

**Beiträge zur Chemie stannylierter 1,3,2-Diazaborole
und
neuartiger 1,3,2-Benzodiazaborole**

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Henning B. Wartig
aus Gütersloh

Bielefeld
2001

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber
2. Gutachter: Prof. Dr. W. W. Schoeller

Mensch sein heißt:
Verantwortung fühlen, sich schämen beim Anblick einer Not
auch dann, wenn man selber spürbar keine Mitschuld an ihr hat –
stolz sein auf den Erfolg der Kameraden –
und persönlich seinen Stein beitragen in dem Bewußtsein,
mitzuwirken am Bau der Welt.

ANTOINE DE SAINT EXUPERY

Teile des Inhalts dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht oder zur Publikation angenommen worden:

1. „Palladium-Catalyzed Insertion of Alkynes into the Sn-B Bond of a 2-Stannyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole, and X-Ray Structure Analyses of 1,3-Di-tert-butyl-2[(Z)-2-phenyl-2-trimethylstannyl-ethenyl]-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole and 1,3-Di-tert-butyl-2[(Z)-1-ethyl-2-phenyl-2-trimethylstannyl-ethenyl]-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole“,
L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, A. Stammler B. Neumann, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2891.
2. „The Reaction of 2,3,-Dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles and Diphenylketene: a Novel Synthesis of 1,3,2-Oxazaborolidines“,
L. Weber, M. Schnieder, T. C. Maciel, H. B. Wartig, M. Schimmel, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5791.
3. „Synthese und Reaktivität von 2-Brom-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol, Molekülstruktur von Bis(1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol-2-yl)“,
L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, im Druck.
4. „Synthesis and Structure of Stable α -Boranyl-diazomethanes: 1,3-Di-tert-butyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborolyl-trimethylsilyl-diazomethane and 1,3-Di-ethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborolyl-trimethylsilyl-diazomethane“,
L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Organometallics*, **2001**, im Druck.

Teile des Inhalts dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht oder zur Publikation angenommen worden:

1. „Palladium-Catalyzed Insertion of Alkynes into the Sn-B Bond of a 2-Stannyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole, and X-Ray Structure Analyses of 1,3-Di-tert-butyl-2[(Z)-2-phenyl-2-trimethylstannyl-ethenyl]-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole and 1,3-Di-tert-butyl-2[(Z)-1-ethyl-2-phenyl-2-trimethylstannyl-ethenyl]-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole“,
L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, A. Stammler B. Neumann, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2891.
2. „The Reaction of 2,3,-Dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles and Diphenylketene: a Novel Synthesis of 1,3,2-Oxazaborolidines“,
L. Weber, M. Schnieder, T. C. Maciel, H. B. Wartig, M. Schimmel, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5791.
3. „Synthese und Reaktivität von 2-Brom-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol, Molekülstruktur von Bis(1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol-2-yl)“,
L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, im Druck.
4. „Synthesis and Structure of Stable α -Boranyl-diazomethanes: 1,3-Di-tert-butyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborolyl-trimethylsilyl-diazomethane and 1,3-Di-ethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborolyl-trimethylsilyl-diazomethane“,
L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Organometallics*, **2001**, im Druck.

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis AC II von Herrn Prof. Dr. Lothar Weber im Zeitraum von August 1999 bis Juli 2001 durchgeführt.

Herrn **Prof. Dr. Lothar Weber** danke ich herzlich für die Überlassung des interessante, vielseitigen Themas, für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen und das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Weiterhin darf ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. W. Schoeller für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Frau Beate Neumann, Frau Anja Stammler und Herrn Dr. Hans-Georg Stammler danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Weiterhin darf ich mich bei Frau Brigitte Michel für die Durchführung einiger CHN-Analysen, bei Herrn Dipl. Ing. Peter Mester für die Messung einiger NMR-Spektren und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe OC I (Universität Bielefeld) für die Aufnahme der Massenspektren bedanken.

Mein Dank gilt außerdem und besonders den jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises, Stefan Kleinebekel, Jens Krümborg, Ullrich Lassahn, Marco Meyer, Lars Pumpenmeyer, Andreas A. Rausch, Marja-Leena Wilke, sowie den ehemaligen Kollegen Michaela Barlmeyer-Hülsmann, Gottfried Dembeck, Eckhard Dobbert, Irma Hertel, Therezinha C. Maciel, Christian A. Mast, Michaela Schimmel, Matthias Scheffer, Markus Schnieder und Stefan Uthmann für die Hilfsbereitschaft, die anregenden Diskussionen und das gute Arbeitsklima.

Bei der deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und bei der Tominski-EDV Dienstleistungen für die Hilfe bei Computertechnischen Problemen.

Mein besondere Dank gilt meinen Eltern Marlis und Hermann, die mich immer in jeder Hinsicht unterstützt und mir somit diese Arbeit ermöglicht haben, sowie Jens Holger Heinemann für all die guten Jahre.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ad	Adamantyl
b	Breit
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CI	Chemische Ionisation (MS)
Cycl	Cyclohexyl
d	Dublett
DBA	Dibenzylidenaceton
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)
Et	Ethyl
gef.	gefunden
h	Stunde
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
m	Multipllett
M ⁺	Molekül-Kation
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
<i>n</i>	normal
NMR	Kernresonanz
<i>o</i>	Ortho
<i>p</i>	Para

Abkürzungen

Ph	Phenyl
ppm	parts per million (NMR)
Pr	Propyl
R	Rest
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i>	tertiär
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
X	Halogenatom
Xyl	Xylyl
Å	Ångström
Δ	Differenz
δ	Chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen (IR-Spektrum)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Bor-Stickstoff-Heterocyclen	1
1.2	1,3,2-Diazaborole	2
1.2.1	Chirale 1,3,2-Diazaborole	5
1.2.2	1,2-Dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5- <i>a</i>]pyridine	7
1.3	Stannylierte 1,3,2-Diazaborole und ihre Reaktivität	8
1.3.1	Vinyl-Zinn-Verbindungen als Synthone für C-C-Verknüpfungen	9
1.4	N-Heterocyclische Carbene	10
1.5	Anionische Bor-Verbindungen und Metalloborane	12
2.	Aufgabenstellung	14
3.	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	15
3.1.1	Umsetzungen von 2-(Trimethylstannyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol XII mit Alkinen	15
3.1.2	Spektroskopische Daten	16
3.1.3	Röntgenstrukturanalyse von 2 a	17

3.1.4	Röntgenstrukturanalyse von 2 f	19
3.1.5	Synthese von 1,3-Di-(<i>tert</i>-butyl)-2-chloro-1,3,2-diazaborolidin	21
3.1.6	Spektroskopische Daten	22
3.1.7	Umsetzung von 3 mit Li[Sn(CH₃)₃]	22
3.1.8	Spektroskopische Daten	23
3.1.9	Versuche zur weiteren Umsetzung der Produkte 2 a – j	24
3.1.10	Diskussion	26
3.2.1	Synthese von alkyl- und stannyl-substituierten 1,3,2-Oxazaborolidinen	27
3.2.2	Spektroskopische Daten	28
3.2.3	Diskussion	28
3.3.1	Umsetzung des 1,3,2-Oxazaborolidins 19 a mit Phenylacetylen	29
3.3.2	Spektroskopische Daten	29
3.3.3	Röntgenstruktusanalyse von 20	30
3.3.4	Diskussion	32
3.4.1	Darstellung eines chiralen Diazaborols	32
3.4.2	Spektroskopische Daten	33
3.4.3	Umsetzung von 21 mit Diphenylketen	34

3.4.4	Diskussion	34
3.5.1	Versuche zur Umsetzung und Synthese von 2-Alkynyl-1,3,2-diazaborolen	35
3.6.1	Synthese und Umsetzungen eines 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborols	36
3.6.2	Spektroskopische Daten	40
3.6.3	Röntgenstrukturanalyse von 33	41
3.6.4	Diskussion	42
3.7.1	Synthese und Charakterisierung von α-Boranyl-diazomethanen	44
3.7.2	Spektroskopische Daten	46
3.7.3	Röntgenstrukturanalyse von 41	47
3.7.4	Diskussion	48
4.	Experimenteller Teil	50
4.1.	Allgemeine Arbeitsmethoden	50
4.1.1.	Analytische Methoden	50
4.1.2	Ausgangsverbindungen	52
4.2	Versuchsbeschreibungen	53
4.2.1	Synthese von 1,3-Di-<i>tert</i>-butyl-2-[(<i>Z</i>)-phenyl(trimethylstannyl)ethenyl] -2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol (2 a)	53

4.2.2	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>Z</i>)-(4-chlorophenyl)(trimethylstannyl)-ethenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 b)	54
4.2.3	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>Z</i>)-(4-bromophenyl)(trimethylstannyl)-ethenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 c)	55
4.2.4	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>E</i>)-1-diphenyl(trimethylstannyl)-ethenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 d)	56
4.2.5	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>E</i>)-1-phenyl-2-(trimethylstannyl)-1-propenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 e)	56
4.2.6	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>E</i>)-1-phenyl-2-(trimethylstannyl)-1-butenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 f)	57
4.2.7	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>Z</i>)-(trimethylstannyl)-1-hexenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 g)	58
4.2.8	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>E</i>)-1-ethyl-2-(trimethylstannyl)-1-butenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 h)	59
4.2.9	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>Z</i>)-2-(trimethylstannyl)-1-octenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 i)	60
4.2.10	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(<i>E</i>)-1-methyl-2-(trimethylstannyl)-1-propenyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (2 j)	61
4.2.11	Darstellung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chloro-1,3,2-diazaborolidin (3)	62
4.2.12	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin (5)	62
4.2.13	Synthese von N ² -{(Z)-[3- <i>tert</i> -Butyl-5-diphenylmethylen-2-trimethylstannyl-1,3,2-oxazaborolidin-4-yl]-methyliden}-2-methylpropanamin (19 a)	63

4.2.14	Synthese von N ² -{(Z)-[3- <i>tert</i> -Butyl-5-diphenylmethylen-2-trimethylstannyl-1-(4-chloro-phenylethenyl)]-1,3,2-oxazaborolidin-4-yl}-methyliden)-2-methylpropanamin (19 b)	64
4.2.15	Darstellung von N ² -{(Z)-[3- <i>tert</i> -Butyl-5-diphenylmethylen-2-[(E)-1-ethyl-2-trimethylstannyl-1-butenyl]-1,3,2-oxazaborolidin-4yl}methyliden}-2-methylpropanamin (19 c)	65
4.2.16	Synthese von N ² -((E)-{3- <i>tert</i> -Butyl-5-diphenylmethylen-2-[(Z)-2-trimethylstannyl-1-octenyl]-1,3,2-oxazaborolidin-4-yl}methyliden)-2-methyl-2-propanamin (19 d)	66
4.2.17	Darstellung von N ² -((E)-{3- <i>tert</i> -Butyl-5-diphenylmethylen-2-[(Z)-2-trimethylstannyl-1-phenylethenyl]-1,3,2-oxazaborolidin-4-yl}methyliden)-2-methyl-2-propanamin (20)	67
4.2.18	Synthese von 1,3-Bis[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]-2-(trimethylstannyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (21)	68
4.2.19	Umsetzung von 21 mit Diphenylketen	69
4.2.20	Synthese von 2-Bromo-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazaborol (28)	69
4.2.21	Synthese von 2-Cyano-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazaborol (29)	70
4.2.22	Synthese von 2-Methyl-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazaborol (30)	71
4.2.23	Umsetzung von 29 mit Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex	72
4.2.24	Synthese von Bis-(1,3-diethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazaborol) (33)	72

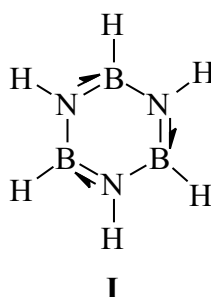
4.2.25	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[diazo(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborol (41)	73
4.2.26	Synthese von 2-[Diazo(trimethylsilyl)methyl]-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazaborol (42)	74
4.2.27	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butyl-1-[diazo(trimethylsilyl)methyl]-1,2-dihydro-[1,3,2]-diazaborolo[1,5- α]pyridin (43)	75
5.	Zusammenfassung	77
6.	Literatur	83

1. Einleitung

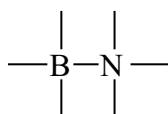
1.1 Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Das Element Bor wurde gleichzeitig von L.-J. Gay-Lussac und L. J. Thenard sowie von H. Davy im Jahre 1809 erstmalig aus Borsäureanhydrid durch Reduktion mit Kalium gewonnen und beschrieben. Schon kurze Zeit nach der Entdeckung des Elementes konnte Gay-Lussac mit dem Addukt $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ die erste Bor-Stickstoff-Verbindung synthetisieren.^[1]

1926 gelangten A. Stock und E. Pohland die Synthese von Borazin ($\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$), dem „anorganischen Benzol“, aus Ammoniak und Diboran.^[2]



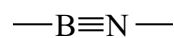
Die starke formale Ähnlichkeit von Bor-Stickstoff-Verbindungen und der entsprechenden organischen Substanzen erklärt sich aus der isoelektronischen und isosteren Beziehung zueinander.^[3]



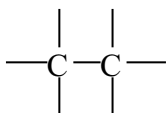
Aminboran



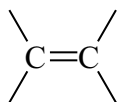
Aminoboran



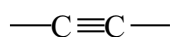
Iminoboran



Alkan

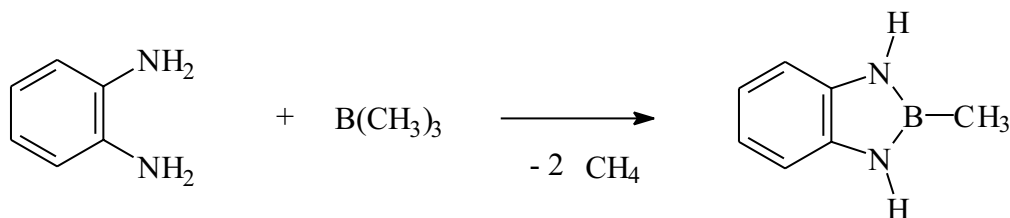


Alken

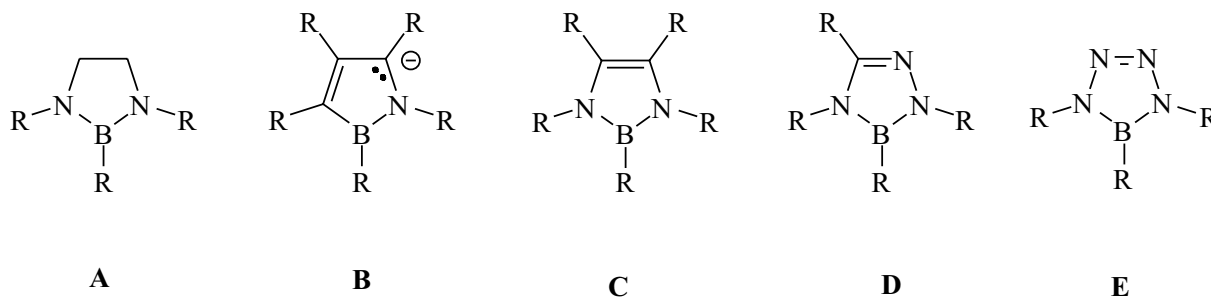


Alkin

Die erste heteroaromatische Bor-Stickstoff-Verbindung wurde 1952 von Goubeau und Becher hergestellt. Durch die Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit Trimethylboran erhielten sie 2-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol **II**.^[4]

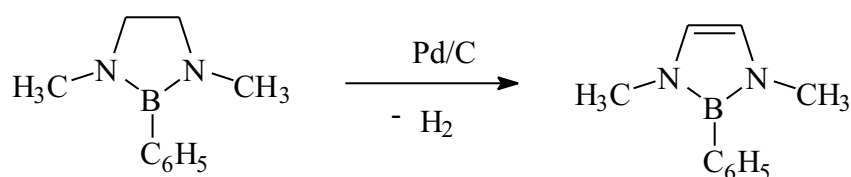
**II**

Anschließend setzte eine intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Bor-Stickstoff-Heterocyclen ein. Letztere lassen sich grob in die Teilbereiche der gesättigten (z. B. 1,3,2-Diazaboracycloalkane **A**) und der ungesättigten Ringe einteilen läßt. Aus der Gruppe der fünfgliedrigen Heteroaromaten sind bisher folgende Systeme hergestellt worden: 1,2-Azaboroly-Anionen (**B**)^[5], 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole (**C**)^[6], 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,4,2-triazaborole (**D**)^[7] und 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,3,4,5-tetraazaborole (**E**)^[8].

