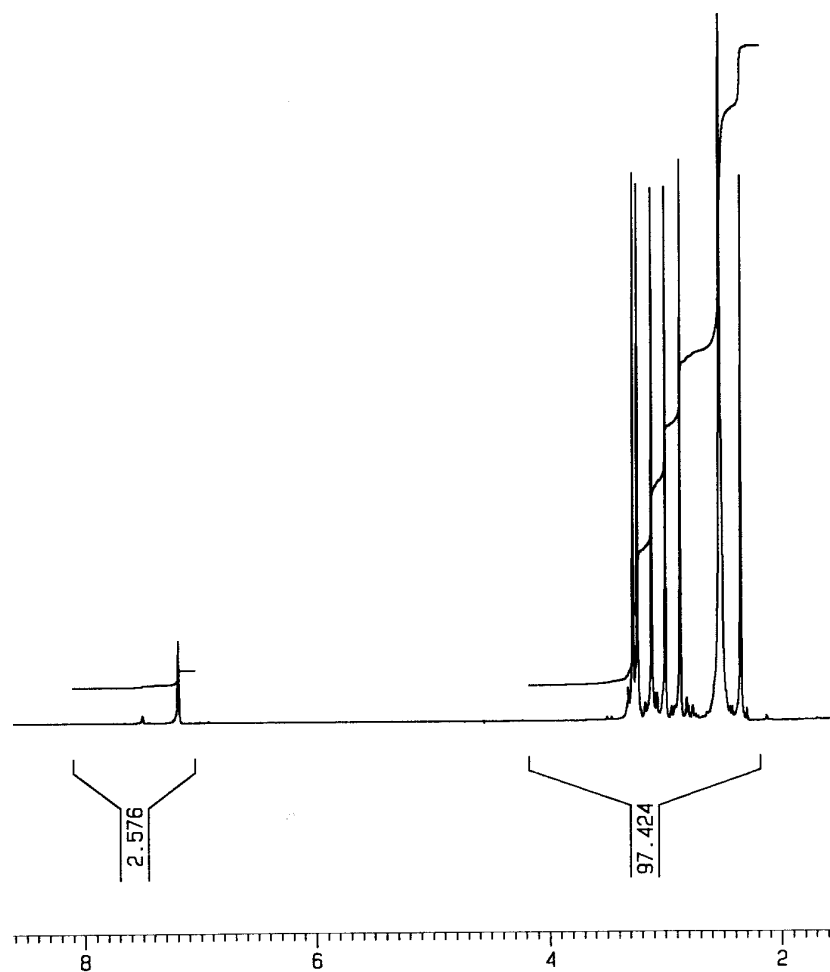


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **58** in C_6D_6 bei RT.

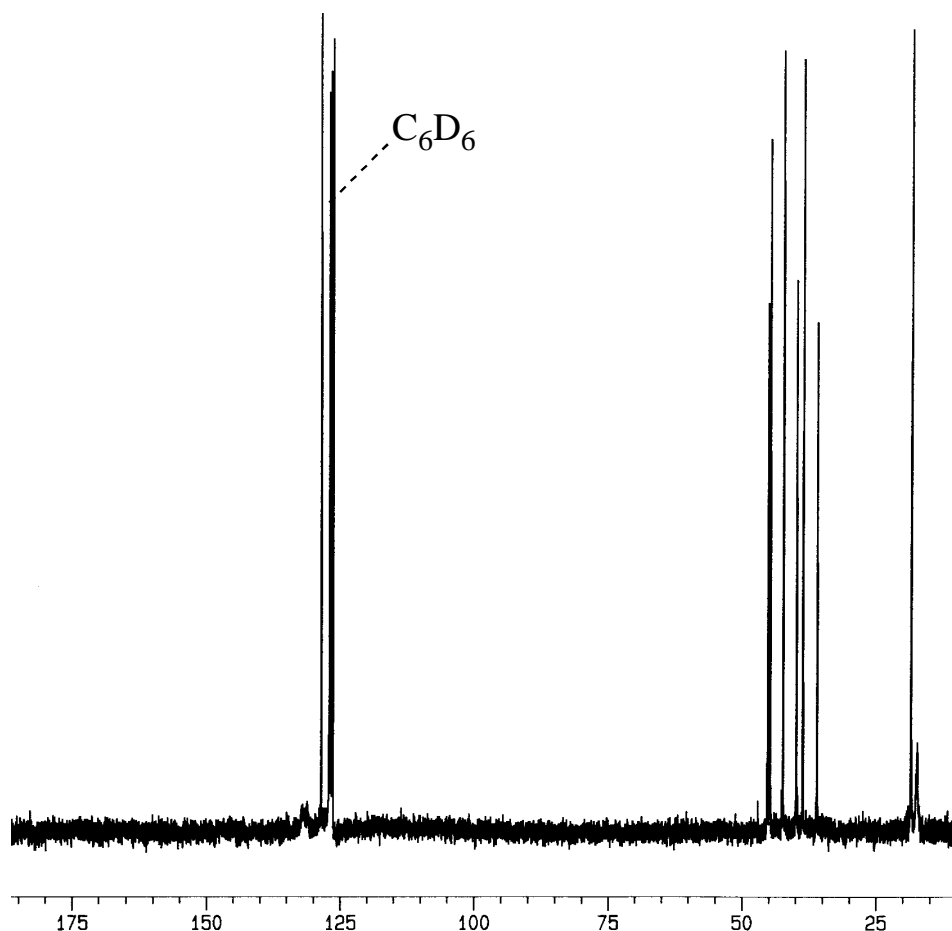
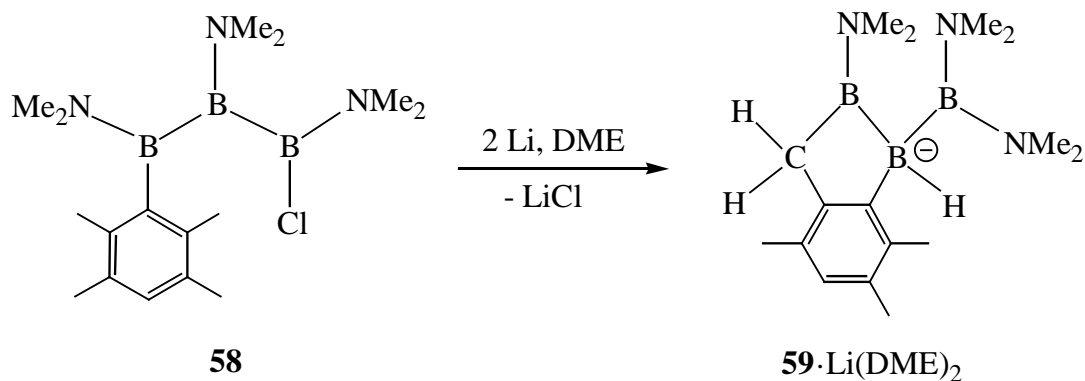


Abb. 59: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **58** in C_6D_6 bei RT.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **58** zeigt drei Signale bei 42, 51 und 54 ppm. Das Signal bei 42 ppm wird dem chlorebenen und das bei 51 ppm dem durylgebundenen Boratom zugeordnet. Das Signal bei 54 ppm gehört dem zentralen Boratom in **58**. Die Zuordnung der Signale entspricht der von **16**^[15] (40/50 ppm) und **50a** (51/57 ppm, Kap. 5.1.2). Im ^1H -NMR-Spektrum sind ein Signal bei 6.89 ppm für das para-H-Atom, sechs Signale bei 2.98, 2.94, 2.82, 2.70, 2.57 und 2.05 ppm für die stickstoffgebundenen Methylgruppen und ein Signal bei 2.23 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen des Duryl-Restes zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein intensitätsstarkes Signal bei 129.8 ppm für das para-C-Atom, verbreiterte Signale bei ca. 132.0 ppm für die ortho- und meta-C-Atome, sechs Signale bei 46.6 bis 37.4 ppm für die Me_2N -Gruppen, ein scharfes Signal bei 19.9 und ein breites Signal bei 18.8 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen des Duryl-Restes.

5.4.2 Synthese des Benzo-1,2-diborolan-Derivates $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$

Durch die Umsetzung des Triborans(5) **58** mit Li-Pulver in DME bei RT erhält man das Insertionsprodukt $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$, dessen Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



5.4.3 Kristallstruktur von $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$

Das Benzo-1,2-diborolan-Derivat $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$ kristallisiert aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Abbildung 60 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$ sind in Tabelle 14 bzw. 15 (Kap. 5.4.7) aufgeführt und dort diskutiert.

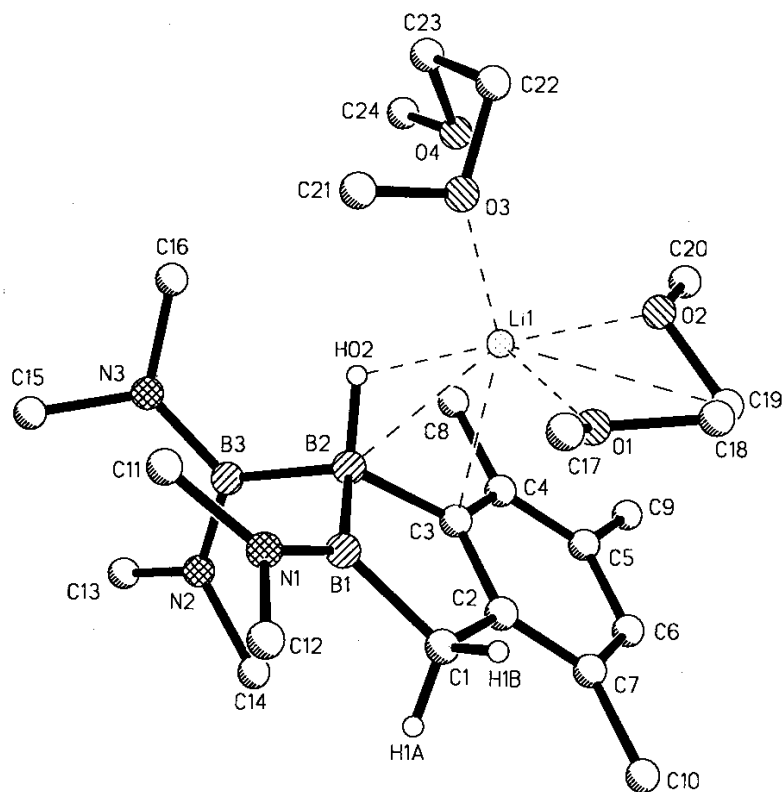


Abb. 60: Struktur von $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$ im Kristall.

5.4.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $59\text{-Li}(\text{DME})_2$

In den Abbildungen 61-63 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $59\text{-Li}(\text{DME})_2$ dargestellt.

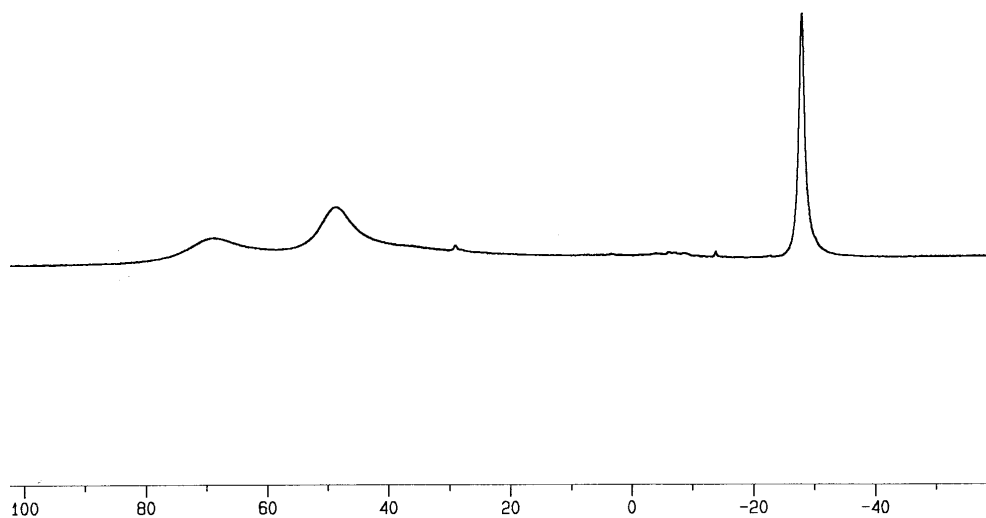


Abb. 61: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von $59\text{-Li}(\text{DME})_2$ in DME bei RT.

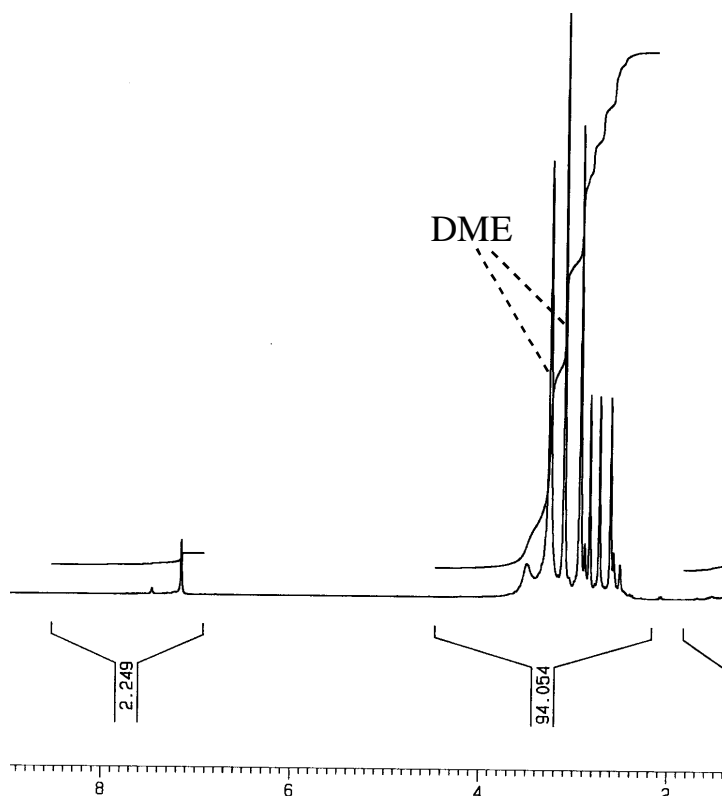


Abb. 62: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von $59\text{-Li}(\text{DME})_2$ in C_6D_6 bei RT.

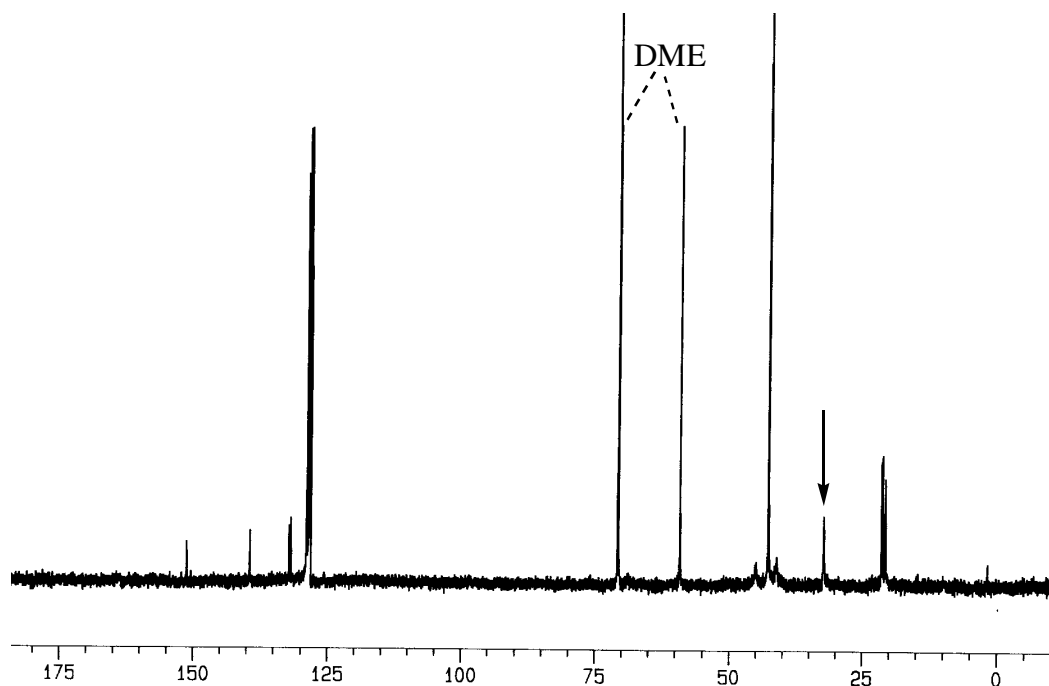
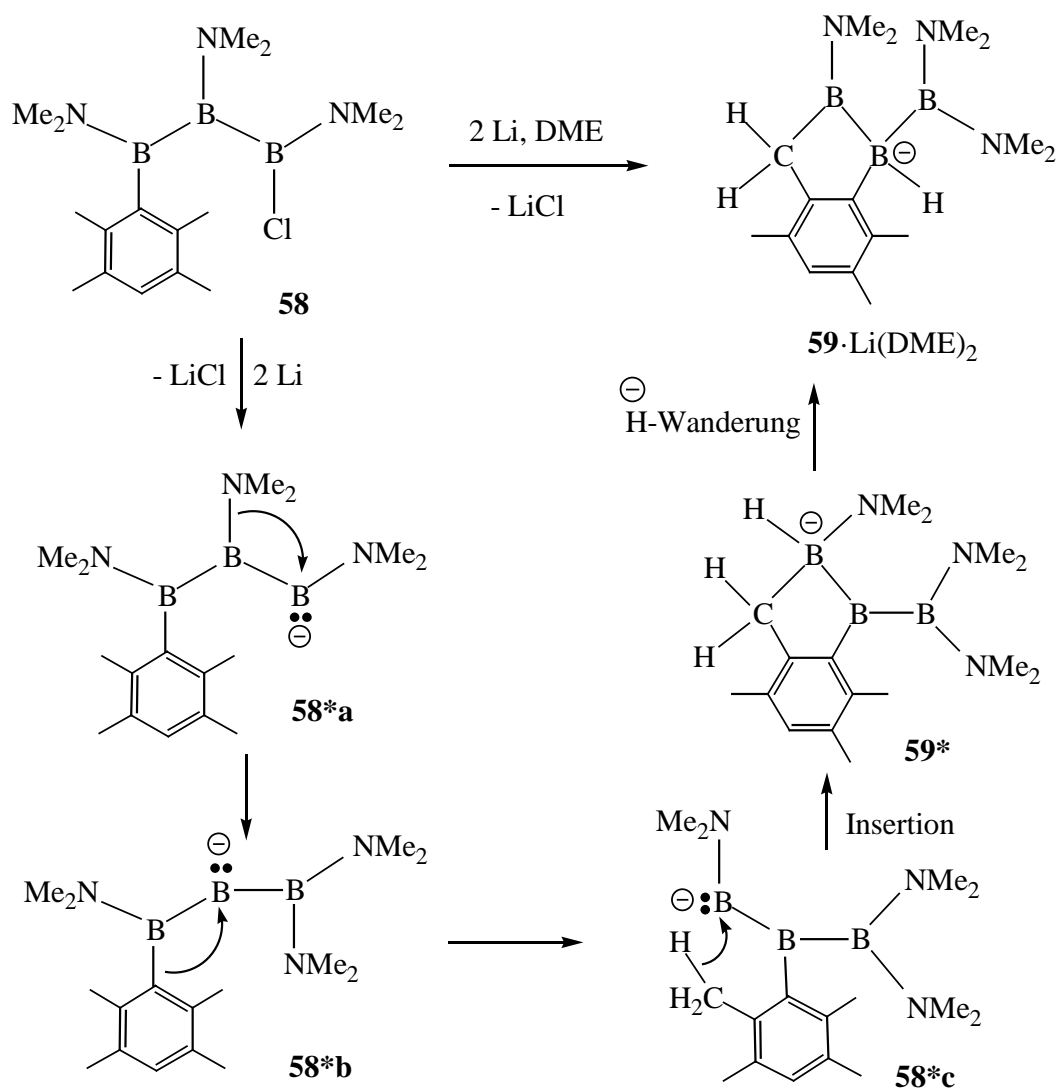


Abb. 63: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von $59\text{-Li}(\text{DME})_2$ in C_6D_6 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen H_2C -Atoms.

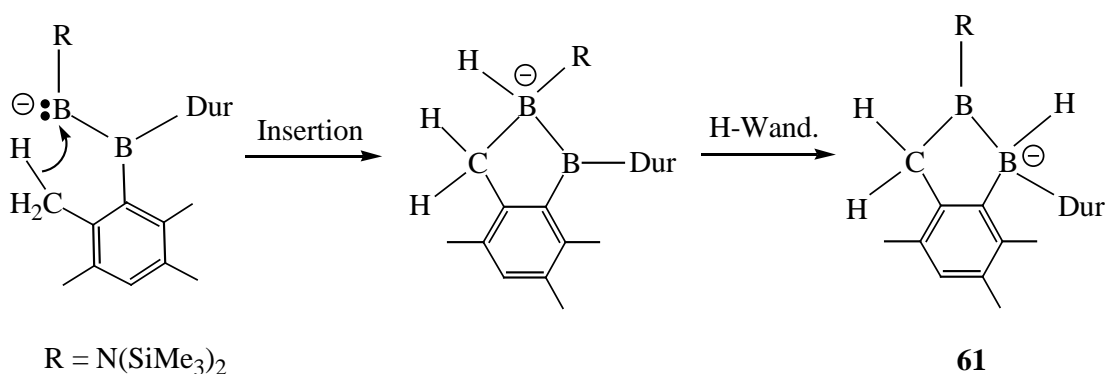
Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $59\text{-Li}(\text{DME})_2$ zeigt drei Signale bei -28, 48 und 68 ppm. Das Signal bei -28 ppm wird dem tetrakoordinierten Boratom zugeordnet. Das Signal bei 48 ppm gehört dem trikoordinierten exocyclischen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Atom und das Signal bei 68 ppm wird dem trikoordinierten Boratom des Fünfrings zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei 6.88 ppm für das para-H-Atom, ein breites Signal bei 3.22 ppm für das borgebundene Wasserstoffatom, ein Signal bei 2.70 ppm für sechs Me_2N -Gruppen, und drei Signale bei 2.56, 2.46 und 2.34 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen. Ferner zeigt das ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts ($^2J(\text{H,H}) = 15.8$ bzw. 20.3 Hz) bei 2.58 und 2.27 ppm für die diastereotopen Wasserstoffatome der CH_2 -Einheit. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **58** zeigt vier Signale bei 150.7, 138.9, 131.6 und 131.3 ppm für die sp^2 -C-Atome. Das entschirmte Signal bei 150.7 ppm wird dem H_2C -gebundenen ipso-C-Atom zugeordnet. Für **61**- $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$ ^[51] (Kap. 5.4.7) wurde ein Signal bei 148.4 ppm beobachtet. Das Signal des wasserstoffgebundenen para-C-Atoms liegt zwischen den C_6D_6 -Signalen bei 127.9 ppm, wie ein gespreiztes Spektrum zeigt. Das Signal des borgebundenen ipso-C-Atoms wurde nicht beobachtet. Für die sechs stickstoffgebundenen Methylgruppen zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal bei 42.2 ppm, für das borgebundene H_2C -Atom ein breites Signal bei 31.8 ppm und für die aromatisch gebundenen Methylgruppen drei Signale bei 20.9, 20.7 und 20.3 ppm.

5.4.5 Mechanismus der Bildung von $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$

In $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$ findet man eine andere Anordnung der Substituenten an den Boratomen als in der Ausgangsverbindung **58**: die Durylgruppe ist nicht mehr an einem terminalen, sondern am zentralen Boratom gebunden und ein terminales Boratom trägt zwei Dimethylaminogruppen. Bei der Bildung von $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$ muss also sowohl eine Durylgruppe als auch eine Aminogruppe gewandert sein. Die Reduktion von **58** mit Li-Pulver führt wahrscheinlich zunächst zur Bildung des reaktiven, carbenanalogen Borylaminoborenats **58*a**. Durch 1,2-Wanderung der Aminogruppe am benachbarten Boratom dürfte **58*b** entstehen. 1,2-Wanderung der Durylgruppe könnte zur Bildung von **58*c** führen. Durch C-H-Insertion (siehe auch **34**·Li(Et₂O), Kap. 4.1) des carbenartigen Boratoms in eine Methylgruppe in ortho-Stellung des Durylrests könnte **59*** als Zwischenprodukt gebildet werden. Schliesslich wandert das Hydridion vom Boratom mit Aminogruppe zum zentralen trikoordinierten Boratom ohne Elektronen-Donator, wobei das stabile Benzo-1,2-diborolan-Derivat $59 \cdot \text{Li}(\text{DME})_2$ gebildet wird.



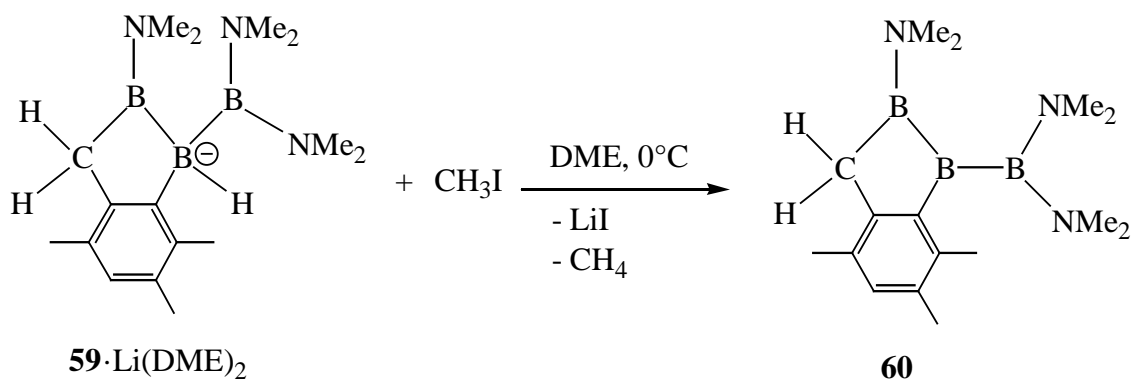
Analog zur Insertion **58*c** → **59*** und der anschliessenden H-Wanderung **59*** → **59** verläuft die von Ablelom^[51] beschriebene Bildung von **61** aus dem 1-Bis(trimethylsilyl)amino-1-fluoro-2,2-diduryldiboran(4):



Allerdings ist die Formel von **61** in der Dissertation-Ablelom (dort **33b**) falsch gezeichnet; die Durylgruppe ist mit der Aminogruppe vertauscht worden!

5.4.6 Synthese des 1-Boryl-1,2-diboraindans **60**

Durch die Umsetzung von **59**·Li(DME)₂ mit CH₃I in DME bei 0°C erhält man das 1-Boryl-1,2-diboraindan **60**, dessen Konstitution durch ein Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



5.4.7 Kristallstruktur von **60**

Aus einer gesättigten Pentan-Lösung des 1,2-Diboraindans **60** fielen bei -30°C gelbe Kristalle aus. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. In Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungslängen von **59**·Li(DME)₂ und **60** zusammen mit denen der verwandten Derivate **61**·Li(Et₂O)₂^[51] und **62**^[51] aufgeführt.

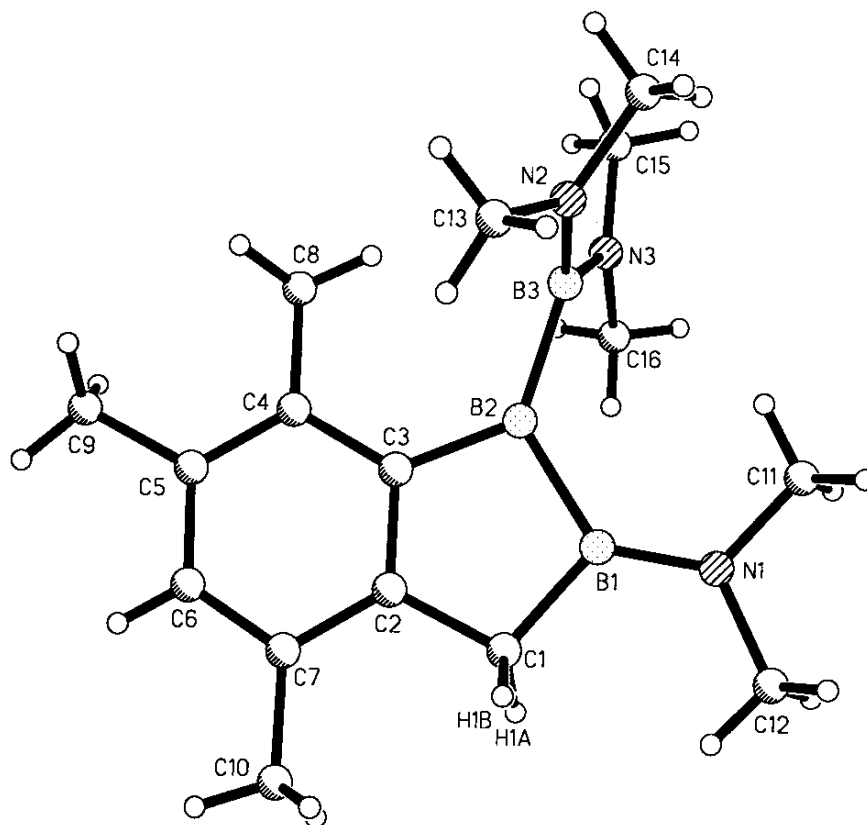
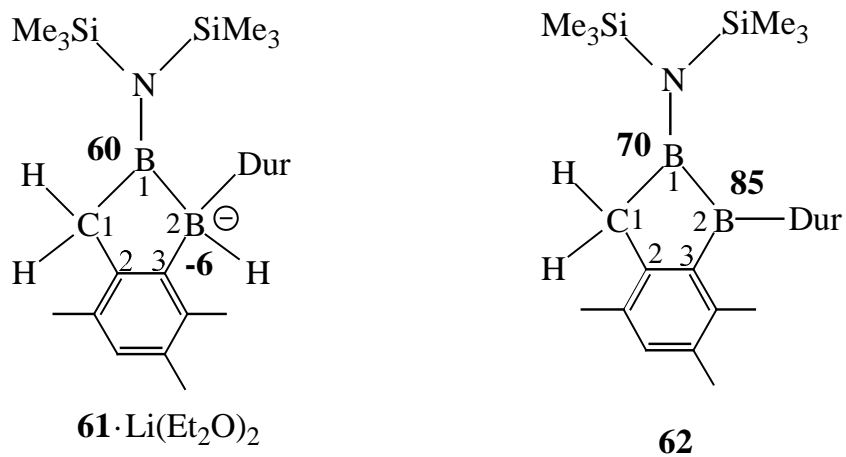


Abb. 64: Struktur von **60** im Kristall.

Die bekannten Verbindungen **61**·Li(Et₂O)₂^[51] bzw. **62**^[51] sind wie **59**·Li(DME)₂ bzw. **60** eine Folge der C-H-Insertion. Die fettgedruckten Zahlen bei den Boratomen geben die ¹¹B-chemischen Verschiebungen an.



Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **59**·Li(DME)₂, **60**, **61**·Li(Et₂O)₂^[51] und **62**^[51]. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]				
	59 ·Li(DME) ₂	60	61 ·Li(Et ₂ O) ₂	62
B-B2	171.9(4)	173.5(3)	174.4(9)	176.1(7)
B2-B3	174.2(4)	170.1(3)	-----	-----
B1-N1	141.4(3)	138.8(3)	144.1(7)	143.3(6)
B3-N2	144.0(4)	142.6(3)	-----	-----
B3-N3	145.3(4)	143.3(3)	-----	-----
B1-C1	160.1(4)	159.9(3)	162.8(7)	157.9(7)
B2-C3	162.1(4)	156.2(3)	166.2(7)	156.3(6)
B2-H	120.0(2)	-----	127.0(6)	-----
C1-C2	152.5(3)	151.3(3)	149.7(8)	150.0(6)
C2-C3	141.7(3)	141.8(3)	142.2(7)	142.6(5)
Li1-B2	249.0(5)	-----	253.5(9)	-----

Tab. 15: Ausgewählte Winkel [°] von **59**·Li(DME)₂ und **60**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Winkel [°]					
	59 ·Li(DME) ₂	60		59 ·Li(DME) ₂	60
B1,B2,B3	109.4(2)	130.0(2)	C11,N1,B1,B2	2.7(4)	0.1(3)
B1,B2,C3	98.6(2)	101.1(2)	C12,N1,B1,C1	0.1(4)	-2.5(3)
B1,C1,C2	105.6(2)	104.9(2)	C13,N2,B3,N3	21.3(3)	-20.3(3)
C1,B1,B2	108.0(2)	106.0(2)	C14,N2,B3,B2	10.1(4)	-20.5(3)
C1,C2,C3	113.5(2)	115.5(2)	C15,N3,B3,N2	39.7(4)	-24.4(3)
C2,C3,B2	114.1(2)	112.2(2)	C16,N3,B3,B2	26.5(4)	-4.6(3)
N2,B3,N3	114.8(2)	122.1(2)	H02,B2,B3,N3	-19.7(1)	-----
B3,B2,C3	118.3(2)	128.9(2)	H02,B2,B1,N1	56.8(1)	-----
N3,B3,B2	122.2(2)	116.8(2)	N1,B1,B2,B3	-59.0(4)	-8.4(3)
H02,B2,B3	103.7(1)	-----			
H02,B2,C3	112.9(1)	-----			

Die röntgenographische Kristallstrukturanalyse bestätigt die Konstitution der Verbindungen **59**·Li(DME)₂ und **60**. Die B1-B2-Bindung in **60** ist um 1.6 pm länger als in **59**. Die B2-B3- und B2-C3-Bindungen in **60** sind um 4.1 bzw. 5.9 pm kürzer als in **59**. In **62**^[51] ist die B2-C3-Bindung um 9.9 pm kürzer als in **61**·Li(Et₂O)₂.^[51] Die B-N-Bindungen in **60** sind alle kürzer als in **59**. Die Winkel innerhalb des Fünfrings sind sowohl in **59** als auch in **60** unterschiedlich gross. Bemerkenswert sind kleine B1,B2,C3-Winkel von 98.6° in **59** und 98.2° in **61**^[51]. Der B1,B2,B3-Winkel in **60** (130.0°) ist wegen des fehlenden H-Atoms um 20.6° grösser als in **59** (109.4°).

5.4.8 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **60**

Die ¹¹B-, ¹H und ¹³C-NMR-Spektren von **60** sind in den Abbildungen 65-67 dargestellt.

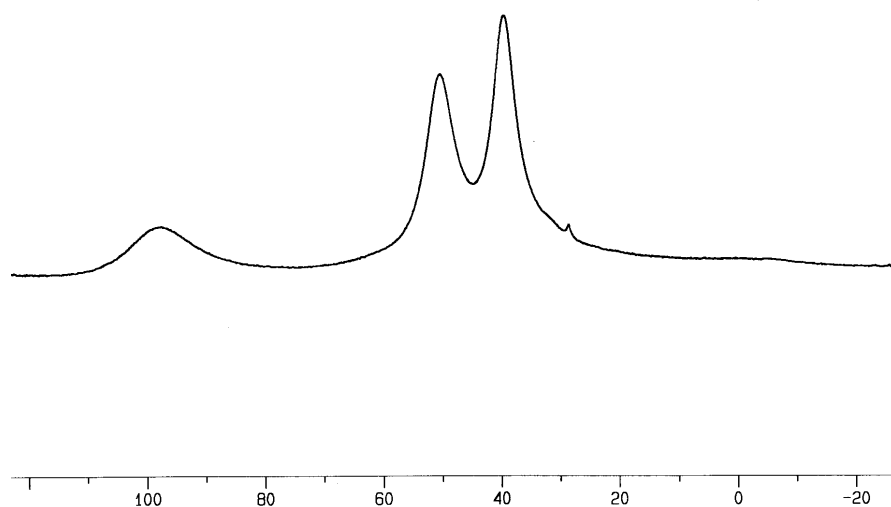


Abb. 65: ¹¹B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **60** in C₆D₆ bei RT.

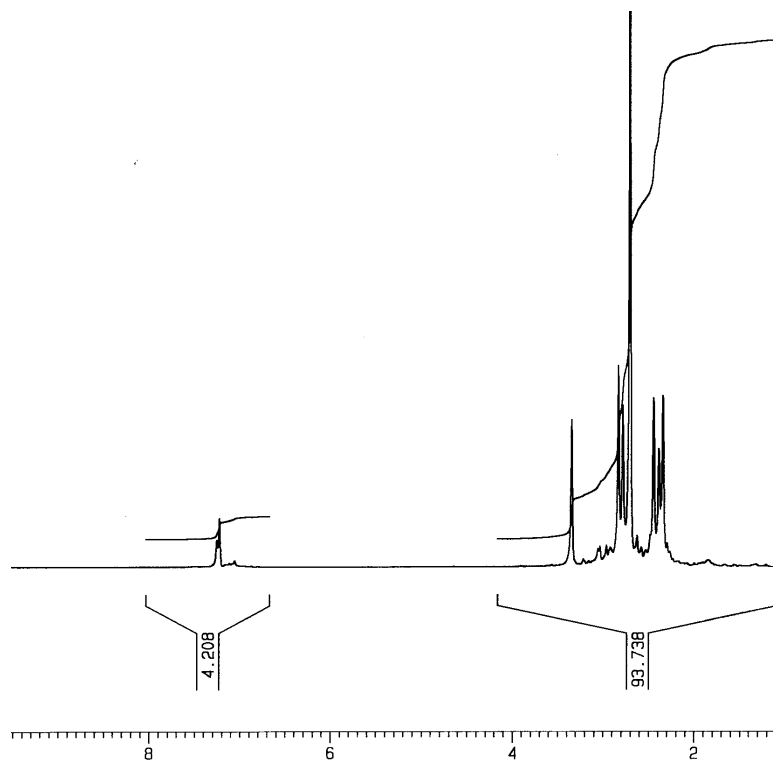


Abb. 66: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **60** in C_6D_6 bei RT.

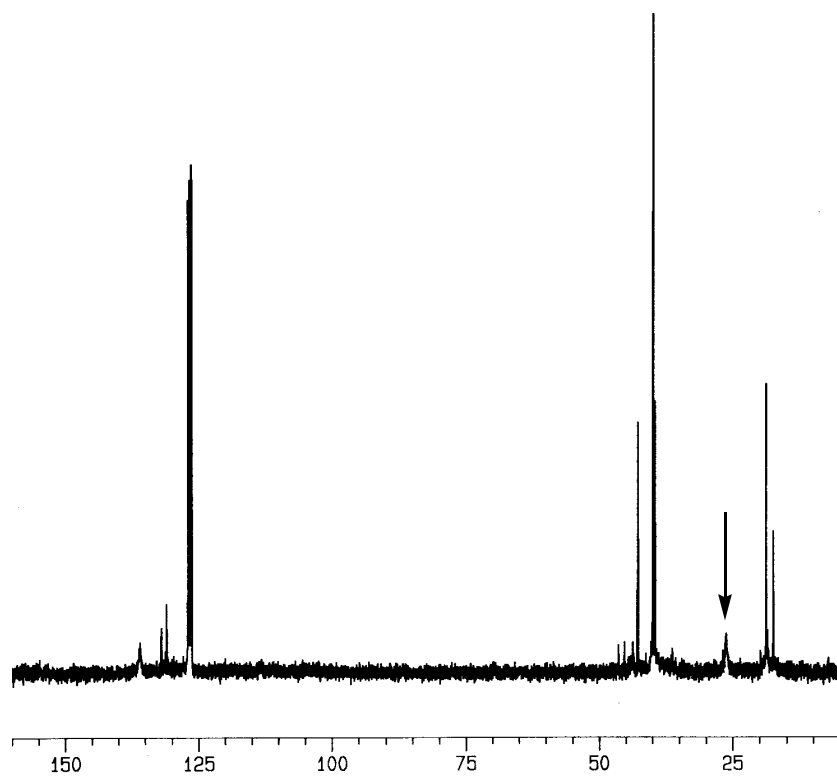
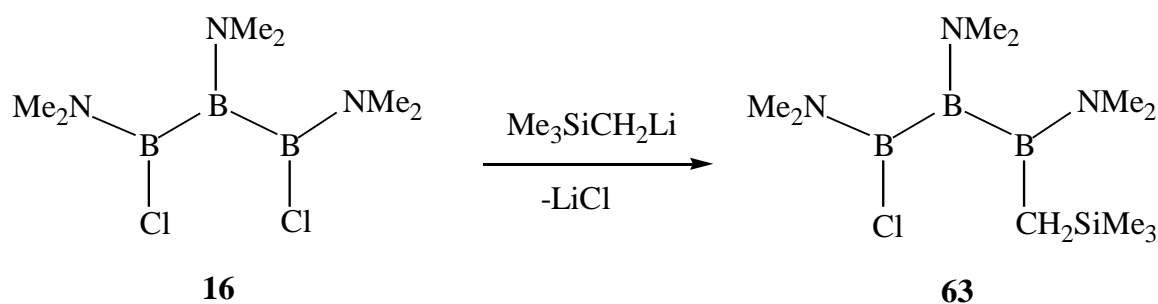


Abb. 67: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **60** in C_6D_6 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen H_2C -Atoms.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **60** zeigt drei Signale bei 98, 50 und 40 ppm. Das Signal bei 98 ppm wird dem zentralen Boratom zugeordnet und ist im Vergleich zu $59\cdot\text{Li}(\text{DME})_2$ um 126 ppm entschirmt! Die Entschirmung dieses trikoordinierten Boratoms war zu erwarten: für **62**^[51] (Kap. 5.4.7) und **56** (Kap. 5.3.1) wurden entschirmte trikoordinierte Boratome mit den ^{11}B -chemischen Verschiebungen von 85 bzw. 114 ppm beobachtet. Das Signal bei 50 ppm wird dem Me_2NB -Atom des Fünfrings und das Signal bei 40 ppm dem exocyclischen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Atom zugeordnet. Die letztgenannten Boratome sind im Vergleich zu $59\cdot\text{Li}(\text{DME})_2$ (68 u. 48 ppm) um 18 bzw. 8 ppm abgeschirmt. Die Abschirmung dieser Boratome beruht wahrscheinlich auf die stärkeren π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen in **60** (siehe auch Kap. 5.4.7, Tab. 14). Im ^1H -NMR-Spektrum von **60** findet man ein Signal bei 7.19 ppm für das para-H-Atom, sechs Signale bei 3.32, 2.80, 2.75, 2.41, 2.36 und 2.27 ppm für die Me_2N -Gruppen und ein Signal bei 2.67 ppm für drei aromatisch gebundene Methylgruppen. Das Signal der CH_2 -Einheit wurde nicht beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für sp^2 -C-Atome nur drei Signale bei 137.4, 133.4 und 132.4 ppm, drei Signale bei 44.2, 41.3 und 40.9 ppm für die sechs stickstoffgebundenen Methylgruppen, ein breites Signal bei 27.7 ppm für das borgebundene H_2C -Atom und drei Signale bei 20.3, 20.0 und 18.9 ppm für die aromatisch gebundenen Methylgruppen.

5.5 Synthese des 1-Chlor-3-(trimethylsilyl)methyl-1,2,3-tris-(dimethylamino)-triborans(5) **63**

Durch Reaktion des Triborans(5) **16**^[15] mit einem Equivalent Duryllithium wurde das Triborran(5) **58** erhalten, dessen Reduktion das Insertionsprodukts $59\cdot\text{Li}(\text{DME})_2$ lieferte (Kap. 5.4.2). **16** reagiert mit einem Equivalent Trimethylsilylmethylithium^[17, 50] in Pentan zum Triborran(5) **63**. Die Reduktion von **63** mit Li-Pulver sollte wegen der fehlenden Durylgruppe nicht zu einem Insertionsprodukt führen.



5.5.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **63**

Die Struktur des Triborans(5) **63** geht aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervor, die in den Abbildungen 69-71 dargestellt sind.

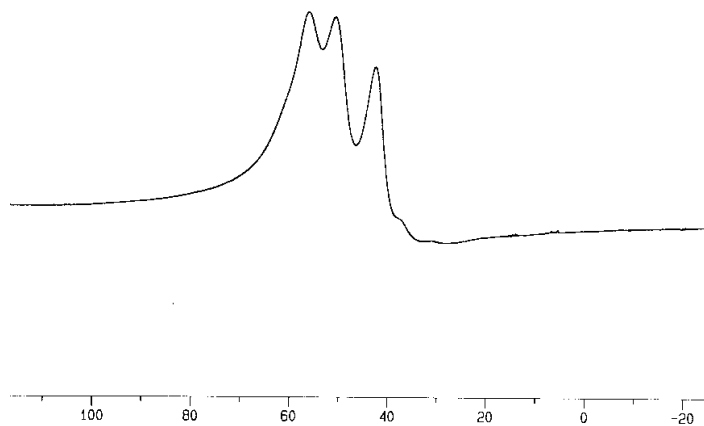


Abb. 69: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **63** in C_6D_6 bei RT.

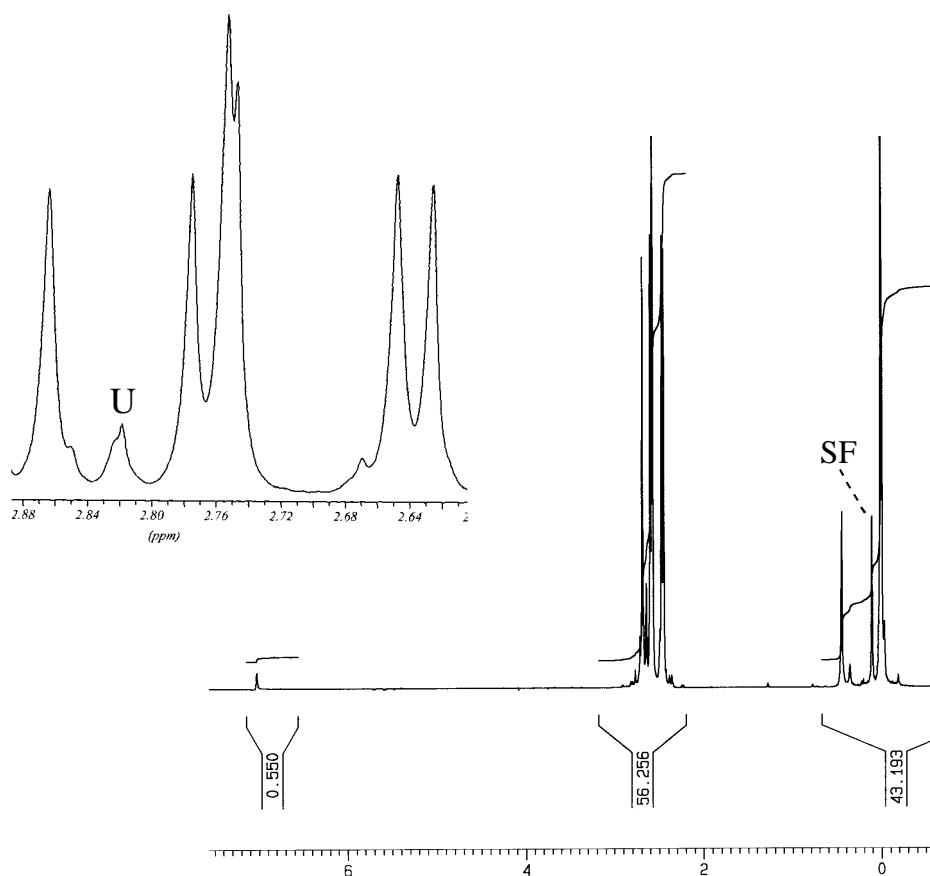


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **63** in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 2.60-2.90 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

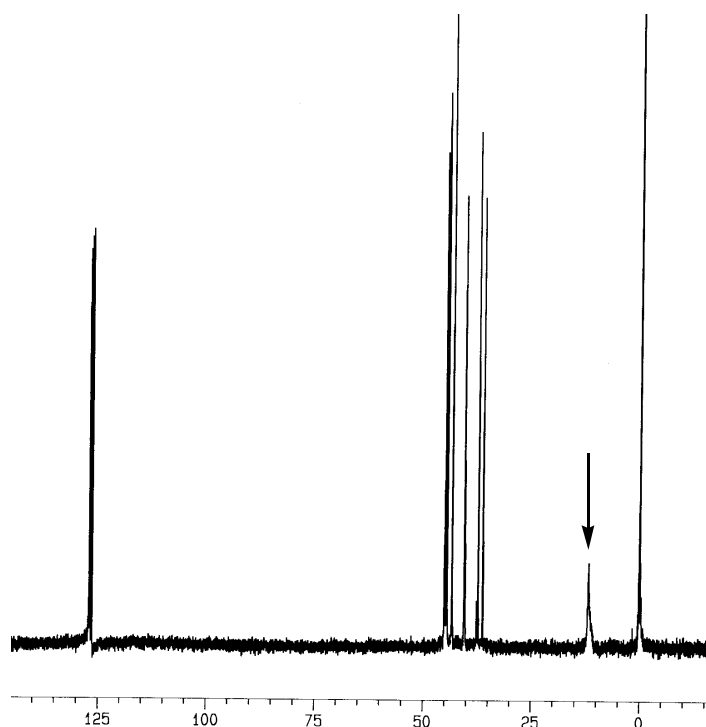


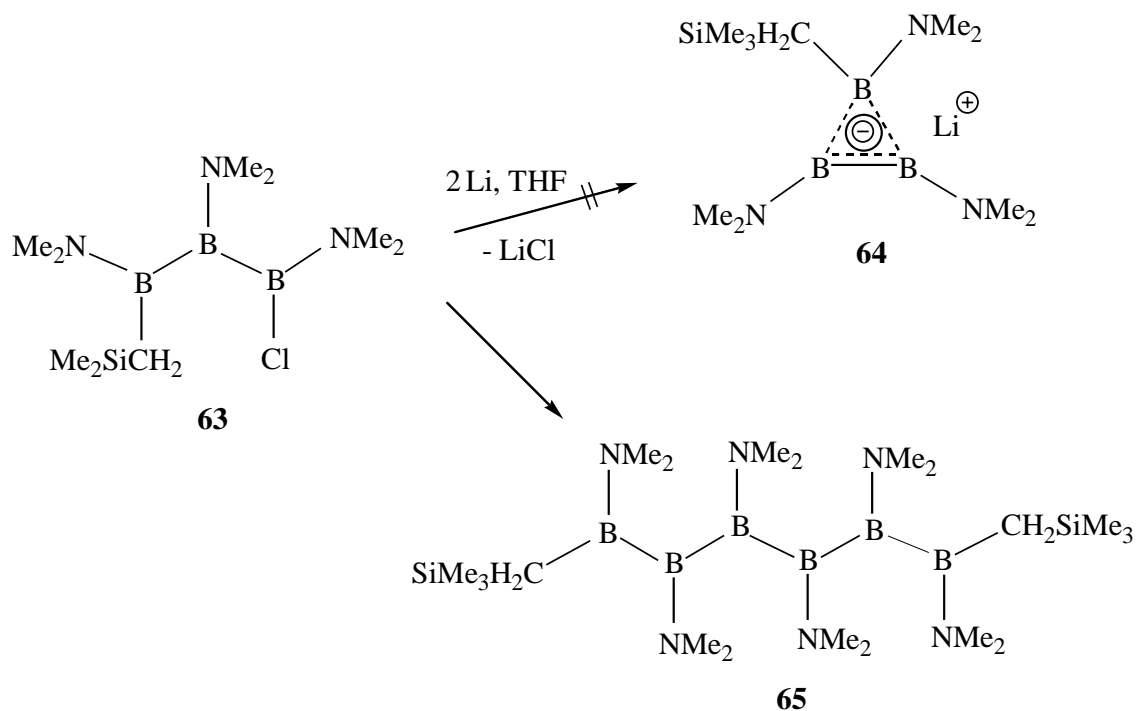
Abb. 71: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **63** in C_6D_6 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal des borgebundenen H_2C -Atoms.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **63** zeigt erwartungsgemäss drei Signale bei 43, 51 und 56 ppm für drei unterschiedlich substituierte Boratome. Das Signal bei 43 ppm wird dem chlorgebundenen und das Signal bei 51 ppm dem kohlenstoffgebundenen Boratom zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum sind sechs Signale für die Me_2N -Gruppen, ein Signal bei 0.63 ppm für die CH_2 -Einheit und ein Signal bei 0.19 ppm für die Trimethylsilylgruppen zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale bei 46.4 - 37.6 ppm für Me_2N -Gruppen, ein breites Signal bei 13.1 ppm für das borgebundene H_2C -Atom, und ein Signal bei 1.4 ppm für die Me_3Si -Gruppen.

5.5.2 Umsetzung von **63** mit Li-Pulver

5.5.2.1 Synthese des 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3,4,5,6-hexakis(dimethylamino)-hexaborans(8) **65**

Die Umsetzung des Triborans(5) **63** mit Li-Pulver in THF bei RT führte nicht zum gewünschten Produkt **64**, sondern zum Hexaboran(8) **65**, dessen Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



5.5.2.2 Kristallstruktur von **65**

Das Hexaboran(8) **65** kristallisiert aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Die Abbildung 72 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **65**. In Tabelle 16 sind die ausgewählten Bindungslängen und -winkel von **65** aufgeführt.

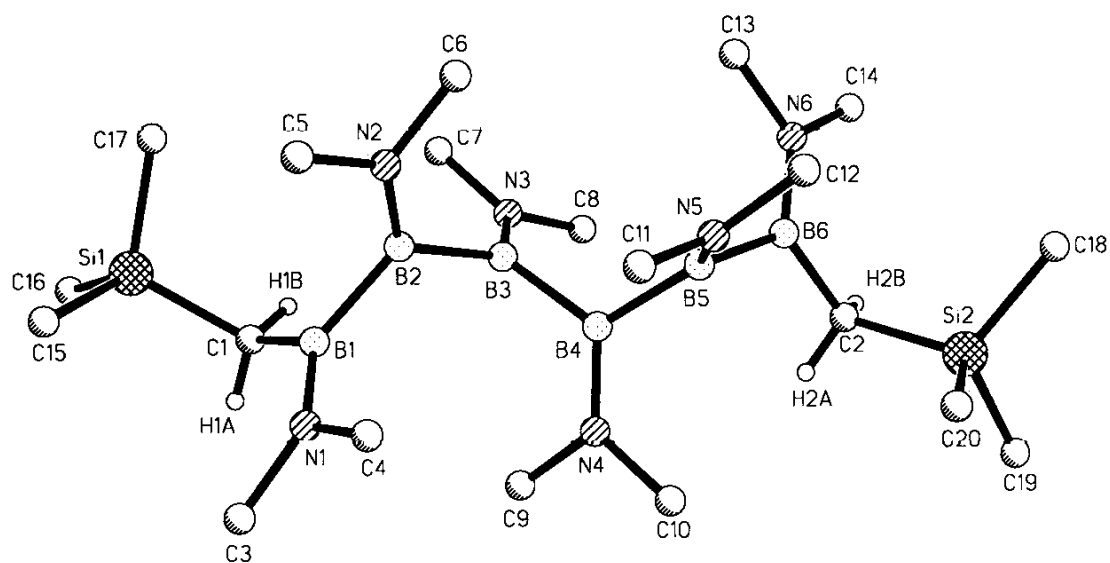


Abb. 72: Struktur von **65** im Kristall.

Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **65**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-B2	171.4(3)	C1,B1,B2	118.4(2)
B2-B3	171.2(3)	B1,B2,B3	115.5(1)
B3-B4	170.4(3)	B2,B3,B4	115.7(1)
B4-B5	171.2(3)	B3,B4,B5	117.3(1)
B5-B6	171.8(3)	B4,B5,B6	114.8(1)
B1-C1	158.9(3)	C4,N1,B1,B2	3.2(3)
B1-N1	140.2(3)	C5,N2,B2,B1	5.1(3)
B2-N2	140.7(2)	C7,N3,B3,B2	6.2(2)
B3-N3	140.3(3)	B1,B2,B3,B4	-85.6(2)
C1-Si1	186.4(2)	B3,B4,B5,B6	-88.4(2)

Die durchschnittliche Länge der B-B-Bindung in **65** beträgt 171.2 pm. Der durchschnittliche Winkel zwischen den Boratomen innerhalb der B1...B6-Kette beträgt 116.7°. Die π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen macht sich in einer B-N-Bindungslänge von durchschnittlich 140.5 pm bemerkbar. Die Torsionswinkel B1,B2,B3,B4 (-85.6°) bzw. B3,B4,B5,B6 (-88.4°) zeigen, dass die B1...B6-Kette in **65** an allen B-B-Bindungen stark verdrillt ist.

5.5.2.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **65**

Die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **65** sind in den Abbildungen 73-75 dargestellt.

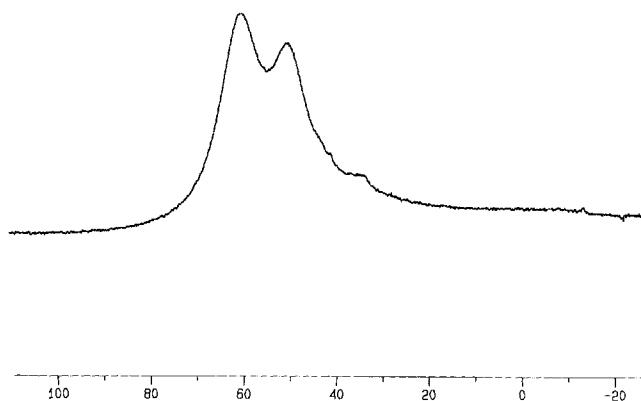


Abb. 73: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **65** in C_6D_6 bei RT.

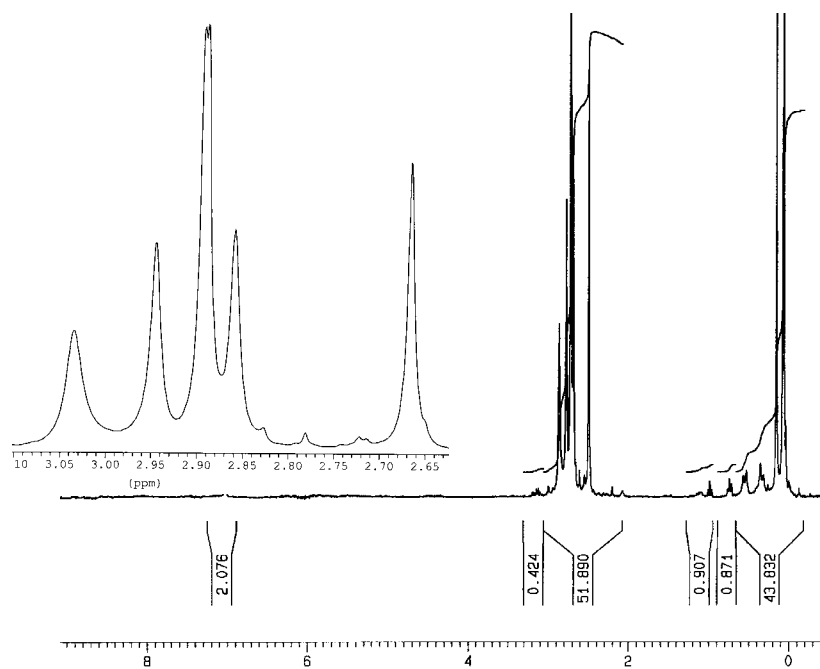


Abb. 74: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **65** in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 2.65- 3.10 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

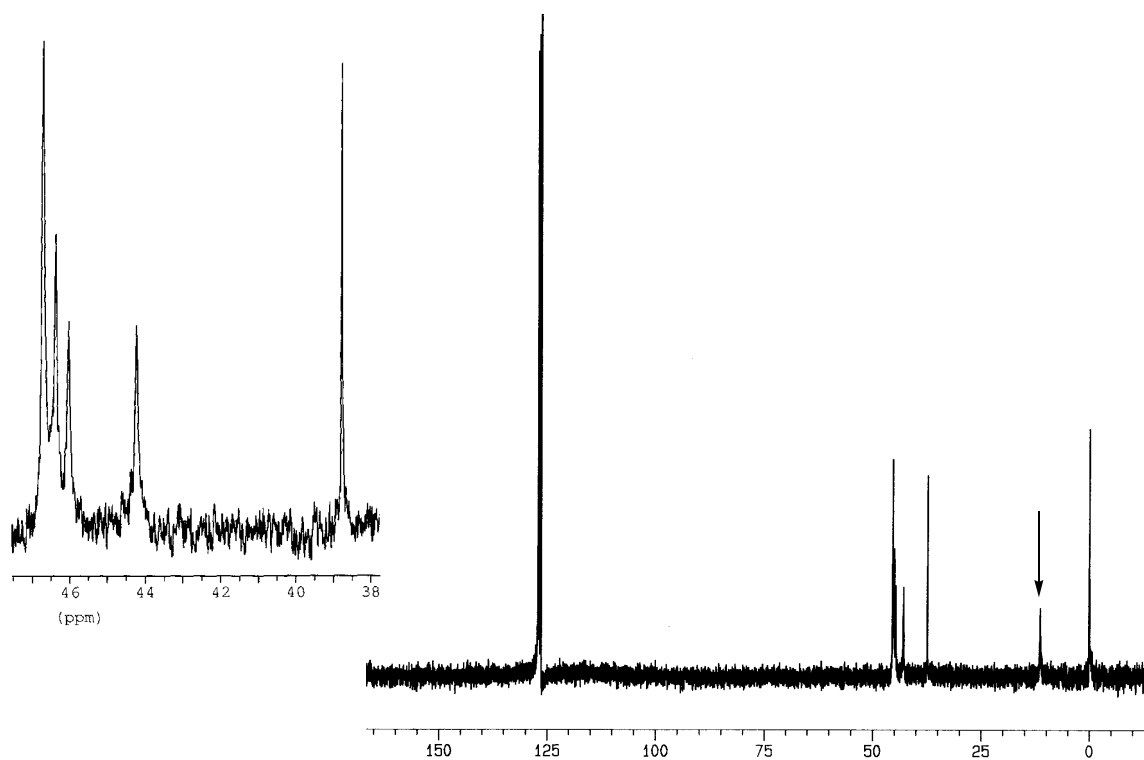
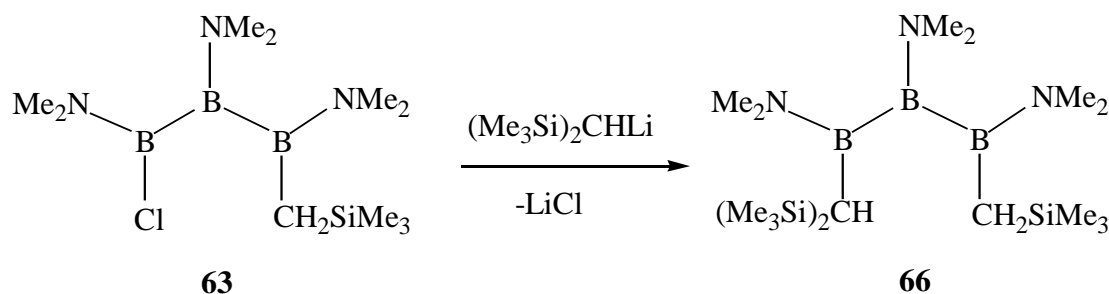


Abb. 75: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **65** in C_6D_6 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal der borgebundenen C-Atome. Der Bereich 38 - 47 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **65** beobachtet man zwei Signale bei 51 und 61 ppm. Das Signal bei 51 ppm wird den terminalen Boratomen zugeordnet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Mutterlauge der Kristalle von **65** wurden zusätzliche Signale bei 37 und -32 ppm beobachtet, die mit Sicherheit nicht **64** zugeordnet werden können, weil die ^{11}B -chemische Verschiebung planar-tetrakoordinierter Boratome nicht in negativen Bereich liegen. Für das planar-tetrakoordinierte Boratom von **64** ist eine ^{11}B -chemische Verschiebung von 50 ppm zu erwarten.^[20] Kristallisationsversuche zur Abtrennung waren erfolglos. Das ^1H -NMR-Spektrum von **65** zeigt sechs Signale bei 3.03-2.67 ppm für die Me_2N -Gruppen. Für die diastereotopen Wasserstoffatome der CH_2 -Einheit zeigt das Spektrum zwei Dubletts bei 0.72 bzw. 0.51 ppm ($^2\text{J}(\text{H,H}) = 11.2$ bzw. 11.9 Hz) und ein Signal bei 0.24 ppm für die Trimethylsilylgruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt fünf Signale bei 46.7 - 38.8 ppm für die Me_2N -Gruppen, ein breites Signal bei 12.8 ppm für die borgebundenen H_2C -Atome und ein Signal bei 1.4 ppm für die Me_3Si -Gruppen.

5.6 Synthese des 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-trimethylsilylmethyl-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) **66**

Die Umsetzung des Triborans(5) **63** mit einem Equivalent Bis(trimethylsilyl)methylolithium^[50] in Et_2O bei RT lieferte das Triboran(5) **66** als weissen Feststoff in einer Ausbeute von 83%.



5.6.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **66**

Die Struktur des Triborans(5) **66** folgt aus den NMR-Spektren, die in den Abbildungen 76-78 dargestellt sind.

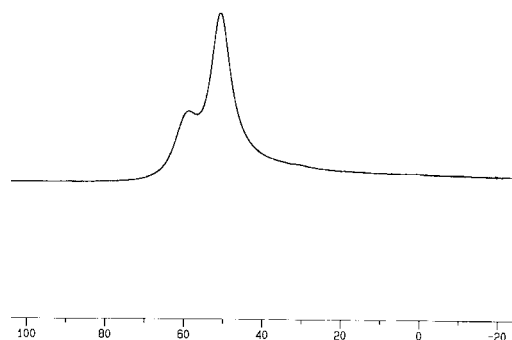


Abb. 76: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **66** in C_6D_6 bei RT.

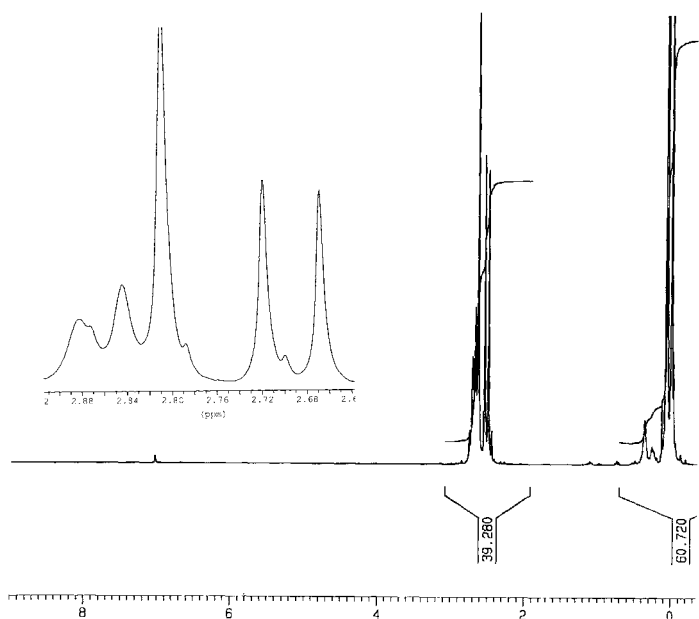


Abb. 77: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) von **66** in C_6D_6 bei RT. Der Bereich 2.64 - 2.90 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

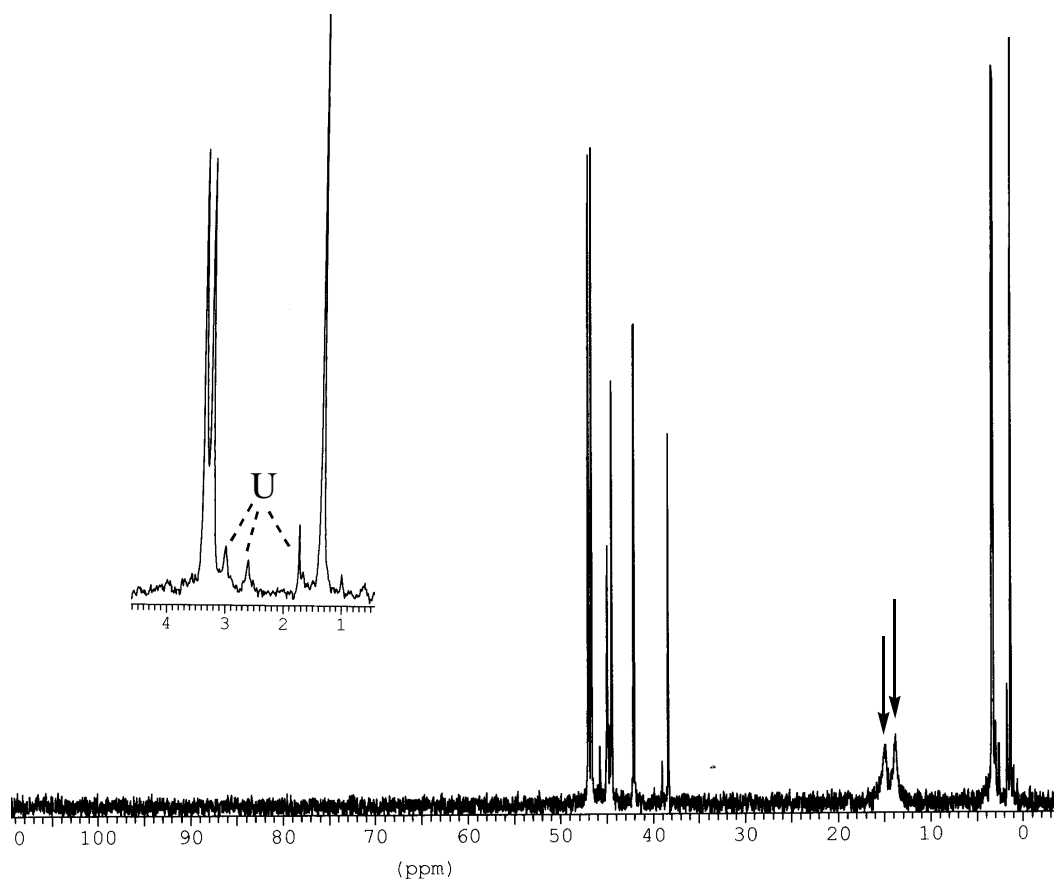
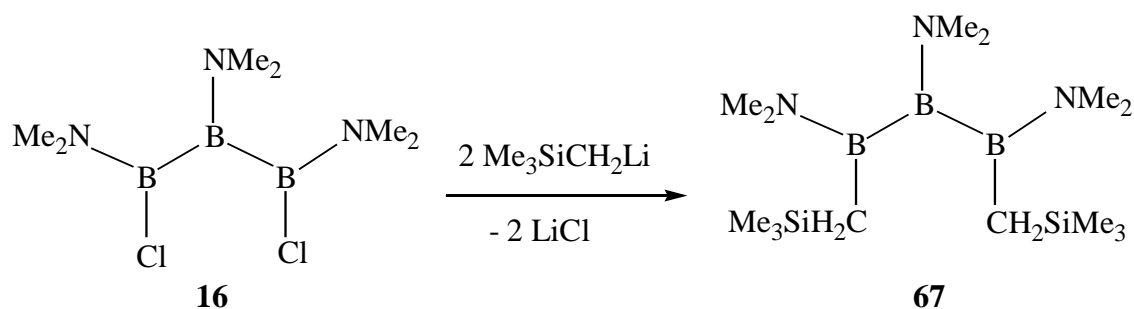


Abb. 78: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz) von **66** in C_6D_6 bei RT. Pfeile kennzeichnen die Signale der borgebundenen C-Atome, der Bereich 1 - 4 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **66** zeigt zwei Signale bei 51 und 59 ppm im Verhältnis 2:1. Das Signal bei 59 ppm gehört zum zentralen Boratom. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man die Signale der Me_2N -Gruppen bei 2.88 - 2.67 ppm. Für die CH_2 - und CH -Einheiten zeigt das Spektrum zwei Signale bei 0.54 bzw. 0.44 ppm und für die Me_3Si -Gruppen zwei Signale bei 0.25 bzw. 0.18 ppm im Verhältnis 2:1. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind sechs Signale bei 47.0 - 38.4 ppm für die Me_2N -Gruppen, zwei breite Signale bei 14.9 und 13.8 ppm für die borgebundenen C-Atome, zwei Signale bei 3.3 bzw. 3.2 ppm für die Bis(trimethylsilyl)gruppen und ein Signal bei 1.3 ppm für die Trimethylsilylgruppe zu erkennen.