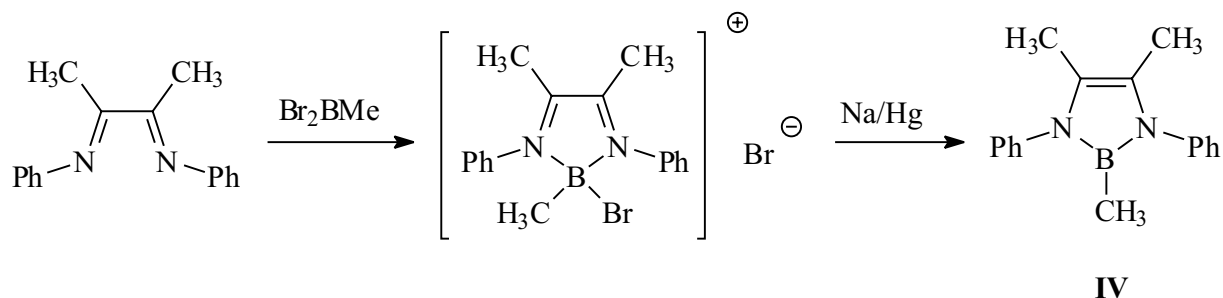


1.2 1,3,2-Diazaborole

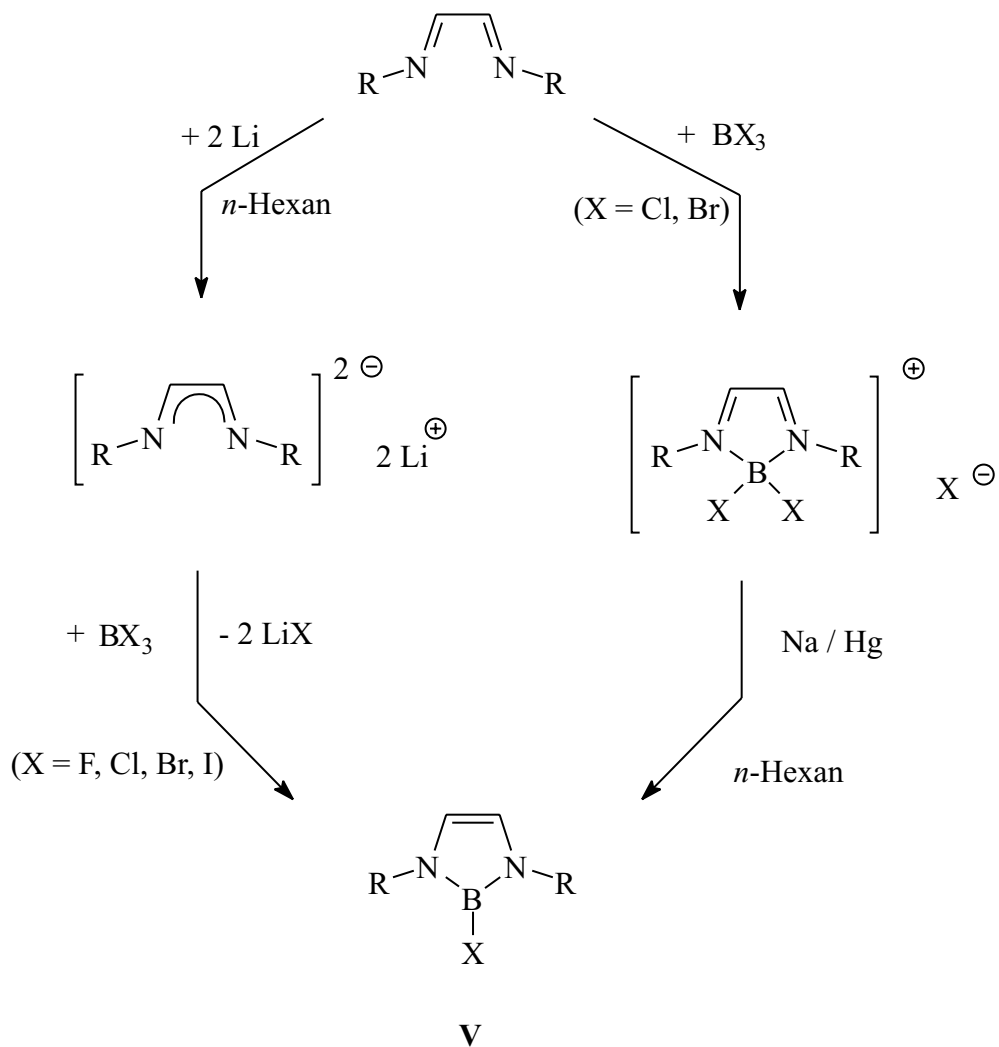
Das erste 1,3,2-Diazaborol wurde von Niedenzu 1973 durch katalytische Dehydrierung, der gesättigten Verbindung 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolidin mit Palladium-Kohle hergestellt.^[9]

**III**

Zeitgleich wurde von Weber und Schmid eine alternative, präparativ einfache Darstellungsmethode entwickelt. Bei der Reaktion von Diacetyldianil mit Dibrommethylboran erhielten sie ein Boroliumsalz, welches sich mit Natriumamalgam zum aromatischen 1,3,2-Diazaborol **IV** reduzieren ließ.^[10]



Zum Ende der neunziger Jahre konnte diese Syntheseroute auf die Darstellung von 2-Chloro(Bromo)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborolen ausgeweitet werden.^[11] Die Umsetzung der dilithiierten entsprechenden 1,4-Diaza-1,3-butadienen machte schließlich alle vier Halogeno-Derivate zugänglich.^[12]



Ausgehend von den 2-Halogeno-1,3,2-diazaborolen des Typs **V** wurde eine reichhaltige Chemie entwickelt.^[13]

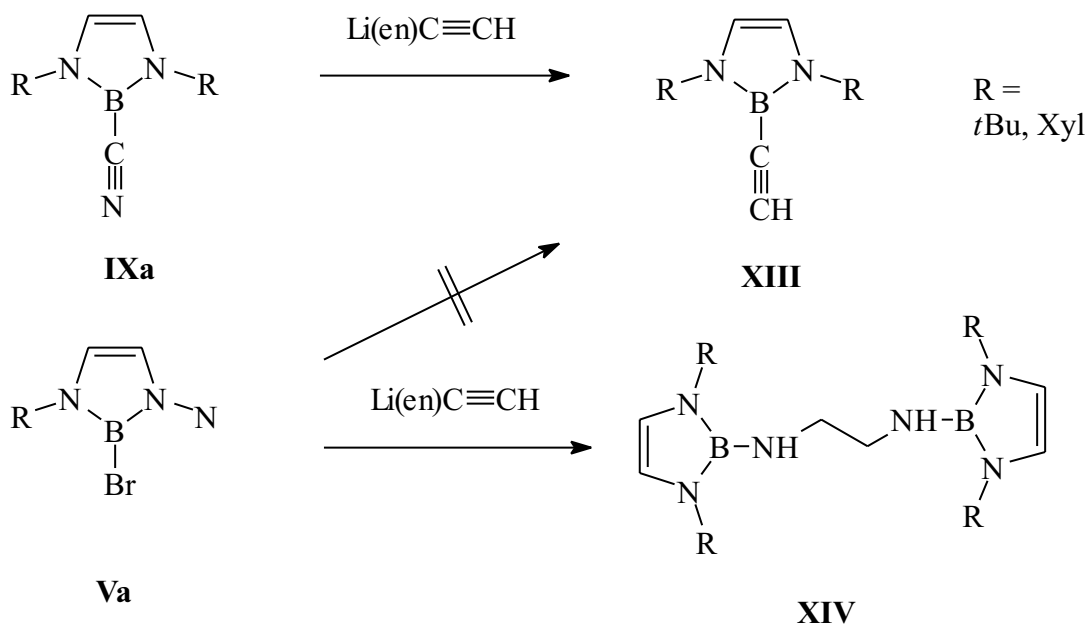
So lässt sich das Halogenatom gegen eine Reihe von funktionellen Gruppen austauschen:

Nr.	A	Y	Lit.
VI	LiAlH ₃ ⁺	H ⁻	[14]
VII	Li ⁺	<i>n</i> -Bu ⁻ , <i>t</i> -Bu ⁻	[14]
VIII		:C R ₂	[11]
IX	Ag ⁺	CN ⁻ , OCN ⁻ , SCN ⁻	[12]
X	H ⁺ , Me ₃ Si ⁺	NH ₂ ⁻ , NHR ⁻	[15]
XI	Me ₃ Si ⁺	N=CR ₂ ⁻	[15]
XII	Li ⁺	SnMe ₃ ⁻	[14]

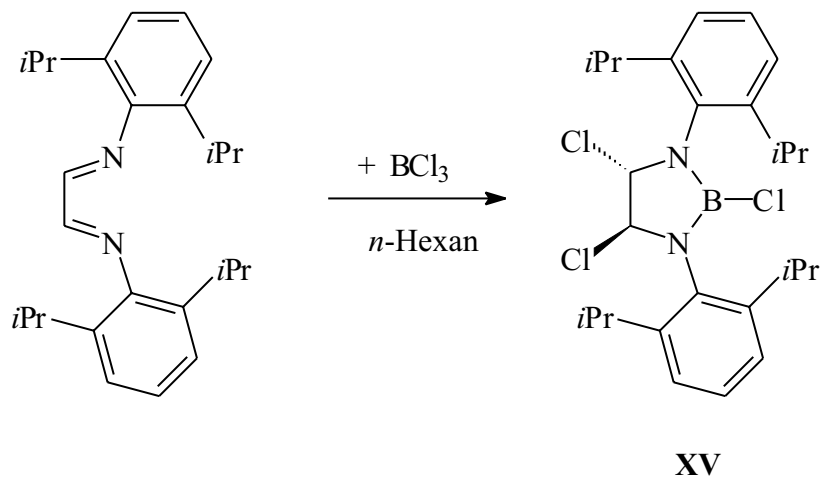
V **VI - XII**

R = *t*Bu, Xyl X = Cl, Br, I

Diese so gewonnenen 1,3,2-Diazaborole können ihrerseits am exocyclischen Borsubstituenten weiter funktionalisiert werden. So wurde das 2-Cyano-1,3,2-diazaborol **IXa** mit dem Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex zum 2-Ethynyl-1,3,2-diazaborol **XIII** umgesetzt.^[14] Eine direkte Synthese des Alkynylborans aus dem 2-Bromo-1,3,2-diazaborol **Va** und dem Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex führt hingegen zu dem Aminolyseprodukt **XIV**.^[15]

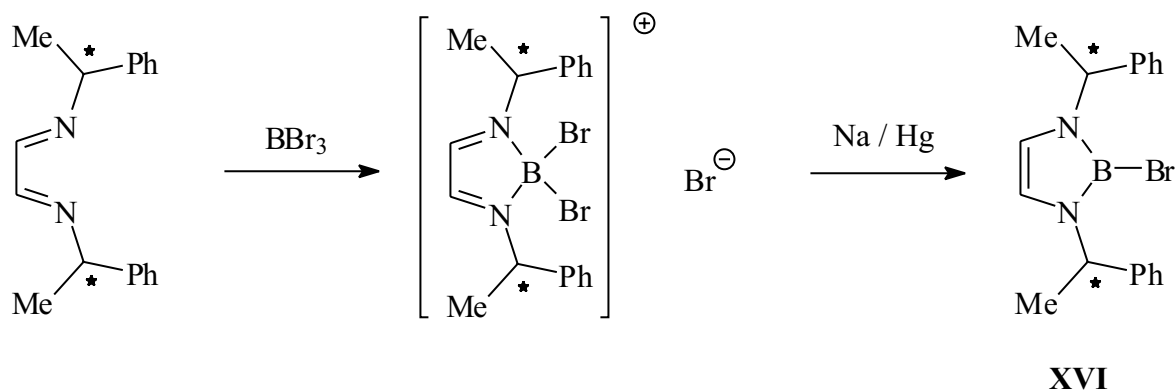


Mair et. al. erhielten bei der Reaktion des sterisch anspruchsvollen *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-butadiens mit BCl_3 nicht das erwartete Boroliumsalz, sondern das 2,4,5-Trichlorborolidin **XV**.^[16]

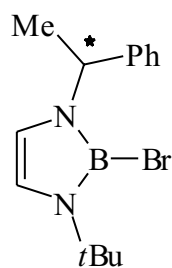
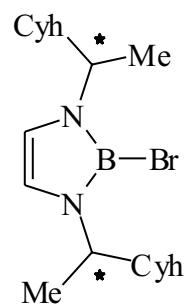


1.2.1 Chirale 1,3,2-Diazaborole

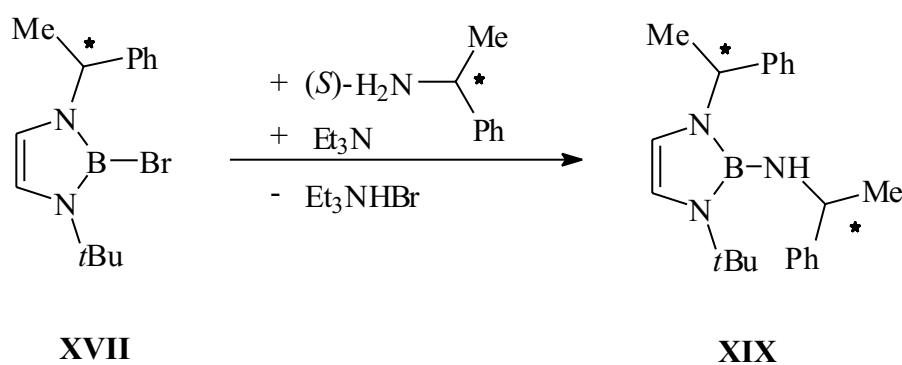
Der von Weber und Schmid entdeckte Weg zu 1,3,2-Diazaborolen kann ebenfalls erfolgreich auf chirale 1,4-Diaza-1,3-butadiene angewendet werden. So ist es gelungen, das erste chirale 1,3,2-Diazaborol **XVI** aus *N,N'*-Di-(*S*-(-)-1-phenylethyl)-1,4-diaza-1,3-butadien herzustellen.^[17]



Ausgehend von diesem Ergebnis wurden Systeme entwickelt, die die chirale Gruppe entweder an einem oder an beiden Stickstoffatomen tragen.^{[18], [19]}