5.7 Synthese des 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3-tris(dimethylamino)triborans(5) **67**

Das Triboran(5) **16**^[15] reagiert mit zwei Äquivalenten $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ ^[17] in Et_2O bei 0°C zum Triboran(5) **67**. Versuche, die beiden Chloratome in **16** mit zwei Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ ^[50] zu ersetzen, waren erfolglos.



5.7.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **67**

Die Struktur des Triborans(5) **67** geht aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervor, die in den Abbildungen 79-81 dargestellt sind.

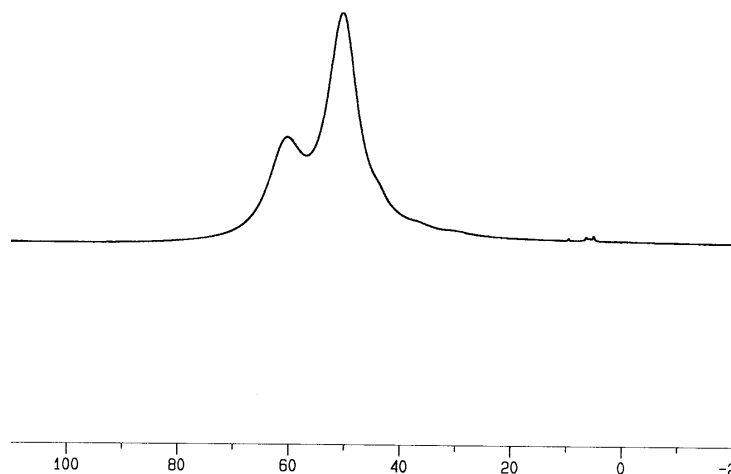


Abb. 79: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **67** in CDCl_3 bei RT.

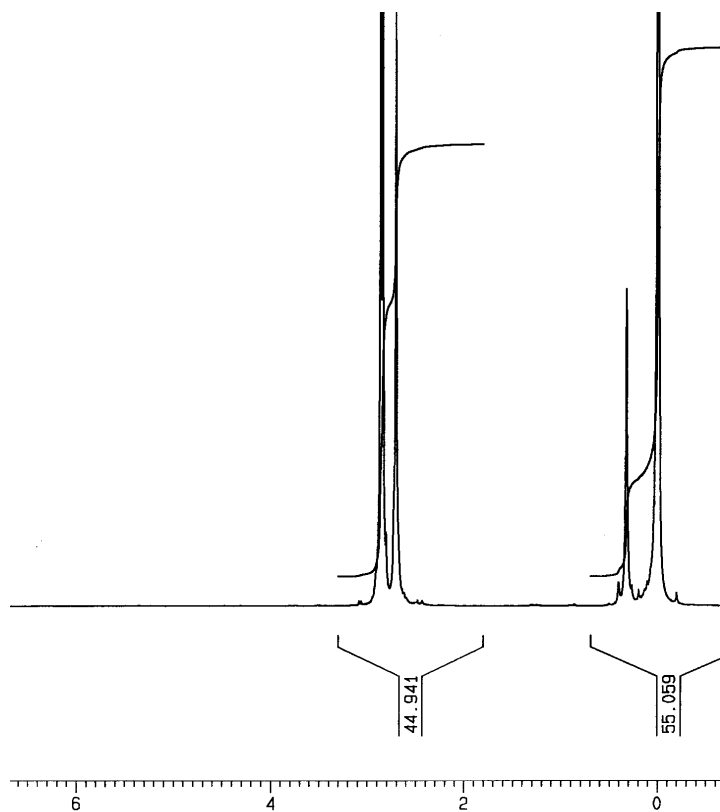


Abb. 80: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **67** in CDCl_3 bei RT.

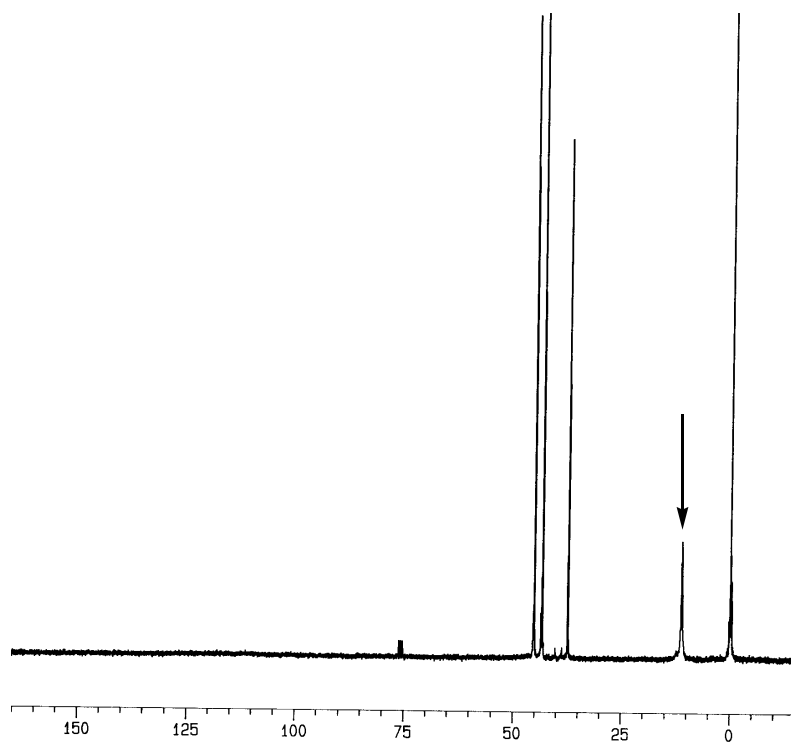
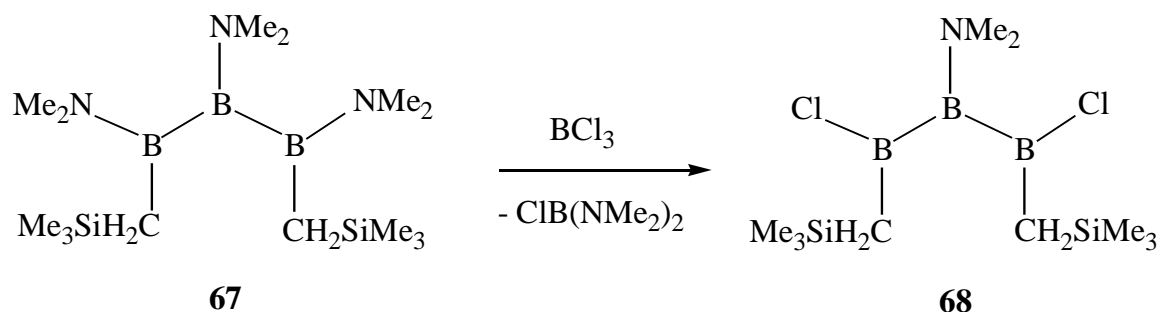


Abb. 81: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **67** in CDCl_3 bei RT. Der Pfeil kennzeichnet das Signal der borgebundenen C-Atome.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man drei Signale bei 2.86, 2.84 und 2.70 ppm für die Me_2N -Gruppen, ein Signal bei 0.32 ppm für die CH_2 -Einheiten und ein Signal bei 0.00 ppm für die Me_3Si -Gruppen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **67** zeigt zwei Signale bei 51 und 61 ppm im Verhältnis 2:1. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind drei Signale bei 46.4, 44.5 und 38.4 ppm für die stickstoffgebundenen Methylgruppen, ein breites Signal bei 12.4 ppm für die borgebundene C-Atome und ein Signal bei 1.24 ppm für die Trimethylsilylgruppen zu erkennen.

5.7.2 Umsetzung von **67** mit BCl_3

Durch die Umsetzung des Triborans(5) **67** mit BCl_3 könnten Dimethylaminogruppen in 1,3-Stellung durch Chloratome ersetzt werden. Für die chlorierten Boratome im Triboran(5) **68** erwartet man ^{11}B -chemische Verschiebungen bei 85-95 ppm. **68** wäre eine geeignete Ausgangsverbindung für die Herstellung von Triboracyclopropanen des Typs **17A** bzw. **17A**²⁻ (Kap. 5.1).



Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung von **67** mit BCl_3 in Et_2O /Pentan bei -70°C zeigte drei Signale bei 86, 53 und 30 ppm. Die Signale bei 86 und 53 ppm könnten dem Triboran(5) **68** und das Signal bei 30 ppm dem Chlor-bis(dimethylamino)boran $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ zugeordnet werden. Um zu kontrollieren, dass durch BCl_3 keine B-B-Bindungsbruch entstanden ist, wurde in die gleiche NMR-Probe der vorherigen Messung wenig $\text{Me}_3\text{N-SiMe}_3$ gegeben und anschliessend noch einmal ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen. Man beobachtete zwei Signale bei 51 und 61 ppm im Verhältnis 2:1, die auf die Rückbildung des Triborans(5) **67** hinweisen. Versuche, das Triboran(5) **68** zu isolieren, blieb erfolglos. **68** zersetzt sich bereits ab 0°C .

5.7.3 Umsetzung von **67** mit ClB(OMe)_2

5.7.3.1 Darstellung des 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3-trichlor-2-dimethylammonium-triborans(**6**) **69**

Nach der Umsetzung von **67** mit einem Überschuss an ClB(OMe)_2 bei 0°C zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum neben den Edukt-Signalen bei 51 und 61 ppm noch zwei zusätzliche Signale bei 87 und 6 ppm. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel (CH_2Cl_2) im Vakuum wurde eine klebrige gelbe Substanz erhalten, aus deren Lösung in Pentan bei -30°C einige farblose Kristalle ausfielen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Anhand dieser röntgenographischen Kristallstrukturanalyse konnte die Konstitution des Triborans(**6**) **69** nachgewiesen werden. Die Abbildung **82** zeigt die Struktur von **69** im Kristall. In Tabelle 17 sind die ausgewählten Bindungslängen und -winkel von **69** aufgeführt.

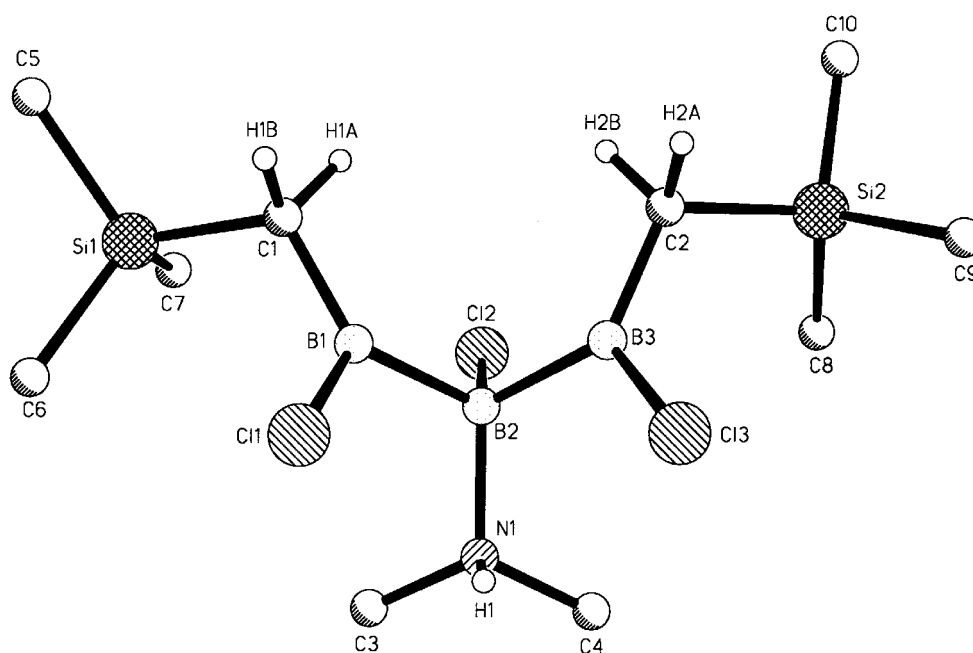
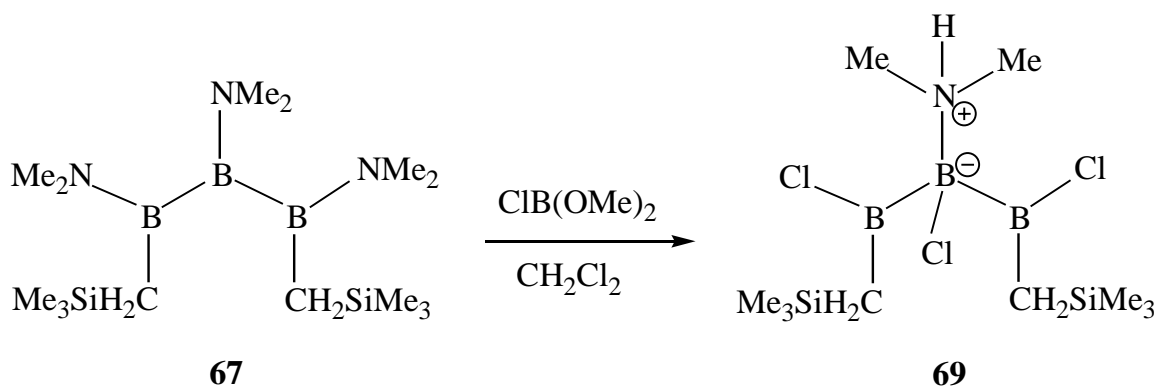
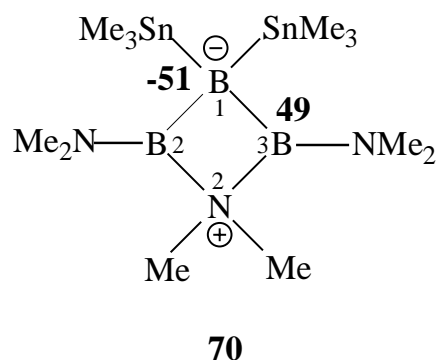


Abb. 82: Struktur von **69** im Kristall.

Tab. 17: Ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **69**. In klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-B2	170.6(4)	B1,B2,B3	100.0(2)
B2-B3	170.3(4)	B2,B1,C1	129.1(2)
B1-Cl1	179.8(3)	B2,B3,C2	126.3(2)
B2-Cl2	190.0(3)	B1,C1,Si1	114.2(2)
B3-Cl3	181.1(3)	B1,B2,N1	112.6(2)
B1-C1	154.1(4)	C1,B1,B2,B3	89.7(3)
B2-N1	160.2(3)	Cl1,B1,B2,N1	37.9(3)
C1-Si1	189.5(3)	C3,N1,B2,B1	61.7(3)
N1-H1	80.0(3)		



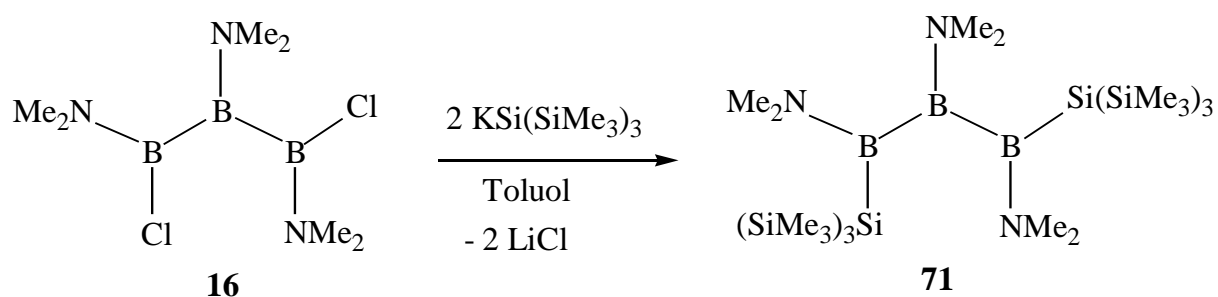
Die B-B-Bindungen in **69** sind um ca. 3 pm kürzer als in den Triboranen(5) **50a,c** und **55** (Tab.12 u. 13). Die B-C-Bindungen in **69** sind im Vergleich zu denen von **65** um ca. 5 pm kürzer (Tab. 15). Die B2-Cl2-Bindung ist um ca. 10 pm länger als die B1-Cl1- und B3-Cl3-Bindungen. Die B2-N1-Bindung in **69** ist mit 160.2 pm gleich lang wie die B2-N2- bzw. B3-N2-Bindungen (160.5 bzw. 160.3 pm) in **70**.^[52] In **69** bzw. am Ring-N-Atom von **70** gibt es keine π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen, da das tetrakoordinierte Stickstoffatom keinen Donor-Charakter mehr besitzt.

Das Proton am Stickstoffatom bzw. das Chloratom am zentralen Boratom in **69** stammen wahrscheinlich aus der Salzsäure (HCl), die bei der Herstellung des Chlor-dimethoxyborans $\text{ClB}(\text{OMe})_2$ aus BCl_3 und $\text{B}(\text{OMe})_3$ in geringer Menge durch Hydrolyse entsteht. Versuche, das Triboran(6) **69** durch Umkristallisation von **67** in präparativem Massstab abzutrennen, war erfolglos.

5.8 Darstellung von Triboranen(5) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppen

5.8.1 Synthese des 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,2,3-tris(dimethylamino)-triborans(5) **71**

Das Triboran(5) **16**^[15] reagiert mit zwei Äquivalenten $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[53] in Toluol bei 0°C in einer Ausbeute von 95% zum Triboran(5) **71**. Die Konstitution von **71** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



5.8.2 Kristallstruktur von **71**

Aus einer gesättigten Pentan-Lösung von **71** fielen bei 0°C über Nacht farblose Kristalle aus. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Die Abbildung 83 zeigt die Struktur von **71** im Kristall.

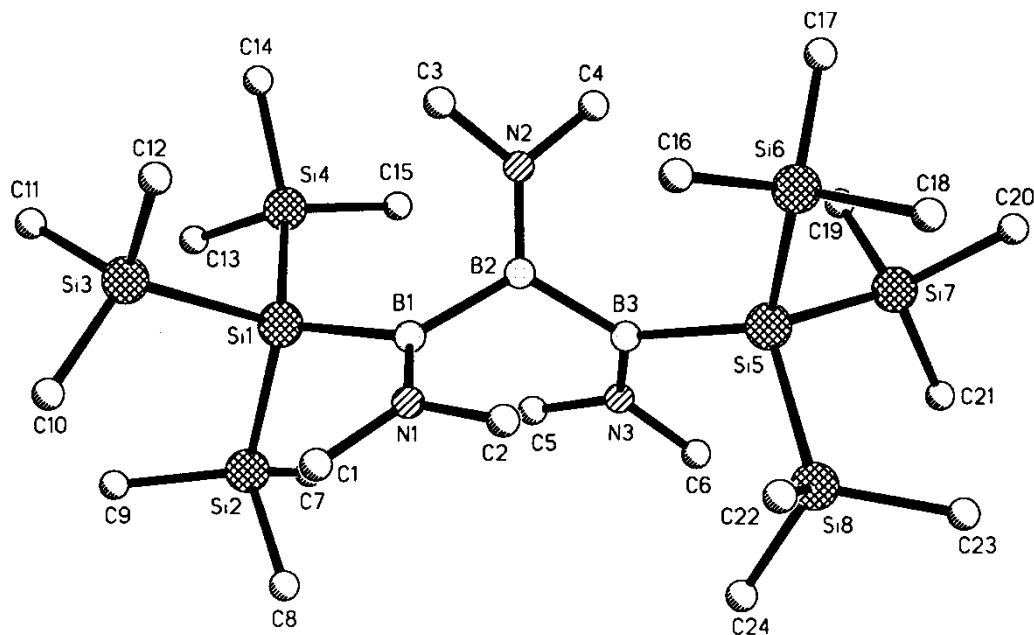


Abb. 83: Struktur von **71** im Kristall.

Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **71**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-B2	172.1(3)	B1,B2,B3	122.7(2)
B2-B3	172.9(3)	B1,B2,N2	117.4(2)
B1-N1	139.6(2)	B3,B2,N2	119.9(2)
B2-N2	140.4(2)	N1,B1,B2	120.2(2)
B3-N3	139.6(3)	N1,B1,Si1	118.6(1)
B1-Si1	209.6(2)	C2,N1,B1,B2	0.3(3)
Si1-Si3	237.4(1)	C3,N2,B2,B1	12.0(3)
		C5,N3,B3,B2	3.6(3)

Die B-B- und B-N-Abstände in **71** sind fast gleich lang wie in den Triboranen(5) **50a,c** und **55** (Tab. 12 u. 13). Die Me₂N-Gruppen sind wie erwartet nahezu planar zu den jeweiligen Borebenen orientiert. Zum Vergleich siehe auch die Struktur-Daten des Triborans(5) **73** (Kap. 5.8.5.3).

5.8.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **71**

Die Struktur von **71** folgt aus den NMR-Spektren, die in den Abbildungen 84-86 dargestellt sind.

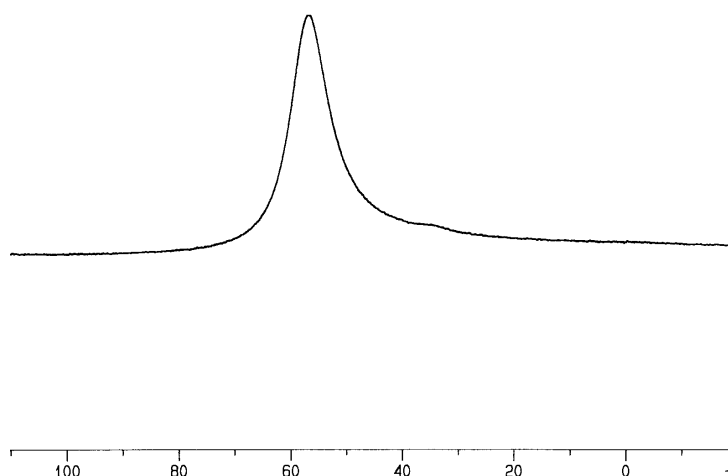


Abb. 84: ¹¹B-NMR-Spektrum (96 MHz) von **71** in C₆D₆ bei RT.

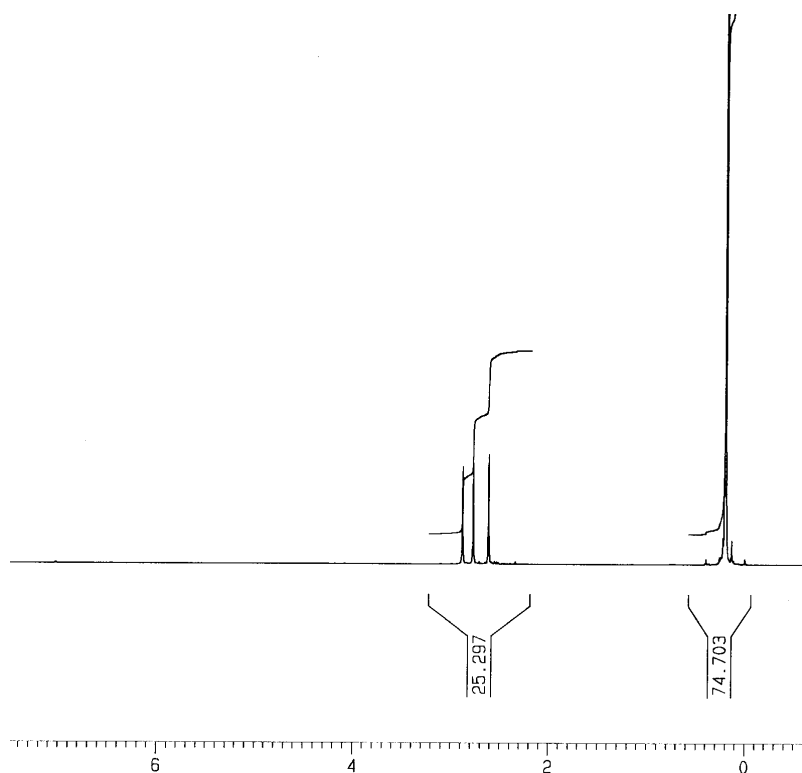


Abb. 85: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **71** in C_6D_6 bei RT.

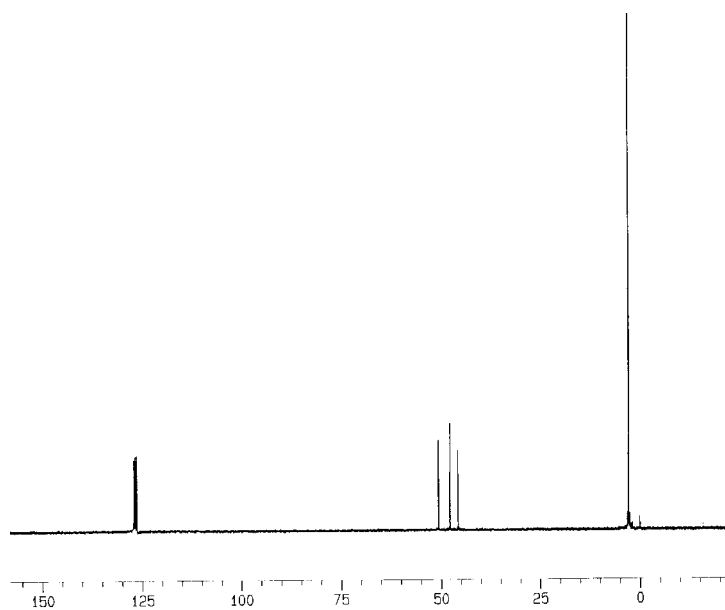


Abb. 86: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **71** in C_6D_6 bei RT.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **71** zeigt nur ein Signal bei 57 ppm für zwei unterschiedlich substituierte Boratome. Das Signal des zentralen Boratoms ist von dem Signal der terminal Boratome überlappt. In ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind jeweils drei Signale für die Me_2N -Gruppen und ein Signal für die Me_3Si -Gruppen zuerkennen.

5.8.4 Umsetzung von **71** mit Li-Pulver

Nach der Umsetzung des Triborans(5) **71** mit Li-Pulver in THF bei RT findet man im ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts zwei Signale bei 64 und 45 ppm im Verhältnis 1:1 und ein relativ scharfes Signal bei -38 ppm (siehe Abb. 87), das ein klassisch-tetrakoordiniertes Boratom anzeigt. Für das planar-tetrakoordinierte Boratom in **72** erwartet man eine ^{11}B -chemische Verschiebungen im Bereich um 50 ppm.^[20]

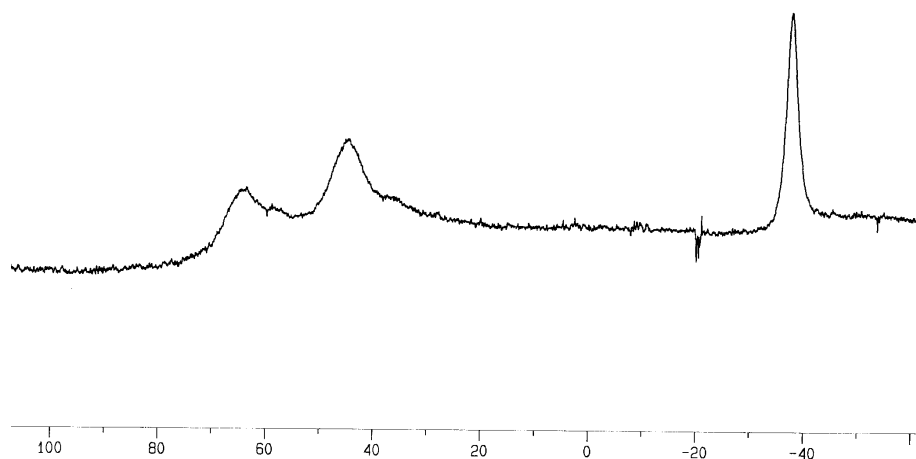
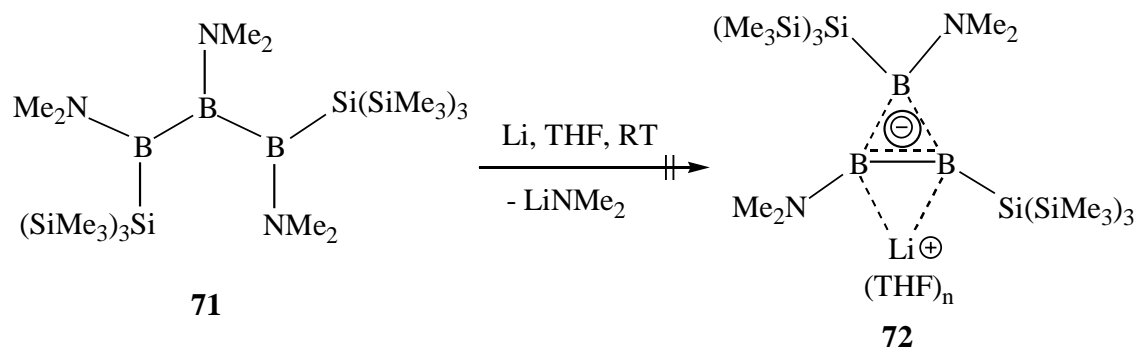


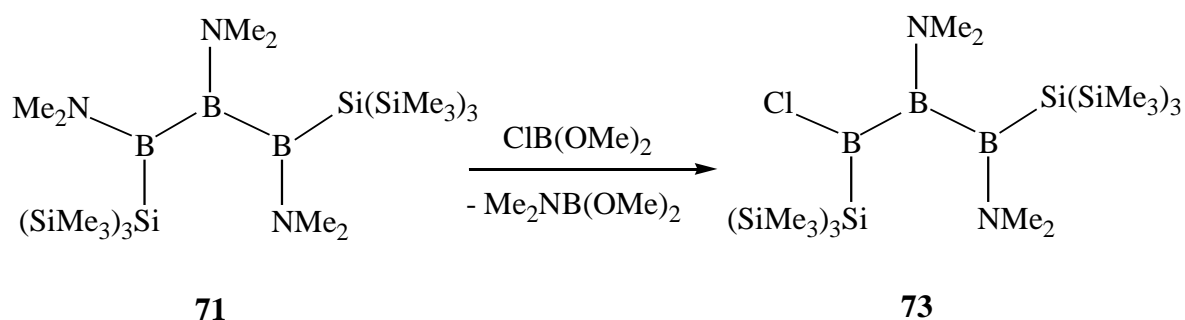
Abb. 87: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) des Rohprodukts der Umsetzung von **71** mit Li-Pulver in THF bei RT.

Nach der Aufarbeitung des Rohprodukts wurde ein gelber Feststoff erhalten, aus dessen Lösung in Pentan bei -30°C gelbe Kristalle ausfielen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigte, dass $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_3$ auskristallisiert war. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Mutterlauge beobachtete man Signale bei 59, 35, -3 und -12 ppm. Aus der Mutterlauge konnten keine Kristalle erhalten werden.

5.8.5 Umsetzung von 71 mit ClB(OMe)_2

5.8.5.1 Synthese des 2,3-Bis(dimethylamino)-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-Chlortriborans(5) 73

Durch die Umsetzung des Triborans(5) 71 mit einem Überschuss an ClB(OMe)_2 in CH_2Cl_2 bei -50°C erhält man das Triboran(5) 73 als gelben Feststoff, dessen Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert ist.



5.8.5.2 Kristallstruktur von 73

Das Triboran(5) 73 kristallisiert aus CH_2Cl_2 bei -30°C in Form gelber Nadeln. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach der üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Die Abbildung 88 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse von 73.

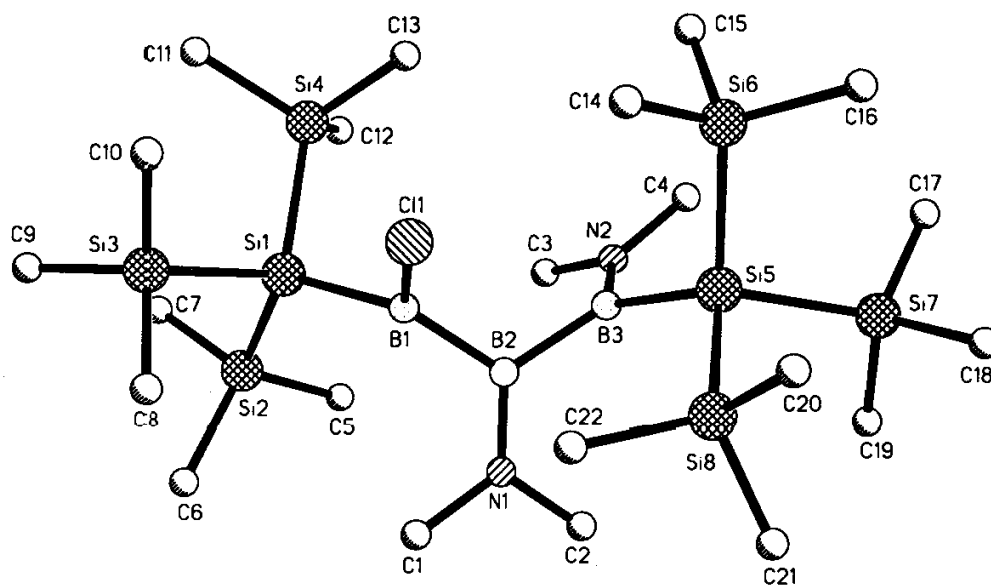


Abb. 88: Struktur von 73 im Kristall.

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **73**. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-B2	168.5(3)	B1,B2,B3	115.0(2)
B2-B3	170.7(3)	B1,B2,N1	122.5(2)
B1-C11	178.7(2)	N1,B2,B3	122.4(2)
B2-N1	139.1(3)	B2,B1,C11	114.9(2)
B3-N2	140.3(3)	C11,B1,Si1	111.7(1)
B1-Si1	203.4(2)	C2,N1,B2,B3	-3.6(3)
B3-Si5	207.3(2)	C4,N2,B3,Si5	-1.6(3)
Si1-Si3	236.1(1)	C11,B1,B2,B3	-64.5(2)

Die B-B-Bindungen in **73** sind um ca. 3 pm kürzer als in **71** (Tab. 18). Die B1-C11-Bindung ist mit 178.7 pm fast gleich lang wie B1-C11-Bindung in **69** (179.8 pm). Die kurzen B-N-Abstände sind mit denen von **71** identisch und zeigen die erwartete π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen an. Die B1-Si1- bzw. B3-Si5-Bindungen in **73** sind um 6.2 bzw. 2.4 pm kürzer als in **71**.

5.8.5.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **73**

In den Abbildungen 89-91 sind die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **73** dargestellt.

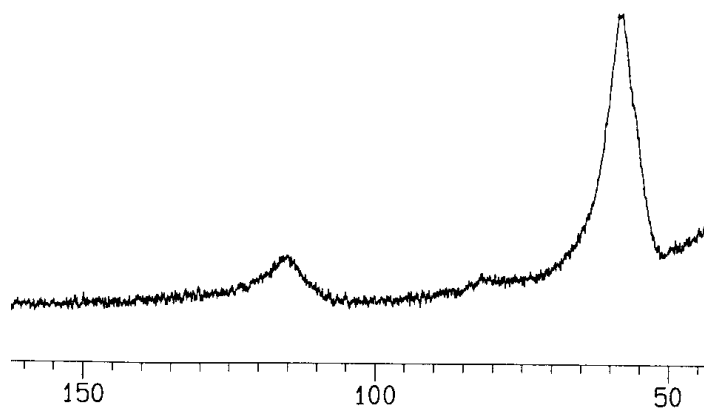


Abb. 89: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) von **73** in C_6D_6 bei RT.

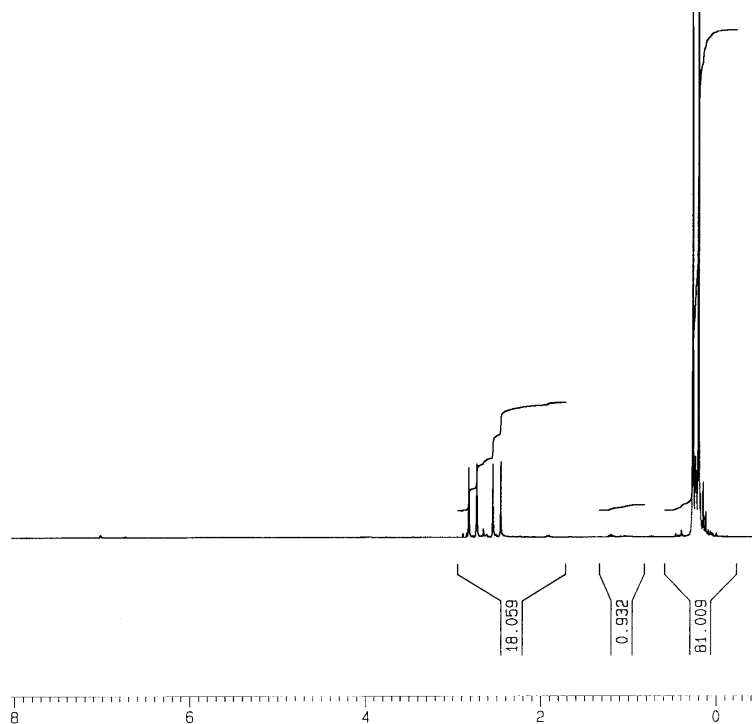


Abb. 90: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **73** in C_6D_6 bei RT.

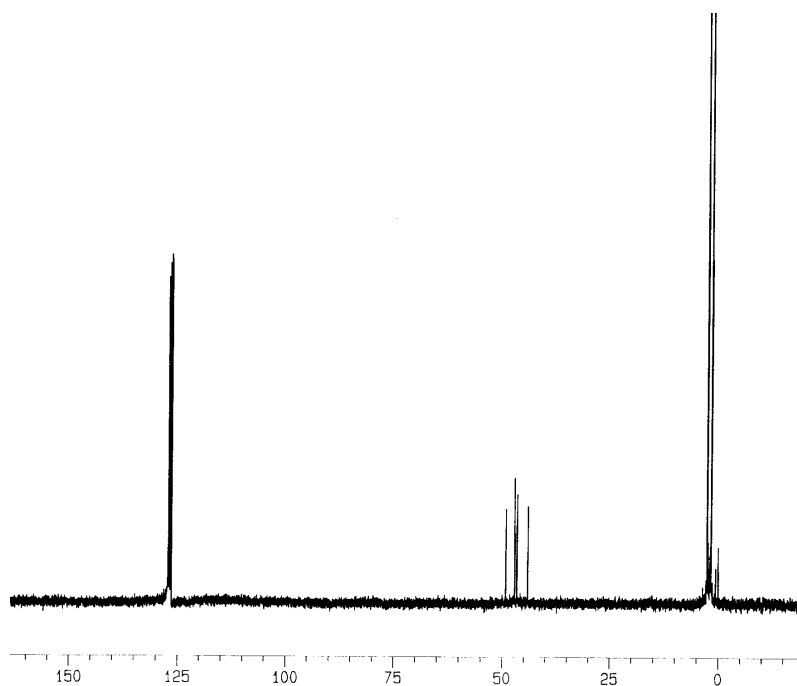


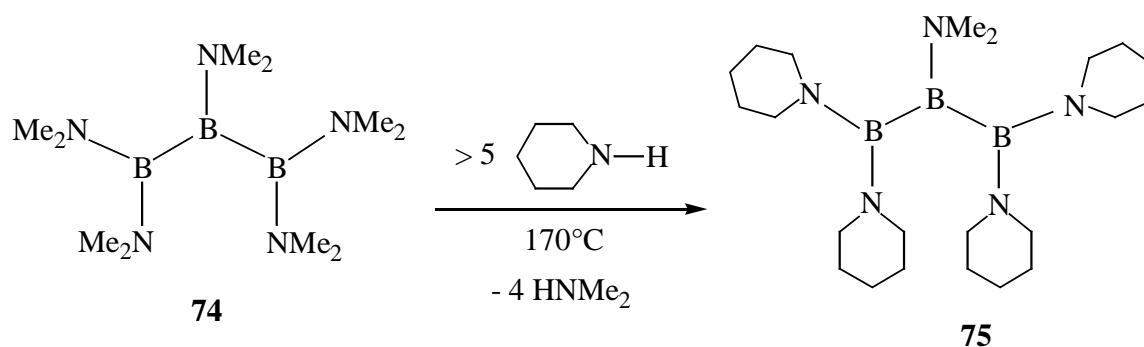
Abb. 91: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **73** in C_6D_6 bei RT.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **73** findet man zwei Signale bei 115 und 59 ppm. Das Signal bei 115 ppm wird dem chlordgebundenen Boratom zugeordnet. In ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **73** sind jeweils vier Signale für die Me_2N -Gruppen und zwei Signale für die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppen zu erkennen.

5.9 Darstellung von Triboranen(5) mit Piperidino- und Tris(trimethylsilyl)silylgruppen

5.9.1 Synthese des 2-Dimethylamino-1,1,3,3-tetrapiperidinotriborans(5) **75**

Bei der Umsetzung des Triborans(5) **74**^[15] mit einem Überschuss an Piperidin bei 150°C konnten vier Dimethylaminogruppen in **74** durch Piperidinogruppen ersetzt werden. Nach der Umkristallisation aus Pentan wurde das Triboran(5) **75** in einer Ausbeute von 80% erhalten.



5.9.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **75**

Die Struktur von **75** ergibt sich aus den NMR-Spektren, die in Abbildungen 92-94 dargestellt sind.

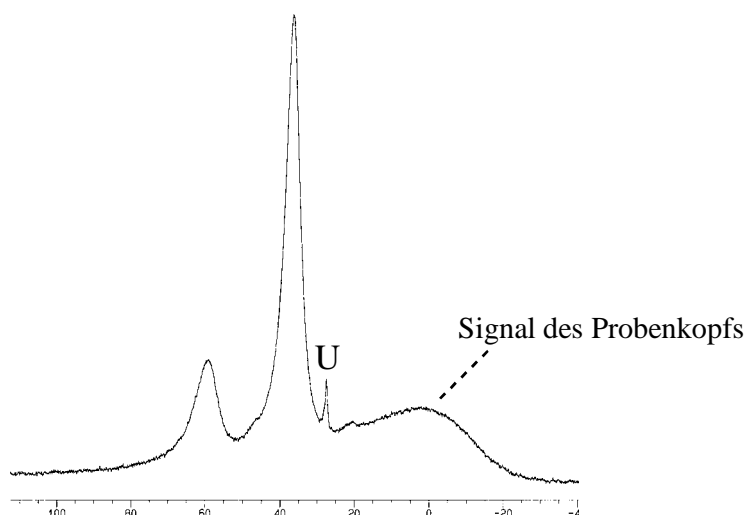


Abb. 92: ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz) von **75** in CDCl_3 bei RT.

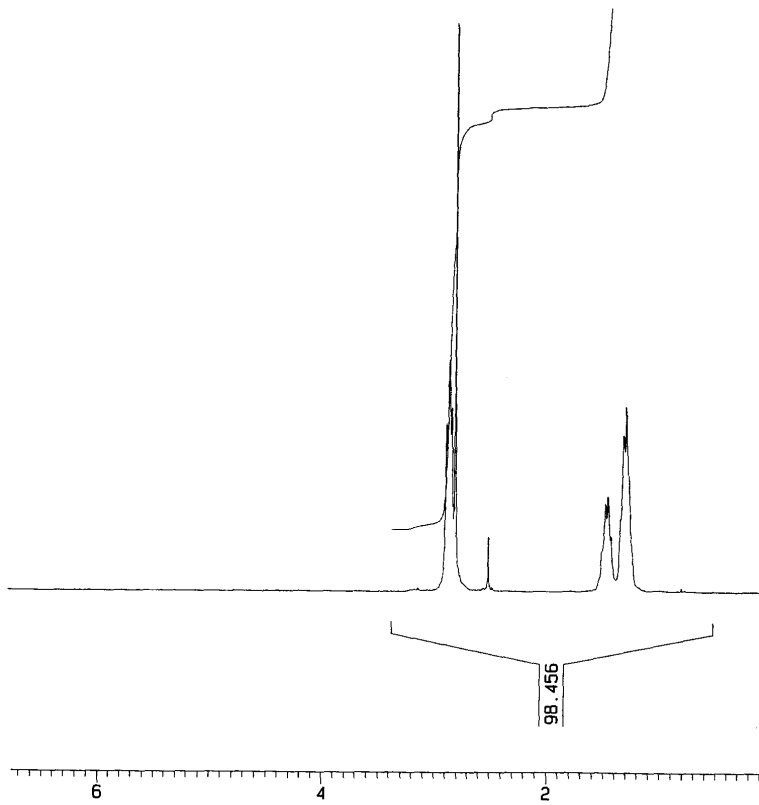


Abb. 93: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) von **75** CDCl_3 bei RT.

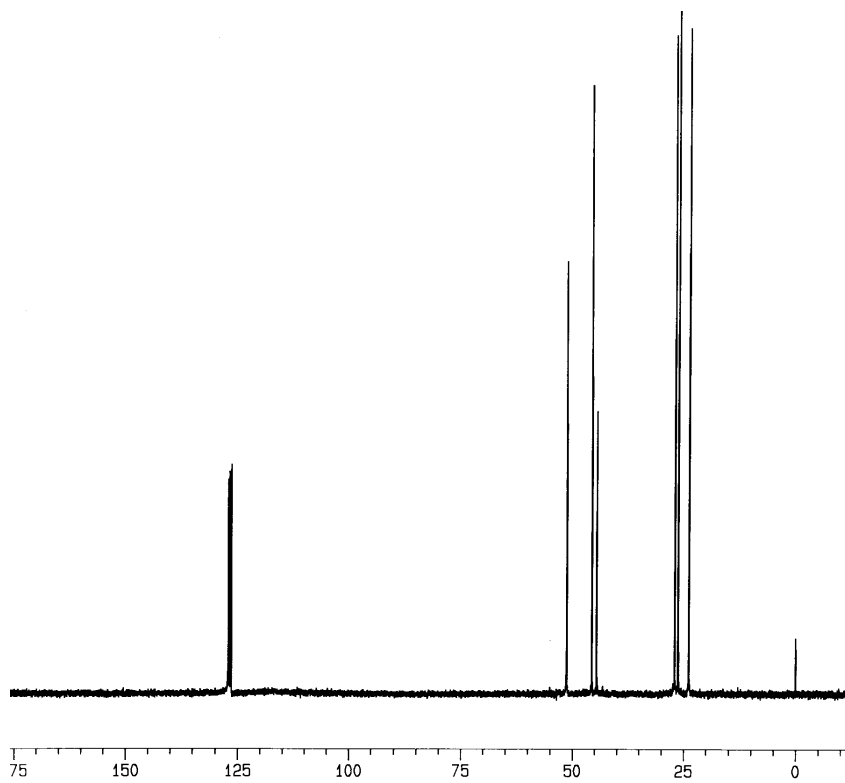
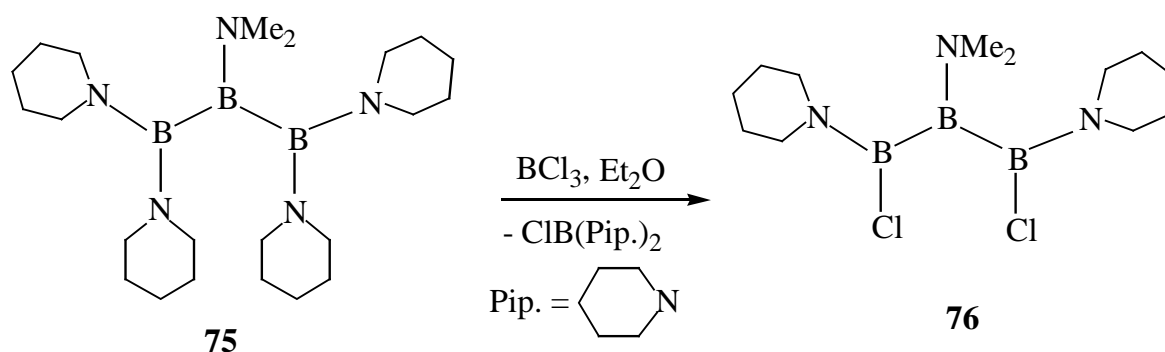


Abb. 94: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (50 MHz) von **75** in CDCl_3 bei RT.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **75** zeigt zwei Signale bei 37 und 59 ppm im Verhältnis 2.1. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man drei Signale bei 2.88 (t), 1.47(m) und 1.33 (m) ppm für die Wasserstoffatome der Piperidinogruppen und ein Signal bei 2.82 (s) ppm für die Dimethylaminogruppe. In ^{13}C -NMR-spektrum sind drei Signale bei 49.7, 28.3 und 25.8 ppm für die Piperidinogruppen und ein Signal bei 46.4 ppm für die Me_2N -Gruppe zu erkennen.

5.9.3 Synthese des 1,3-Dichlor-1,3-dipiperdino-triborans(5) **76**

Das Triboran(5) **76** wurde bei der Umsetzung von **75** mit einem Überschuss an BCl_3 in Et_2O bei -70°C erhalten. **76** lässt sich durch Umkristallisation aus Pentan bei -3°C von ebenfalls entstandenen Chlor-dipiperidinoboran abtrennen.



5.9.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **76**

Die Struktur von **76** geht aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervor, die in den Abbildungen 95-97 dargestellt sind.

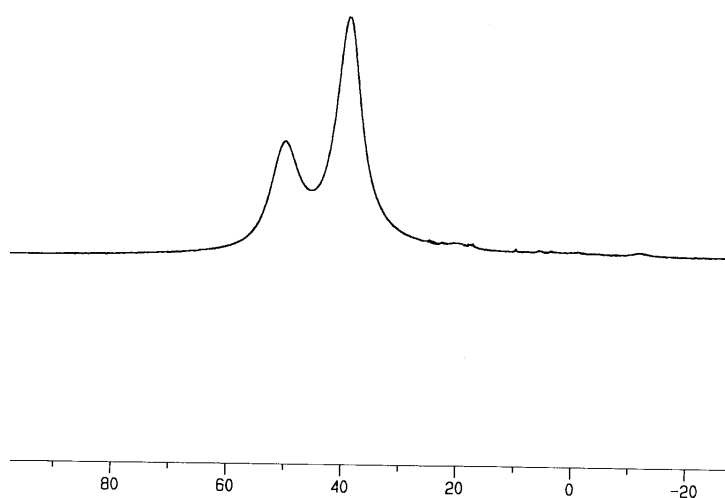


Abb. 95: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **76** in C_6D_6 bei RT.

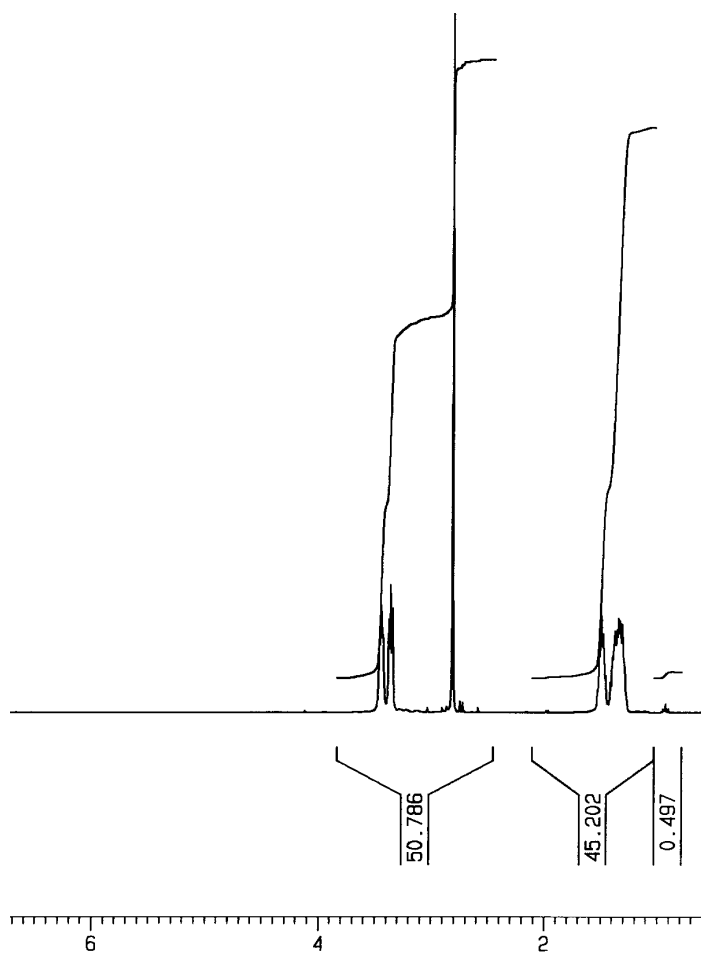


Abb. 96: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) von **76** in C_6D_6 bei RT.

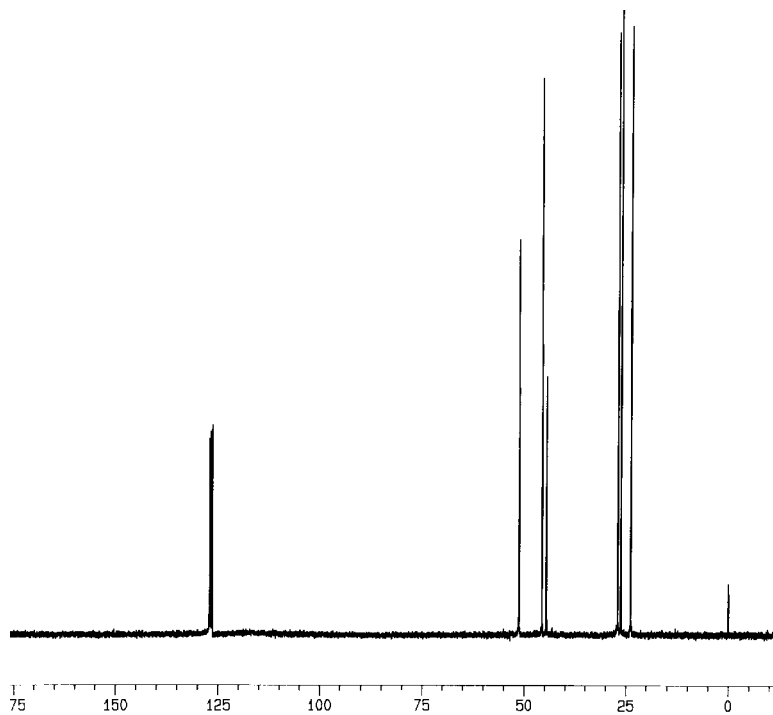


Abb. 97: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz) von **76** in C_6D_6 bei RT.

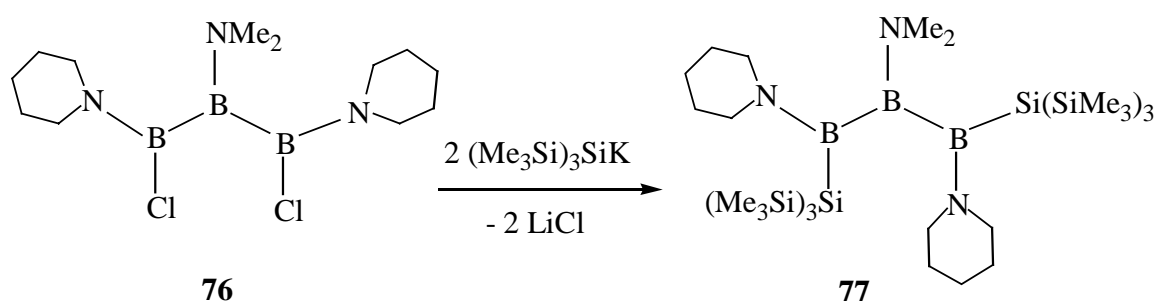
Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **76** findet man zwei Signale bei 39 und 50 ppm im Verhältnis 2:1. Für das Triboran(5) **16** wurden zwei Signale bei 40 und 50 ppm beobachtet^[15]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Triplets bei 3.41 und 3.32 ppm ($^3J(\text{H,H}) = \text{ca. } 5 \text{ Hz}$) und ein Multiplett bei 1.5 - 1.25 ppm für die Wasserstoffatome der Piperidinogruppen und ein Singulett bei 2.78 ppm für die Dimethylaminogruppe. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind fünf Signale für die Piperidinogruppen und ein Signal für die Me_2N -Gruppe zu erkennen.

5.9.4.1 Versuch zur Darstellung eines *bicyclo*-Tetraborans(4) des Typs **9** aus **76**

Bei der Umsetzung des Triborans(5) **76** mit K/Na-Legierung in Pentan oder Hexan erhielt man nach 30 stündigen Kochen unter Rückfluss eine braune Lösung, die im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei 59 und 47 ppm im Verhältnis 1:1, ein Signal bei 36 und ein scharfes Signal bei 28 ppm zeigte. Versuche, aus Et_2O , THF, DME, Pentan und Hexan die entstandenen Komponenten zu kristallisieren bzw. abzutrennen, waren erfolglos. Im Gegensatz zum Triboran(5) **16**^[15] ist **76** keine geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung eines *bicyclo*-Tetraborans(4) des Typs **9**, für das ^{11}B -Daten von 63, 41 und 6 ppm gefunden wurden (Kap. 2.1).

5.9.5 Synthese des 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,3-dipiperidino-2-dimethylamino-triborans(5) **77**

Das Triboran(5) **76** reagiert mit zwei Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$ ^[53] in Toluol bei 0°C in einer Ausbeute von 91% zum Triboran(5) **77**, das aus Pentan als weisser Feststoff kristallisiert.



5.9.5.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **77**

Die Konstitution von **77** ergibt sich aus den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die in den Abbildungen 98-100 dargestellt sind.

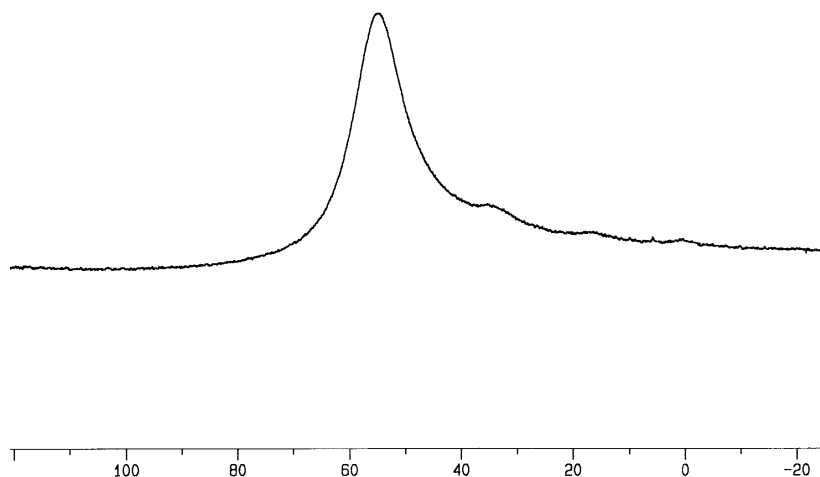


Abb. 98: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **77** in CDCl_3 bei RT.

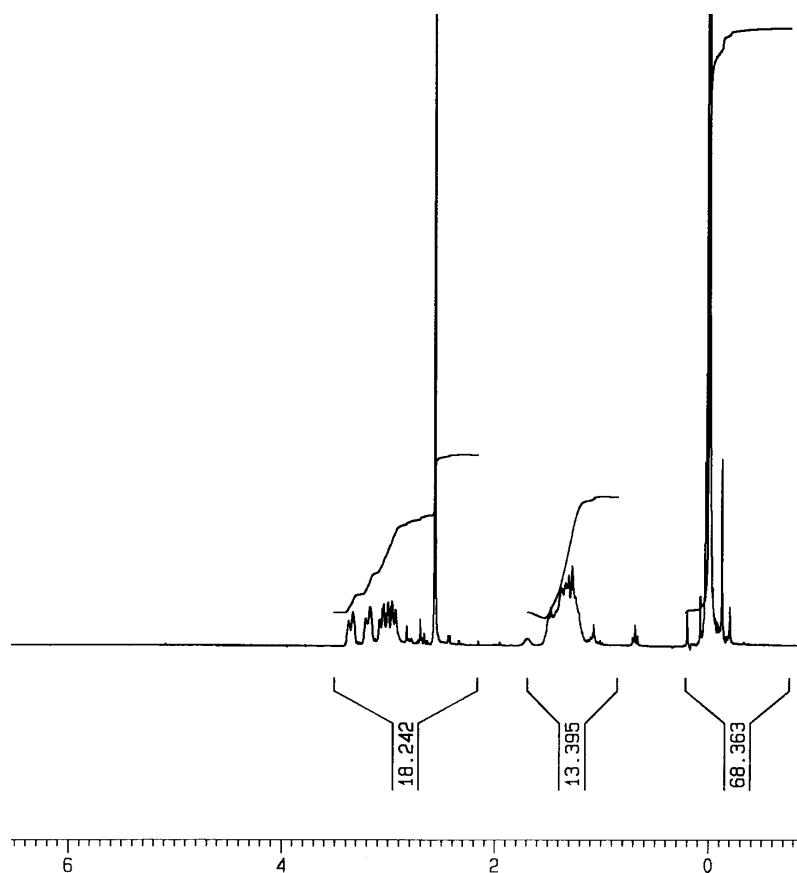


Abb. 99: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **77** in CDCl_3 bei RT.

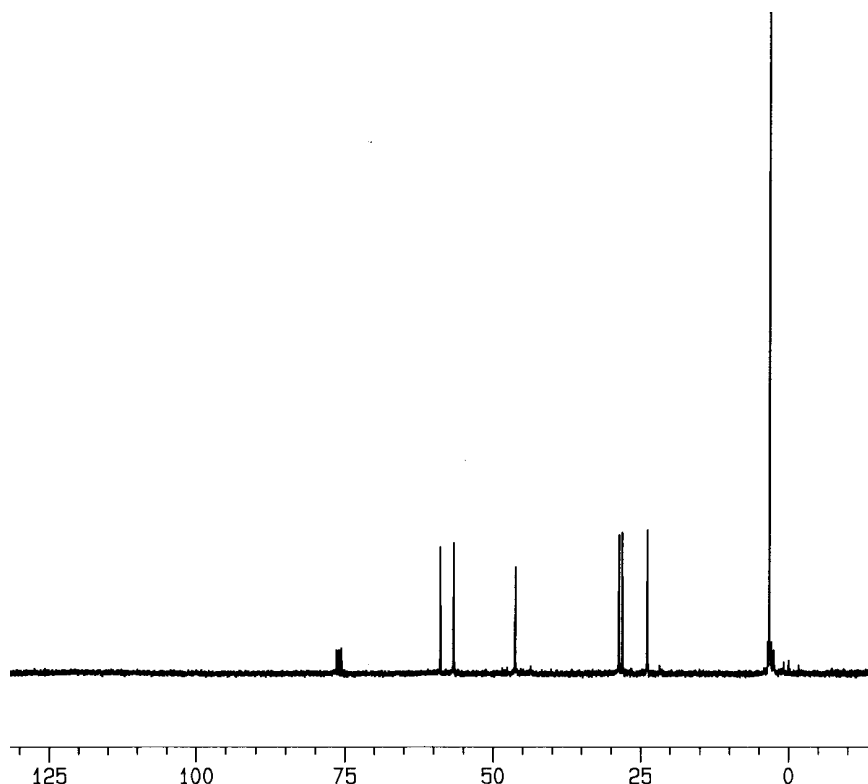
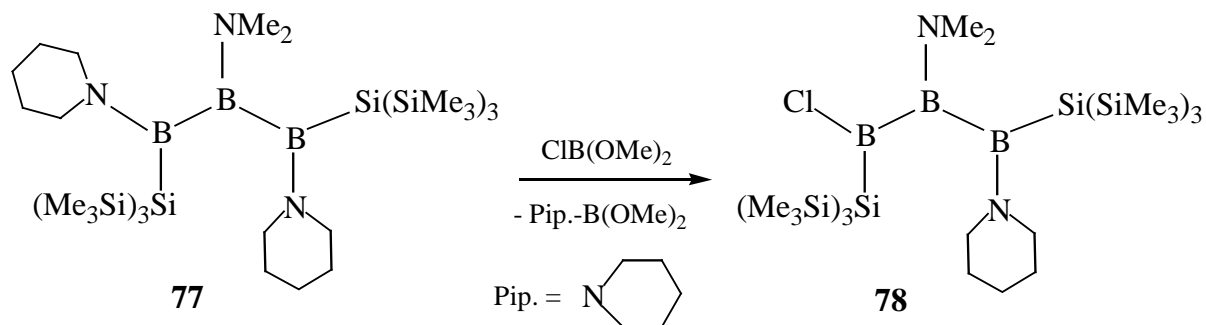


Abb. 100: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **77** in CDCl_3 bei RT.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **77** zeigt ein breites Signal bei 56 ppm. Für das Triboran(5) **71** (Kap. 5.8.1) wurde ein Signal bei 57 ppm beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum von **77** findet man im Bereich 3.33 - 2.93 ppm und bei 1.30 ppm Signale (Multipletts) für die Wasserstoffatome der Piperidinogruppen, ein Signal bei 2.56 ppm für die Me_2N -Gruppe und ein Signal bei 0.00 ppm für die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man fünf Signale bei 59.8, 57.6, 29.6, 29.1 und 24.9 ppm für die Piperidinogruppen, ein Signal bei 47.2 ppm für die Me_2N -Gruppe und ein Signal bei 4.2 ppm für die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppen.

5.9.6 Synthese des 1-Chlor-2-dimethylamino-3-piperidino-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-triborans(5) **78**

Das Triboran(5) **77** reagiert mit einem Überschuss an ClB(OMe)_2 in CH_2Cl_2 bei 0°C und anschliessend 5 Tage Rühren bei RT zum Triboran(5) **78**, das aus CH_2Cl_2 bei -30°C in Form gelber Kristalle ausfällt.



5.9.7 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **78**

Die Struktur von **78** folgt aus den NMR-Spektren, die in den Abbildungen 101-103 dargestellt sind. Sie stimmen gut mit denen von **73** (Kap. 5.8.5.2) überein.

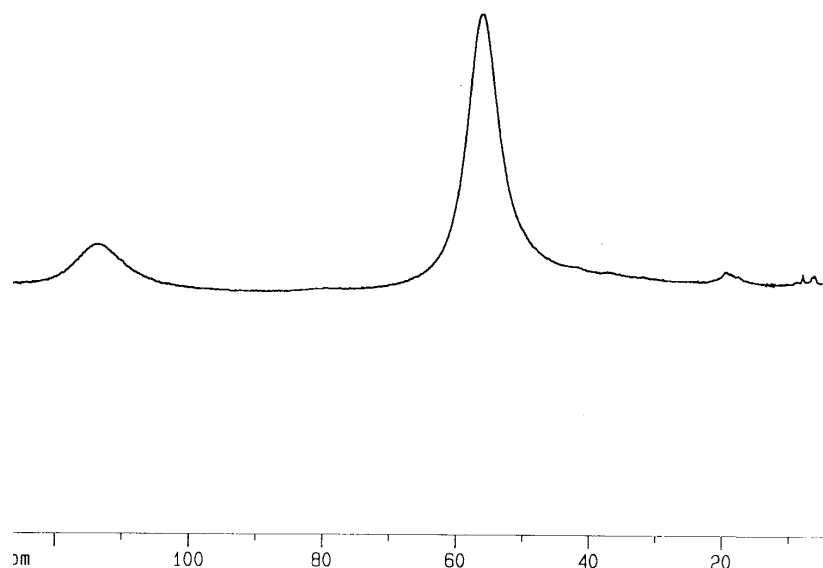


Abb. 101: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von **78** in C_6D_6 bei RT.

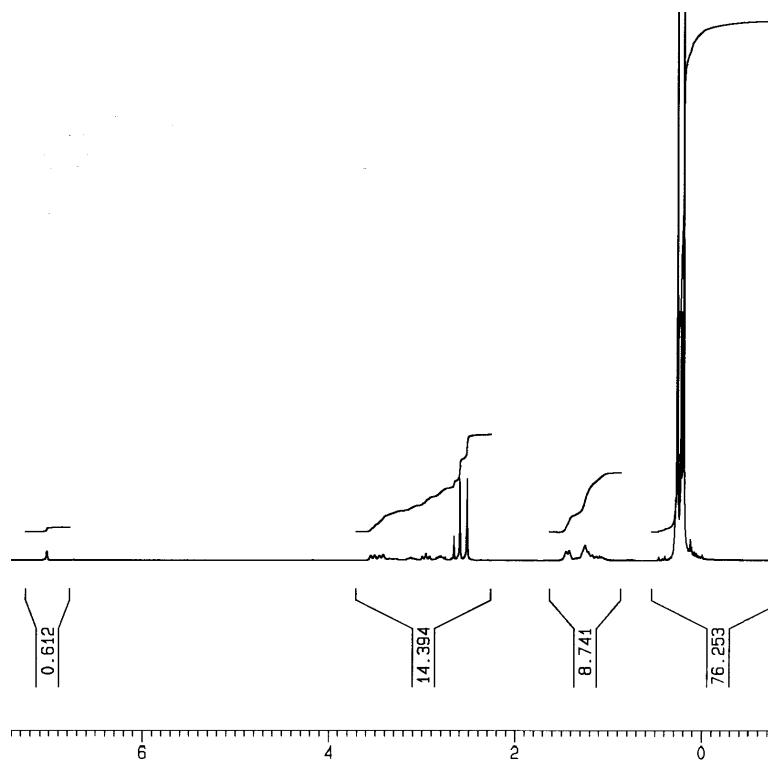


Abb. 102: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **78** in C_6D_6 bei RT.