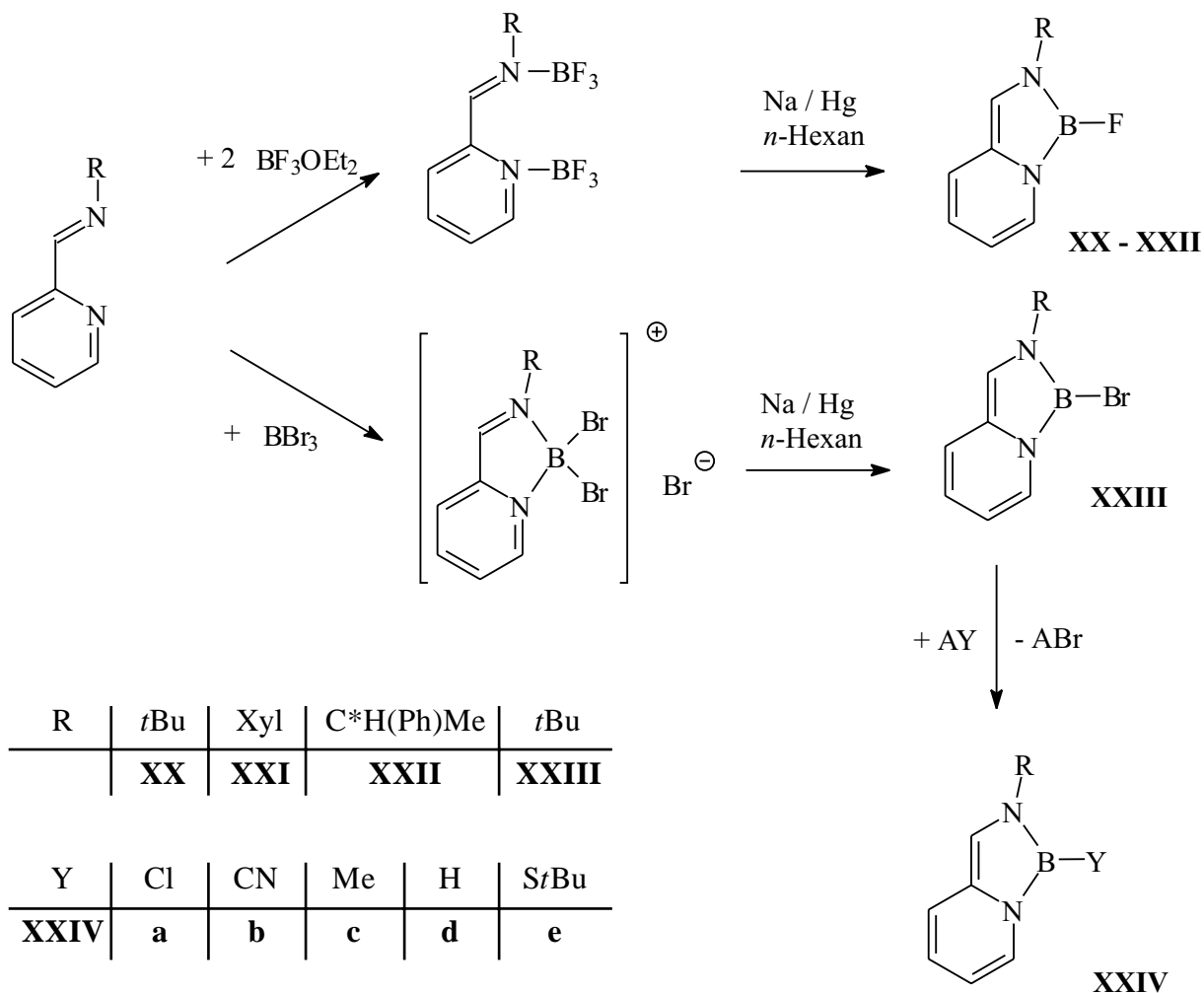
**XVII****XVIII**

Diese chiralen 1,3,2-Diazaborole zeigen dieselbe Reaktivität gegenüber Nucleophilen, wie die achiralen Diazaborole. So kann Verbindung **XVII** mit H^- , CN^- oder CH_3^- als Nucleophil glatt zu den entsprechenden Derivaten umgesetzt werden. Ferner läßt sich ein weiterer chiraler Baustein am Boratom eingeführen.

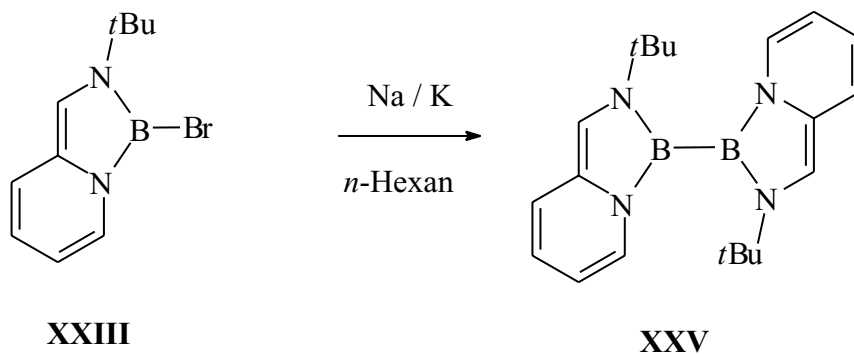


1.2.2 1,2-Dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5-*a*]pyridine

1,3,2-Diazaborole können als BN-gestörte Pyrrole angesehen werden. Analog dazu können 1,2-Dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5-*a*]pyridine als Derivate des Indolizins gelten. Diese neue Klasse von annellierten 1,3,2-Diazaborolen ist durch die Umsetzung von Pyridin-2-carbaldiminen mit Borhalogeniden zugänglich.^{[20], [21]}

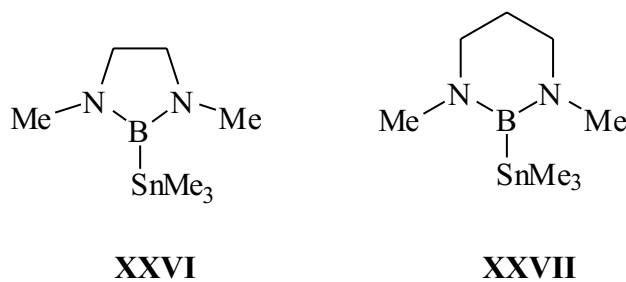


In ihrer Reaktivität ähneln sie den bekannten monocyclischen Diazaborolen. Jedoch kann Verbindung **XXIII** mit Na/K-Legierung in *n*-Hexan zu dem Dimeren Bis-1,2-dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5- α]pyridin-2-yl **XXV** reduziert werden, was bei den einkernigen 1,3,2-Diazaborolen mißlingt.

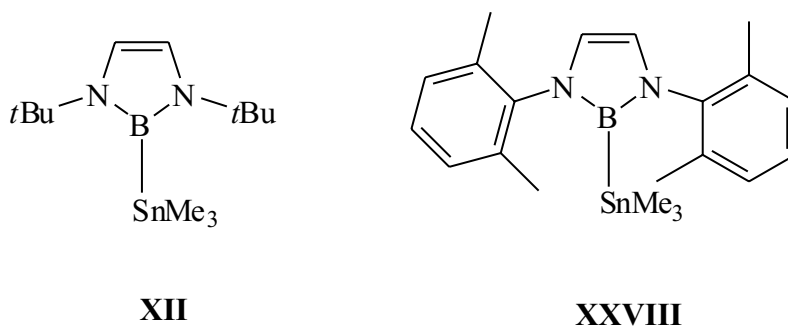


1.3 Stannylierte 1,3,2-Diazaborole und ihre Reaktivität

Während es einige acyclische stannylierte Organoborane gibt, sind bisher von den 1,3,2-Diazaboracycloalkanen mit einer Stannylgruppe am Bor nur wenige Vertreter bekannt.^[22] Schon in den 1970 Jahren sind das cyclische, gesättigte 1,3,2-Diazaboracyclopentan **XXVI** und das analoge Heterocylohexan **XXVII** synthetisiert worden.^{[23], [24]}

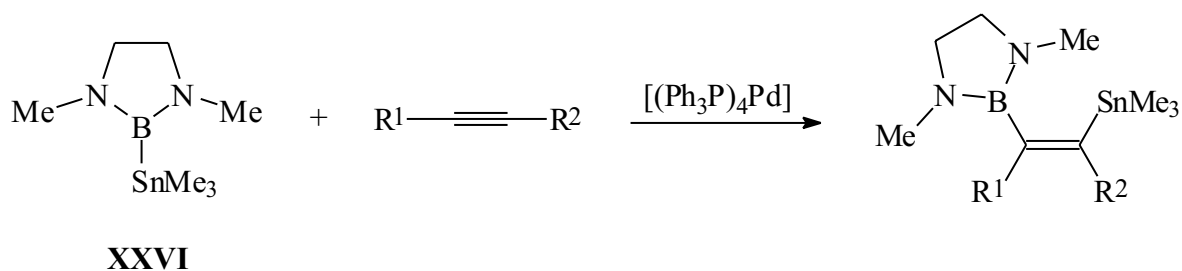


Von Weber und Dobbert wurden später die heteroaromatischen 1,3,2-Diazaborole **XII** und **XXVIII** vorgestellt.^[14]



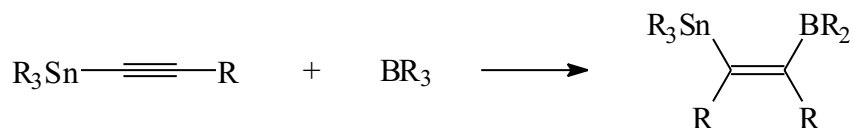
Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine außerordentliche Stabilität aus. So ist Verbindung **XII** luft- und feuchtigkeitsstabil und kann bei 150°C im Feinvakuum destilliert werden.

Die Chemie der stannylierten 1,3,2-Diazaborolidine wurde anhand der Verbindung **XXVI** von Tanaka et. al. intensiv untersucht. Sie beschreiben die ausbeutenstarke Insertion von terminalen und internen Alkinen in die B-Sn-Bindung unter Katalyse von Palladium-Komplexen.^[25]



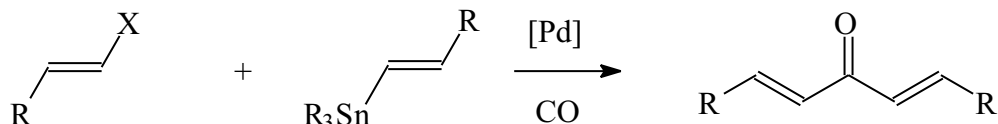
Dabei muß beachtet werden, daß die Reaktion mit unsymmetrischen Alkinen (1-Phenylpropin) nicht regioselektiv abläuft, sondern zu einem Produktgemisch führt, was die allgemeine Anwendung der Reaktion einschränkt. Dieses Syntheseprinzip konnte erfolgreich auf Diene, Enine und Allene ausgedehnt werden.^{[26]–[28]}

Eine andere Möglichkeit solche 1,2-Boryl-stannyl-alkene zu synthetisieren besteht in der Reaktion von Monoalkinyl-stannanen mit Triorganoboranen.^{[29], [30]}

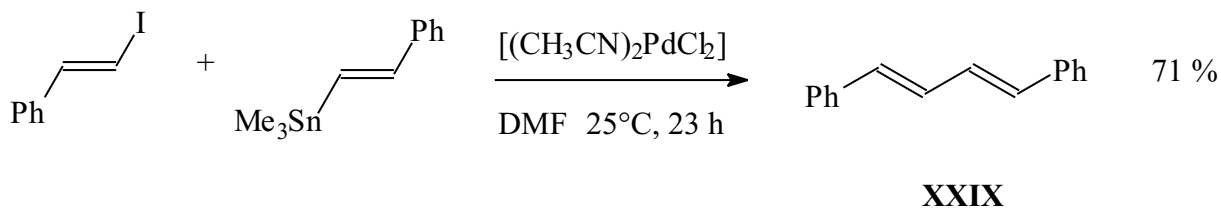


1.3.1 Vinyl-Zinn-Verbindungen als Synthone für C-C-Verknüpfungen

Stille et. al. konnten in den achtziger Jahren zeigen, daß Organozinn-Verbindungen hervorragende Ausgangsverbindungen für Kupplungsreaktionen sind.^[31] So können aus Vinylstannanen, Vinyl- oder Allyliodiden und Kohlenmonoxid mit Hilfe von Palladium-Katalysatoren Dialkenylketone hergestellt werden.^{[32] - [34]}

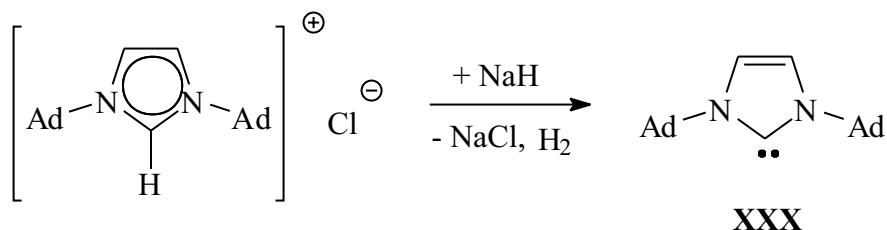


In Abwesenheit von CO lassen sich die Vinylhalogenide mit Vinylstannanen unter Palladiumkomplex-Katalyse stereospezifisch in guten Ausbeuten zu Butadienen koppeln.^[35]

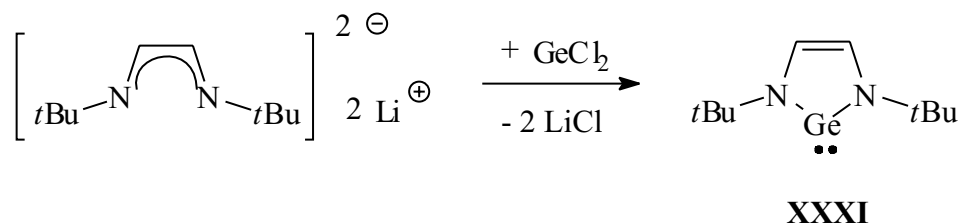


1.4 N-Heterocyclische Carbene

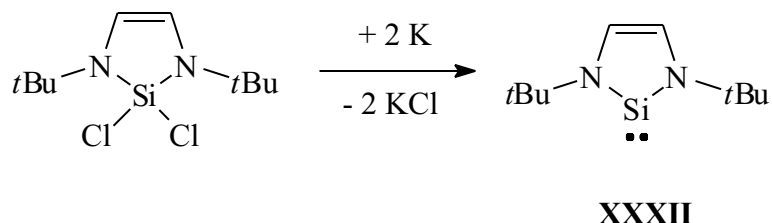
1991 berichteten Arduengo et. al. über die Synthese und Charakterisierung des ersten bei Raumtemperatur stabilen Carbens.^[36] Als Ausgangsverbindung wurde das 1,3-Di-1-(adamantyl)-imidazoliumchlorid gewählt und mit Natriumhydrid deprotoniert.