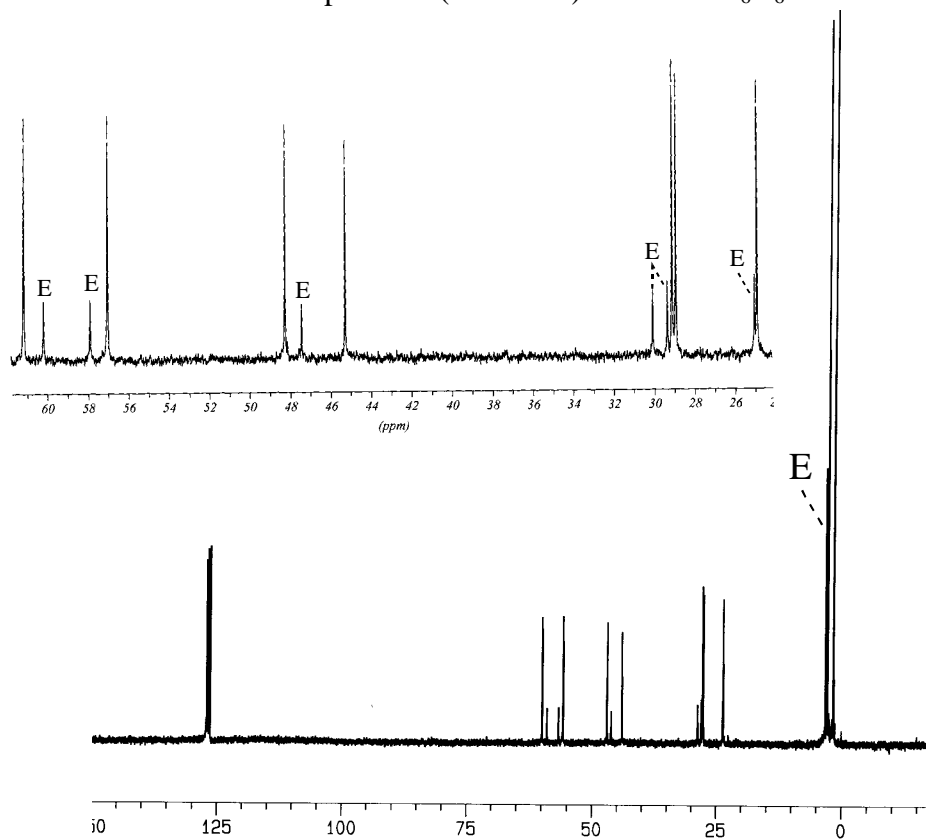


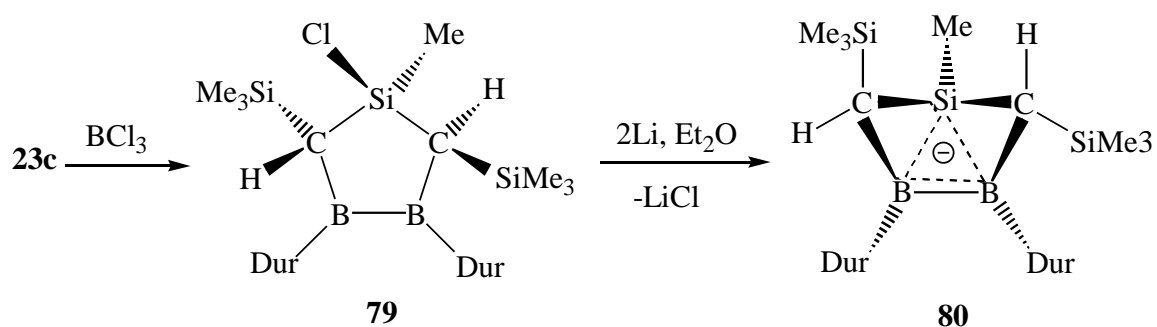
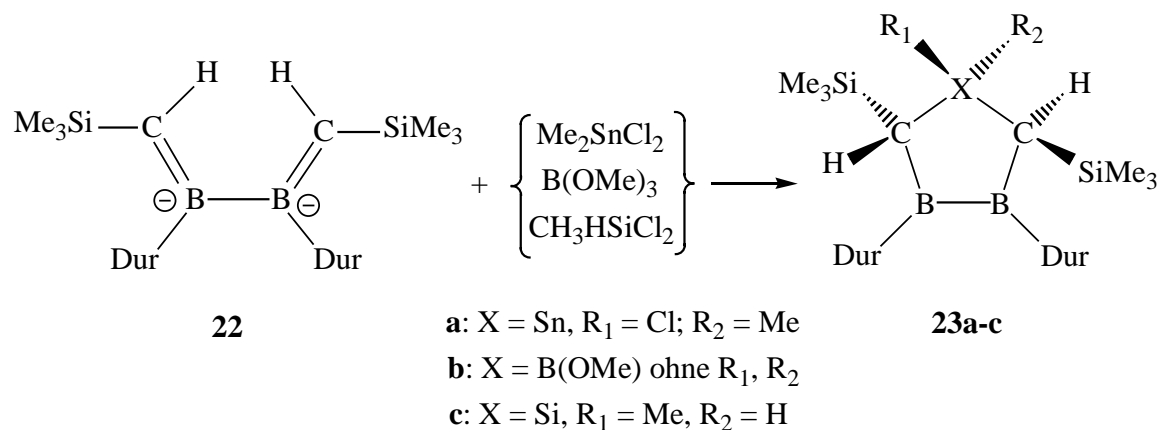
Abb. 103: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **78** in C_6D_6 bei RT.

Der Bereich 24 - 62 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt; E = Edukt.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **78** zeigt zwei Signale bei 56 und 114 ppm. Für das Triboran(5) **73** (Kap. 5.8.5.2) wurde zwei Signale bei 59 und 115 ppm beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum von **78** sind zwei Signale bei 2.78 und 2.70 ppm für die Me_2N -Gruppe und zwei Signale bei 0.44 und 0.38 für die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppen zu erkennen. Die Signale der Piperidinogruppe sind schwach bei 3.0 und 1.5 ppm zu sehen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt fünf Signale für die Piperidinogruppe, zwei Signale für die Dimethylaminogruppe und zwei Signale bei 4.2 und 3.0 ppm für die Tris(trimethylsilyl)silylgruppen.

6. Versuche zur Darstellung von Heterodiboracyclopentanen mit P, Ge und Ga als Gerüstatomen

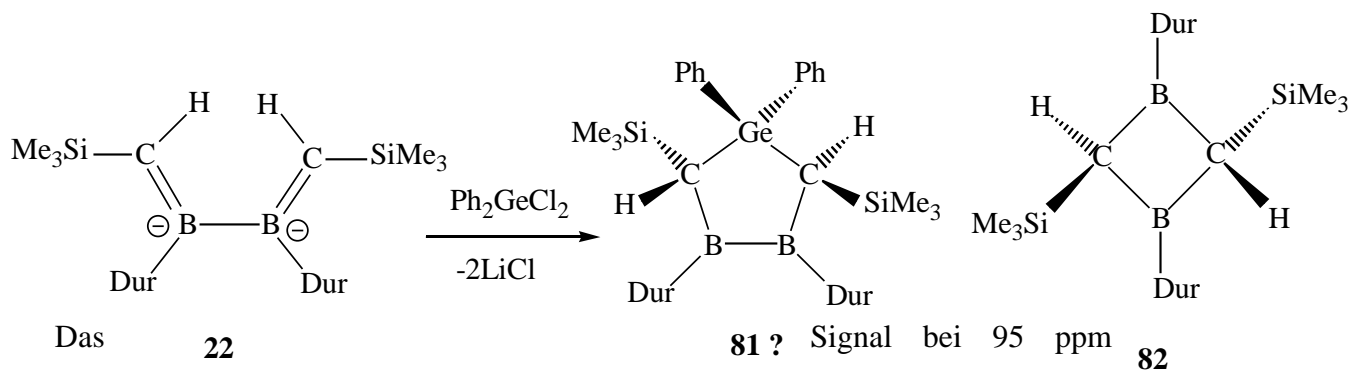
Aus dem 2,3-Diboratabutadien **22** wurden bisher die 1-Hetero-3,4-diboracyclopentane **23a** bzw. **23b**^[17] sowie das 1-Sila-3,4-diboracyclopentan-1-id **80** über **23c** und **79** hergestellt.^[18]



Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, aus **22** analoge Produkte mit Phosphor, Germanium und Gallium als Gerüstatomen zu synthetisieren.

6.1 Umsetzung von **22** mit Dichlordiphenylgermanium (Ph_2GeCl_2)

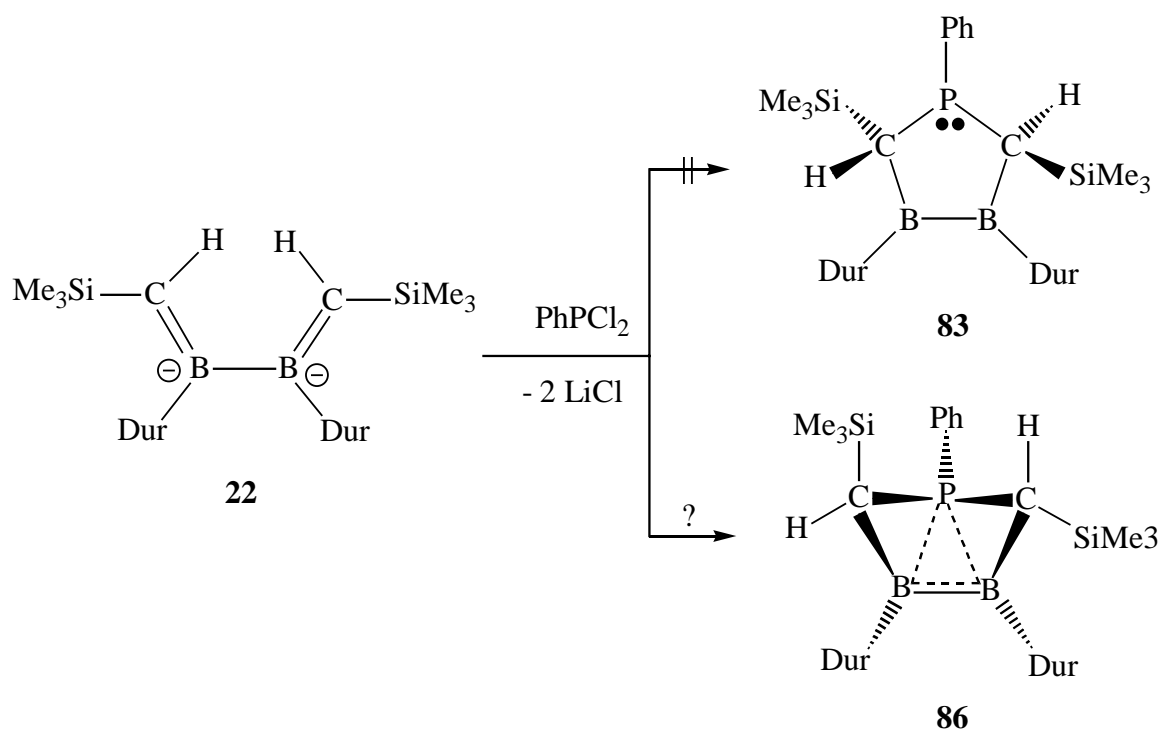
Bei der Umsetzung von **22**^[17] mit Ph_2GeCl_2 entsteht ein Produktgemisch, dessen ¹¹B-NMR-Spektrum drei Signale bei 95, 71 und 52 ppm im Verhältnis 1:1:2 zeigte.



könnte dem 1,1-Diphenyl-1-germa-3,4 diboracyclopentan **81** zugeordnet werden. Für das 1-Chlor-1-methyl-1-stanna-3,4-diboracyclopentan **23a**^[17] sowie für das 1-Methyl-1-sila-3,4-diboracyclopentan **23c**^[18] findet man im ¹¹B-NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei 97 ppm. Das Signal bei 71 ppm ist dem bekannten 1,3-Diboretan **82**^[54] zuzuordnen, das durch Oxidation von **22** mit Ph₂GeCl₂ entsteht. Die Bildung von **82** wurde auch bei der Oxidation von **22** mit Diiodmethan CH₂I₂ beobachtet.^[17] Das Signal bei 52 ppm zeigt Reste des Edukts **22**^[17] an. **81** konnte durch Umkristallisation nicht von **22** bzw. **82** abgetrennt und daher nicht vollständig charakterisiert werden.

6.2 Umsetzung von **22** mit Dichlorphenylphosphan (PhPCl₂)

Bei der Umsetzung von **22**^[17] mit PhPCl₂ in Et₂O bei -90°C und langsame Erwärmung auf RT entsteht ein Produktgemisch, dessen ¹¹B-NMR-Spektrum vier Signale bei 51, 44, 30 und -19 ppm zeigte.

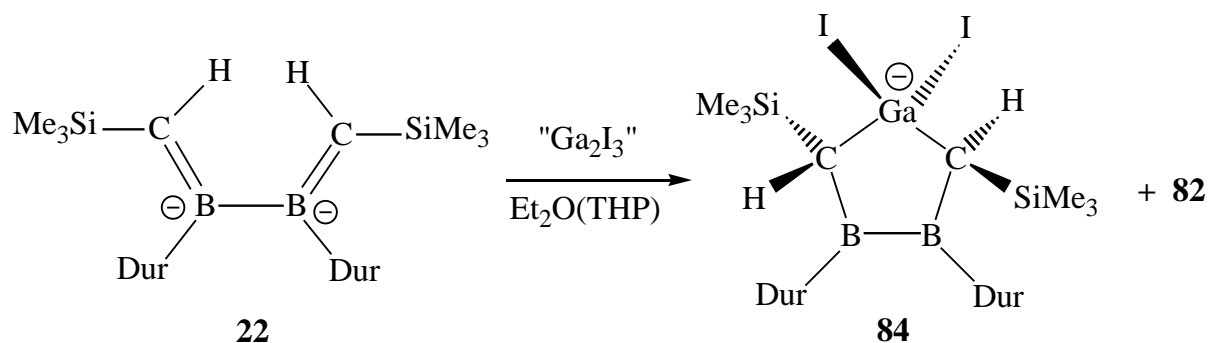


Für **83** erwartet man - wie für **23a** und **23c** - eine ¹¹B-chemische Verschiebung bei 90-97 ppm. Das freie Elektronenpaar am Phosphoratome könnte mit den leeren p-Orbitalen der benachbarten B-B-Einheit eine Dreizentren-Zweielektronen (3c,2e)-Bindung bilden, womit Verbindung **86** vorliegen würde (siehe auch **80**^[18], Kap. 6). Die Signale bei 44 bzw. 30 ppm könnten der Verbindung **86** zugeordnet werden. Das Edukt **22** zeigt eine ¹¹B-chemische Verschiebung bei 51 ppm.^[17] Versuche, durch Umkristallisation die entstandenen Komponenten voneinander zu trennen, war erfolglos.

6.3 Umsetzung von **22** mit "Ga₂I₃"

6.3.1 Synthese des 1,1-Diiodo-1-gallata-3,4-diboracyclopentans **84**

Das 2,3-Diboratabutadien **22**^[17] reagiert mit "Ga₂I₃"^[55a,b] in Et₂O(THP) bei -78 °C zum 1,1-Diiodo-1-gallata-3,4-diboracyclopentan **84**. Neben **84** entsteht zu 30% das bekannte 1,3-Diboretan **82**.^[54] Die Struktur von **84** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



6.3.2 Kristallstruktur von **84**·Li(THP)₂

Das Lithiumsalz des 1,1-Diiodo-1-gallata-3,4-diboracyclopentans **84** kristallisiert aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -30°C in Form farbloser Plättchen. Ein geeigneter Kristall wurde von Frau Geiseler nach den üblichen Vorgehensweise (Kap. 2.2.1) vermessen. Abbildung 104 zeigt die Struktur von **84** im Kristall.

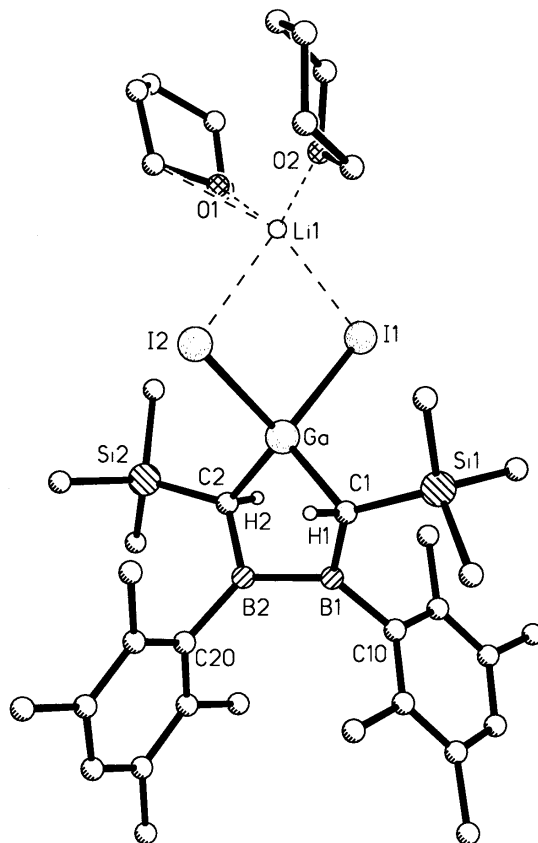
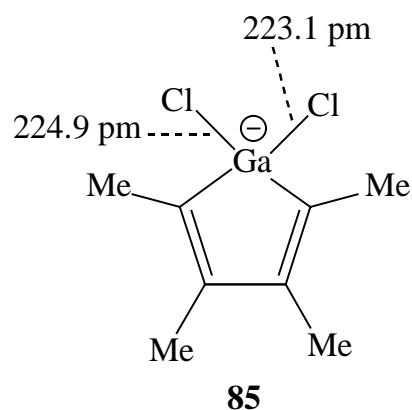
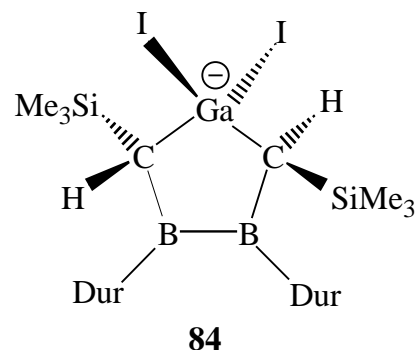


Abb. 104: Struktur von **84**·Li(THP)₂ im Kristall.

Tab. 20: Ausgewählte Bindungslänge [pm] und -winkel [°] von **84**-Li(THP)₂. In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Ziffern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
B1-B2	169.3(8)	C1,B1,B2	111.4(4)
B1-C1	156.3(7)	C2,B2,B1	110.8(4)
B1-C10	159.5(6)	B1,C1,Ga	94.9(3)
B2-C2	156.1(6)	B2,C2,Ga	95.3(3)
B2-C20	159.5(6)	C1,Ga,C2	102.5(2)
C1-Ga	203.4(4)	C1,Ga,I1	114.3(1)
C1-Si1	185.7(5)	I1,Ga,I2	98.9(2)
C1-H1	86(4)	Ga,I1,Li1	86.1(2)
C2-Ga	203.3(4)	O1,Li1,O2	110.4(5)
C2-Si2	185.3(5)	C1, B1,B2,C2	60.2(5)
C2-H2	84(5)	C2,Ga,C1,B1	14.4(3)
Ga-I1	264.8(1)	B1,B2,C2,Ga	-38.8(4)
Ga-I2	264.4(1)	B1,B2,C20,C25	89.2(5)
Li1-I1	277.6(1)	B2,B1,C10,C11	88.5(5)
Li1-I2	287.6(1)	C10,B1,B2,C20	75.3(6)
Li1-O1	188.2(1)	C10,B1,C1,Si1	-6.8(6)
Li1-O2	189.3(1)	Ga,I1,Li1,I2	1.8(2)



Der Kristall von **84**-Li(THP)₂ enthält noch zwei Toluol-Moleküle, die fehlgeordnet sind. In Abbildung 107 sind die Toluol-Moleküle nicht abgebildet. Die B1-B2-Bindung ist mit 169.3(8) pm um 3.7 pm kürzer als die B-B-Einfachbindung in **23a** mit 173.0(7) pm.^[17] Die B1-C1 bzw. B2-C2-Bindungen sind mit 156.3 und 156.1 pm fast gleich lang wie B-C-Bindungen in **23a** mit 156.9 bzw. 158.4 pm.^[17] Die Ga-I1- bzw. Ga-I2-Abstände sind um ca. 10 pm länger als entsprechend dem grösseren Kovalenzradius von Iod (128 pm) gegenüber Chlor (99 pm) zu erwarten war. Innerhalb des Fünfrings von **84** findet man unterschiedliche Winkel bzw. Torsionswinkel (Tab. 20) entsprechend der verzerrten, nicht planaren Struktur des Fünfrings. Die Gerüst-C-Atome tragen je eine Trimethylsilylgruppe in trans-Stellung zueinander. Die Durylringe stehen nahezu orthogonal zur jeweiligen sp²-Ebene der Boratome (B2,B1,C10,C11 = 88.5°, B1,B2,C20,C25 = 89.2°), wodurch die sterischen Wechselwirkungen minimiert werden.

6.3.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $84 \cdot \text{Li}(\text{THP})_2$

In den Abbildungen 105-107 sind ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $84 \cdot \text{Li}(\text{THP})_2$ dargestellt.

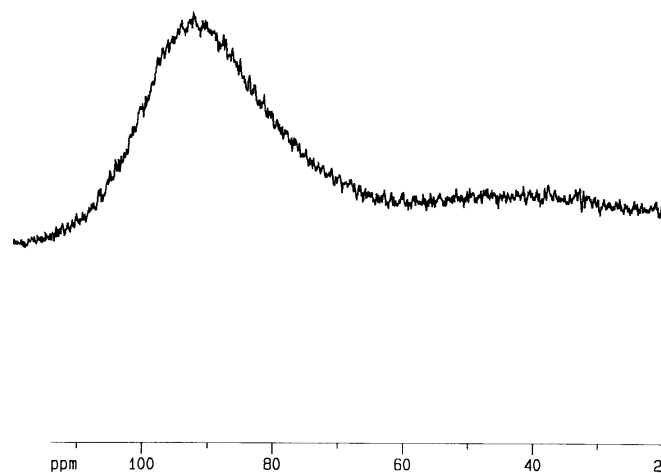


Abb. 105: ^{11}B -NMR-Spektrum (96 MHz) von $84 \cdot \text{Li}(\text{THP})_2$ in THF-d_8 bei RT.

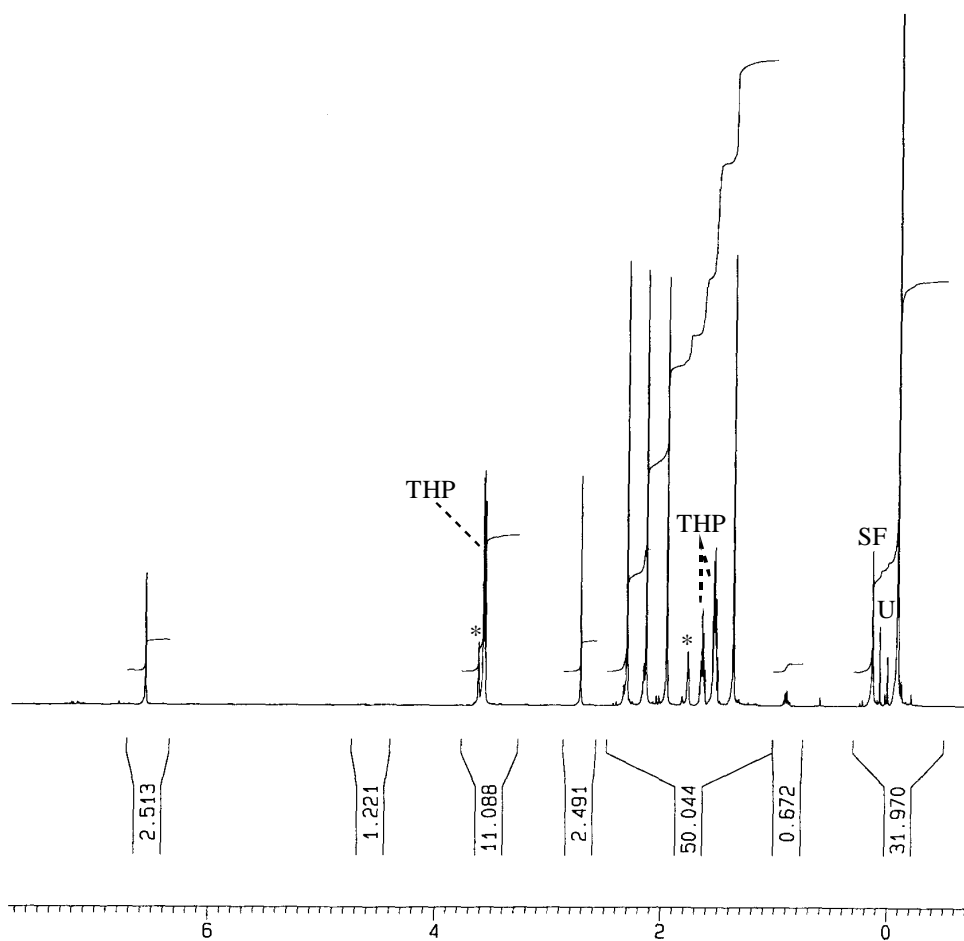


Abb. 106: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von $84 \cdot \text{Li}(\text{THP})_2$ in THF-d_8 bei RT.

Die Sterne kennzeichnen die Signale von THF-d_8 .

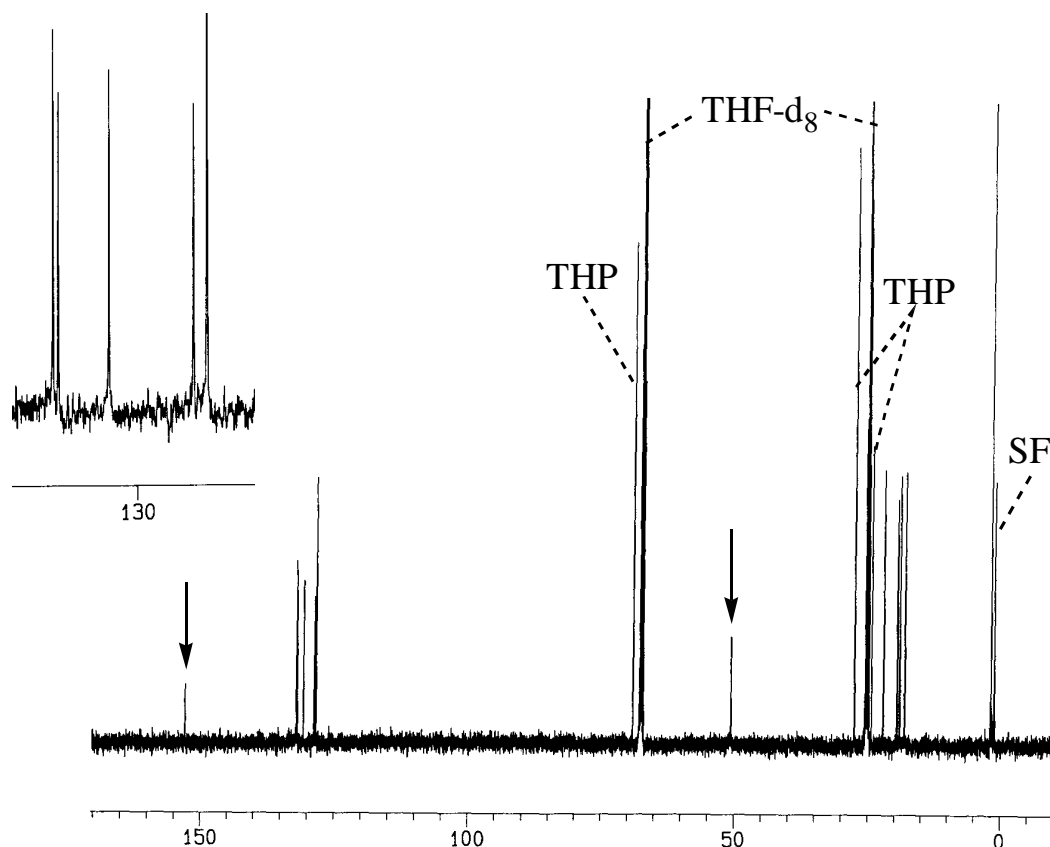
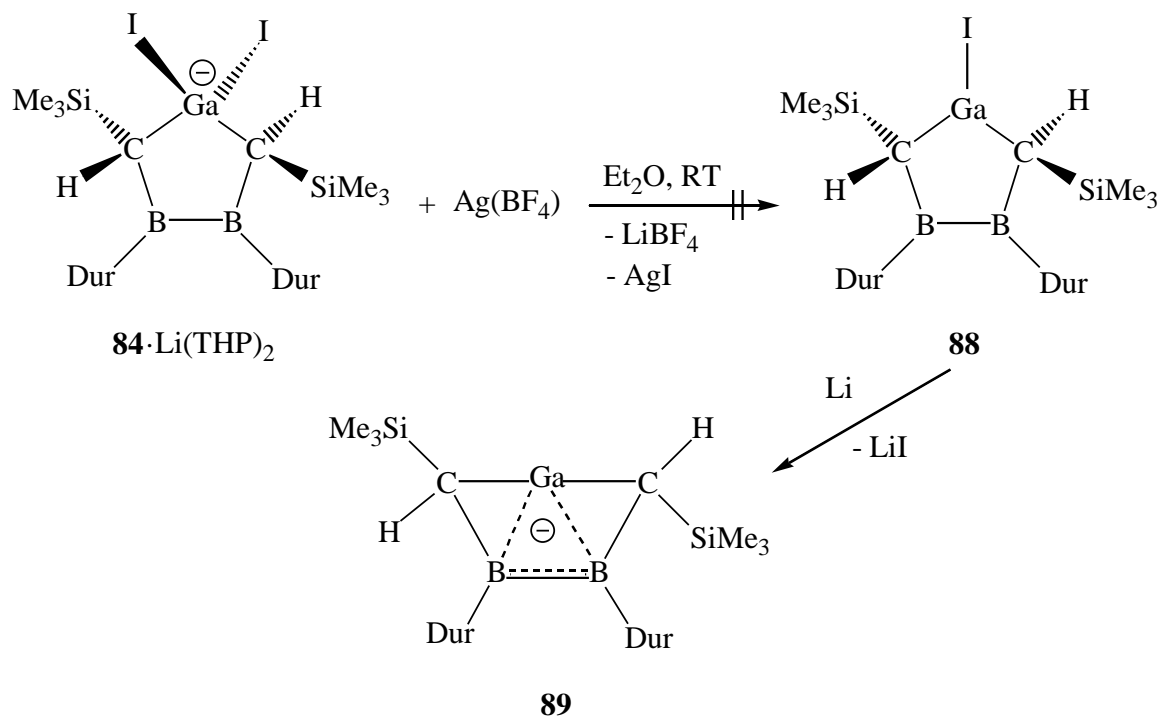


Abb. 107: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 93 \text{ ppm}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz) von **84**-Li(THP) $_2$ in THF- d_8 bei RT. Pfeile kennzeichnen die Signale der borgebundenen C-Atome. Der Bereich 128-132 ppm ist zusätzlich gespreizt dargestellt.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **84** zeigt ein breites Signal bei 93 ppm. Für **23a**^[17] und **23c**^[18] wurde jeweils ein Signal bei 97 ppm beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 6.56 ppm für die para-H-Atome, ein Signal bei 2.7 ppm für die H-Atome an den Gerüst-C-Atomen (CHGa), vier Signale bei 2.30, 2.14, 1.95 und 1.37 ppm für die Durylmethylgruppen und ein Signal bei -0.08 ppm für die Trimethylsilylgruppen. Das ^{11}B -entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **84** (Abb. 106) zeigt ein scharfes Signal bei 152.9 ppm für die borgebundenen ipso-C-Atome, fünf Signale bei 132.0, 131.8, 130.6, 128.7 und 128.4 ppm für die sp^2 -C-Atome, ein scharfes Signal bei 50.6 ppm für die Gerüst-C-Atome (BCGa), vier Signale bei 22.1, 19.5, 19.1 und 18.1 ppm für die Durylmethylgruppen und ein Signal bei 1.8 ppm für die Trimethylsilylgruppen.

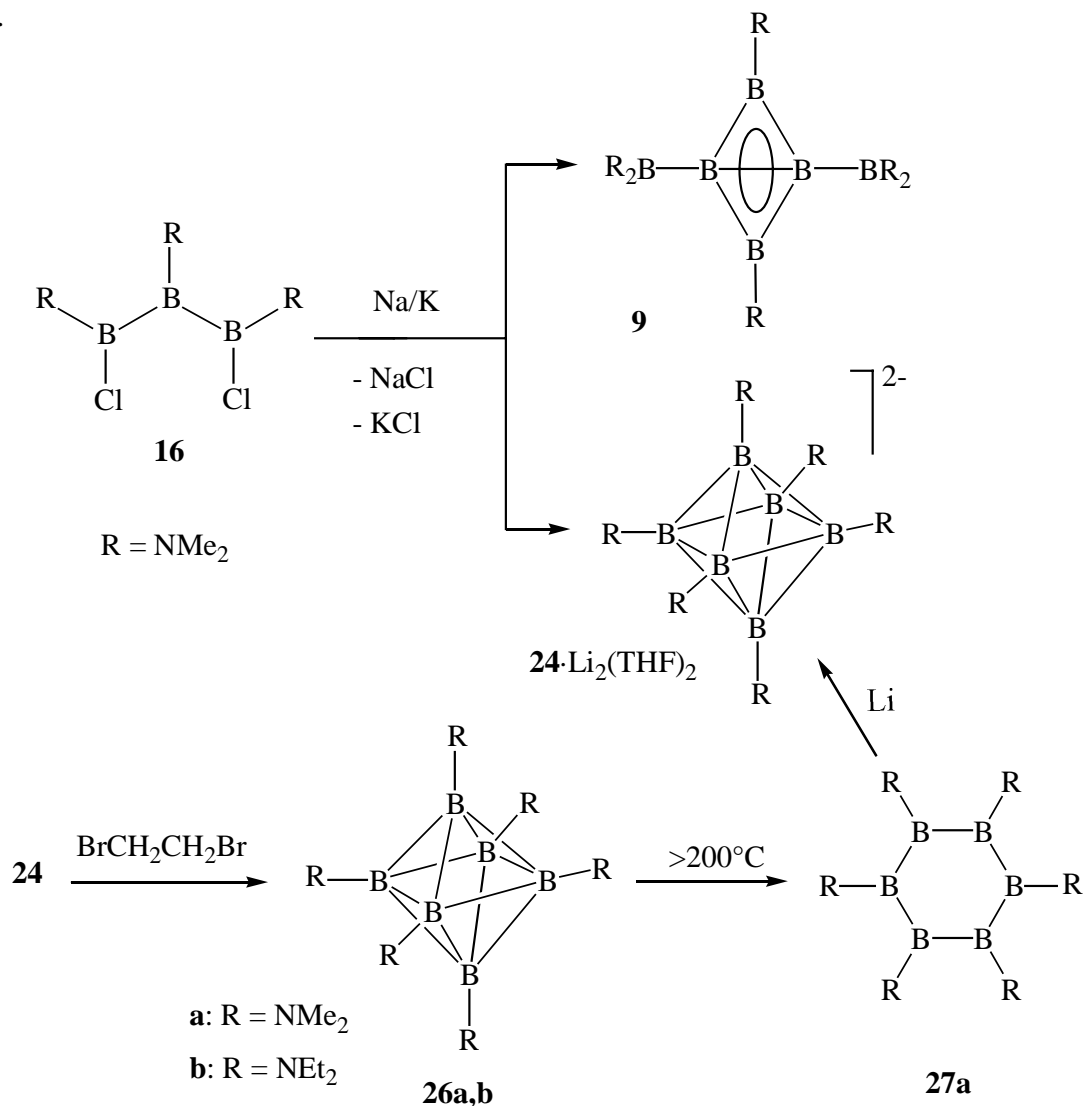
6.3.4 Umsetzung von **84**·Li(THP)₂ mit Ag(BF₄)

Beim Versuch, durch Umsetzung von **84**·Li(THP)₂ mit Ag(BF₄) in Et₂O bei RT das 1-Iodo-1-galla-3,4-diboracyclopentan **88** herzustellen, das ein Edukt für **89** sein könnte, wurde NMR-spektroskopisch nur das Edukt **84** beobachtet.