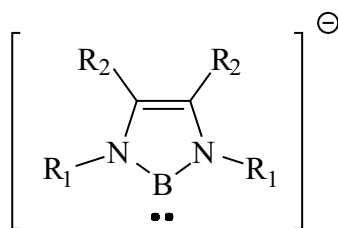
Im Anschluß an dieses Ergebnis setzte eine intensive Forschung auf diesem Gebiet ein. Schon 1992 gelang es Herrmann et. al. das analoge cyclische Germylen herzustellen.^[37]



Denk et. al. synthetisierten im Jahr 1994 das homologe Silylen **XXXII** durch Reduktion von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten mit Kalium in THF.^[38]

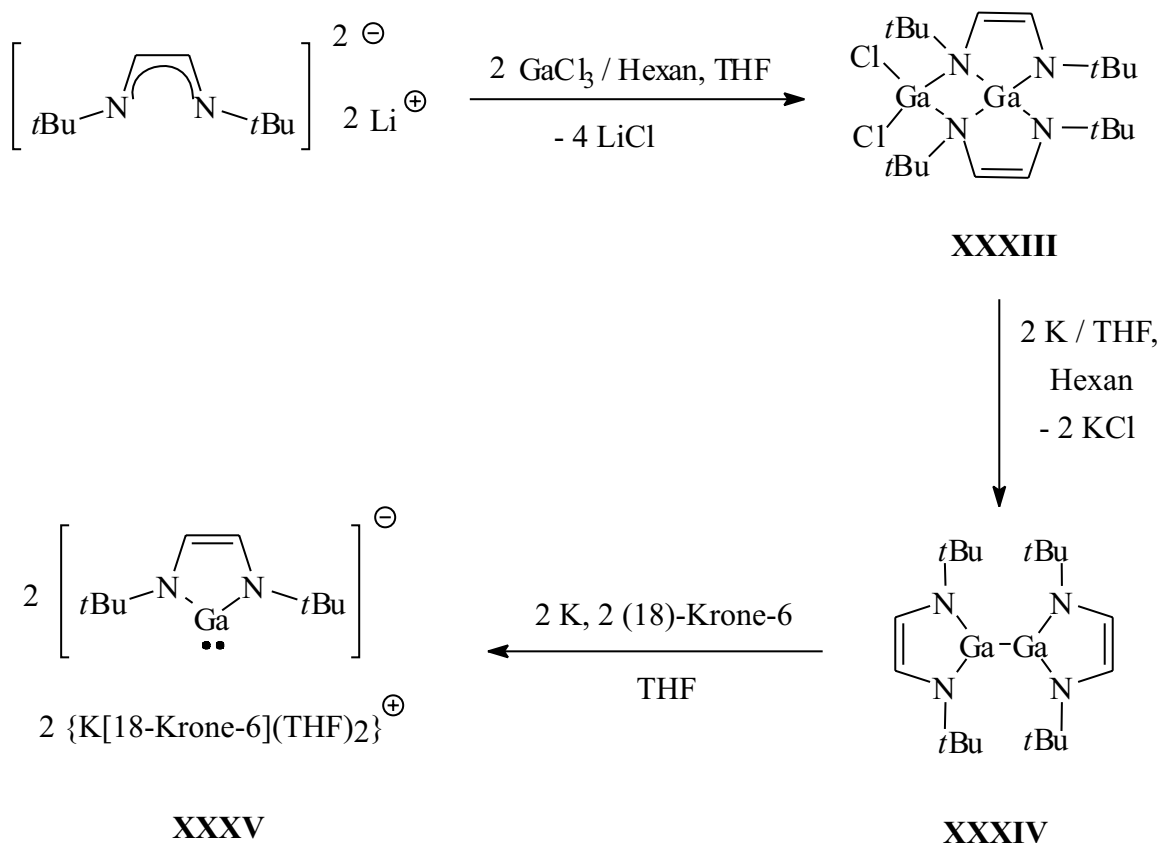


Gemäß der Schrägbeziehung von Bor und Silicium im Periodensystem der Elemente, sollte auch ein cyclisches Boranid-Ion stabil sein.



Mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen wurde gezeigt, daß ein solches heterocyclisches Boranid-Ion stabiler sein sollte, als ein acyclisches Pendant.^[39]

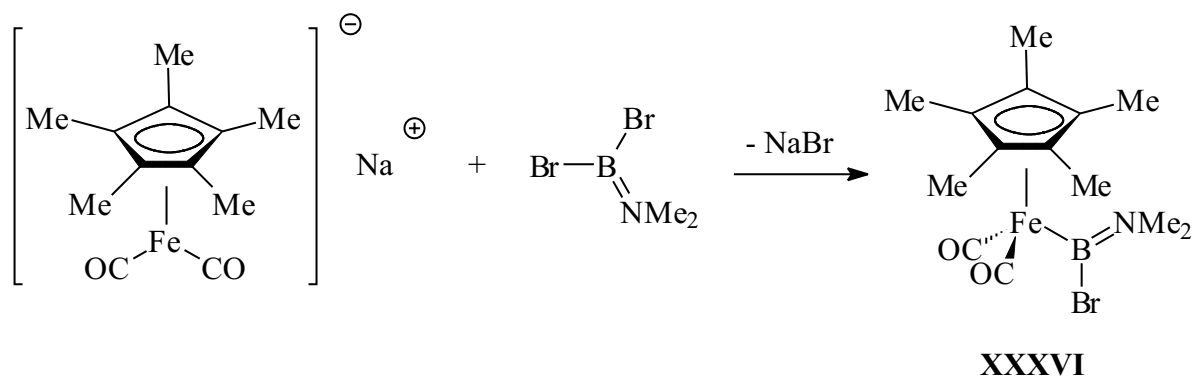
Dieser Befund wird durch die Synthese eines carbenanalogen Gallanid-Ions durch Schmidbaur et. al. 1999 gestützt.^[40] Das dilithiierte N,N'-di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien und Galliumtrichlorid reagieren zum Zweikernkomplex **XXXIII** Der mit Kalium zur dimeren Gallium(II)-Verbindung **XXXIV** reduziert wird. Verbindung **XXXIV** wird schließlich mit Kalium in Gegenwart von 18-Krone-6 zu dem carbenanalogen Gallanid-Ion **XXXV** weiter reduziert.



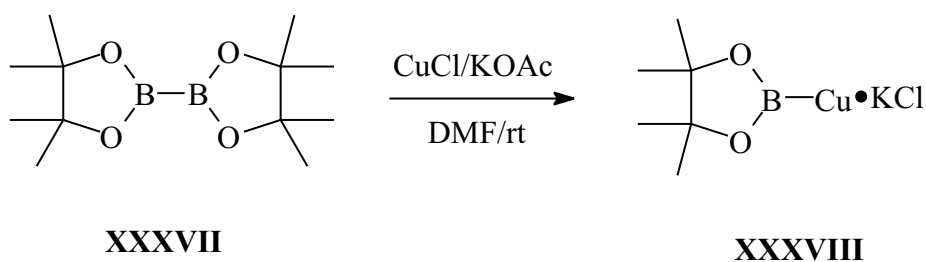
Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet,^{[21], [64]} konnte bisher kein stabiles Boranid-Ion synthetisiert werden.

1.5 Anionische Bor-Verbindung und Metalloborane

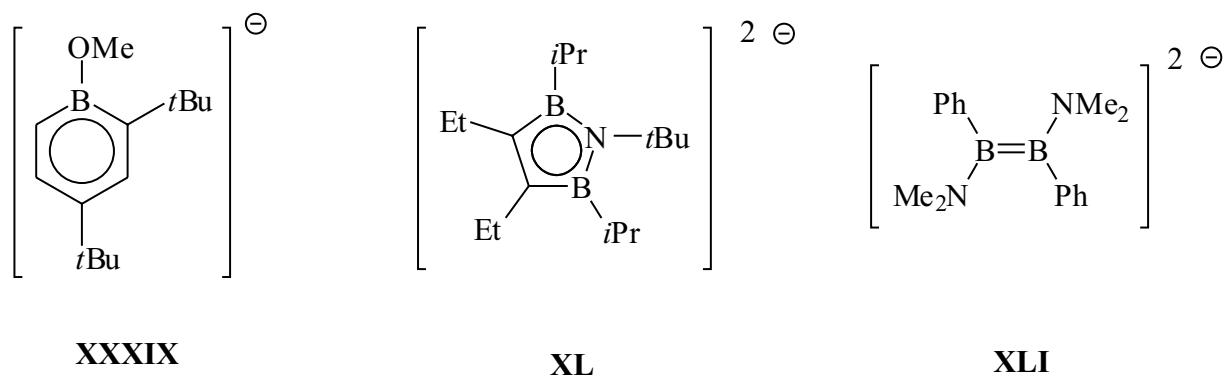
In den neunziger Jahren wurden die schon seit den sechziger Jahren in der Literatur diskutierten Metalloborane verstärkt untersucht. Eine allgemeingültige Syntheseroute geht von anionischen Übergangsmetallkomplexen aus, die mit Halogenoboranen unter Salzeliminierung umgesetzt werden.^[41]



Miyaura et. al. berichten 2001 über einen anderen Weg zu einer Bor-Metall-Verbindung.^[42] Wird Bis-(pinacolato)-dibor **XXXVII** mit Kupfer(I)chlorid und Kaliumacetat in DMF bei Raumtemperatur umgesetzt, so bildet sich ein Pinacolatoboryl-Kupfer-Komplex **XXXVIII**.



Verbindung **XXXVIII** kann formal auch als anionische Bor-Verbindung mit dem Kupfer als Gegenion angesehen werden. Zweifelsfrei anionische Bor-Verbindungen sind die Hückelaromaten **XXXIX**^[43] und **XL**^[44]. Durch Reduktion eines Bisamino-diborans mit Lithium in Ethern kann das stabile acyclische Dianion **XLI** synthetisiert werden.^[45]

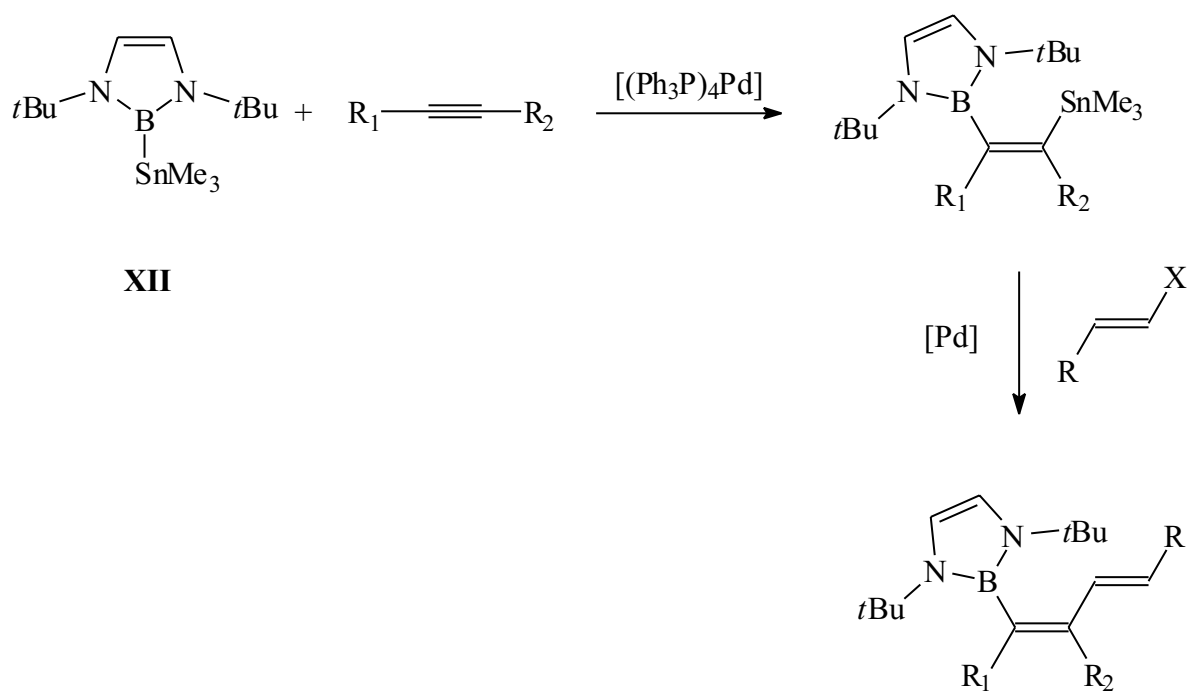


Bei diesen Systemen besitzt das Boratom mindestens die Koordinationszahl 3 und nicht die KZ 2 wie im 2-Bora-1,3-imidazolyden-2-id.

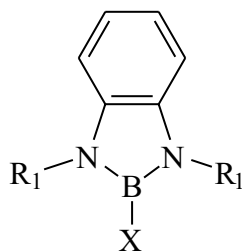
2. Aufgabenstellung

Ausgehend von der reichhaltigen Chemie der heteroaromatischen 1,3,2-Diazaborole, die sich mit der Verfügbarkeit der Halogeno-Derivate seit Mitte der neunziger Jahre entwickelte,^[13] soll im Rahmen dieser Arbeit das Synthesepotential von Diazaborolen in der organischen Synthese untersucht werden.

Insbesondere interessiert die Reaktivität von 2-Stannyl-1,3,2-diazaborolen im Hinblick auf ihre Eignung als Ausgangsverbindungen für die Synthese von unterschiedlich substituierten Alkenen mit definierter Stereochemie.



Ferner sollen neuartige halogenierte 1,3,2-Benzodiazaborole synthetisiert und ihre chemischen Eigenschaften untersucht werden.

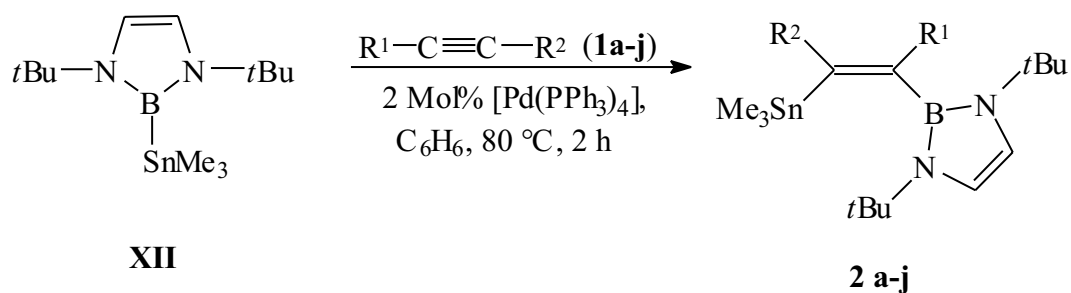


3. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

3.1.1 Umsetzungen von 2-(Trimethylstannyl)-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol XII mit Alkinen

Die Ergebnisse von Tanaka et al. zeigen, daß man 2-Stannyl-1,3,2-diazaborolidine mit Alkinen unter Palladiumkomplex-Katalyse umsetzen kann.^[25] Jedoch verlief die Reaktion mit unsymmetrischen, internen Alkinen nicht regioselektiv. Daher war es von großem Interesse, nicht nur die Reaktion auf heteroaromatische, stannylierte 1,3,2-Diazaborole zu übertragen, sondern dabei die Regioselektivität zu verbessern.

Wird Verbindung **XII** mit äquimolaren Mengen eines Alkins **1 a-j** in Gegenwart von 2 Mol % [(Ph₃P)₄Pd] 2 h in siedendem Benzol umgesetzt, so erhält man in guten Ausbeuten und regio- sowie stereoselektiv die (*Z*)-konfigurierten Alkene **2 a-j**.



1,2	R ¹	R ²	Yield (%)
a	H	C ₆ H ₅	84
b	H	4-ClC ₆ H ₄	78
c	H	4-BrC ₆ H ₄	52
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	74
e	CH ₃	C ₆ H ₅	84
f	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	89
g	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	77
h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66
i	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	82
j	CH ₃	CH ₃	64

Die farblosen Produkte **2 a – f** kristallisieren aus *n*-Pentan aus, während die Alkene **2 g – j** durch Vakuumdestillation als farblose Öle isoliert werden. **2 j** konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

Mit *tert*-Butylacetylen, Phenyl(trimethylsilyl)acetylen, Propargylalkohol, Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester, Cyclooctin und 2-Acetylen-2,3-dihydro-1*H*-1-diazaborol **XIII** kann unter verbleichbaren Bedingungen keine Reaktion mit **XII** beobachtet werden.

3.1.2 Spektroskopische Daten

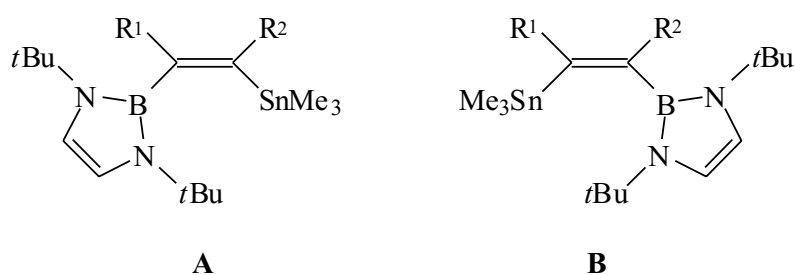
Während die ¹H-NMR Signale für die Ringprotonen der Verbindungen **2 a - j** ($\delta = 6.37 - 6.25$ ppm) im Vergleich mit dem Edukt **XII** ($\delta = 6.50$ ppm) leicht zu hohem Feld verschoben sind, liegen die Signale für die *tert*-Butylgruppen mit $\delta = 1.41 - 1.30$ ppm im Bereich der *tert*-Butylgruppen von Verbindung **XII** mit $\delta = 1.31$ ppm).^[14] Die Signallage für die (CH₃)₃Sn-Protonen in den Produkten **2 a – j** ist mit $\delta = 0.15 - 0.04$ ppm gegenüber dem Edukt **XII** mit $\delta = 0.41$ ppm deutlich zu hohem Feld verschoben und auch die ²J_{Sn,H} Kopplungen sind mit 52.7-49.6 Hz größer (44 Hz). Die neu entstandenen Vinylprotonen in den Verbindungen **2 a, 2 b, 2 c, 2 g** und **2 i** liegen im Bereich von $\delta = 7.28 - 6.95$ ppm und zeigen keine Zinn-Wasserstoff-Kopplung.

Während die ¹³C{¹H}-NMR Signale der Kohlenstoffatome des Heterocyclus in den Produkten **2 a – j** eine leichte Hochfeldverschiebung zeigen ($\delta = 114.1 - 112.7$ ppm) gegenüber 114.8 ppm in Verbindung **XII**), entsprechen die Signale der *tert*-Butylgruppe mit $\delta = 53.9 - 52.9$ ppm für die quartären Kohlenstoffe (**XII**: $\delta = 53.3$ ppm) und die Methyl-Kohlenstoffatome mit $\delta = 32.6 - 32.0$ ppm (**XII**: $\delta = 33.1$ ppm) jenen im Edukt. Die an das Boratom gebundenen Kohlenstoffatom der Doppelbindung geben zu sehr breiten Signalen, bei $\delta = 147.2 - 132.4$ ppm, anlaß. Im Vergleich mit der Resonanz der olefinischen Kohlenstoffatome in den Verbindungen von Tanaka et al. ($\delta = 156.3 - 150.5$ ppm^[25]) sind diese in **2 a – 2 j** durch den heteroaromatischen Ring stärker abgeschirmt. Die Signale der an die (CH₃)₃Sn-Gruppe gebundenen olefinischen C-Atom treten im Bereich von $\delta = 157.5 - 150.5$ ppm auf, wobei nur bei Verbindung **2 a** eine ¹J_{Sn,C}-Kopplung von 469.2 Hz aufgelöst ist. Verbindung **2 j** zeigt hier eine abweichende Signallage von 145.6 ppm. Da der Einfluß der 1,3,2-Diazaborolringes auf diesen Kohlenstoffkern nicht mehr so groß ist, sind die Verschiebungen der Signale, die die japanische Arbeitsgruppe gefunden haben in dem gleichen Bereich

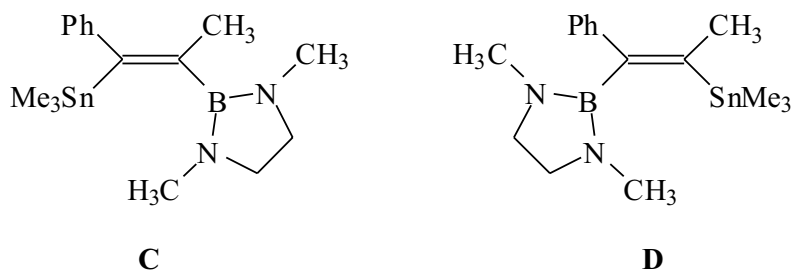
($\delta = 160.8 - 151.9$ Hz).^[25] Die Kohlenstoffatome der SnMe_3 -Gruppe, die an das Zinn binden geben zu Signalen zwischen $\delta = -7.7$ und -8.9 ppm anlaß und zeigen $^1J_{\text{Sn,C}}$ -Kopplungen von $329.9 - 263.2$ Hz. Dies deckt sich wiederum mit den Beobachtungen von Tanaka et al., die für diese Signale Verschiebungen von $\delta = -7.78$ bis -8.55 ppm ($^1J_{\text{Sn,C}} = 330.3 - 324.2$ Hz) angeben.^[25] Auch hier weicht Verbindung **2 j** ab, denn hier liegt das Signal bei $\delta = -10.2$ ppm und mit einer Kopplung von 538.3 Hz. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen von **2 a - j** liegen mit $\delta = 24.1 - 21.1$ ppm im Erwartungsbereich für 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole, die einen organischen Rest am Kohlenstoff tragen.^{[9],[46],[47]} Im Vergleich mit den Ergebnissen der japanischen Arbeitsgruppe sind die ^{11}B -Kerne in den Produkten **2 a - j** deutlich durch den aromatischen Ring abgeschirmt und hochfeld verschoben ($\delta = 30.8 - 30.5$ ppm,^[25]). Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum werden Singulets bei $\delta = -47.4$ bis -58.6 ppm beobachtet.

3.1.3 Röntgenstrukturanalyse von **2 a**

Bei der Umsetzungen von **XII** mit den unsymmetrischen Alkinen **1 a**, **1 b**, **1 c**, **1 e**, **1 f**, **1 g**, und **1 i** können die Regioisomere **A** und **B** entstehen.



Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **2 a**, **2 b**, **2 c**, **2 e**, **2 f**, **2 g**, und **2 i** zeigen jedoch, daß nur jeweils ein Isomer entsteht. Dies stellt einen deutlichen Unterschied zu den Ergebnissen von Tanaka et al. dar, die für die Umsetzung von Verbindung **XXVI** mit Phenylpropin **1 e** ein Gemisch von 85 / 15 für die beiden Regioisomeren **C** und **D** bekommen.^[25]



Um die Regiochemie zweifelsfrei zu aufzuklären, wurde an **2 a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Aus *n*-Pentan bei -30°C wurden geeignete, farblose, blockförmige Einkristalle gezüchtet. Abbildung 1 zeigt Verbindung **2 a** im Kristall.

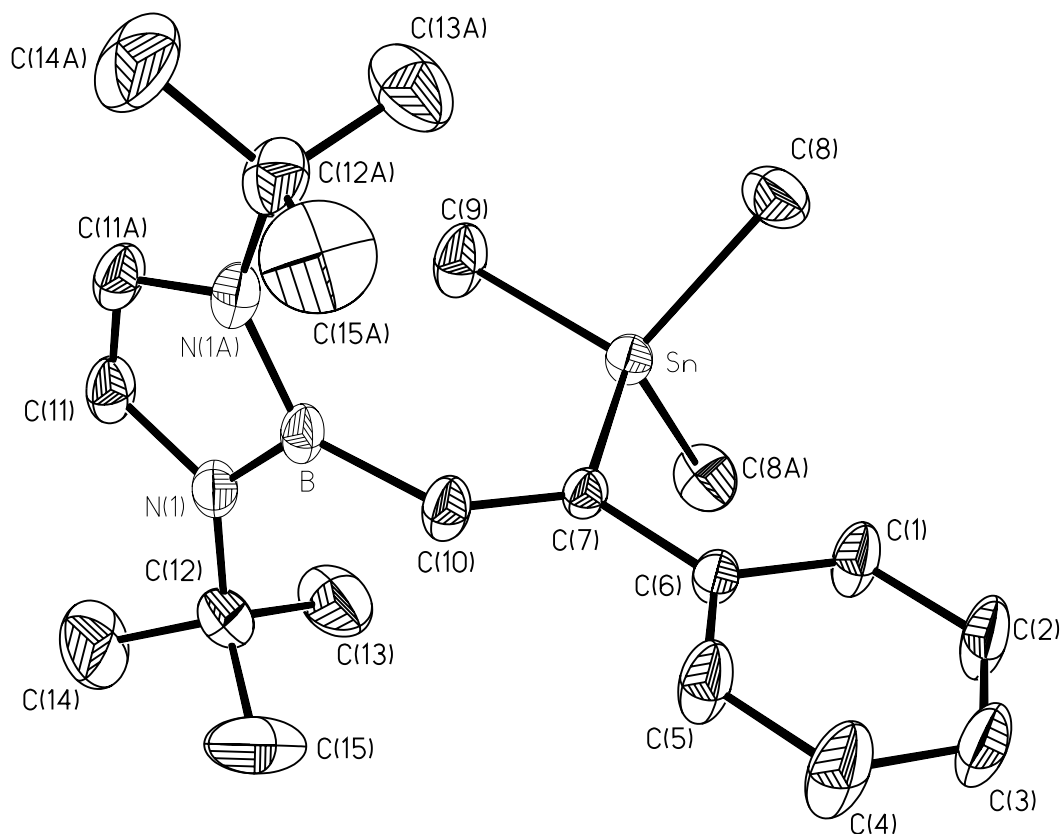


Abbildung 1: Molekülstruktur von **2 a** im Kristall

An den planaren 1,3,2-Diazaborolring, dessen Bindungslängen und Winkel gut mit jenen im Edukt übereinstimmen^{[14],[47]}, ist über eine B-C Einfachbindung mit einer Länge von $1.581(5) \text{ \AA}$ eine 2-Phenyl-2-trimethylstannyl-ethenyl-Einheit gebunden. Die Ebene, die durch die Atome des Phenylrings, B, Sn, C(7), C(10), und C(9) gebildet wird, ist orthogonal zum Diazaborolring orientiert. Der Heterocyclus und die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe nehmen die *cis* Position an der Doppelbindung der Atome C(7) – C(10) [$1.345(4) \text{ \AA}$] ein, wobei das Sn-

Der planare 1,3,2-Diazaborolring ist über eine B – C Einfachbindung von 1.577(3) Å an den (1-Ethyl-2-phenyl-2-trimethylstannyl)ethenyl-Rest geknüpft. Entgegen der Erwartung tritt die Borolyl-Gruppe an das alkylsubstituierte C-Atom der Dreifachbindung. Somit liegt auch hier und entsprechend bei **2 e** die Struktur **A** vor. Unterschiede zwischen den Strukturen **2 a** und **2 f** finden sich insbesondere in der Orientierung des Phenylringes zum Diazaborolringes. In beiden Strukturen ist die Ebene, die durch das Boratom, das Zinnatom und die beiden Kohlenstoffatome der CC-Doppelbindung gebildet werden annähernd orthogonal zum Heterocyclus. In **2 a** ist der Phenylring Teil dieser Ebene, während in **2 f** der Ring durch die sterisch stark beanspruchte Doppelbindung in eine Position orthogonal zu der Ebene aus B(1), C(11), C(14) und Sn(1) und parallel zum Diazaborolring gezwungen wird (Abbildung 3). Die relevanten Torsionswinkel sind N(1) – B(1) – C(11) [86.7°], N(2) – B(1) – C(11) – C(14) [-92°], B(1) – C(11) – C(14) – Sn(1) [-3.5°], B(1) - C(11) – C(14) – C(18) [178°, C(11) – C(14) – C(18) – C(19) [-86.7° und C(11) – C(14) – C(18) – C(23) [96.7°].

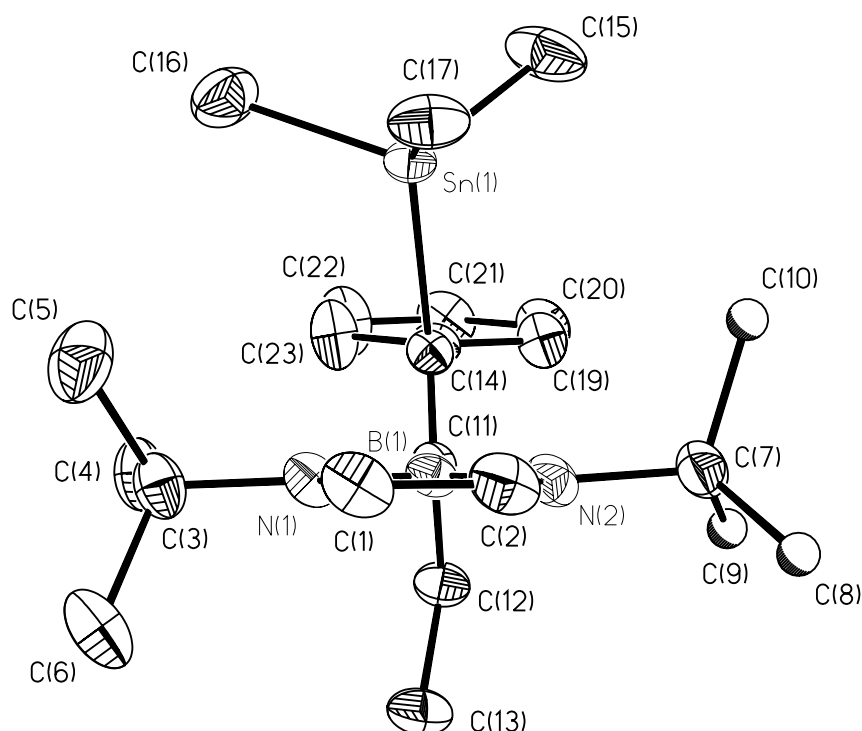
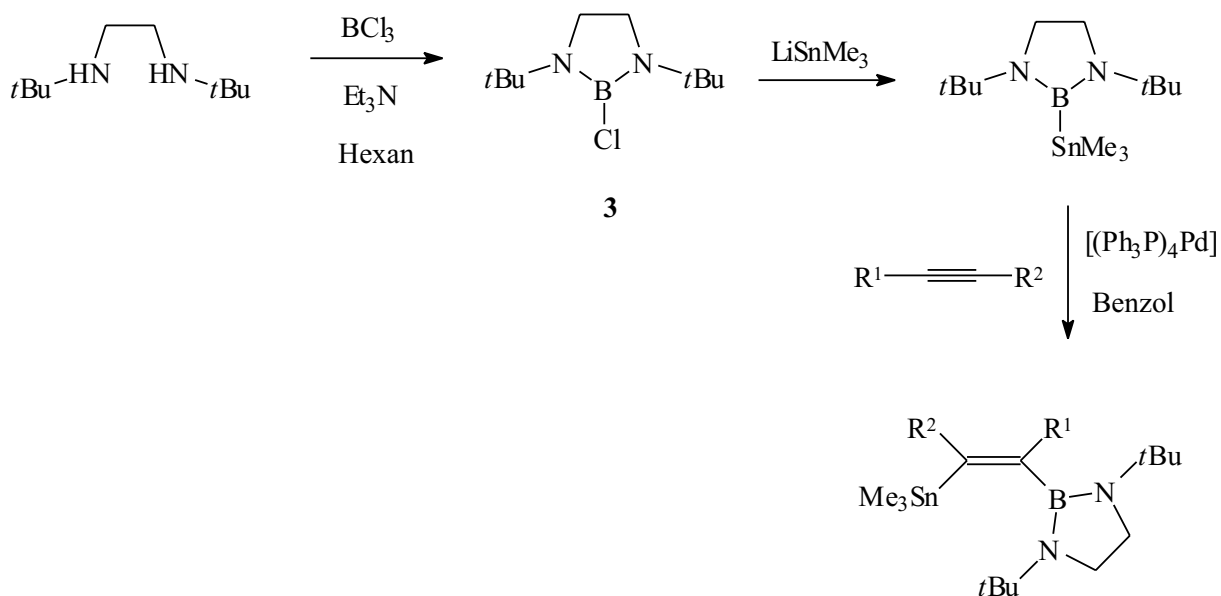


Abbildung 3: Molekülstruktur von **2 f** mit Blick auf die Ebene des 1,3,2-Diazaborolringes

3.1.5 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chloro-1,3,2-diazaborolidin

Da bei den Produkten **2 a – f** im Gegensatz zu den Ergebnissen von Tanaka et. al. nur ein Regioisomer auftritt, ist die Frage interessant, ob es sich hier um einen sterischen, oder einen elektronischen Effekt handelt, der die Regioselektivität bei der Umsetzung von **XII** mit Alkinen hervorruft. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, die Alkininsertion mit einem *tert*-butylsubstituierten 1,3,2-Diazaborolidin zu wiederholen.