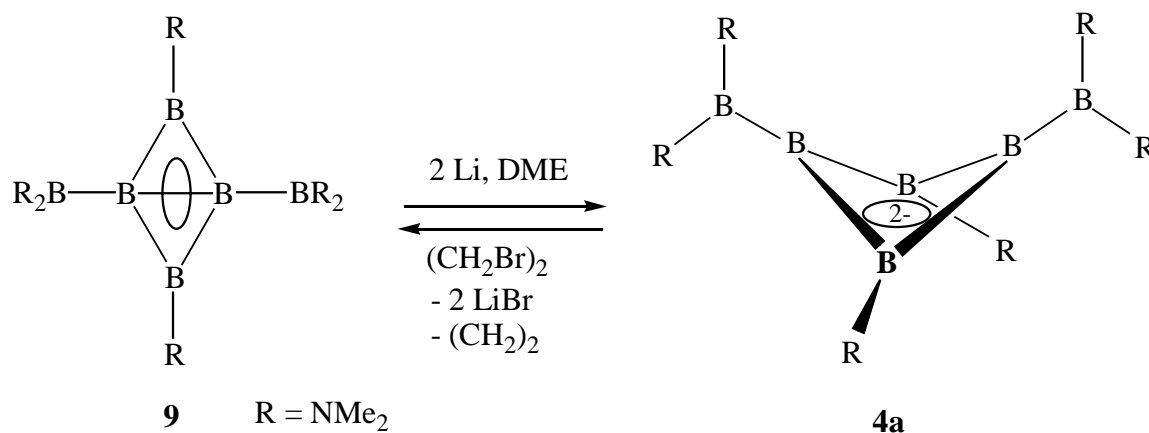
7. Zusammenfassung

1. Das aromatische *bicyclo*-Tetraboran(4) **9**, das in der Arbeitsgruppe Siebert in geringer Ausbeute (0.5%) erhalten wurde,^[9] entsteht in einer Ausbeute von 47% bei der Umsetzung von 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**^[15] mit Na/K-Legierung (1:3) in Pentan. Damit wurde die Möglichkeit erschlossen, Chemie des *bicyclo*-Tetraborans(4) **9** zu untersuchen.

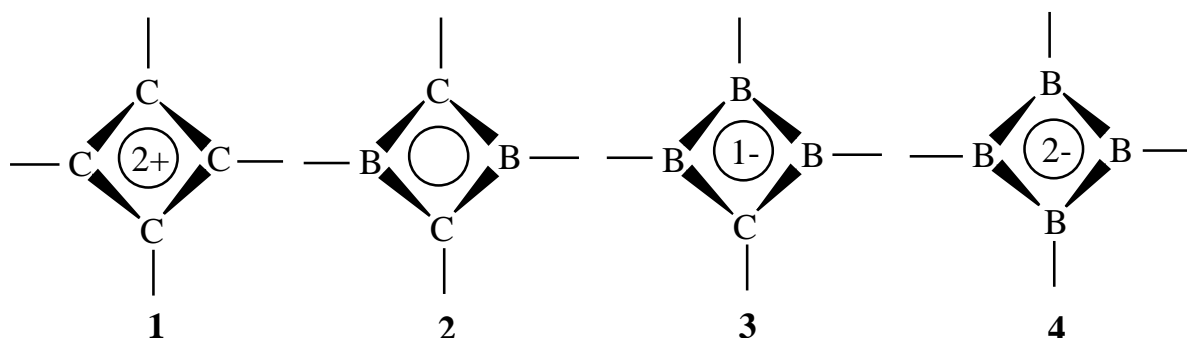


Neben **9** entsteht das oktaedrische closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborat $24 \cdot \text{Li}_2(\text{THF})_2$, das erste Hexaborat des Typs $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, bei dem alle Wasserstoffatome durch Me_2N -Gruppen ersetzt sind. Die Konstitutionen von **9** bzw. **24** sind durch Kristallstrukturanalysen gesichert. Durch Oxidation von **24** mit 1,2-Dibromethan in THF erhält man das neutrale closo- $[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]$ **26a** in bemerkenswert guter Ausbeute (70%) im Vergleich zu der an closo- $[\text{B}_6(\text{NEt}_2)_6]$ **26b** von Baudler (0.26%).^[33] **26a** wandelt sich bei 200°C in das cyclo- $\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6$ **27a** (90%) um, das in geringer Menge (30 mg) erstmals 1980 im Arbeitskreis Nöth erhalten wurde (Kap. 2.4.1). **27a** reagiert mit Li-Pulver in THF zurück zum closo- $[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]^{2-}$ **24**.

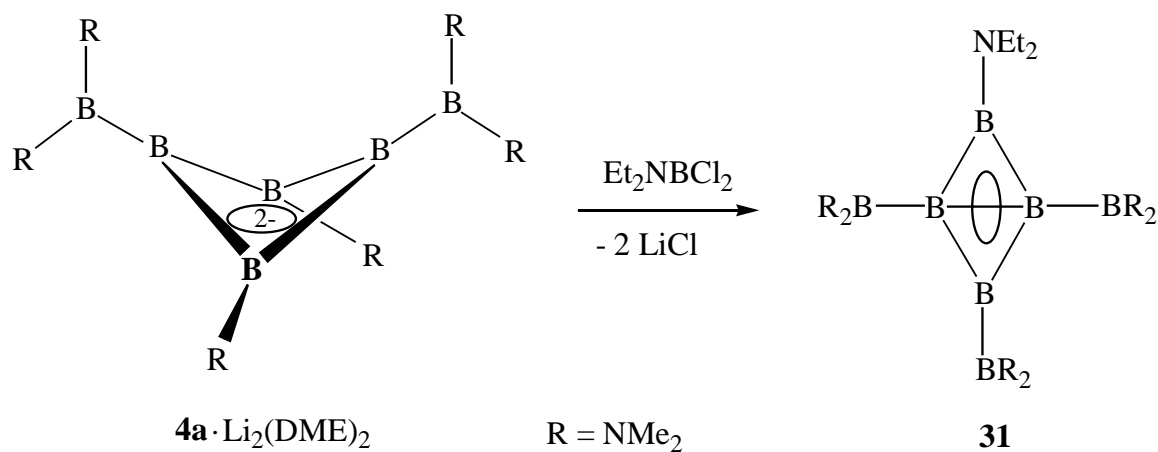
Das *bicyclo*-Teraboran(4) **9** reagiert mit Li-Pulver in DME zum ersten bei RT beständigen aromatischen Dianion eines Tetraborans(4) **4a**, das sich mit 1,2-Dibrommethan quantitativ zu **9** reoxidieren lässt.



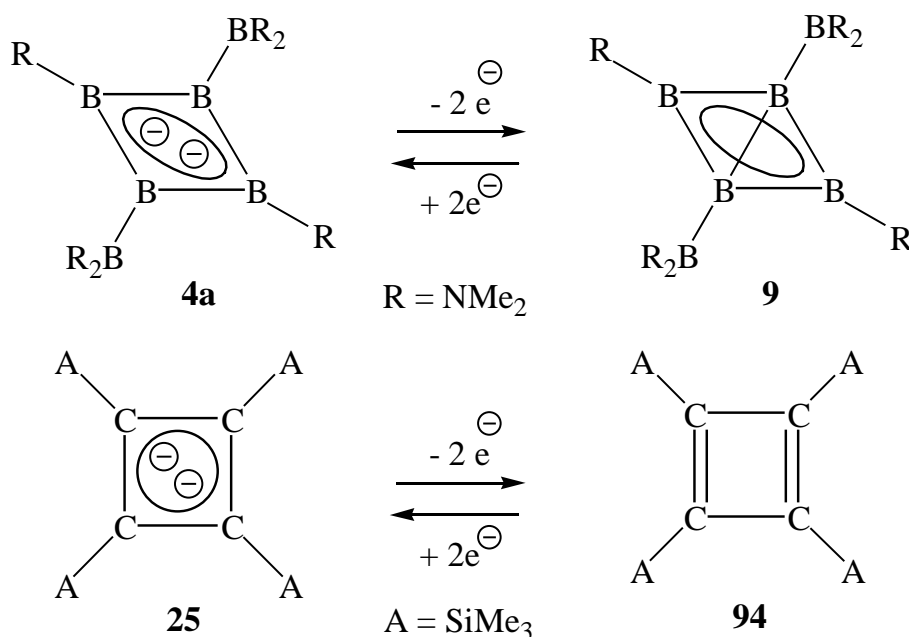
4a enthält das erste Dianion eines Tetraborans(4), das kristallographisch charakterisiert werden konnte. Mit **4a** ergänzen wir die Reihe der bekannten gefalteten, viergliedrigen Zwei-elektronen-Aromaten **1-3**^[1-4] um den ersten Vertreter des lange gesuchten^[6] Glieds **4**.



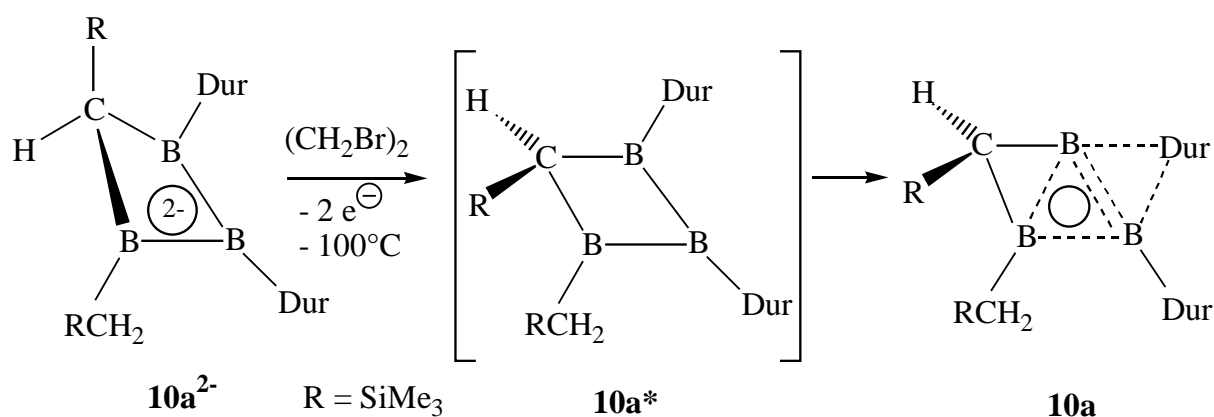
Durch die Reaktion von **4a** mit einem Equivalent Et_2NBCl_2 entsteht das erste Triboryl-tetraboran(4) **31**. Seine Konstitution ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



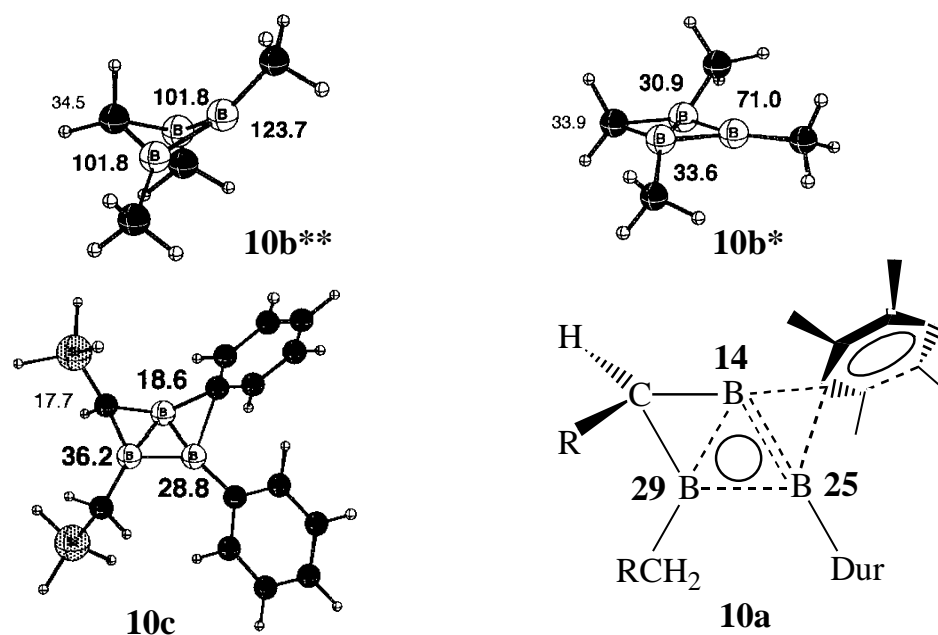
Bei der Oxidation von **4a** zu **9** werden unter Erhalt der Zweielektronen-Aromatizität zwei Elektronen aus dem Reservoir der σ -Gerüst-Elektronen entnommen. Bei der Oxidation des Cyclobutadien-Dianions **25** zu **94**^[22b] werden dagegen zwei Elektronen aus dem Reservoir der π -Elektronen verwendet, der Aromat wird zerstört. Hauptursache des unterschiedlichen Verhaltens der Vierring-Dianionen **4a** und **25** ist die erheblich grössere aromatische Stabilisierungsenergie von Zweielektronen-Aromaten gegenüber Sechselektronen-Aromaten, auf die Schleyer wiederholt hingewiesen hat.^[27] Äquivalent dazu ist die Erklärung: das HOMO von **4a** ist ein σ -Orbital, die HOMOs von **25** sind dagegen π -Orbitale.



2. Durch Oxidation des Dianions **10a**^{2-[10]} mit 1,2-Dibrommethan bei -100°C konnte das nicht-klassische, aromatische Triboracyclobutan **10a** NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden.^[36]



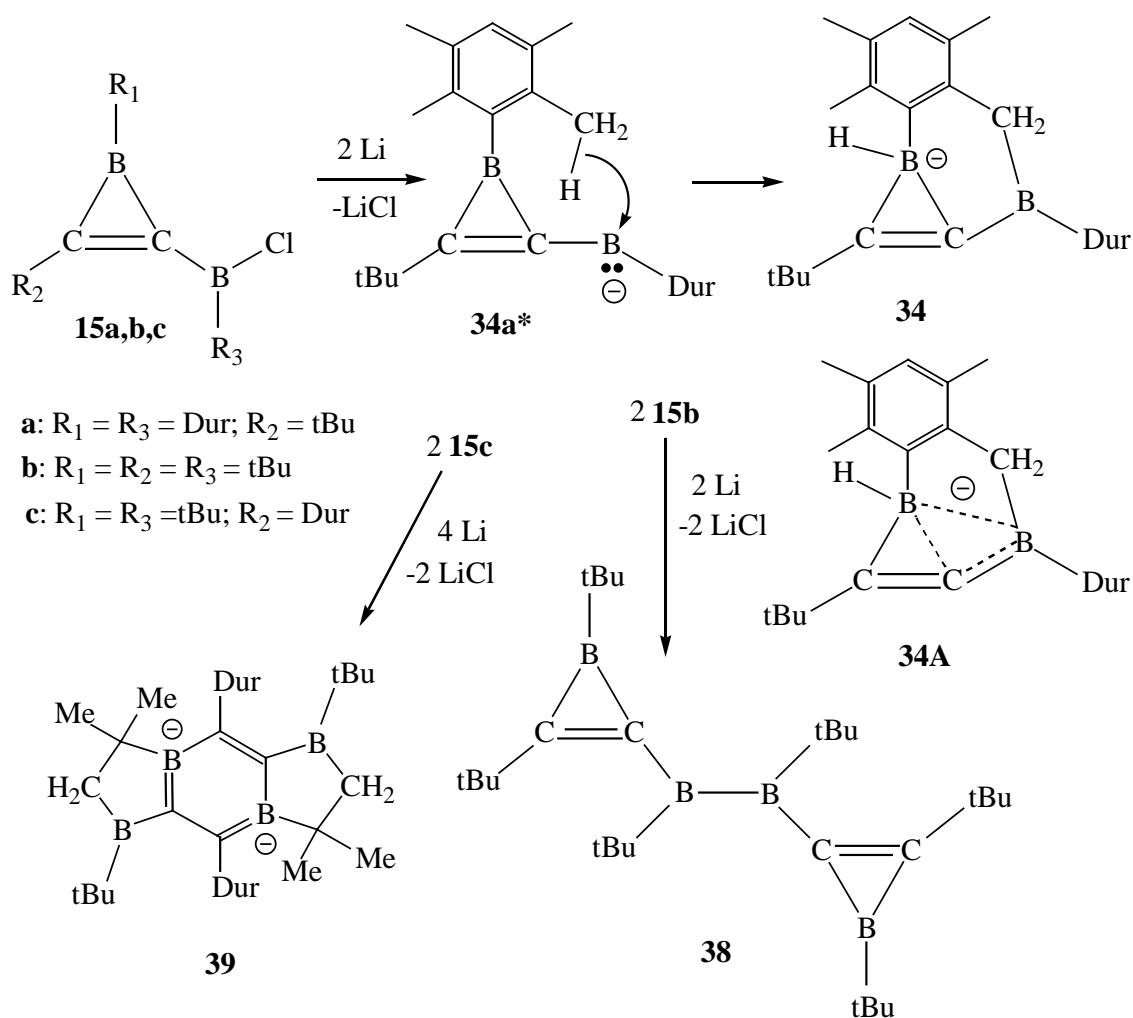
Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **10a** in Toluol- d_8 bei -105°C liefert mit drei Signalen bei 29, 25 und 14 ppm den schlüssigen Beweis für die nichtklassische, aromatische Struktur von **10a**. Für gefaltete, klassische Triboracylobutane sind nach Rechnungen^[21,36] für die Modellmoleküle **10b****, **10b*** und **10c** völlig verschiedene ^{11}B -NMR-Verschiebungen zu erwarten. Nur die ^{11}B -NMR-Daten des Aromaten mit Phenylbrücke **10c** stimmen gut mit den experimentellen ^{11}B -chemischen Verschiebungen von **10a** überein.



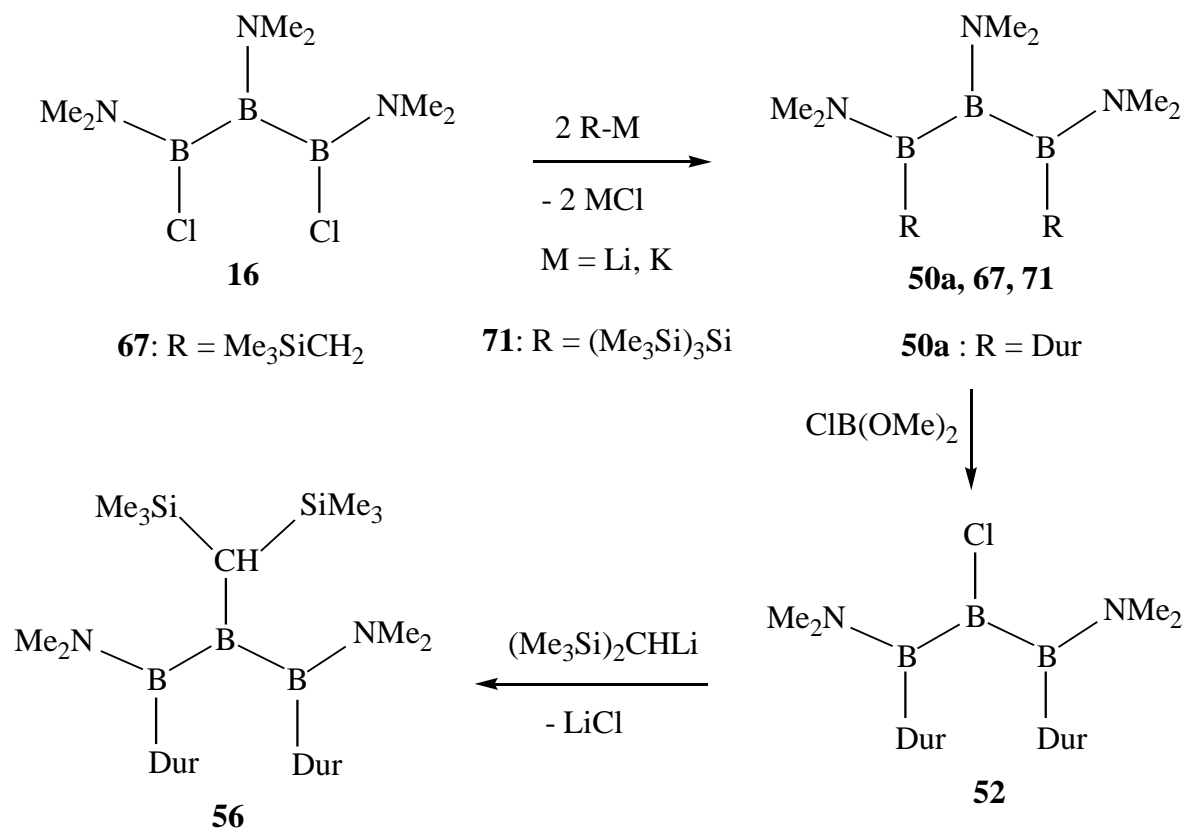
Das Triboracylobutan **10a** ist der erste Zweielektronen-Homoaromat mit nichtklassischem σ -Gerüst, ein Homotriboracyclopropan. Die Homoform von Benzol, Cyloheptatrien, ist dagegen kein Sechselektronen-Aromat: die Homobrücke verhindert die cyclische Delokalisierung von sechs Elektronen. Dies ist ein weiterer Beleg für die grössere aromatische Stabilisierung von Zwei- gegenüber Sechs-Elektronen-Aromaten.

3. Bei der reduktiven Enthalogenerung der C-Borylborirene **15a,b,c** mit Li-Pulver entstanden die Verbindungen **34**·Li(Et₂O), **38** bzw. **39**·(Li·Et₂O)₂, deren Konstitutionen durch Kristallstrukturanalysen gesichert sind. **38** ist das Produkt einer reduktiven Dimerisierung von **15b**. **34** kann als Folgeprodukt der Insertion des carbenartigen Boratoms von **34*** in die C-H-Bindung einer Methylgruppe des Durylrests in ortho-Stellung erklärt werden. Das benzoannelierte tricyclische Borylboratiren **34** enthält ein stark abgeschirmtes, formal trikoordiniertes Boratom ($\delta^{11}\text{B} = 27$ ppm!). Für trikoordinierte Boratome erwartet man ^{11}B -chemische Verschiebungen im Bereich 85 bis 97 ppm. Ursache der starken Abschirmung dieses Boratoms in **34** ist eine sehr starke C-B-Hyperkonjugation.

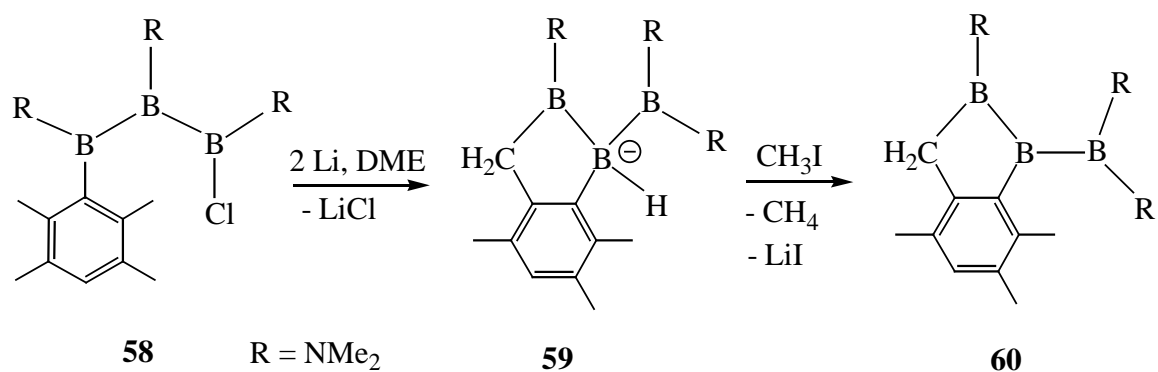
Die σ -C-B-Bindung des negativ geladenen Dreiring in **34** bildet mit dem leeren p-Orbital des Boratoms im Sechsring eine 3c,2e- σ -Bindung (siehe das Formelbild **34A**). Der gespannte, negativ geladene Dreiring in **34** ist ein optimales Bauelement^[47] für starke hyperkonjugative Wechselwirkung.



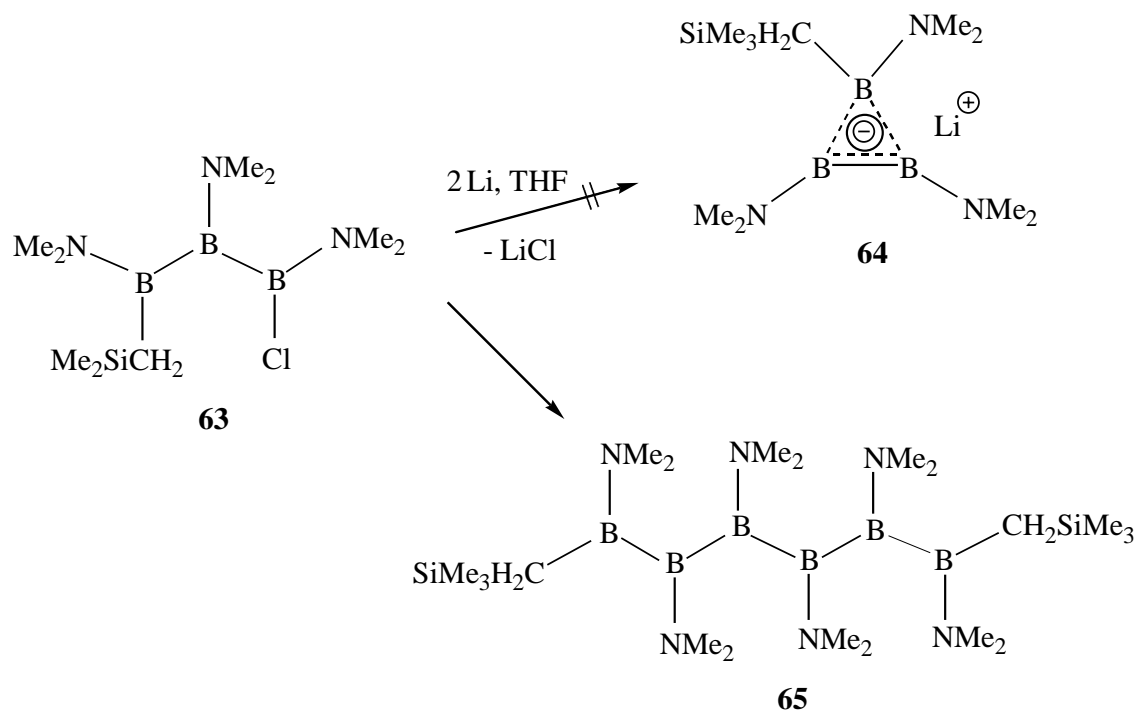
4. Bei Versuchen, aus 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**^[15] Vorstufen für die Synthese von Triboracyclopropanen bzw. deren Dianionen (siehe Kap. 5) herzustellen, wurden eine Reihe neuer Triborane(5) erhalten, darunter **52**, das erste Derivat mit einem chloresubstituierten zentralen Boratom. Bei der Umsetzung von **52** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ entsteht das Triboran(5) **56** mit einem entschirmten zentralen Boratom ($\delta^{11}\text{B} = 114 \text{ ppm}$). Die Konstitution von **56** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert.



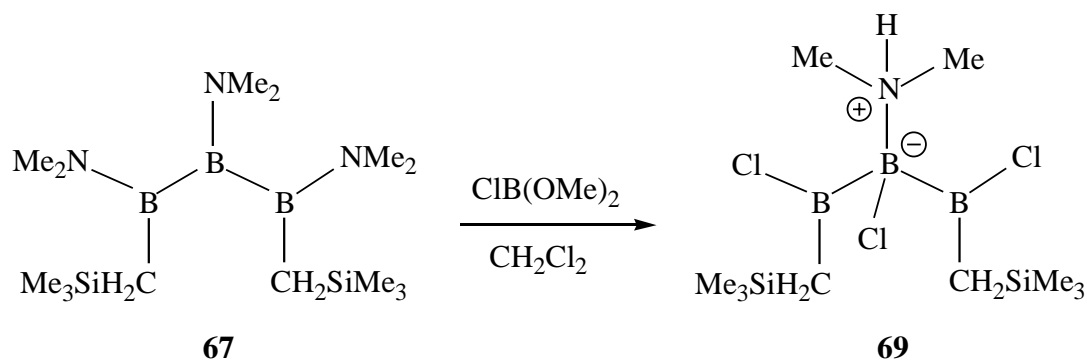
Die Umsetzung des Triborans(5) **58** mit Li-Pulver in DME führt zum Insertionsprodukt **59**. Durch die Reaktion von **59** mit CH_3I erhält man das 1-Boryl-1,2-diboraindan **60**. Die Konstitutionen von **59** und **60** sind durch Kristallstrukturanalysen gesichert. Die Anordnung der Substituenten an den Boratomen ist in **59** bzw. **60** verschieden von der in der Ausgangsverbindung **58**. Dies lässt sich über eine Folge von Umlagerungen des primär gebildeten Bore-nats erklären (siehe auch Kap. 5.4.5).



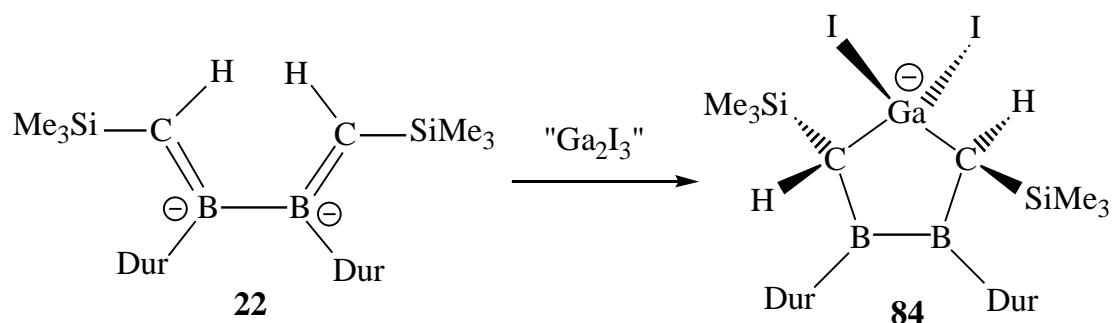
Die Umsetzung der Triboran(5) **63** mit Li-Pulver in THF führte nicht zum gewünschten Produkt **64**, sondern zum ersten strukturell gesicherten Hexaboran(8) **65**.



Bei der Umsetzung des Triborans(5) **67** mit $ClB(OMe)_2$ in CH_2Cl_2 entsteht das durch eine Kristallstrukturanalyse gesicherte Zwitterion **69**.



5. Die Reaktion von 2,3-Diboratabutadien **22**^[17] mit " Ga_2I_3 "^[55a,b] führt zum Gallata-3,4-diboracyclopentan **84**, dessen Konstitution durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert wurde.



8. Experimenteller Teil

8.1 Angaben zu den benutzten Geräten

Zur spektroskopischen Untersuchung der dargestellten Verbindungen wurden folgende Spektrometer benutzt:

NMR-Spektrometer: Bruker ARX-200, Bruker AC-300, Bruker AMX-500.

Die chemische Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm relativ zu TMS (^1H - und ^{13}C -NMR) bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B -NMR) angegeben. Die Schmelzpunkte kristalliner Verbindungen wurden unter Argon in 5 ml Stickstoffkolben, die mittels eines Paraffinölbades beheizt wurden, bestimmt und sind nicht korrigiert.

8.1.1 Darstellungsmethoden

Alle Reaktionen mit bor- und metallorganischen Verbindungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon 4.8 von Messer-Griesheim ohne weitere Reinigung. Alle Glasapparaturen wurden mit üblichen Methoden gereinigt, üblicherweise über Nacht im Trockenschrank bei 110°C aufbewahrt und vor dem Gebrauch im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt und mit Argon beschickt. Für die Arbeiten im Hochvakuum stand eine Hochvakuumanlage mit Drehschieberölpumpe zu Verfügung. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach allgemein gebräuchlichen Methoden von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. Bekannte Verbindungen, die nicht kommerziell erhältlich waren, wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

8.2 Synthese neuer Verbindungen

8.2.1 Darstellung von *bicyclo*-Tetraboran(4) **9**

Zu ca. 20 ml Na/K-Legierung (1:3) in 300 ml Pentan wurden unter starken Rühren langsam bei RT 21.0 g (89.1 mmol) 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**^[15] getropft, anschliessend wurde 10 h unter Rückfluss gekocht. Die überschüssige Na/K-Legierung und entstandene Metallsalze wurden über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt und mit 500 ml Pentan gewaschen. Die klare braune Pentan-Lösung wurde bis zur Trübung im Vakuum eingengt. Bei -30°C erhielt man über Nacht farblose Kristalle des *bicyclo*-Tetraborans(4) **9**. Neben **9** entstand zu 34% das oktaedrische $\text{closo-}[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]^{2-}$ **24**· $\text{Li}_2(\text{THF})_2$ (siehe Kap. 8.2.1.1).

9: gelb-weisser Feststoff, Ausbeute: 6.92 g (47%), Schmelzp. 105°C (unzersetzt).

^{11}B -NMR (96 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 63, 41, 6$ (je 2B) ppm.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 3.4$ (s, 12H, NMe_2), 3.0 (s, 24H, NMe_2) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 44.4$ (q, 4C, NMe_2), 42.0 (q, 8C, NMe_2) ppm.

8.2.1.1 Darstellung des oktaedrischen closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborats

$24 \cdot \text{Li}_2(\text{THF})_2$ und des closo-Hexakis(dimethylamino)hexaborans **26a**

Bei der Umsetzung von **16**^[15] mit Na/K-Legierung (1:3) in Pentan entstand neben **9** (Kap. 8.2.1) das oktaedrische closo- $[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]^{2-}$ $24 \cdot \text{Li}_2(\text{THF})_2$. Durch mehrmaliges Auswaschen der Na/K-Legierung und der entstandenen Metallsalze (NaCl/KCl) mit ca. 400 ml THF gewinnt man eine dunkelrote Lösung des Dilithiumsalzes von **24**. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man einen gelben Feststoff, der aus THF bei -30°C in Form farbloser Kristalle anfiel. Durch Oxidation von **24** mit $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (1:1 in THF) entstand das neutrale oktaedrische closo- $[\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6]$ **26a** als schwarzer Feststoff in einer Ausbeute von 70%. **26a** wandelt sich beim Erhitzen auf 200°C in das bekannte Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran **27a**^[32] als orange farbener Feststoff um.

$24 \cdot \text{Li}_2(\text{THF})_2$: gelber Feststoff, Ausbeute: 34%, Schmelzpt. $>200^\circ\text{C}$ (unzersetzt).

$^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = -14$ ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 2.42$ (s, insges. 36 H, NMe_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 50.1$ (q, insges. 12C, NMe_2) ppm.

26a: schwarzer Feststoff, Ausbeute: 70%, Schmelzpt. $>200^\circ\text{C}$ (Umwandelung in **27a**).^[32]

$^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 41$ ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 2.88$ (s, insges. 36 H, NMe_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 45.4$ (q, insges. 12C, NMe_2) ppm.

8.2.2 Darstellung des Dilithiumsalzes des Dianions des Bicyclo-tetraborans(4) **9**

$4a \cdot \text{Li}_2(\text{DME})_2$

4.88 g (14.8 mmol) Bicyclo-tetraboran(4) **9** und 1.0 g (144.1 mmol) Li-Pulver wurden bei RT in 100 ml DME 2 h gerührt. Danach wurde das überschüssige Li-Pulver über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und mit 30 ml DME gewaschen. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche gelb-grüne Lösung wurde bis zur Trübung eingengt und auf -30°C gekühlt. Über Nacht wurden farblose Kristalle von $4a \cdot \text{Li}_2(\text{DME})_2$ erhalten.