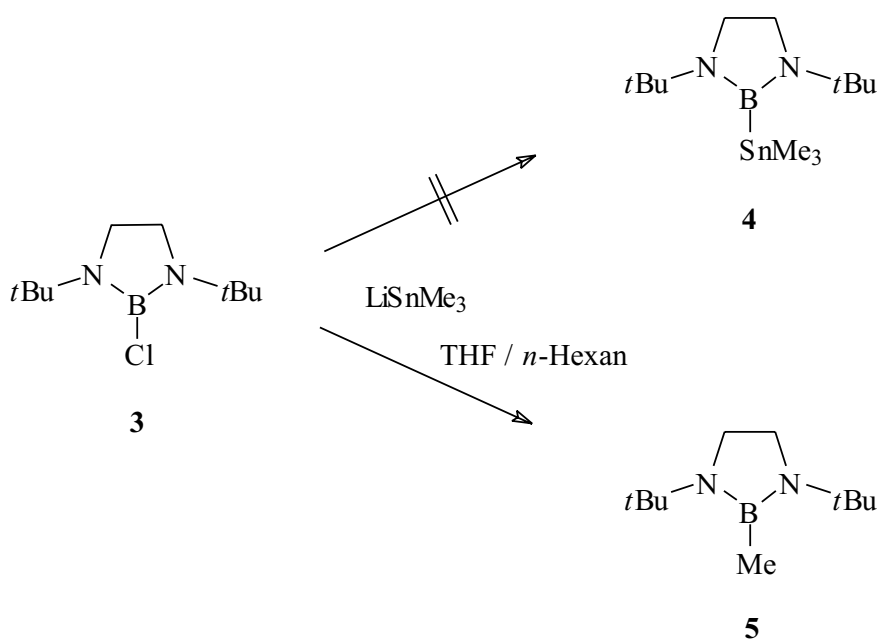
Analog zur Synthese des 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidins, ist auch das Di-*tert*-butyl-derivat zugänglich.^[48] Dazu wird eine Hexanlösung von *N,N'*-di-*tert*-butyl-ethylenediamin mit BCl_3 umgesetzt, wobei 2 Äquivalente Triethylamin zum Abfangen des gebildeten HCl benötigt werden. Das gebildete 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chloro-1,3,2-diazaborolidin **3** wird durch Vakuumdestillation als farbloses Öl isoliert.

3.1.6 Spektroskopische Daten

Die Spektren des Produktes **3** sind gut mit denen für das N,N'-Di-methylderivats von Niedenzu vergleichbar.^{[24],[48],[49]} So liegen die ¹H-NMR Signale der Methylenprotonen in **3** bei $\delta = 2.94$ ppm [$\delta = 2.96$ ppm].^[48] Die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen absorbieren bei $\delta = 1.27$ ppm. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3** werden Resonanzen bei $\delta = 33.0$, 44.5 und 51.6 ppm dem primären sowie quartären Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe sowie dem der Methylenbrücke zugeordnet. Die Signale der Methylenkohlenstoffe liegen in der Vergleichsverbindung bei $\delta = 50.4$ ppm.^[49] Auch die ¹¹B{¹H}NMR Daten von **3** und des Methylderivates stimmen gut überein. So berichten Niedenzu et. al. von einer Verschiebung von $\delta = 27.0$ ppm^[24], während das ¹¹B{¹H}-Signal der Verbindung **3** bei $\delta = 26.6$ ppm beobachtet wird.

3.1.7 Umsetzung von **3** mit Li[Sn(CH₃)₃]

Analog zu den von L. Weber und E. Dobbert veröffentlichten Ergebnissen sollte es möglich sein, die Verbindung **3** mit Li[(CH₃)₃Sn] in die Verbindung **4** zu überführen.



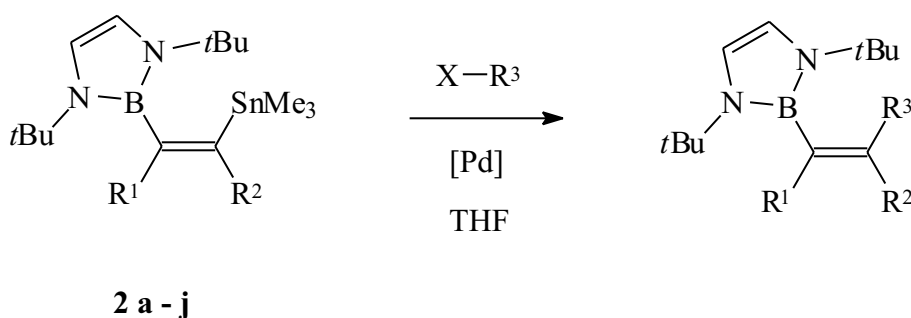
Die Umsetzung führte jedoch nicht zu **4**, sondern zu dem methylierten Produkt **5**, welches nach der Vakuumdestillation als nicht analysenreines farbloses Öl anfällt.

3.1.8 Spektroskopische Daten

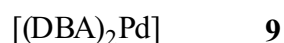
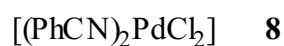
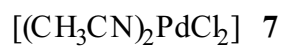
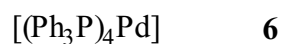
Vergleicht man die ^1H -NMR-Daten mit denen des N,N'-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidins so ist für die Resonanzen von **5** eine deutliche Tieffeldverschiebung zu beobachten. Die Methylenprotonen von **5** absorbieren bei $\delta = 3.03$ ppm, während sie bei der Vergleichsverbindung bei $\delta = 2.78$ ppm zu beobachten sind. Ebenso sind die Protonen der Bormethylgruppe mit $\delta = 0.59$ ppm in **5** gegenüber $\delta = 0.17$ ppm stark zu tiefem Feld verschoben.^[49] Die Protonen der *tert*-Butylgruppen von **5** werden bei $\delta = 1.20$ ppm beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR setzt sich dieser Trend fort. So geben die Methylenkohlenstoffatome von **5** zu einem Signal bei $\delta = 45.3$ ppm anlaß, während sie in der N-Methylverbindung bei $\delta = 48.8$ ppm auftreten. Der ^{13}C -Kern der Bormethylgruppe ist in **5** ($\delta = 1.9$ ppm) im Vergleich zur N-Methylverbindung um 4.4 ppm zu tiefem Feld verschoben. Interessanterweise sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten beider Verbindungen praktisch identisch. So liegt das Signal von **5** bei $\delta = 32.6$ ppm und das vom N,N'-Dimethylderivat bei $\delta = 32.4$ ppm.^[51]

3.1.9 Versuche zur weiteren Umsetzung der Produkte 2 a – j

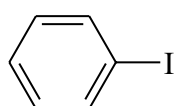
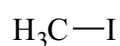
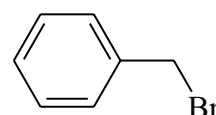
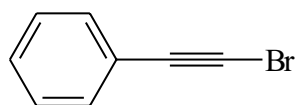
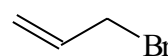
In Anlehnung an Arbeiten von Stille et al. trat die Frage auf, ob es möglich ist, die Trimethylstannylgruppe unter Pd-katalysiert durch einen organischen Rest zu ersetzen.^[31] –
[35]



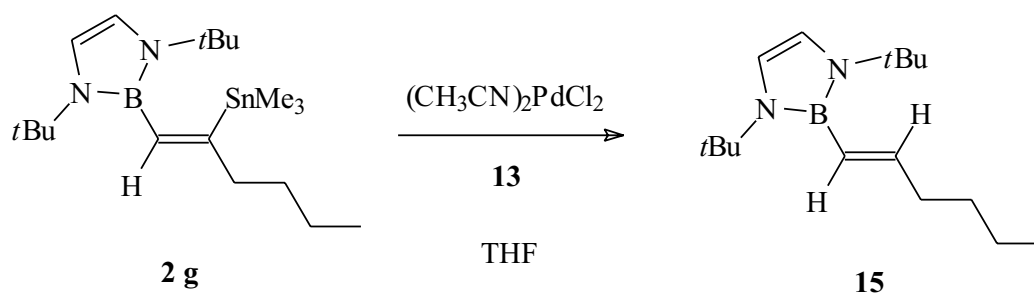
Als Katalysatoren wurden die Palladium-Komplexe **6** – **9**:



und als organische Komponenten die Halogenide **10** – **14** getestet:

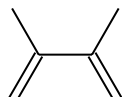
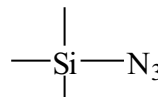
**10****11****12****13****14**

Bei allen Umsetzungen blieben die Edukte überwiegend unverändert nebeneinander liegen. Bei längerem Erhitzen in DMF erfolgte unkontrollierte Zersetzung. Lediglich bei der Umsetzung von **2 g** mit Bromphenylacetylen **13** und $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$ in THF konnte eine Reaktion beobachtet werden.



Produkt **15** und Edukt **2 g** liegen auch nach längerer Reaktionszeit nebeneinander vor und lassen sich voneinander trennen. Diese Protolyse der C-Sn-Bindung tritt auch ein, wenn **2 g** nur mit dem Palladiumkomplex in THF umgesetzt wird. Daher ist das Bromphenylacetylen an der Reaktion unbeteiligt.

Reaktionen an der neu gebildeten Doppelbindung schlugen ebenfalls fehl. So kommt es bei der Umsetzung mit C_2Cl_6 zu keiner Chloraddition, während Br_2 und I_2 zu unkontrollierter Zersetzung führen. Auch Cycloadditionsversuche schlugen fehl. Weder kann mit den Dienen **16** und **17** eine [2 + 4]-, noch mit dem Azid **18** eine [2 + 3]-, noch mit UV-Licht eine [2 + 2]-Cycloaddition induziert werden.

**16****17****18**

3.1.10 Diskussion

Die Umsetzung des stannylierten Diazaborols **XII** mit Alkinen unter Palladiumkomplex-Katalyse führt regio- und stereoselektiv in hohen Ausbeuten zu den Insertionsprodukten **2 a** – **j**. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Tanaka et al. bildet sich bei internen, asymmetrischen Alkinen **1 e** und **f** nur ein Regioisomer, was einen erheblichen synthetischen Vorteil darstellt. Eine erste Vermutung anhand der $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektren, daß bei der Synthese der Produkte **2 e** und **f** Isomere vom Typ **B** entstehen, hat sich nach der Röntgenstrukturanalyse von **2 f** zerstreut. Somit ist die Zinn-NMR-Spektroskopie für die Strukturaufklärung solcher Systeme nur bedingt brauchbar.

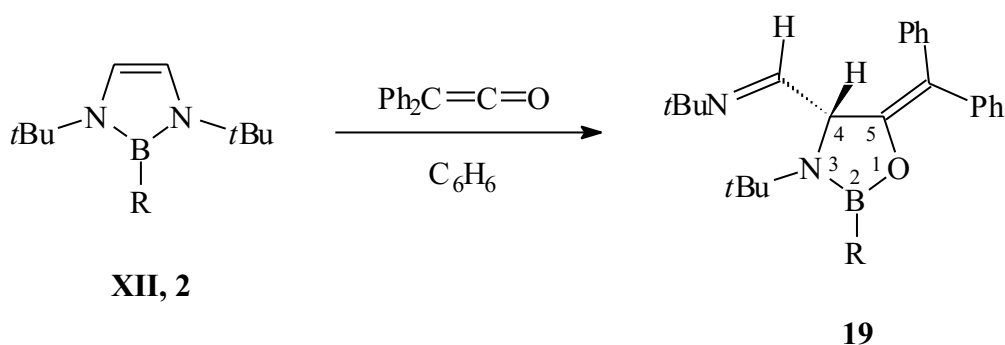
Da bei der Reaktion von **3** mit Lithium-trimethylstannid, die Lithiumverbindung als Methylierungsmittel fungierte und nicht unter LiCl-Abspaltung das gewünschte Produkt **5** bildete, kann die Frage, ob die Regioselektivität durch den sterischen Effekt der *tert*-Butylgruppen, oder durch einen elektronischen Effekt des heteroaromatischen Rings hervorgerufen wird, derzeit nicht beantwortet werden. Da beim Produkt **2 f** der Phenylring aus sterischen Gründen orthogonal zu der Doppelbindung und nicht die energetisch

günstigere, Konjugation ermöglichende Stellung wie in **2 a** einnimmt, so liegt es nahe, daß die Regioselektivität sterisch begründet ist.

Weiterführende Reaktionen der Produkte **2 a – j** schlugen fehl. Es konnte weder die SnMe₃-Gruppe gegen einen organischen Rest ausgetauscht, noch eine Reaktion an der Doppelbindung erreicht werden. Auch bei diesen Befunden kann der sterische Anspruch der Substituenten, der einen weiteren Angriff an die Doppelbindung verhindert, als ausschlaggebend angenommen werden.

3.2.1 Synthese von alkyl- und stannylsubstituierten 1,3,2-Oxazaborolidinen

Wie schon voran gegangene Arbeiten gezeigt haben, reagieren 1,3,2-Diazaborole glatt mit Diphenylketen zu Oxazaborolidinen.^{[13],[17],[21],[51]} Da diese Reaktion nur bei den 2-Fluoro-, 2-Bromo-, 2-Dimethylamino- und 2-Methylderivaten zum Erfolg führt und bei den 2-Hydro-, 2-Cyano- und 2-Diphenylketimino-diazaborolen fehlschlägt, soll hier untersucht werden, ob diese Reaktion auch auf das 2-Trimethylstannyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol **XII** und auf die Alkininsertionsprodukte **2 a**, **2 b**, **2 h** und **2 i** übertragen werden kann.



R	
SnMe ₃	XII, 19 a
HC=C(SnMe ₃)(C ₆ H ₄ Cl)	2 b, 19 b
(C ₂ H ₅)C=C(C ₂ H ₅)	2 h, 19 c
HC=C(C ₆ H ₁₃)	2 i, 19 d

Die Produkte **19 a – d** bilden sich in guten Ausbeuten bei der Reaktion der entsprechenden 1,3,2-Diazaborole mit Diphenylketen in Benzol. Sie sind in Aliphaten unlöslich, lösen sich aber gut in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol. **19 a** und **b** werden als farblose Kristalle aus Benzol analysenrein erhalten. Die Alkylderivate **19 c** und **d** zeigen nur eine geringe Kristallisationsneigung und ließen sich wegen ihres hohen Molekulargewichtes (**19 c**: 619.29 g/mol, **19 d**: 647.34 g/mol) nicht destillieren. Daher konnten diese beiden Produkt nicht analysenrein erhalten werden.

3.2.2 Spektroskopische Daten

Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wird ersichtlich, daß der heterocyclische Ring der Edukte reagiert hat. Anstelle des Singulett für die *tert*-Butylprotonen ($\delta = 1.36 - 1.31$ ppm), treten nun zwei Singulett für die beiden chemisch und magnetisch verschiedenen *tert*-Butylgruppen am Ring und an der exocyclischen Iminofunktion bei $\delta = 1.25 - 1.17$ ppm und $\delta = 0.95 - 0.87$ ppm auf. Das Proton des Heterocyclus gibt zu einem Dublett bei $\delta = 5.38 - 5.20$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.0 - 6.3$ Hz) anlaß, während die beiden äquivalenten Ringprotonen in den Edukten bei $\delta = 6.50 - 6.26$ ppm absorbieren. Das Signal für das Proton an der Iminogruppe wird durch das Multipllett der Phenylprotonen überdeckt.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Produkte **19 b** – **c** sind weiterhin deutlich die Atome der Doppelbindung bei $\delta = 168.8 - 151.4$ ppm für das an die SnMe_3 -Gruppe und $149.3 - 139.7$ ppm für das an das Boratom gebundene Kohlenstoffatom zu erkennen. Daher kann eine mögliche antarafaciale [2 + 2]-Cycloaddition des Ketens an die Doppelbindung ausgeschlossen werden. Ein Singulett im Bereich von $\delta = 155.0 - 154.4$ ppm wird für die sp^2 -hybridisierten, durch das Keten eingeführten Ringkohlenstoffatome beobachtet. Das exocyclische C-Atom der Doppelbindung ergibt ein Signal bei $\delta = 119.2 - 118.0$ ppm.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine deutliche Tieffeldverschiebung von bis zu $\Delta\delta = 12.4 - 7.6$ ppm der Signale gegenüber den Edukten zu beobachten. Die Signale selbst sind sehr breit und bei Verbindung **19 a** ist nicht die typische $^1J_{\text{BSn}}$ -Kopplung zu erkennen.

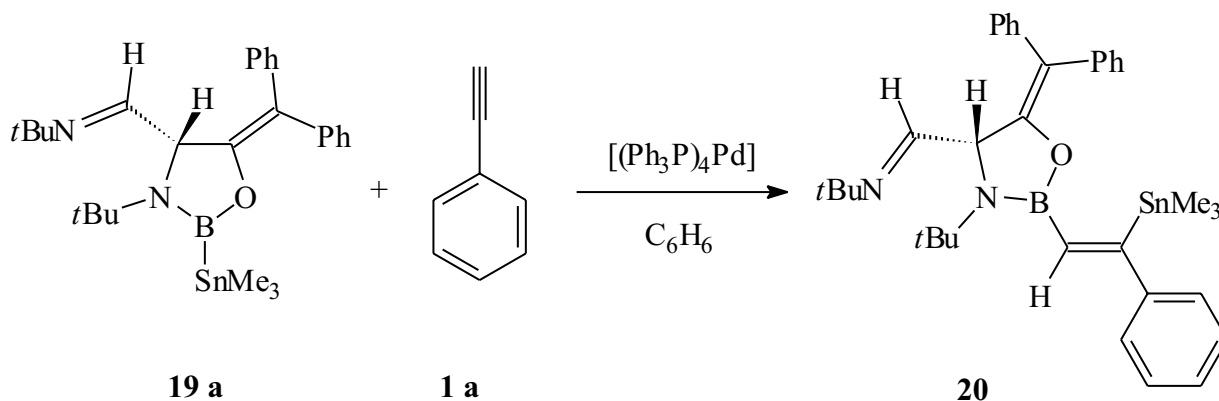
Ebenso fehlt diese Kopplung im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **19 a**. Hier wird ein Singulett bei $\delta = -110.7$ ppm beobachtet. Im Vergleich zur chemischen Verschiebung von Verbindung **XII** ($\delta = -152.0$ ppm) bedeutet dies eine starke Tieffeldverschiebung durch die fehlende Aromatizität. Die ^{119}Sn -NMR-Signale der anderen Derivate liegen mit $\delta = -46.2$ bis -38.8 ppm im Bereich der der Edukte ($\delta = -58.0$ bis -47.4 ppm).

3.2.3 Diskussion

Die Umsetzungen von 2-Stannyl- und 2-Alkenyl(stannyl)-1,3,2-diazaborolen führt glatt zu den entsprechenden 1,3,2-Oxazaborolidinen. Einzig die schwierige Aufreinigung der Produkte **19 c** und **d** stellt eine Einschränkung der Übertragbarkeit dieser Synthese auf alle bekannten 1,3,2-Diazaborole dar.

3.3.1 Umsetzung des 1,3,2-Oxazaborolidins **19 a** mit Phenylacetylen

Ausgehend von der Synthese des 2-Trimethylstannyl-1,3,2-oxazaborolidins **19 a** war es interessant herauszufinden, ob die unter 3.1.1 beschriebene Alkininsertion auch hier möglich ist. Dazu wurde **19 a** in Benzol gelöst und mit Phenylacetylen und $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ in der Siedehitze zur Umsetzung gebracht.



Produkt **20** ist in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich, kann aber auch im Gegensatz zu den Verbindungen **19 a** und **b** aus einer größeren Menge Pentan auskristallisiert werden.

3.3.2 Spektroskopische Daten

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist deutlich zu erkennen, daß der Oxazaborolidin-Ring intakt geblieben ist. So ist das Dublett für das Proton am Heterocyclus mit einer Verschiebung von $\delta = 5.38$ ppm im Vergleich zu **19 a** ($\delta = 5.20$ ppm) leicht entschirmt. Dies gilt auch für die Signale der beiden tert-Butylgruppen bei $\delta = 1.24$ ppm und $\delta = 0.82$ ppm (**19 a**: $\delta = 1.17$ ppm, 0.87 ppm). Die veränderte chemische Umgebung im Oxazaborolidinring führt dazu, daß das Proton an der Doppelbindung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 6.94$ ppm (**19 b**, $\delta = 6.82$ ppm) beobachtet wird, was im Vergleich zu Verbindung **2 a** ($\delta = 7.28$ ppm), eine deutliche Hochfeldverschiebung darstellt. Demgegenüber ist die chemische Verschiebung der SnMe_3 -Gruppe bei $\delta = 0.18$ ppm ($^2J_{\text{SnH}} = 53.3$ Hz) im Vergleich mit **2 a** nahezu unverändert ($\delta = 0.15$ ppm, $^2J_{\text{SnH}} = 52.7$ ppm).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für das exocyclische ^{13}C -Atom der $\text{CH}=\text{N}$ -Gruppe ein Singulett bei $\delta = 154.8$ ppm erhalten, was sich gut mit dem Wert des Kohlenstoffatoms von **19 a** mit $\delta = 154.7$ ppm deckt. Auch die Signallage der Ring-C-N-Gruppe mit $\delta = 66.2$ ppm (**19 a**: $\delta = 66.0$ ppm) und die des endocyclischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffes bei $\delta = 119.0$ (**19 a**: $\delta = 118.2$ ppm) sind sehr ähnlich. Die Verschiebung des exocyclischen Kohlenstoffatoms der Doppelbindung ($\delta = 151.3$ ppm) ist gegenüber **19 a** ($\delta = 152.9$ ppm) leicht zu tiefem Feld verschoben. Das an die SnMe_3 -Gruppe bindende ^{13}C -Atom hat mit $\delta = 165.2$ ppm eine vergleichbare Lage wie in Verbindung **19 b** ($\delta = 163.8$ ppm); im Vergleich zu Verbindung **2 a** zeigt sich jedoch eine starke Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 9.3$ ppm (**2 a**: $\delta = 155.9$ ppm). Demgegenüber ist das Signal des an das Boratom gebundenen Kohlenstoffatoms der Doppelbindung bei **20** mit $\delta = 137.9$ ppm ähnlich wie bei Verbindung **19 b** mit $\delta = 138.5$ ppm, im Vergleich zu **2 a** stark hochfeldverschoben ($\delta = 146.1$ ppm). Auch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum setzt sich die Ähnlichkeit der Verbindungen **20** und **19 b** fort. So liegt das ^{11}B -Signal von **20** bei $\delta = 30.7$ und bei **19 b** bei $\delta = 30.9$ ppm, während Verbindung **2 a** bei 23.6 ppm absorbiert.

Dieser Trend ist, zwar nicht so ausgeprägt, aber doch deutlich im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR zu erkennen. So zeigt sich das Signal von **20** bei $\delta = -40.7$ ppm, von **19 b** bei $\delta = -38.8$ ppm und von Verbindung **2 a** bei $\delta = -48.9$ ppm.

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von **20**

Zur vollständigen Charakterisierung des Oxazaborolidins **20** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete, farblose Kristalle wurden bei -30°C aus Pentan gezüchtet.

3.3.4 Diskussion

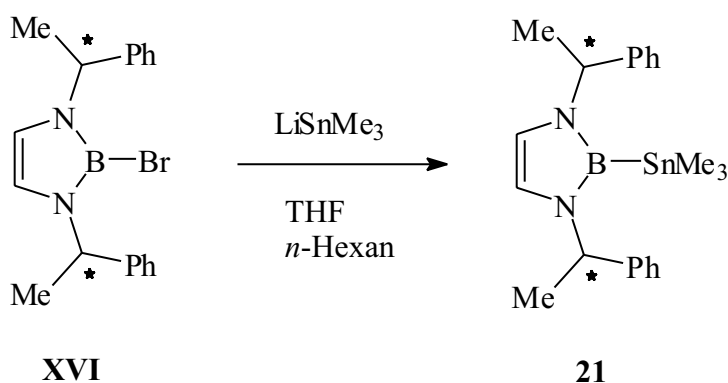
Die in 3.1.1 beschriebene Reaktion läßt sich also auch auf stanniierte Oxazaborolidine übertragen. Auch hier wird die erwartete Regio- und Stereoselektivität beobachten. Die strukturellen Parameter decken sich sehr gut mit den Vergleichsverbindungen **2 a** und dem Dimethylamino-derivat.^[51] Somit gibt es einen weiteren eleganten Weg verschiedene organische Reste an das Boratom eines Oxazaborolidins einzuführen.

3.4.1 Darstellung eines chiralen Diazaborols

Die ersten Arbeiten zur Chemie der 1,3,2-Oxazaborolidine wurden in den siebziger Jahren durchgeführt.^[52] Jedoch erst in den letzten Jahren erlangten diese Verbindungen aufgrund ihrer Katalysatoreigenschaften große Bedeutung.^[53]

Der bisherige Syntheseweg geht von 1,2-Aminoalkoholen aus, die mit RBX_2 (X = Abgangsgruppe) umgesetzt werden.^{[52],[54]} Mit chiralen Aminoalkoholen werden chirale 1,3,2-Oxazaborolidine erhalten,^{[53],[55]-[62]} Diese katalysieren unter anderem die enantioselektive Boranreduktionen von prochiralen Ketonen zu chiralen sekundären Alkoholen.^{[53],[55],[56],[63]}

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es von großem Interesse zu untersuchen, ob auch die aus 1,3,2-Diazaborolen und Diphenylketen gebildeten 1,3,2-Oxazaborolidine eine solche katalytische Aktivität besitzen. Das von M. Schimmel hergestellte chirale Diazaborol **XVI** stellt eine gute Ausgangsverbindung für solche Umsetzungen dar. Da diese Verbindung aufgrund ihrer Instabilität nicht aufgereinigt werden konnte, wurde eine Me_3Sn -Gruppe eingeführt, da diese, wie bereits erwähnt, Diazaborole stabilisiert.



Das Produkt **21** ist in aliphatischen Lösungsmitteln schlecht und in aromatischen, wie Benzol und Toluol gut löslich. Dieses chirale, stanniierte 1,3,2-Diazaborol wird in farblosen, analysenreinen Kristallen bei -30°C nach einer längeren Kristallisationszeit (ca. 6 Monate) aus Toluol erhalten.

3.4.2 Spektroskopische Daten

Im ^1H -NMR-Spektrum geben sich die Phenylprotonen durch Multipletts bei $\delta = 7.16$ ppm (*ortho*) und bei $\delta = 7.09$ ppm (*meta*), sowie durch ein Dublett bei $\delta = 7.01$ ppm (*para*) zu erkennen. Die beiden Protonen am Heterocyclus absorbieren als Singulett bei $\delta = 6.38$ ppm, was im Vergleich mit Verbindung **XII** ($\delta = 6.50$ ppm) eine Hochfeldverschiebung darstellt.^[14] Das Quartett für die beiden an den chiralen Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffkerne liegt bei $\delta = 5.15$ ppm. Das Dublett der Methylgruppen tritt im ^1H -NMR bei $\delta = 1.51$ ppm, das Signal der SnMe_3 -Gruppe bei $\delta = 0.22$ ppm ($^2J_{\text{SnH}} = 47.3$ Hz) auf.

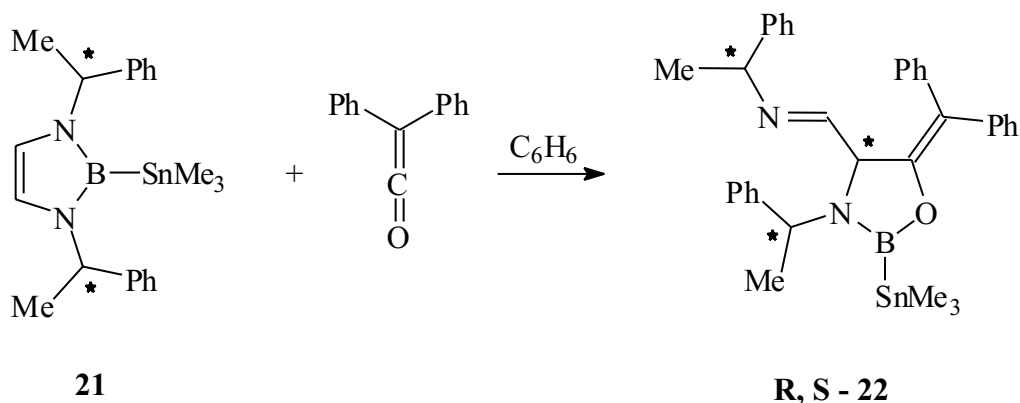
Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich die Kohlenstoffkerne der Phenylringe Signale bei $\delta = 145.5$ ppm (*ipso*), $\delta = 128.6$ ppm (*meta*), $\delta = 126.7$ (*para*) und $\delta = 126.5$ ppm (*ortho*) genau zuordnen. Die Ringkohlenstoffatome von **21** bei $\delta = 116.4$ ppm sind relativ zu **XII** ($\delta = 114.8$ ppm) leicht entschirmt. Die asymmetrisch substituierten ^{13}C -Kerne geben zu einem Signal bei $\delta = 55.9$ ppm anlaß. Die Kohlenstoffatome der CH_3 -Gruppe liefern ein Singulett bei $\delta = 23.0$ ppm. Die Resonanzen der SnMe_3 -Gruppe bei $\delta = -9.4$ ppm ($^1J_{\text{SnC}} = 298.9$ Hz) sind gegenüber **XII** von ($\delta = -4.6$ ppm; $^1J_{\text{SnC}} = 283$ Hz) zu hohem Feld verschoben.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **21** wird ein Triplett bei $\delta = 28.2$ ppm ($^1J_{\text{SnB}} = 994$ Hz) beobachtet, welches im Vergleich mit Verbindung **XII** ($\delta = 25.8$ ppm, $^1J_{\text{SnB}} = 1031$ Hz) deutlich entschirmt ist.