$4a \cdot \text{Li}_2(\text{DME})_2$: weisser Feststoff, Ausbeute: 6.58 g (85%), Schmelzpt. $>200^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 48$ (2B), 37 (4B) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, DME, RT): $\delta = 48$ (2B), 38 (2B), 31 (2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 3.44$, 3.28 (je s, 8H, bzw. 12H, DME), 2.62, (s, 24H, NMe_2), 2.49 (s, 12H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 72.6$, 58.9 (DME), 48.4 (q, 4C, NMe_2), 43.7 (q, 8C, NMe_2) ppm.

8.2.3 Darstellung des Triboryl-tetraborans(4) **31**

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.0 g (1.9 mmol) **4a**- $\text{Li}_2(\text{DME})_2$ in 50 ml DME wurden unter Rühren mit einer Spritze 0.3 g (1.9 mmol) Cl_2BNet_2 getropft. Dabei wurde die Lösung sofort klar und gelb-braun. Nach 1 h Rühren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in n-Pentan aufgenommen, das LiCl -Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Man erhielt eine braune, klebrige Substanz, aus deren Lösung in n-Pentan bei -30°C farblose Kristalle von **31** ausfielen.

31: farblose Kristalle, Ausbeute: 0.76 g (95%), Schmelzpt. 80-82°C (unersetzt).

$^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 87$ (1B), 76 (1B), 41 (2B), 37 (1B), 15 (2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 3.33$ (q, 4H, CH_2), 2.80 (s, 12H, NMe_2), 2.75 (s, 24H, NMe_2), 1.17 (t, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 48.4$ (t, 2C, CH_2), 42.0 (q, 4C, NMe_2), 41.9 (q, 8C, NMe_2), 15.9 (q, 2C, CH_3) ppm.

8.2.3.1 Umsetzung des Triboryl-tetraborans(4) **31** mit Li-Pulver

Das Diethylamino(triboryl)tetraboran(4) **31** wurde analog zur Herstellung von **4a**- $\text{Li}_2(\text{DME})_2$ (Kap. 8.2.2) mit Li-Pulver in DME reduziert. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigte zwei breite Signale bei 49, 32 (im Verhältnis 1:1) und ein relativ scharfes Signal bei 29 ppm (siehe auch Kap. 2.3.5). Die Lagen der Signale ähneln denen von **4a** (48, 38 und 31 ppm), offensichtlich ist das Dianion **32** (Kap. 2.3.5) gebildet worden. Wohl wegen der geringen Menge an **32** waren Kristallisationsversuche leider erfolglos. Die Umsetzung von **32** mit C_2Cl_6 führt nicht zu **31**, sondern zu einer weitgehend einheitlichen Verbindung mit ^{11}B -chemischen Verschiebungen von 63, 57, 41, 37, (29) und 11 ppm. Die Umsetzung von **32** mit Et_2NBCl_2 führte - im Gegensatz zu der von **4a** (Kap. 2.3.1) - zum Edukt **31** zurück.

8.2.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung des Triboracyclobutan-Dianions $10a^{2-}$

Die Herstellung des Triboracyclobutan-Dianions $10a^{2-}$ wurde bereits von P. Amseis^[10] beschrieben. Hier wurden zusätzlich die bei -80°C ermittelten ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten und die fehlenden ^{13}C -NMR-Daten ergänzt.

^{11}B -NMR (160 MHz, Toluol- d_8 , -80°C): $\delta = 51, 40, 21, 16, 13, 10$ (je 1B, endo- bzw. exo-Form von $10a^{2-}$) ppm.

^{11}B -NMR (96 MHz, Toluol- d_8 , RT): $\delta = 54, 42$ (je 1B), 22 (2B), 15 (2B), bei RT koaleszieren die Signale, die bei -80°C bei 10, 13, 16 und 21 ppm gefunden wurden.

^1H -NMR (300 MHz, Toluol- d_8 , -80°C , endo- bzw. exo-Form von $10a^{2-}$): $\delta = 6.76, 6.72, 6.70, 6.33$ (je s, je 1H, *p*-H), 3.00, 2.90, 2.68, 2.52, 2.33, 2.27, 2.21, 2.17 (je s, insges. 48 H, *o*- u. *m*- CH_3), 0.70, 0.61, 0.41, 0.38 (je s, je 9H, SiMe_3), Die Signale für die Wasserstoffatome der SiCH_2 - bzw. SiCH -Gruppe konnten bei dieser Messung nicht beobachtet werden (siehe aber die Messung in THF- d_8 bei RT).

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 6.47, 6.36$ (je s, je 1H, *p*-H), 2.41 (br.), 2.37, 2.09, 2.08 (je s, insges. 24H, *o*- u. *m*- CH_3), 0.40, 0.34 (je br., je 1H, diastereotope CH_2Si), 0.27 (br., 1H, SiCH), 0.05, -0.03 (br., je 9H, SiMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B} = 54 \text{ ppm}\}$ -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 10°C): $\delta = 158.0, 156.0$ (je br., je 1C, ipso-C-B), 136.1, 134.2, 132.0, 131.8 (je s, je 2C, *o*- u. *m*-C), 126.9, 125.5 (je d, je 1C, *p*-C), 32.5 (br., BCHSi), 21.6, 21.1, 20.8 (je q, insges. 8C, *o*- u. *m*- CH_3), 14.8 (br., BCH_2Si), 3.8, 2.8 (je q, je 3C, SiMe_3) ppm.

8.2.5 Darstellung des hochreaktiven, nichtklassischen Triboracyclobutans $10a$ ^[36]

In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 0.2 g (0.3 mmol) des Lithiumsalzes des Triboracyclobutan-Dianions $10a^{2-}$ in $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ (bzw. Toluol- d_8) gelöst. Die rote Lösung wurde auf -100°C abgekühlt und bei dieser Temperatur (unter Argon!) mit einem Tropfen 1,2-Dibromethan versetzt. Das NMR-Röhrchen wurde auf -100°C gekühlt zum Spektrometer transportiert und die NMR-Spektren bei -90°C aufgenommen. Der Probenkopf muss vorher auf -100°C vorgekühlt werden. Die Probe muss sehr schnell in das Spektrometer eingesetzt werden, da $10a$ sich bereits ab -60°C in **11** umwandelt (sieh auch Kap. 3). Da bei der Oxidation von $10a^{2-}$ zu $10a$ Ethen entsteht, darf die Probe im Spektrometer maximal auf 0°C erwärmt werden!

^{11}B -NMR (160 MHz, Toluol- d_8 , -105°C): $\delta = 29, 25, 14$ (je 1B) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$, -90°C): $\delta = 7.16, 6.79$ (je s, je 1H, *p*-H), 2.48, 2.45, 2.28, 2.16, 2.03, 1.94, 1.45 (je s, insges. 24H, *o*- u. *m*- CH_3), 1.52, 1.14 (je d, je 1H, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10$ Hz, diastereotope Wasserstoffatome der CH_2Si -Einheit, das Signal bei 1.14 ppm ist unter dem Signal des Lösungsmittel verborgen und durch H,H-Korrelation lokalisiert worden), 0.92 (s, 1H, SiCH), 0.11, 0.05 (je s, je 9H, SiMe_3) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$, -90°C): $\delta = 155.6, 155.0, 139.5, 139.4, 134.6, 134.0, 132.8, 132.3$ (je s, *o*- u. *m*-C), 138.3, 132.7 (je d, *p*-C), 135.8, 118.4 (je br., *i*-CB), 22.3, 21.6, 21.0, 20.9, 20.6, 20.5, 20.4, 20.3 (*o*- u. *m*- CH_3), 11.8 (br., BCH_2Si), 1.3, 0.9 (je q, je 3C, SiMe_3) ppm. Das Signal der B_2CHSi -Einheit ist unter dem Signal des Lösungsmittel verborgen, in Toluol- d_8 ist es eindeutig bei 15.8 ppm zu lokalisieren.

8.2.6 Darstellung des benzoannelierten tricyclischen C-Borylboratirens **34**·Li(Et₂O)

2.3 g (5.5 mmol) C-Borylboriren **15a**^[14a] und 0.5 g (72.0 mmol) Li-Pulver wurden bei RT in 50 ml Et_2O 4h gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde über eine G4-Umkehrfritte von überschüssigem Li-Pulver bzw. LiCl-Salz abgetrennt und anschliessend das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Aus einer Pentan/ Et_2O (1:1)-Lösung des erhaltenen roten Feststoffs kristallisierten über Nacht bei -30°C farblose Nadeln von **34**.

34·Li(Et₂O): farblose Kristalle, 2.0 g (80%), Schmelzp. $158-160^\circ\text{C}$ (unzersetzt).

^{11}B -NMR (96 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 27, -21$ ppm.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , $+50^\circ\text{C}$): $\delta = 7.07, 6.88$ (je s, je 1H, *p*-H), 2.93, 2.23 (je d, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = \text{ca. } 18$ Hz, 2H, diastereotope Wasserstoffatome, BCH_2), 2.88, 2.64 (br.), 2.41, 2.39, 2.13 (je s, insges. 21H, *o*- u. *m*- CH_3), 1.37 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^1\text{H}\{\delta^{11}\text{B} = -21 \text{ ppm}\}$ -NMR (500 MHz, RT): $\delta = 1.46$ (br., s, 1H, B-H) ppm. Die restlichen Signal-Lagen unterscheiden sich nicht von den oben beschriebenen.

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 148.1$ (s, 1C, *i*-C- CH_2), 139.4 (br., s, 2C, *o*-C, Verbreiterung des Signals durch behinderte Rotation der Durylgruppe), 135.4, 134.2, 133.8, 130.7 (s, insges. 5C, *o*- u. *m*-C), 131.9, 129.5 (je d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 152$ bzw. 145 Hz, je 1C, *p*-C), 33.8 (s, 1C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.7 (q, 3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.4, 20.7, 20.4, 20.2, 20.1 (je q, je 1C, *o*- u. *m*- CH_3).

$^{13}\text{C}\{\delta^{11}\text{B} = -21 \text{ ppm}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 148.3$ (s, 1C, C-B des Dreirings), 145.3 (s, 1C, *i*-CB des Sechsrings) ppm. Die restlichen Signal-Lagen unterscheiden sich nicht von den oben beschriebenen.

$^{13}\text{C}\{\delta^{11}\text{B} = 27 \text{ ppm}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 140.7$ (s, 1C, CB_2), 138.7 (s, 1C, *i*-CB des Durylrests), 20.6 (t, BCH_2) ppm. Die restlichen Signal-Lagen unterscheiden sich nicht von den oben beschriebenen.

8.2.7 Darstellung von 1,2-Bis(1',2'-di-tert-butyl-3'-borirenyl)-1,2-di-tert-butyl-diboran(4) **38**

Bei RT wurden 1.84 g (7.3 mmol) C-Borylboriren **15b**^[14b] und 0.2 g (28.8 mmol) Li-Pulver in 30 ml Et_2O 4h gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trübung eingengt und auf -30°C gekühlt. Nach einer Woche wurden wenig farblose Kristalle von **38** erhalten.

38: dunkelroter, klebriger Feststoff, Ausbeute (Rohprodukt): 1.1 g (70%).

^{11}B -NMR (160 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 85$ (2B), 42 (2B, Boriren-Ringe) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 1.15, 1.09, 0.97$ (je s, je 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 29.9, 29.7, 26.6$ (je q, je 6C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Die Signale der borgebundenen C-Atome konnten bei RT nicht beobachtet werden.

8.2.8 Darstellung von Dilithium-1,4-diboratabenzol **39**·(Li·Et₂O)₂

1.41 g (4.3 mmol) C-Borylboriren **15c** (Kap. 8.2.11) und 0.13 g (18.7 mmol) Li-Pulver wurden bei RT in 20 ml Et_2O 2h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen, LiCl bzw. Li-Pulver über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Man erhielt 1.13 g roten Feststoff, aus dessen Lösung in Et_2O nach vier Wochen wenig gelb-braune Kristalle von **39**·(Li·Et₂O)₂ ausfielen. Wegen der geringen Menge an Kristallen konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts (1.13 g) von **39** zeigte ein breites Signal bei 38 ppm und zwei relativ scharfe Signale bei -10 ppm (Abb. 29, Kap. 4.2.7). Die schlechte Qualität der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Rohprodukts erlaubten keine Zuordnung von Signalen zu **39**.

8.2.9 Darstellung von 1-Duryl-2-(duryl-dihydroboratyl)-3-tert-butylboriren **41**

Zu 3.4 g (8.4 mmol) C-Borylborieren **15a**^[14a], gelöst in 100 ml Et₂O, wurden unter Rühren bei RT langsam 16.8 ml (16.8 mmol) Natriumtriethylborhydrid (NaBEt₃H) getropft. Die klare, gelbe Lösung wurde sofort dunkelbraun. Nach 1h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der braune Rückstand in 100 ml n-Pentan aufgenommen und das NaCl-Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittel im Vakuum erhielt man **41** als gelben Feststoff.

41: gelber Feststoff, Ausbeute: 3.17 g (96%).

¹¹B-NMR (96 MHz, Et₂O, RT): $\delta = 40, -25$ ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 6.88, 6.61$ (je s, je 1H, *p*-H), 2.44, 2.17, 2.16, 2.05 (je s, je 6H, *o*- u. *m*-CH₃), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm, Signale der borgebundenen H-Atome wurden bei dieser Messung nicht beobachtet.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 189.8$ (br., CB₂), 189.5 (br., CB, dieses Signal wurde im ¹³C{ δ^{11} B = -25 ppm}-NMR-Spektrum (125 MHz) beobachtet, 137.0 (br., 2C, *i*-CB), 138.4, 133.5, 133.4, 129.6 (je s, je 2C, *o*- u. *m*-C), 134.2, 131.9 (je d, je 1C, *p*-C), 34.6 (s, 1C, C(CH₃)₃), 29.7 (q, 3C, C(CH₃)₃), 21.0, 19.9, 19.7, 19.5 (je q, je 2C, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

8.2.10 Darstellung von 1-Duryl- *trans*-[2-(duryl-methylboryl)-3-tert-butyl]boratiran

44·Na(Et₂O)₂

Zu 3.0 g (7.6 mmol) **41** (Kap. 8.2.9), gelöst in 50 ml Et₂O, wurden bei RT ca. 6.5 ml (10.4 mmol) MeLi gegeben und 4h bei RT weitergerührt. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über eine G4-Umkehrfritte filtriert. In der Umkehrfritte blieb ein gelber Feststoff, aus dessen Lösung in Et₂O bei -30°C nach sechs Wochen wenig Kristalle von **44**·Na(Et₂O)₂ ausfielen. Wegen der geringen Menge an Kristallen konnten keine NMR-Spektren von **44** aufgenommen werden. Die ¹¹B-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Rohprodukts zeigten ein Produktgemisch an. Neben **44** dürften auch andere Produkte unbekannter Struktur gebildet worden sein. Kristallisationsversuche aus Et₂O und Pentan zur Reinigung und Abtrennung der gebildeten Produkte waren erfolglos (siehe auch Kap. 4.3.2).

8.2.11 Darstellung des 1-tert-Butyl-2-(tert-butyl-chlorboryl)-3-durylborirens **15c** und des 1,1-diborierten Ethens **48**

Zu einer Lösung von 5.38 g (16.7 mmol) Duryl(trimethylstannyl)acetylen **46**^[49], gelöst in 80 ml Pentan, wurden unter Rühren bei -70°C 3.43 g (16.7 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-di-tert-butyl-diboran(4) **47**^[14b] gegeben. Die Mischung wurde langsam auf RT erwärmt und 2d weitergerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittel im Vakuum, blieb eine dunkelbraune honigartige Substanz zurück. Durch dreimalige Umkristallisation aus n-Pentan bei -30°C erhielt man insgesamt 3.3 g des Borirens **15c**. Neben **15c** entstand bis zu 40% des 1,1-diborierten Ethens **48**, das vollständig von **15c** abgetrennt werden konnte. **48** kristallisiert aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Plättchen (siehe auch Kap. 4.4.2).

15c: weiss-gelber Feststoff, Ausbeute: 3.3 g (60%).

48: weisser Feststoff, Ausbeute: 2.24 g (40%).

a) C-Borylboriren **15c**:

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, RT): δ = 68, 41 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 6.86, (s, 1H, *p*-H), 2.20, 2.13 (je s, je 6H, *o*- u. *m*-CH₃), 1.16, 0.94 (je s, je 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, RT): δ = 192.1 (br., CB₂), 171.9 (br., CB), 134.6 (s, *i*-C-C), 133.6, 130.5 (je s, je 1C, *o*- u. *m*-C), 131.3 (d, *p*-C), 28.9, 27.2 (je q, je 3C, C(CH₃)₃), 20.1, 16.8 (je q, je 2C, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

¹³C{δ¹¹B = 41 bzw. 68 ppm}-NMR (125 MHz, CDCl₃, RT): δ = 18.2 bzw. 26.1 (je s, je 1C, BC(CH₃)₃ des Dreirings bzw. am exocyclischen Boratom) ppm.

b) 1,1-diboriertes Ethen **48**:

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): δ = 68 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.09, 6.71, (s, je 1H, *p*-H), 2.38, 2.16, 2.15, 2.07 (je s, je 6H, *o*- u. *m*-CH₃), 1.11, 0.79 (je s, je 9H, C(CH₃)₃), 0.57 (br., s, 6H, Sn(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 173.5 (br., CB₂), 164.8 (s, DurCSn), 143.5, 138.5, 134.5, 134.4, 134.2, 133.9, 130.5, 126.2 (insges. 12C, *o*-, *m*- u. *p*-C der Durylgruppen), 122.6 (s, 1C, C-Dur, Alkynyl), 108.2 (br., 1C, C-B, Alkynyl), 28.5, 28.2 (je q, je 3C, C(CH₃)₃), 20.2, 19.7, 19.0, 18.2, (je q, je 2C, *o*- u. *m*-CH₃) ppm. Die Signale der borgebundenen C-Atome der tert-Butylgruppen wurden nicht beobachtet.

8.2.12 Darstellung von 1-Duryl-2-(duryl-ethylboryl)-3-tert-butylboriren **15d**

Zur einer Lösung von 2.1 g (5.2 mmol) C-Borylboriren **15a**^[14a] in 30 ml n-Pentan wurden bei RT mit einer Spritze langsam 5.2 ml (5.2 mmol) Natriumtriethylborhydrid (NaBEt₃H) getropft. Die entstandene weiss-gelbe Suspension wurde über Nacht bei RT weitergerührt, danach NaCl-Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt eine gelb-braune, klebrige Substanz, aus deren Lösung in n-Pentan bei -30°C nach zwei Tagen farblose Kristalle von **15d** ausfielen.

15d: gelbe-brauner, klebriger Feststoff bzw. farblose Kristalle, Ausbeute: 1.86 g (90%).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): δ = 76, 39 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ = 6.95, 6.85 (je s, je 1H, *p*-H), 2.22, 2.17, 2.12, 2.10 (je s, je 6H, *o*- u. *m*-CH₃), 1.80 (q, 2H, CH₂-CH₃), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (t, 3H, CH₂-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 135.0, 133.3, 132.9, 131.4 (je s, je 2C, *o*- u. *m*-C), 131.9, 131.0 (je d, ¹J(C,H) = 153 Hz, je 1C, *p*-C), 34.9 (s, 1C, C(CH₃)₃), 29.7 (q, 3C, C(CH₃)₃), 20.3, 19.9, 19.7, 19.4 (je q, je 2C, *o*- u. *m*-CH₃), 10.3 (q, 1C, CH₃-CH₂) ppm.

¹³C{δ¹¹B = 76 ppm}-NMR (125 MHz, C₆D₆, RT): δ = 193.2 (s, CB₂), 143.5 (s, 2C, *i*-CB), 19.5 (t, 1C, BCH₂-CH₃) ppm und ¹³C{δ¹¹B = 39 ppm}-NMR (125 MHz, C₆D₆, RT): δ = 178.9 (s, CB) ppm. Die restlichen Signal-Lagen unterscheiden sich nicht von den oben beschriebenen.

8.3 Darstellung neuer Triborane(5)

8.3.1 Darstellung von 1,3-Diduryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **50a**

Zur einer Suspension von 3.0 g (21.4 mmol) Duryllithium in Et₂O wurden bei RT 2.52 g (10.7 mmol) 1,2-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**^[15] getropft und über Nacht bei RT weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert, der gelbe Rückstand in 200 ml n-Pentan aufgenommen und das LiCl-Salz anschliessend über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen weiss-gelben Feststoff, aus dessen Lösung in n-Pentan bei -30°C farblose Kristalle ausfielen. **50a** ist gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit stabil.

50a: weisser Feststoff, Ausbeute: 4.4 g (95%), Schmelzpt. 170-172 °C (unzersetzt).

¹¹B-NMR (96 MHz, CH₂Cl₂, RT): δ = ca. 57 (1B, als eine Schulter in CH₂Cl₂ zu beobachten), 51 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 6.67 (s, 2H, *p*-H), 2.85, 2.52, 2.40 (je s, je 6H, NMe₂), 2.07, 1.96 (je s, je 12H, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, RT): δ = 147.7 (br., 2C, *i*-CB), 134.1, 132.3 (je s, je 4C, *o*- u. *m*-C), 129.3 (d, 2C, *p*-C), 46.4, 43.6, 40.5 (je q, je 2C, NMe₂), 19.9, 18.8 (je q, je 4C, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

8.3.2 Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-chlor-1,3-diduryltriboran(5) **52**

Zu 3.4 g (7.9 mmol) Triboran(5) **50a**, gelöst in 50 ml CH₂Cl₂, wurden bei -30°C ca. 2.0 g (18.5 mmol) ClB(OMe)₂ getropft und die Mischung langsam auf RT erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man einen weissen Feststoff, der sich aus n-Pentan oder n-Hexan bei -30°C umkristallisieren lässt.

52: weisser Feststoff, Ausbeute: 3.0 g (90%), Schmelzp. 99-101°C (Zers.)

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, RT): δ = 105 (1B), 50 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 6.77 (s, 2H, *p*-H), 2.44, 2.40 (je s, je 6H, NMe₂), 2.19, 2.09 (je s, je 12H, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, RT): δ = 143.1 (br., 2C, *i*-CB), 134.2, 132.8 (je s, je 4C, *o*- u. *m*-C), 130.1 (d, 2C, *p*-C), 43.9, 40.0 (je q, je 2C, NMe₂), 19.6, 19.1 (je q, je 4C, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

8.3.3 Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-bis(trimethylsilyl)methyl-1,3-diduryltriboran(5) **56**

Bei RT wurden zu 1.87 g (4.4 mmol) Triboran(5) **52** in 30 ml Et₂O langsam 4.4 ml (4.4 mmol) (Me₃Si)₂CHLi^[50] (c = 1.0 mol/l in Et₂O) getropft. Die hellgelbe Lösung wurde milchig und 6 h bei RT weitergerührt. Mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren wurde kontrolliert, wann die Signale des Edukts **52** verschwunden waren. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und LiCl-Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt. Die Pentan-Lösung wurde bis zu Trübung im Vakuum eingengt, bei -30°C wurden farblose Kristalle von **56** erhalten.

56: weisser Feststoff, Ausbeute: 2.0 g (83%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 114$ (1B), 54 (2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 6.87, 6.83$ (je s, je 1H, *p*-H), 2.75 (s, 1H, BCH), 2.66, 2.63, 2.61, 2.55 (je s, je 3H, NMe_2), 2.36, 2.31 (je br., je s, je 6H, *o*- CH_3 , Verbreiterung der Signale durch behinderte Rotation der Durylgruppen), 2.25, 2.23 (je s, je 6H, *m*- CH_3), -0.03 (s, insges. 18H, SiMe_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 146.9, 145.9$, (je br., je 1C, *i*-CB), 134.1, 133.6, 132.8, 132.4 (je s, je 2C, *o*- u. *m*-C), 129.5, 129.3 (je d, *p*-C), 46.2, 45.1, 40.9, 40.5 (je q, je 1C, NMe_2), 35.2 (br., 1C, BCH), 19.8 (q, insges. 8C, *o*- u. *m*- CH_3 der Durylgruppen), 3.6 (br., q, insges. 6C, SiMe_3) ppm.

8.3.4 Darstellung von 1-Chlor-3-duryl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **58**

Zu einer Suspension von 1.6 g (11.4 mmol) Duryllithium in 50 ml Et_2O wurden bei 0°C mit einer Spritze 2.7 g (11.4 mmol) 1,3-Dichlor-1,2,3 tris(dimethylamino)triboran(5)**16**^[15] getropft. Die Mischung wurde auf RT erwärmt und Über Nacht weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, LiCl -Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Man erhielt eine honigartige, hellgelbe Substanz, die sich aus *n*-Pentan bei -30°C umkristallisieren lässt.

58: hellgelbe, klebrige Substanz, Ausbeute: 3.23 g (85%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 54$ (1B, zentrales Boratom), 51 (1B, DurBNMe₂), 42 (1B, ClBNMe₂) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 6.90$ (s, 1H, *p*-H), 2.98, 2.94, 2.82, 2.70, 2.57, 2.05 (je s, je 3H, NMe_2), 2.24 mit einer Schulter bei 2.22 ppm (insges. 12H, *o*- u. *m*- CH_3 des Durylrests).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 129.8$ (d, 1C, *p*-C), 132.0 (br., 4C, *o*- u. *m*-C, Verbreiterung der Signale durch behinderte Rotation der Durylgruppe), 46.6, 46.1, 43.7, 41.3, 40.0, 37.4 (je q, je 1C, NMe_2), 19.9 (q, 2C, *m*- CH_3), 18.8 (br., q, 2C, *o*- CH_3) ppm.

8.4.3.1 Darstellung von 1-[Bis(dimethylamino)]boryl-1-hydro-5,7,8-trimethyl-1-borata-2-Dimethylamino-2-boraindan **59**·Li(DME)₂

5.6 g (16.8 mmol) Triboran(5) **58** und 0.5 g (72.0 mmol) Li-Pulver wurden in 50 ml DME bei RT gerührt. Die Mischung wurde schnell dunkelrot; nach 2 h wurde DME im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über G4-Umkehrfritte filtriert. Die rote Pentan-Lösung wurde bis zur Trübung eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Über Nacht wurden farblose Kristalle von **59**·Li(DME)₂ erhalten. **59** kann auch in THF aber nicht in Et₂O hergestellt werden.

59·Li(DME)₂: farblose Kristalle, Ausbeute: 6.5 g (80%), Schmelztp. 115-117°C (teilw. Zers.).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): δ = 68, 48, -28 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ = 6.88 (s, 1H, *p*-H), 3.22 (s, br., s, 3H, NMe₂, Verbreiterung des Signals durch behinderte Rotation der NMe₂-Gruppe), 2.70 (s, insges. 15H, NMe₂), 2.58, 2.27 (je d, ²J(H,H) = ca. 20 Hz, 2H, diastereotope Wasserstoffatome, BCH₂), 2.56, 2.46, 2.34 (je s, je 3H, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 150.7 (s, 1C, *i*-C-C), 138.9, 131.6, 131.3 (je s, je 1C, *o*- u. *m*-C), 127.9 (d, 1C, *p*-C), das Signal des borgebundenen ipso-C-Atom wurde nicht beobachtet, 44.7, 40.7 (je br., je q, je 1C, NMe₂, Verbreiterung der Signale durch behinderte Rotation der NMe₂-Gruppen), 42.2 (q, insges. 4C, NMe₂), 31.8 (br., t, ¹J(C,H) = ca. 113 Hz, BCH₂), 20.9, 20.8, 20.3 (je q, je 1C, *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

8.3.4.2 Umsetzung des Benzo-1,2-diborolan-Derivates **59** mit CH₃I zu 1-Dimethylamino-2-[bis(dimethylamino)]boryl-4,5,7-trimethyl-1,2-diboraindan **60**

Zu einer Lösung von 2.2 g (4.5 mmol) **59**·Li(DME)₂ in DME wurden bei 0°C mit einer Spritze 0.64 g (4.5 mmol) CH₃I gegeben. Die Lösung verfärbte sich sofort zu einer orangen Suspension, nach einer ¹¹B-NMR-spektroskopischen Kontrolle (ca. 30 min. nach der Umsetzung) wurde das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in 100 ml n-Pentan aufgenommen und LiI-Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt. Die orange Pentan-Lösung wurde eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Nach zwei Tagen wurden gelbe Kristalle von **60** erhalten. Das 1,2-Diboraindan **60** zersetzt sich bei RT relativ schnell, bei -30°C ist **60** für mehrere Wochen haltbar.

60: gelber Feststoff, Ausbeute: 1.96 g (90%), Schmelztp. 108-110°C (Zers.).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 98, 50, 40$ ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 7.19$ (s, 1H, *p*-H), 3.32, 2.80, 2.75, 2.41, 2.36, 2.27 (je s, je 3H, NMe₂), 2.67 (s, insges. 9H, *o*- u. *m*-CH₃) ppm. Die Signale der BCH₂-Einheit wurden bei dieser Messung nicht beobachtet.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 137.4, 133.4, 132.4$ (nur drei von sechs erwarteten Signalen für sp²-C-Atome wurden bei dieser Messung beobachtet), 44.2, 41.3, 40.9 (je q, insges. 6C, NMe₂), 27.7 (t, BCH₂), 20.3, 20.0, 18.9 (je s, je 1C *o*- u. *m*-CH₃) ppm.

8.3.5 Darstellung von 1-Chlor-3-(trimethylsilyl)methyl-1,2,3-tris(dimethylamino)-triboran(5) **63**

Bei 0°C wurden zu 2.0 g (8.5 mmol) Triboran(5) **16**,^[15] gelöst in 20 ml n-Pentan, langsam 8.5 ml (8.5 mmol) Me₃SiCH₂Li^[17, 50] (c = 1.0 mol/l in Et₂O oder n-Pentan) getropft und die Mischung über Nacht bei RT weitergerührt. Das LiCl-Salz wurde über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Man erhielt das Triborans(5) **63** als eine farblose, honigartige Substanz.

63: farblose, klebrige Substanz, Ausbeute: 2.32 g (95%).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 56$ (1B, zentrales Boratom), 51 (1B, CH₂BNMe₂), 43 (1B, ClBNMe₂) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 2.86, 2.78, 2.75, 2.74, 2.65, 2.63$ (je s, je 3H, NMe₂), 0.63 (s, 2H, BCH₂), 0.19 (s, 9H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 46.2, 45.8, 44.6, 41.9, 38.7, 37.6$ (je q, je 1C, NMe₂), 13.1 (br., BCH₂), 1.4 (q, 3C, SiMe₃) ppm.

8.3.5.1 Darstellung von 1,6-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3,4,5,6-hexakis(dimethylamino)-hexaboran(8) **65**

2.62 g (9.1 mmol) Triboran(5) **63** und 0.3 g (43.2 mmol) Li-Pulver wurden in 30 ml THF bei RT gerührt; die Mischung wurde sofort dunkelbraun. Nach 1 h wurde THF im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Aus der gesättigten Pentan-Lösung fielen nach einer Woche bei -30°C wenig farblose Kristalle von **65** aus.

65: klebriger dunkelbrauner Feststoff, Ausbeute: 1.61 g (70%).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): δ = 61 (4B), 51 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ = 3.03, 2.94, 2.89, 2.88, 2.85, 2.67 (je s, je 6H, NMe₂), 0.72, 0.51 (je s, ²J (H,H) = ca. 12 Hz, 4H, diastereotope Wasserstoffatome, BCH₂), 0.24 (s, insges. 18H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 46.7, 46.4, 46.0, 44.2, 38.8 (je q, insges. 12C, NMe₂), 12.8 (br., 2C, BCH₂), 1.4 (q, insges. 6C, SiMe₃) ppm.

8.3.5.2 Darstellung von 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-(trimethylsilyl)methyl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **66**

Zu 2.5 g (6.9 mmol) Triboran(5) **63**, gelöst in 30 ml Et₂O, wurden bei RT mit einer Spritze 7.85 ml (6.9 mmol) (Me₃Si)₂CHLi^[50] (c = 0.88 mol/l in Et₂O) gegeben. Die Lösung wurde nach 5 min. milchig, bei RT weitergerührt, dann LiCl-Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt einen weissen Feststoff, aus dessen Lösung in n-Pentan bei -30°C farblose Kristalle ausfielen.

66: weisser feststoff, Ausbeute: 2.37 g (83%).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): δ = 59 (1B), 51 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ = 2.88, 2.84, 2.81, 2.72, 2.67 (je s, insges. 18 H, NMe₂), 0.54 (s, 2H, BCH₂), 0.44 (s, 1H, BCH), 0.25 (s, 18H, SiMe₃), 0.18 (s, 9H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 47.0, 46.6, 45.0, 44.5, 42.1, 38.4 (je q, je 1C, NMe₂), 14.9, 13.8 (je br., je 1C, BCH bzw. BCH₂), 3.3, 3.2 (je q, je 3C, SiMe₃), 1.3 (q, 3C, SiMe₃) ppm.

8.3.6 Darstellung von 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-1,2,3-tris-(dimethylamino)-triboran(5) **67**

Bei 0°C wurden zu 2.0 g (8.5 mmol) 1,3-Dichlo-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**,^[15] gelöst in 30 ml n-Pentan, unter Rühren langsam 17.0 ml (17.0 mmol) Me₃SiCH₂Li^[17, 50] (c = 1.0 mol/l in n-Pentan) getropft. Nach dem Erwärmen auf RT und einem Tag Rühren wurde das LiCl-Salz über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt **67** als eine hellgelbe, klebrige Substanz, die sich aus Pentan bei -30°C umkristallisieren lässt.

67: hellgelbe, honigartige Substanz, Ausbeute: 2.75 g (95%).

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 61$ (1B9, 51 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 2.86, 2.84, 2.70$ (je s, je 6H, NMe₂), 0.32 (s, 4H, BCH₂), 0.00 (s, 18H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 46.4, 44.5, 38.4$ (je q, je 2C, NMe₂), 12.4 (br., 2C, BCH₂), 1.24 (q, 6C, SiMe₃) ppm.

8.4 Darstellung von Triboranen(5) mit (Me₃Si)₃Si-Gruppen

8.4.1 Darstellung von 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,2,3-tris(dimethylamino)-triboran(5) **71**

Zu einer Lösung von 9.3 g (32.4 mmol) KSi(SiMe₃)₃^[53] in ca. 150 ml Toluol wurden bei 0°C mit einer Spritze 3.82 g (16.2 mmol) 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) **16**^[15] gegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei RT weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum erhielt man einen weissen Feststoff, der in n-Pentan aufgenommen wurde. Dann wurde das entstandene KCl-Salz über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Zurück blieb ein weisser Feststoff, aus dessen gesättigter Pentan-Lösung bei 5°C über Nacht farblose Kristalle von **71** ausfielen.

71: weisser Feststoff, Ausbeute: 10.16 g (95%), Schmelzpt. >200°C (unzersetzt).

¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 57$ ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 2.88, 2.80, 2.65$ (je s, je 6H, NMe₂), 0.20 (s, insges. 54H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): $\delta = 51.9, 49.1, 47.1$ (je q, je 2C, NMe₂), 4.2 (q, insges. 18 C, SiMe₃) ppm.

8.4.2 Darstellung von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-chlortriboran(5) **73**

Zu einer auf -50°C gekühlten weissen Suspension von 4.0 g (6.0 mmol) Triboran(5) **71** in 100 ml CH_2Cl_2 wurden mit einer Spritze 1.5 g (13.8 mmol) $\text{ClB}(\text{OMe})_2$ gegeben. Die weisse Suspension wurde sofort gelb. Die Mischung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht weitergerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein gelber Feststoff, aus dessen Lösung in CH_2Cl_2 bei -30°C nadelförmige, gelbe Kristalle ausfielen.

73: gelber Feststoff, Ausbeute: 3.12 g (80%), Schmelzpt. $124\text{--}125^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 115$, (1B, ClBSi), 59 (2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 3.00$, 2.90, 2.72, 2.63 (je s, je 3H, NMe_2), 0.43, 0.37 (je s, je 27H, SiMe_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , RT): $\delta = 50.4$, 48.4, 47.8, 45.4 (je q, je 1C, NMe_2), 3.9, 3.0 (q, je 9C, SiMe_3) ppm.

8.4.3 Darstellung von 2-Dimethylamino-1,1,3,3-tetrakis(piperidino)triboran(5) **75**

6.0 g (23.73 mmol) Pentakis(dimethylamino)triboran(5) **74**^[15] und 12.5 g (146.8 mmol) Piperidin wurden zusammen bei 150°C solange unter Rückfluss gekocht, bis kein Dimethylamin-Gas (HNMe_2) mehr entwickelt wurde (ca. 6 h). Nach der Abkühlung der Reaktionsmischung erhielt man einen Feststoff von **75**, der aus n-Pentan bei -30°C umkristallisiert wurde. Trotz des Überschusses an Piperidin wurden nur vier Dimethylaminogruppen in **74** durch Piperidinogruppen ersetzt werden.

75: weisser Feststoff, Ausbeute: 7.83 g (80%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 59$ (1B), 37 (2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 2.88$, 1.47, 1.33 (je m, insges. 40H, Piperidinogruppen) 2.82 (s, 6H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 49.7$, 28.3, 25.8 (je t, insges. 20C, Piperidinogruppen), 46.4 (q, 2C, NMe_2) ppm.

8.4.4 Darstellung von 1,3-Dichlor-2-dimethylamino-1,3-dipiperidino-triboran(5) **76**

Zu einer Lösung von 7.1 g (17.2 mmol) Triboran(5) **75** in 100 ml Et₂O wurden bei -70°C mit einer Spritze 2.0 ml (23.3 mmol) Bortrichloid (BCl₃) gegeben. BCl₃ wurde vorher in einem Schlenk bei -70°C einkondensieren. Die weisse Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum erhielt man einen Feststoff, aus dessen Lösung in n-Pentan bei -30°C farblose Kristalle von **76** ausfielen.

76: farblose Kristall, Ausbeute: 4.0 g (74%).

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, RT): δ = 50 (1B), 39 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ = 3.41, 3.32 (je t, ³J (H,H) = 5 Hz, je 4H, Piperidinogruppen), 2.78 (s, 6H, NMe₂), 1.5-1.25 (m, insges. 12H, Piperidinogruppen) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 52.6, 46.9, 45.9, 28.3, 27.6, 25.2 (t bzw. q, insges. 12C, Piperidino- bzw. NMe₂-Gruppen) ppm.

8.4.5 Darstellung von 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-2-dimethylamino-1,3-dipiperidino-triboran(5) **77**

Zu 2.33 g (7.4 mmol) Triboran(5) **76** in 30 ml Toluol wurde bei 0°C langsam eine Lösung von 4.28 g (14.8 mmol) KSi(SiMe₃)₃^[53] in Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT weitergerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und KCl-Salz über G4-Umkehrfritte abgetrennt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittel blieb **77** als weisser Feststoff zurück.

77: weisser Feststoff, Ausbeute: 5.0 g (91%).

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃, RT): δ = 56 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 3.33-2.93, 1.30 (m, insges. 20H, Piperidinogruppen), 2.56 (s, 6H, NMe₂), 0.00 (s, insges. 54H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, RT): δ = 59.8, 57.6, 47.2, 29.6, 29.1, 24.9 (t bzw. q, insges. 12C, Piperidino- bzw. NMe₂-Gruppen), 4.2 (q, insges. 18 C, SiMe₃) ppm.

8.4.6 Darstellung von 1-Chlor-2-dimethylamino-3-piperidino-

1,3-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]triboran(5) **78**

3.33 g (4.5 mmol) Triboran(5) **77** wurden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf -40°C vorgekühlt. Anschliessend wurden bei dieser Temperatur mit einer Spritze 4.0 g (36.9 mmol) ClB(OMe)₂ gegeben. Die gelbe Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und 5 Tage weitergerührt. Die gelbe Lösung wurde eingengt und bei -30°C gelagert. Nach zwei Tagen erhielt man gelbe, nadelförmige Kristalle des Triborans(5) **78**.

78: gelber Feststoff, Ausbeute: 2.5 g (80%).

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, RT): δ = 114 (1B), 56 (2B) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ = 3.65, 3.15, 1.65, 1.45 (m, insges. 10H, piperidinogruppen), 2.78, 2.70 (je s, je 3H, NMe₂), 0.44, 0.38 (je s, je 27H, SiMe₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, RT): δ = 61.2, 57.0, 48.3, 45.3, 29.1, 28.9, 23.9 (t bzw. q, insges. 7C, Piperidino- bzw. NMe₂-Gruppen), 4.2, 3.0 (q, je 9C, SiMe₃) ppm.

8.4.7 [Bis(tetrahydropyran)lithium]-3,4-bis(2',3',5',6'-tetramethylphenyl)-trans-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,1-diiodo-1-gallata-3,4-diboracyclopentan **84**·Li(THP)₂

1.5 g (21.5 mmol) metallisches, reines Gallium und 4.22 g (16.6 mmol) Iod wurden in 100 ml Toluol ca. 3 h im Ultraschallbad behandelt; ^[55a, b] danach wurde die gelb-grüne Mischung auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 6.94 g (11.2 mmol) 2,3-Diboratabutadien **22**,^[17] gelöst in 100 ml Et₂O und 10 ml THP, zugetropft und langsam auf RT erwärmt. Über Nacht erhielt man eine braune Lösung, die im Vakuum zur Trockne eingengt wurde. Der Rückstand wurde in ca. 300 ml n-Pentan aufgenommen, über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und mit 50 ml Pentan gewaschen. In der Umkehrfritte blieb ein hellgelber Feststoff von **84** zurück, die Mutterlage enthielt das 1,3-Diboretan **82**^[54] (ca. 30%). Das 1,1-Diido-1-gallata-3,4-diboracyclopentan **84** kristallisiert aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -30°C in Form farbloser Plättchen.

84·Li(THP)₂: hellgelber Feststoff, Ausbeute: 8.6 g (70%), Schmelzpt. >200°C (entsteht zum Teil **82**).

^{11}B -NMR (96 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 93$ ppm

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 6.56$ (s, 2H, *p*-H), 2.7 (s, 2H, CHGa), 2.30, 2.14, 1.95, 1.37 (je s, je 6H, *o*- u. *m*-CH₃), -0.08 (s, 18H, SiMe₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{\delta^{11}\text{B} = 93 \text{ ppm}\}$ -NMR (125 MHz, THF- d_8 , RT): $\delta = 152.9$ (s, 2C, *i*-CB), 132.0, 131.8, 130.6, 128.7 (je s, je 2C, *o*- u. *m*-C), 128.4 (d, 2C, *p*-C), 50.6 (d, 2C, BCGa), 22.1, 19.5, 19.1, 18.1 (je q, je 2C, *o*- u. *m*-CH₃), 1.8 (q, insges. 6C, SiMe₃) ppm.

9. Daten der röntgenographischen Kristallstrukturanalysen

9.1 Daten der Kristallstrukturanalyse von 9 (mesb21)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Quader, farblos
Abmessungen	0.20 x 0.10 x 0.05 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 2
Gitterkonstanten	a = 730.7(2) pm α = 85.51(2) $^{\circ}$ b = 808.9(2) pm β = 72.68(2) $^{\circ}$ c = 972.8(2) pm γ = 74.13(2) $^{\circ}$
Zellvolumen	528.0(2) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	5029 Reflexe 2.2 bis 25.0 $^{\circ}$ θ
Summenformel	C ₆ H ₁₈ B ₃ N ₃
Molmasse	164.66 g/mol
F(000)	180
Röntgendichte (berechnet)	1.036 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.060 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS-II
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	2.19 bis 25.06 $^{\circ}$
Indexbereich	-8<=h<=8, -9<=k<=9, -11<=l<=11
ϕ/ω -Bereich/Intervall	ϕ 35 $^{\circ}$ / ω 0 - 180 $^{\circ}$ / 2 $^{\circ}$ ϕ 135 $^{\circ}$ / ω 0 - 180 $^{\circ}$ / 2 $^{\circ}$
Belichtungszeit	10 min
Meßsoftware	Stoe Win-Xpose (X-Area)
Zellverfeinerung	Stoe Win-Cell (X-Area)
Datenreduktion	Stoe Win-Integrate (X-Area)

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	6668
davon symmetrieunabhängige	1845 [$R_{\text{int}} = 0.0349$]
davon beobachtete	1411 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	1845
Extinktionskoeffizient	$X = 0.094(19)$
$F_c^* = F_c * k * [(1 + 0.001 * X * F_c^2 * \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	
k = overall scale factor	
Größtes e-Max. und -Min.	0.189 und $-0.131 * 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	1845 / 0 / 116
Gewichtungsschema	
$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0642P)^2 + 0.0194P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Goodness-of-fit an F^2	1.060
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1072$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0373$

9.2 Daten der Kristallstrukturanalyse von 24·Li₂(THF)₂ (mesb22)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Abmessungen	0.55 x 0.40 x 0.25 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 1
Gitterkonstanten	a = 907.7(1) pm α = 92.83(1) [°] b = 926.8(1) pm β = 111.55(1) [°] c = 1051.6(1) pm γ = 107.00(1) [°]
Zellvolumen	774.5(1) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	5017 Reflexe 2.2 bis 25.8 [°] θ
Summenformel	C ₂₀ H ₅₂ B ₆ Li ₂ N ₆ O ₂
Molmasse	487.42 g/mol
F(000)	266
Röntgendichte (berechnet)	1.045 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.063 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	2.12 bis 25.90 [°]
Indexbereich	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -12<=l<=12
Phi-Bereich/Intervall	0 - 250 [°] / 1.4 [°]
Belichtungszeit	3 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	6193
davon symmetrieunabhängige	2800 [$R_{\text{int}} = 0.0372$]
davon beobachtete	1694 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	2800
Größtes e-Max. und -Min.	0.158 und $-0.160 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	2800 / 3 / 200
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0905P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.912
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1418$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0493$

9.3 Daten der Kristallstrukturanalyse von 4a·Li₂(DME)₂ (mesb27)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Säule, farblos
Abmessungen	0.45 x 0.20 x 0.10 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 1808.5(1) pm α = 90° b = 1217.7(1) pm β = 91.78(1)° c = 1525.0(1) pm γ = 90°
Zellvolumen	3356.8(4) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	7972 Reflexe 2.0 bis 23.1° θ
Summenformel	C ₂₀ H ₅₆ B ₆ Li ₂ N ₆ O ₄
Molmasse	523.45 g/mol
F(000)	1144
Röntgendichte (berechnet)	1.036 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.066 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoKα (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.02 bis 25.91°
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
Phi-Bereich/Intervall	0 - 200° / 1.1°
Belichtungszeit	10 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	25510
davon symmetrieunabhängige	6493 [$R_{int} = 0.1173$]
davon beobachtete	2179 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	6493
Größtes e-Max. und -Min.	0.140 und $-0.129 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	6493 / 0 / 359
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0280P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.733
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0969$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0431$

9.4 Daten der Kristallstrukturanalyse von 31 (mesb30)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Barren, farblos
Abmessungen	0.55 x 0.30 x 0.20 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 2
Gitterkonstanten	$a = 887.2(1) \text{ pm}$ $\alpha = 98.08(1)^\circ$ $b = 1018.8(1) \text{ pm}$ $\beta = 91.02(1)^\circ$ $c = 1703.6(1) \text{ pm}$ $\gamma = 114.73(1)^\circ$
Zellvolumen	$1379.7(2) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Zellbestimmung	8000 Reflexe 2.3 bis $25.8^\circ \theta$
Summenformel	$C_{16}H_{46}B_7N_7$
Molmasse	412.27 g/mol
F(000)	452
Röntgendichte (berechnet)	0.992 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.057 mm^{-1}

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	2.23 bis 25.93°
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$
Phi-Bereich/Intervall	$0 - 250^\circ / 1^\circ$
Belichtungszeit	10 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	13684
davon symmetrieunabhängige	5022 [$R_{int} = 0.0898$]
davon beobachtete	2805 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	5022
Extinktionskoeffizient	$X = 0.008(3)$
$F_c^* = F_c * k * [(1 + 0.001 * X * F_c^2 * \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	
k = overall scale factor	
Größtes e-Max. und -Min.	0.152 und $-0.175 * 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	5022 / 0 / 286
Gewichtungsschema	
$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0500P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Goodness-of-fit an F^2	1.002
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1340$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0503$

9.5 Daten der Kristallstrukturanalyse von 34·Li(Et₂O) (mesb04)**Kristalldaten:**

Habitus, Farbe	Pentagon, farblos
Abmessungen	0.45 x 0.25 x 0.10 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 1177.0(1) pm α = 90° b = 1177.7(1) pm β = 102.78(1)° c = 2123.9(2) pm γ = 90°
Zellvolumen	2871.1(4) · 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	5040 Reflexe 2.0 bis 24.8° θ
Summenformel	C ₃₀ H ₄₅ B ₂ LiO
Molmasse	450.22 g/mol
F(000)	984
Röntgendichte (berechnet)	1.042 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.059 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoKα (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ-Bereich	1.97 bis 26.00°
Indexbereich	-14<=h<=14, -14<=k<=14, -26<=l<=26
Phi-Bereich/Intervall	0 - 200°/ 1.3°
Belichtungszeit	3 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	22317
davon symmetrieunabhängige	5503 [$R_{\text{int}} = 0.1031$]
davon beobachtete	1904 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	5503
Größtes e-Max. und -Min.	0.125 und $-0.159 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H1 gefunden mit isotropen U verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	5503 / 6 / 340
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0330P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.717
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0998$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0432

9.6 Daten der Kristallstrukturanalyse von $39 \cdot (\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ (mesb10)**Kristalldaten:**

Habitus, Farbe	unregelmäßiges Bruchstück, gelbbraun
Abmessungen	0.30 x 0.25 x 0.15 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$, $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 1364.6(2)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1020.0(1)$ pm $\beta = 101.78(1)^\circ$ $c = 1683.3(3)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2293.6(6) \cdot 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	6591 Reflexe 1.76 bis 25.02° θ
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{LiO}$ $\times 2$
Molmasse	373.12 g/mol $\times 2$
F(000)	820
Röntgendichte (berechnet)	1.081 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.061 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS II
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.76 bis 25.02°
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$, $-11 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 19$
ϕ/ω -Bereich/Intervall	ϕ $0^\circ/\omega$ $0 - 180^\circ/1.4^\circ$
Belichtungszeit	9 min.
Meßsoftware	Stoe Win-Xpose
Zellverfeinerung	Stoe Win-Cell
Datenreduktion	Stoe Win-Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	14017
davon symmetrieunabhängige	3968 [$R_{\text{int}} = 0.0638$]
davon beobachtete	2268 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	3968
Extinktionskoeffizient	$X = 0.0049(11)$
$F_c^* = F_c * k * [(1 + 0.001 * X * F_c^2 * \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	
k = overall scale factor	
Größtes e-Max. und -Min.	0.214 und $-0.139 * 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H2a H2b gefunden, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	3968 / 0 / 256
Gewichtungsschema	
$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0614P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Goodness-of-fit an F^2	0.867
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1149$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0453$

9.7 Daten der Kristallstrukturanalyse von 44·Na(Et₂O)₂ (mesb09)**Kristalldaten:**

Habitus, Farbe	quaderförmig, gelb
Abmessungen	0.45 x 0.30 x 0.30 mm
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca, Z = 8
Gitterkonstanten	a = 1741.3(1) pm α = 90° b = 2003.7(1) pm β = 90° c = 2078.1(1) pm γ = 90°
Zellvolumen	7250.6(7) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	8001 Reflexe 5.8 bis 25.5° θ
Summenformel	C ₃₅ H ₆₁ B ₂ NaO ₂
Molmasse	558.45 g/mol
F(000)	2464
Röntgendichte (berechnet)	1.023 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.070 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoKα (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ-Bereich	1.96 bis 25.98°
Indexbereich	-18<=h<=21, -24<=k<=24, -25<=l<=25
Phi-Bereich/Intervall	0 - 180° / 1°
Belichtungszeit	3 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	44630
davon symmetrieunabhängige	7070 [$R_{\text{int}} = 0.0752$]
davon beobachtete	3308 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	7070
Größtes e-Max. und -Min.	0.284 und $-0.167 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H H1 H2 gefunden, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	7070 / 0 / 385
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0875P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.833
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1527$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0545$

9.8 Daten der Kristallstrukturanalyse von 48 (mesb29)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßiges Bruchstück, farblos
Abmessungen	0.35 x 0.30 x 0.10 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$, Z = 2
Gitterkonstanten	a = 951.5(1) pm α = 99.50(1) $^\circ$ b = 1223.4(1) pm β = 92.85(1) $^\circ$ c = 1605.9(1) pm γ = 104.65(1) $^\circ$
Zellvolumen	1775.6(3) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	8000 Reflexe 12.6 bis 25.9 $^\circ$ θ
Summenformel	C ₃₄ H ₅₀ B ₂ Cl ₂ Sn
Molmasse	669.95 g/mol
F(000)	696
Röntgendichte (berechnet)	1.253 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.890 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.98 bis 25.92 $^\circ$
Indexbereich	-11<=h<=11, -14<=k<=14, -19<=l<=19
Phi-Bereich/Intervall	0 - 300 $^\circ$ / 0.8 $^\circ$
Belichtungszeit	2 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	21178
davon symmetrieunabhängige	6444 [$R_{int} = 0.0339$]
davon beobachtete	5396 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	6444
Absorptionskorrektur	empirisch aus äquivalenten Reflexen
Größtes e-Max. und -Min.	0.376 und $-0.268 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	6444 / 0 / 368
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0250P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.040
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0523$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0244$

9.9 Daten der Kristallstrukturanalyse von 15d (mesb15)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	Quader, farblos
Abmessungen	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c, Z = 8
Gitterkonstanten	a = 2271.5(13) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1176.9(5) pm $\beta = 95.0(4)^\circ$ c = 1929.3(10) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5138(5) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	17250 Reflexe 1.95 bis 24.94 ^o θ
Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ B ₂
Molmasse	398.22 g/mol
F(000)	1744
Röntgendichte (berechnet)	1.030 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.056 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS II
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.95 bis 24.94 ^o
Indexbereich	-26<=h<=20, -13<=k<=13, -22<=l<=22
ϕ/ω -Bereich/Intervall	ϕ 0 ^o / ω 0 - 180 ^o / 1 ^o ϕ 90 ^o / 0 - 180 ^o / 1 ^o
Belichtungszeit	10 min.
Meßsoftware	Stoe Win-Xpose
Zellverfeinerung	Stoe Win-Cell
Datenreduktion	Stoe Win-Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	10660
davon symmetrieunabhängige	4407 [$R_{\text{int}} = 0.0610$]
davon beobachtete	2374 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	4407
Extinktionskoeffizient	$X = 0.0024(4)$
$F_c^* = F_c * k * [(1 + 0.001 * X * F_c^2 * \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	
k = overall scale factor	
Größtes e-Max. und -Min.	0.137 und $-0.157 * 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	4407 / 0 / 284
Gewichtungsschema	
$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0573P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Goodness-of-fit an F^2	0.831
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1124$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0457$

9.10 Daten der Kristallstrukturanalyse von 50a (mesb05)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	rechteckiges Plättchen, farblos
Abmessungen	0.55 x 0.20 x 0.10 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, $Z = 2$
Gitterkonstanten	$a = 878.1(1)$ pm $\alpha = 89.57(1)^\circ$ $b = 883.0(1)$ pm $\beta = 80.06(1)^\circ$ $c = 1957.0(2)$ pm $\gamma = 65.98(1)^\circ$
Zellvolumen	$1361.9(3) \cdot 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	3636 Reflexe
Summenformel	$C_{26}H_{44}B_3N_3$
Molmasse	431.07 g/mol
F(000)	472
Röntgendichte (berechnet)	1.051 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.059 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener Θ -Bereich	2.12 bis 26.10 ^o
Indexbereich	-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -24 \leq l \leq 24
Phi-Bereich/Intervall	0 -250 ^o / 1.4 ^o
Belichtungszeit	4 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	13553
davon symmetrieunabhängige	4960 [$R_{int} = 0.0657$]
davon beobachtete	2521 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	4960
Größtes e-Max. und -Min.	0.176 und $-0.165 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 Kristall verwachsen, Datensatz reduziert
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	4960 / 0 / 303
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0671P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.870
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1339$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0493$

9.11 Daten der Kristallstrukturanalyse von 56 (mesb06)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Abmessungen	0.50 x 0.30 x 0.30 mm
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 1274.0(1) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1657.8(1) pm $\beta = 90^\circ$ c = 1693.6(1) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3576.9(4) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Zellbestimmung	8000 Reflexe
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{B}_3\text{N}_2\text{Si}_2$
Molmasse	546.40 g/mol
F(000)	1200
Röntgendichte (berechnet)	1.015 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.120 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener Θ -Bereich	2.02 bis 25.48 $^\circ$
Indexbereich	-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -19 \leq l \leq 19
Phi-Bereich/Intervall	0 - 180 $^\circ$ / 1 $^\circ$
Belichtungszeit	3 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	21411
davon symmetrieunabhängige	3113 [$R_{int} = 0.1146$]
davon beobachtete	2036 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	3113
Extinktionskoeffizient	$X = 0.0017(14)$
$F_C^* = F_C * k * [(1 + 0.001 * X * F_C^2 * \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$	
k = overall scale factor	
Größtes e-Max. und -Min.	0.397 und $-0.368 * 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 schlechte Mosaikstruktur
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H1 gefunden, mit isotropem U verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	3113 / 12 / 188
Gewichtungsschema	
$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0939P)^2 + 0.7627P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Goodness-of-fit an F^2	1.069
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1847$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0657$

9.12 Daten der Kristallstrukturanalyse von 59·Li(DME)₂ (mesb28)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßiges Plättchen, farblos
Abmessungen	0.65 x 0.35 x 0.05 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 4
Gitterkonstanten	a = 941.2(1) pm α = 96.33(1) [°] b = 969.5(1) pm β = 96.70(1) [°] c = 3409.1(2) pm γ = 98.93(1) [°]
Zellvolumen	3025.9(5) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	8000 Reflexe 2.2 bis 25.0 [°] θ
Summenformel	C ₂₄ H ₅₁ B ₃ LiN ₃ O ₄
Molmasse	485.05 g/mol
F(000)	1064
Röntgendichte (berechnet)	1.065 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.069 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	2.14 bis 25.93 [°]
Indexbereich	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -41<=l<=41
Phi-Bereich/Intervall	0 - 250 [°] / 0.9 [°]
Belichtungszeit	10 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	28826
davon symmetrieunabhängige	10985 [$R_{\text{int}} = 0.0860$]
davon beobachtete	4068 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	10985
Größtes e-Max. und -Min.	0.510 und $-0.286 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H02, H05, H1a, H1b, H25a und H25b gefunde, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	10985 / 0 / 681
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0240P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.750
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0952$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0475$

9.13 Daten der Kristallstrukturanalyse von 60 (mesb31)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	quaderförmig, gelb
Abmessungen	0.35 x 0.15 x 0.10 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 2
Gitterkonstanten	a = 825.4(1) pm $\alpha = 94.17(2)^\circ$ b = 1067.5(1) pm $\beta = 102.590(1)^\circ$ c = 1114.2(1) pm $\gamma = 106.010(1)^\circ$
Zellvolumen	911.7(2) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	3359 Reflexe 2.0 bis 25.8 ^o θ
Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ B ₃ N ₃
Molmasse	296.86 g/mol
F(000)	324
Röntgendichte (berechnet)	1.081 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.062 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.89 bis 25.88 ^o
Indexbereich	-10<=h<=10, -13<=k<=13, -13<=l<=13
Phi-Bereich/Intervall	0 - 220 ^o / 1.4 ^o
Belichtungszeit	10 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	7875
davon symmetrieunabhängige	3286 [$R_{int} = 0.0521$]
davon beobachtete	1714 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	3286
Größtes e-Max. und -Min.	0.292 und $-0.174 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H1a und H1b gefunden, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	3286 / 0 / 216
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0450P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.883
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1029$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0453$

9.14 Daten der Kristallstrukturanalyse von 65 (mesb26)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	quadratisches Plättchen, farblos
Abmessungen	0.50 x 0.30 x 0.05 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$, $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 920.5(1)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1210.1(1)$ pm $\beta = 91.17(1)^\circ$ $c = 3189.8(1)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3552.4(5) \cdot 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	8000 Reflexe 5.5 bis 24.3° θ
Summenformel	$C_{20}H_{58}B_6N_6Si_2$
Molmasse	503.76 g/mol
F(000)	1112
Röntgendichte (berechnet)	0.942 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.117 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	2.11 bis 25.94°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-39 \leq l \leq 39$
Phi-Bereich/Intervall	0 - 200° / 0.7°
Belichtungszeit	5 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	27722
davon symmetrieunabhängige	6697 [$R_{int} = 0.0694$]
davon beobachtete	3759 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	6697
Größtes e-Max. und -Min.	0.154 und $-0.167 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H1a, H1b, H2a und H2b gefunden, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	6697 / 0 / 341
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0339P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.949
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0881$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0376$

9.15 Daten der Kristallstrukturanalyse von 69 (mesb23)**Kristalldaten:**

Habitus, Farbe	unregelmäßiges Plättchen, farblos
Abmessungen	0.35 x 0.15 x 0.05 mm
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn, Z = 8
Gitterkonstanten	a = 2120.2(1) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1068.2(1) pm $\beta = 90^\circ$ c = 1905.1(1) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4314.7(5) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	8000 Reflexe 7.1 bis 25.9° θ
Summenformel	C ₁₀ H ₂₉ B ₃ Cl ₃ NSi ₂
Molmasse	358.30 g/mol
F(000)	1520
Röntgendichte (berechnet)	1.103 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.524 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.92 bis 25.95°
Indexbereich	-26<=h<=26, -13<=k<=13, -22<=l<=21
Phi-Bereich/Intervall	0 - 180°/ 1°
Belichtungszeit	10 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	29144
davon symmetrieunabhängige	4104 [$R_{\text{int}} = 0.0801$]
davon beobachtete	2644 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	4104
Größtes e-Max. und -Min.	0.523 und $-0.369 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H1,H1a,H1b,H2a und H2b gefunden, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	4104 / 0 / 200
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0643P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.879
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1078$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0423$

9.16 Daten der Kristallstrukturanalyse von 71 (mesb14)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Abmessungen	0.60 x 0.60 x 0.60 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 2
Gitterkonstanten	a = 930.2(1) pm α = 80.86(1) $^{\circ}$ b = 979.8(1) pm β = 83.23(1) $^{\circ}$ c = 2641.4(2) pm γ = 67.98(1) $^{\circ}$
Zellvolumen	2199.0(4) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	25350 Reflexe 1.56 bis 24.98 $^{\circ}$ θ
Summenformel	C ₂₄ H ₇₂ B ₃ N ₃ Si ₈
Molmasse	660.00 g/mol
F(000)	728
Röntgendichte (berechnet)	0.997 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.262 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS II
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.56 bis 24.98 $^{\circ}$
Indexbereich	-11 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -31 \leq l \leq 31
ϕ/ω -Bereich/Intervall	ϕ 0 $^{\circ}$ / ω 0 - 180 $^{\circ}$ / 1 $^{\circ}$ ϕ 90 $^{\circ}$ / ω 0 - 180 $^{\circ}$ / 1 $^{\circ}$
Belichtungszeit	1 min.
Meßsoftware	Stoe Win-Xpose
Zellverfeinerung	Stoe Win-Cell
Datenreduktion	Stoe Win-Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	19317
davon symmetrieunabhängige	5860 [$R_{int} = 0.0729$]
davon beobachtete	5014 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	5860
Größtes e-Max. und -Min.	0.485 und $-0.194 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	5860 / 0 / 367
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0647P)^2 + 0.1904P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.072
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1057$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0360$

9.17 Daten der Kristallstrukturanalyse von 73 (mesb17)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßig, gelb
Abmessungen	0.40 x 0.30 x 0.15 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 2
Gitterkonstanten	a = 975.5(1) pm α = 87.28(1) $^\circ$ b = 1380.7(1) pm β = 86.61(1) $^\circ$ c = 1659.8(1) pm γ = 72.63(1) $^\circ$
Zellvolumen	2128.8(3) * 10 ⁻³⁰ m ³
Zellbestimmung	19719 Reflexe 1.23 bis 24.98 $^\circ$ θ
Summenformel	C ₂₂ H ₆₆ B ₃ ClN ₂ Si ₈
Molmasse	651.37 g/mol
F(000)	712
Röntgendichte (berechnet)	1.016 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.330 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS II
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.23 bis 24.98 $^\circ$
Indexbereich	-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19
ϕ/ω -Bereich/Intervall	ϕ 0 $^\circ$ / ω 0 - 180 $^\circ$ / 1 $^\circ$ ϕ 90 $^\circ$ / ω 0 - 180 $^\circ$ / 1 $^\circ$
Belichtungszeit	1 min.
Meßsoftware	Stoe Win-Xpose
Zellverfeinerung	Stoe Win-Cell
Datenreduktion	Stoe Win-Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	26277
davon symmetrieunabhängige	7439 [$R_{int} = 0.0713$]
davon beobachtete	4929 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	7439
Extinktionskoeffizient	$X = 0.0022(6)$
$F_C^* = F_C * k * \{(1 + 0.001 * X * F_C^2 + \lambda^3) / \sin 2\theta\}^{-1/4}$	
k = overall scale factor	
Größtes e-Max. und -Min.	0.255 und $-0.236 * 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	7439 / 0 / 348
Gewichtungsschema	
$w = 1 / [\sigma^2(F_O^2) + (0.0418P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_O^2 + 2F_C^2) / 3$	
Goodness-of-fit an F^2	0.845
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.0809$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0337$

9.18 Daten der Kristallstrukturanalyse von $84\text{-Li}(\text{THP})_2$ (mesb08)

Kristalldaten:

Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Abmessungen	0.30 x 0.30 x 0.25 mm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$, $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 1649.9(1)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1601.6(1)$ pm $\beta = 90.39(1)^\circ$ $c = 2073.4(1)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5478.8(5) \cdot 10^{-30}$ m ³
Zellbestimmung	7998 Reflexe 2.0 bis 25.9° θ
Summenformel	$\text{C}_{48.50}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{GaI}_2\text{LiO}_2\text{Si}_2$
Molmasse	1101.37 g/mol
F(000)	2252
Röntgendichte (berechnet)	1.335 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.706 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	MoK α (71.073pm)
Meßtemperatur	193(2) K
Gemessener θ -Bereich	1.96 bis 25.88°
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$, $-19 \leq k \leq 19$, $-25 \leq l \leq 25$
Phi-Bereich/Intervall	0 - $200^\circ / 1^\circ$
Belichtungszeit	2 min.
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate

Auswertung:

Anzahl gemessener Reflexe	43006
davon symmetrieunabhängige	10533 [$R_{int} = 0.0533$]
davon beobachtete	7355 [$I > 2\sigma(I)$]
verwendete	10533
Absorptionskorrektur	Empirisch aus äquivalenten Reflexen
Größtes e-Max. und -Min.	1.921 und $-1.179 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$
Lösungsweg	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 Achsen-Zwilling Lösungsmittel-Fehlordnung
Behandlung der H-Atome	berechnet, isotrope U's; H1 und H2 gefunden, mit isotropen U's verfeinert
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Daten / Restraints / Parameter	10533 / 0 / 521
Gewichtungsschema	
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0600P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	0.965
R-Wert (sämtliche Daten, an F^2)	$wR_2 = 0.1032$
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0409$

10. Literatur

- [1] a) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4301.
b) M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769.
- [3] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2723.
- [4] Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 693.
- [5] a) M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1569.
b) A. Dreuw, N. Zint, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10903.
- [6] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17.
- [7] H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg **1983**.
- [8] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211.
- [9] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600.
- [10] P. Amseis, Dissertation, Universität Marburg **2002**.
- [11] a) D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Mass, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329.
b) M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567.
c) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206.
- [12] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034.
- [13] C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435.
- [14] a) A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 188.
b) C. Pues, Dissertation, Universität Marburg **1987**.
- [15] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909.
- [16] a) A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961.
b) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 321.
- [17] D. Scheschkewitz, Dissertation, Universität Marburg **1999**.
- [18] D. Scheschkewitz, M. Hofmann, A. Ghaffari, P. Amseis, C. Präsang, W. Mesbah, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 262.

- [19] W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1758.
- [20] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597.
- [21] Dr. M. Hofmann, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [22] a) A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5652.
b) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1721.
- [23] T. Clark, R. Weiss, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1790; M. W. Wong, L. Radom, *J. Mol. Struct.* **1989**, *198*, 391.
- [24] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7935.
- [25] L. Adams, S. N. Hosmane, J. E. Eklund, J. Wang, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7292.
- [26] C. Präsang, Dissertation, Universität Marburg, **2002**.
- [27] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *112*, 3967, zit. Lit.
- [28] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1079.
- [29] M. L. McKee, Z. X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781.
- [30] a) J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5036.
b) R. Schaeffer, Q. Johnson, G. S. Smith, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 917.
- [31] a) W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1472.
b) W. Preetz, A. Franken, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 11.
- [32] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481.
- [33] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149.
- [34] A. Neckel, H. Polesak, P. G. Perkins, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *70*, 255.
- [35] D. Steiner, H.-J. Winkler, C. Balzereit, T. Happel, M. Hofmann, G. Subramanian, P. von R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2123.
- [36] P. Amseis, W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Organometallics* **2003**, *2*, 1594-1596.
- [37] M. Menzel, H.-J. Winkler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1476.
- [38] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 436.
- [39] M. Hofmann, D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer III, A. Berndt, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 257.

- [40] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589.
- [41] P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 683.
- [42] P. H. M. Budzelaar, A. J. Kos, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1985**, *4*, 429.
- [43] T. Happel, Dissertation, Universität Marburg, **1999**.
- [44] C. Balzereit, C. Kybart, H. J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1579.
- [45] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, W. Saak, *Organometallics* **1999**, *18*, 4598.
- [46] a) G. E. Herberich, B. Hessner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115.
b) C. Balzereit, Dissertation, Universität Marburg, **1994**.
- [47] R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6221.
- [48] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417.
- [49] W. Mesbah, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1999**.
- [50] H. Meyer, Dissertation, Universität Marburg, **1988**.
- [51] T. Ablelom, Dissertation, Universität Marburg, **1997**.
- [52] T. Habereeder, H. Nöth, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1665-1669.
- [53] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245.
b) A. G. Brook, G. Gutekunst, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1.
c) Ch. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221.
- [54] S. Mehle, Dissertation, Universität Marburg, **1993**.
- [55] a) M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
b) G. Linti, W. Köstler, H. Piotrowski, A. Rodig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2331.
- [56] Jason A. C. Clyburne, R. D. Culp, S. Kamepalli, A. H. Cowley, A. Decken, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6651.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. Berndt,
unter dessen Leitung diese Arbeit entstand,
danke ich sehr herzlich für die engagierte, fachliche Betreuung,
seine wertvollen Anregungen, stete Diskussionsbereitschaft und
für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ferner gilt mein persönlicher Dank:

Herrn Prof. Dr. H. Perst für die Übernahme der Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Massa, Herrn Dr. K. Harms und besonders Frau G. Geiseler für die
Bestimmung der Kristallstrukturen.

Frau Dr. X. Xie, Herrn G. Häde und Herrn A. Mbonimana für die Aufnahme zahlreicher
NMR-Spektren.

Herrn Dr. M. Hofmann, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, für die ab initio-Rechnungen.

Herrn G. Bösherz für die Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.

Den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises 40, namentlich: David Scheschkewitz,
Thorsten Happel, Yüksel Sahin, Carsten Präsang, Peter Amseis und Abolfazl Ghaffari.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau Effat Iravani für ihre tatkräftige Unterstützung
und für ihre Geduld mit mir bedanken.