Das Quartett im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das Zinnatom in Verbindung **21** zeigt mit $\delta = -150.0$ ppm ($^1J_{\text{SnB}} = 994$ Hz) eine nahezu gleiche chemische Verschiebung wie Verbindung **XII** ($\delta = 152$ ppm, $^1J_{\text{SnB}} = 1032$ Hz).

3.4.3 Umsetzung von **21** mit Diphenylketen

Wird Verbindung **21** mit Diphenylketen in Benzol umgesetzt, so erhält man ein Diastereomergemisch von 60 zu 40, wobei nicht bestimmt werden kann, welches Diastereomer häufiger auftritt.



Es war weder möglich, das Gemisch von Verunreinigungen zu befreien, noch die beiden Diastereomere zu trennen. Daher ist die Charakterisierung von **R, S - 22** nur auf die NMR-Spektren beschränkt. Die Signale des asymmetrisch substituierten CH-Einheit erscheinen als zwei Dubletts bei $\delta = 4.97$ und 4.78 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nicht vollständig interpretierbar. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $\delta = 38.6$ ppm. Auch im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt eine Resonanz im typischen Bereich von stannylierten Borolen von $\delta = -148.0$ ppm auf, eine BSn-Kopplung kann weder im ^{11}B noch im ^{119}Sn -Spektrum erkannt werden.

3.4.4 Diskussion

Die Synthese des chiralen 1,3,2-Diazaborols **21** zeigt wiederum das Vermögen des Me_3Sn -Restes zur Stabilisierung von Diazaborolen. Aus der nicht aufzureinigenden Vorstufe **XVI** kann somit auf einem relativ einfachen Weg eine nutzbare Verbindung hergestellt werden. Das bei der Umsetzung mit Diphenylketen entstandene Produktgemisch kann zwar nicht aufgereinigt werden, doch ist ersichtlich, daß bereits durch diese sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen ein geringer Enantiomerenüberschuß erzielt werden kann. Dieser ist zwar für eine katalytische Anwendung zu klein, doch sollte

durch Einführung größerer, chiraler Reste eine bessere Selektivität erreicht werden. Dies stellt ein großes und wichtiges Feld der weiteren Forschung an den 1,3,2-Diazaborolen dar.

3.5.1 Versuche zur Umsetzung und Synthese 2-Alkynyl-1,3,2-diazaborolen

Erste Versuche zur Umsetzung von 2-Ethynyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol **XIII** mit Basen wurden schon von E. Dobbert durchgeführt.^[65] So erhält man bei der Umsetzung von **XIII** mit z. B. MeLi oder *n*-BuLi die entsprechenden 2-Alkylderivate und nicht die, an der Ethynylgruppe lithiierten Verbindungen. Dies zeigt, daß nucleophile Basen bevorzugt am Bor angreifen, anstatt zu deprotonieren. Hier stellt sich die Frage, ob mit nicht-nucleophilen Basen Reaktionen am Acetylenrest induziert werden können. Hier sind besonders Umsetzungen zu längerkettigen Acetylen-Systemen wie eine *Glaser-Kupplung* zu einem Dimeren,^[65] *Cadiot-Chodkiewicz* analoge Reaktionen zu unsymmetrischen Bisacetylenen^[66] oder die durch Kupferiodid und Palladiumkomplexe katalysierte Sonogashira-Kupplung zu aromatisch substituierten Bor-Acetylen-Derivaten,^[67] von Interesse.

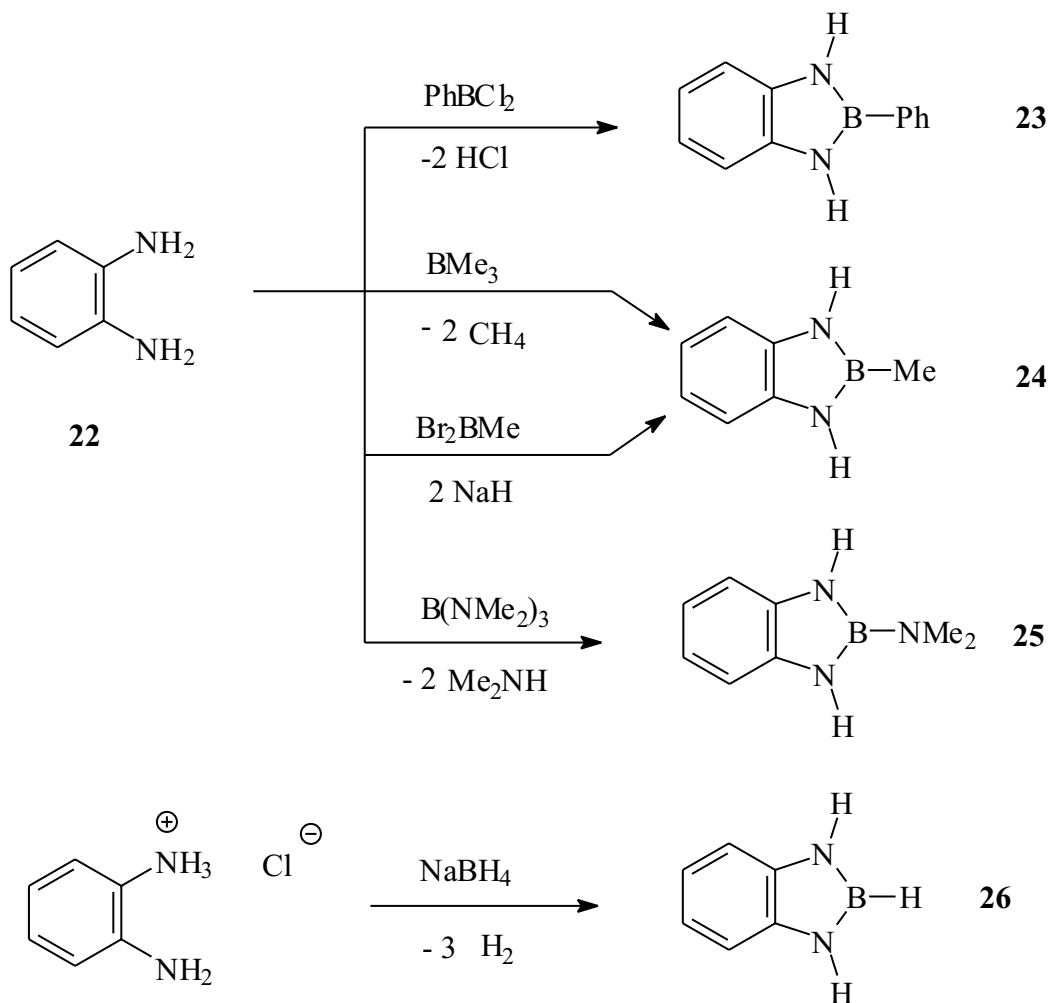
All diesen Reaktionen ist eigen, daß sie nur funktionieren, wenn durch eine starke nicht nucleophile Base das Acetylenproton entfernt wird. Als solche bieten sich Triethylamin (Et₃N), Lithium-diisopropylamid (LDA) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) an. Weder bei der Behandlung von Verbindung **XIII** mit CuI und einer Base, noch bei der Umsetzung mit CuI, einer Base und *w*-Brom-phenylacetylen zu einem asymmetrischen Bisacetylen konnte auch nach längerer Zeit eine Umsetzung beobachtet werden. Ebenso schlägt die Umsetzung von **XIII** mit Iodbenzol in Gegenwart eines Palladiumkomplex ((CH₃CN)₂PdCl₂), [(C₆H₅CN)₂PdCl₂], [(Ph₃P)₄Pd]) fehl. Vielmehr liegen die Edukte unverändert nebeneinander vor.

Der 1,3,2-Diazaborolring scheint einen starken +I-Effekt auszuüben und somit ein benötigtes Acetylidion zu destabilisieren, wodurch die Reaktionen unterbunden werden. Dieses deckt sich mit den Ergebnissen, die E. Dobbert und M. Schnieder bei der Reduktion der Halogenodiazaborole **V** erhalten haben.^{[21],[64]} So bildet sich in keinem Fall ein Boranid-Ion, da der heteroaromatische Diazaborolring keine überschüssige Ladung aufnimmt bzw. stabilisiert.

3.6.1 Synthese und Umsetzungen eines 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborols

Es ist bekannt, daß höherkondensierte Aromaten durch Alkalimetalle wesentlich leichter zu Radikalanionen reduzierbar sind als Benzol selbst.^[68] Es war daher naheliegend, Benzoderivate der 2-Halogen-1,3,2-diazaborole zu synthetisieren und den gleichen Reduktionsbedingungen zu unterwerfen.^{[21],[64]}

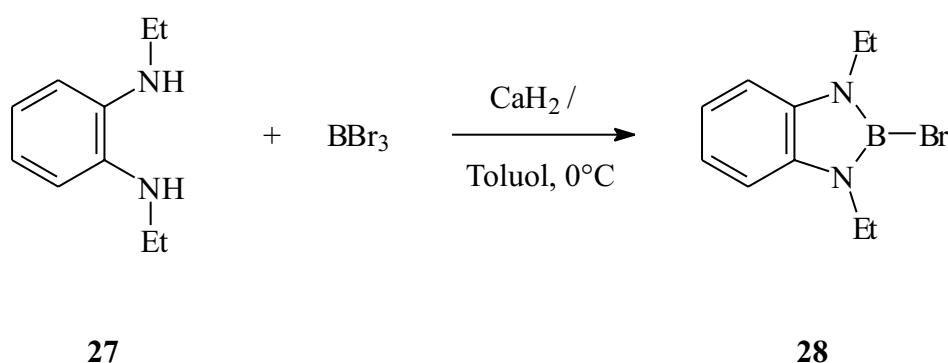
1,3,2-Diazabenzaborole sind seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt und leiten sich ausnahmslos von *o*-Phenylendiamin **22** durch Reaktion mit PhBCl_2 **23**^[69], BMe_3 **24**^[70], $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ **25**^[71], sowie MeBBBr_2 in Gegenwart von Natriumhydrid ab.^[72] Der Grundkörper **26** wurde durch Umsetzung von *o*-Phenylendiamin-Hydrochlorid und Natriumboratan in THF bei 25°C synthetisiert.^[73]



Für Reduktionsversuche sind diese Verbindungen wegen der aciden NH-Funktionen und der schlechten Abgangsgruppen am Bor ungeeignet.

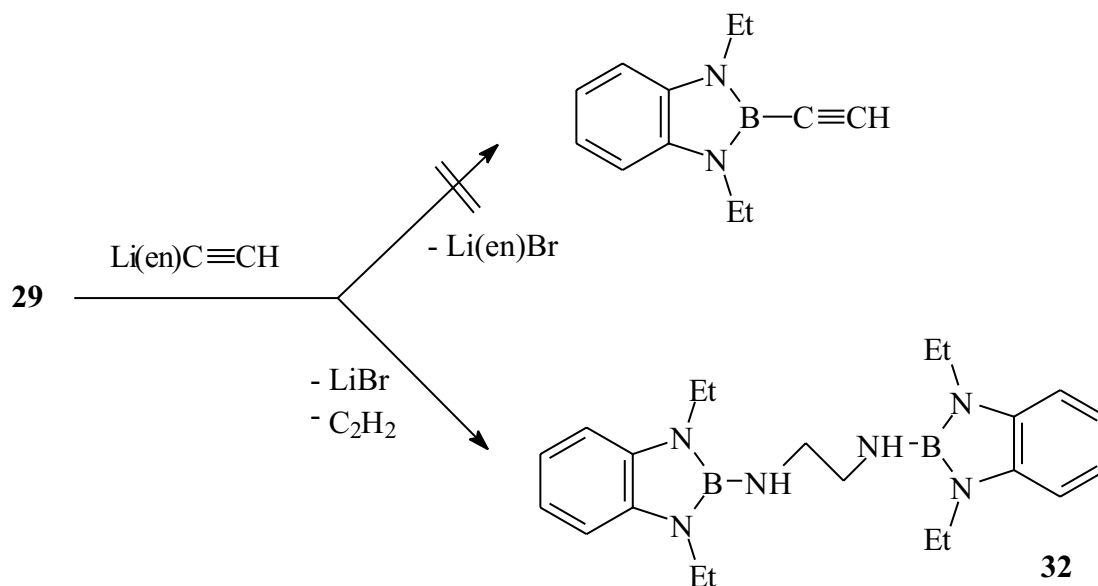
Zur Synthese von 1,3,2-Benzodiazaborolen mit Alkylresten an den beiden Stickstoffatomen und einer Bor-Halogen-Bindung hat sich N,N'-Diethyl-*o*-phenylendiamin **27** als Ausgangsmaterial bewährt.^[74]

Setzt man diese Verbindung mit einem geringen Überschuß an Bortribromid bei 0°C in Toluol und in Gegenwart von überschüssigem Calciumhydrid um, so entsteht das 2-Brom-1,3,2-diazabenzodiazaborol **28**, das durch Heißluftdestillation bei 10⁻³ mbar als farbloses Öl in 77% Ausbeute isoliert wird.

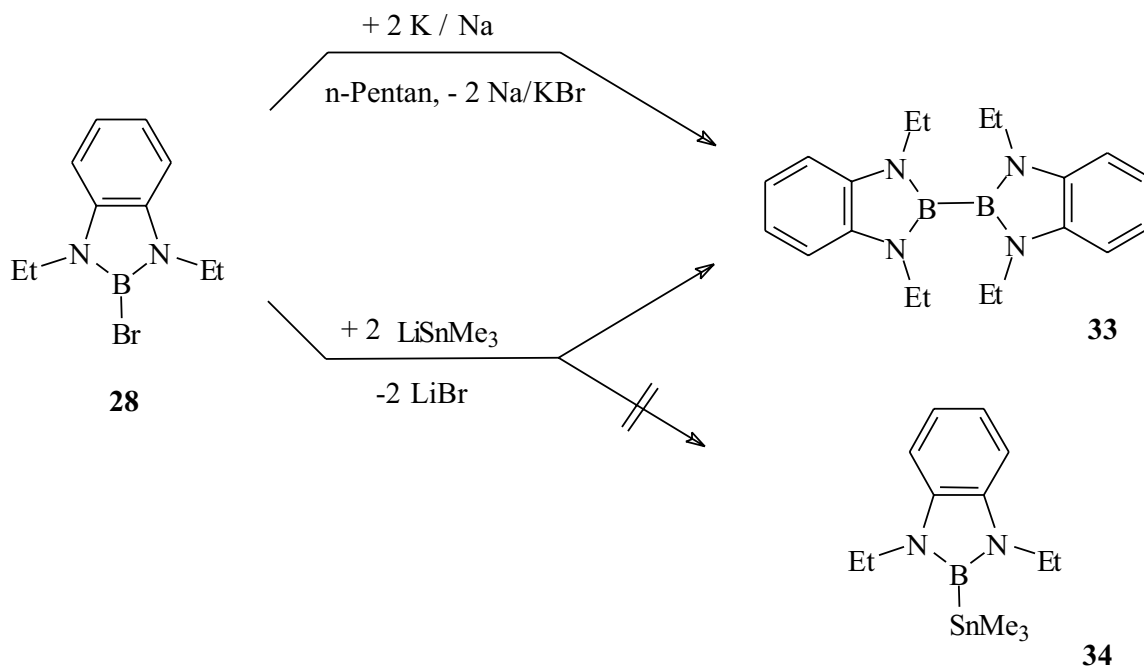


Verbindung **28** ist ein hervorragendes Ausgangsmaterial für die Synthese weiterer 1,3,2-Benzodiazaborole.

So reagiert **28** mit einem geringen Überschuß an Silbercyanid in Acetonitril unter Lichtausschluß in hohen Ausbeuten zum 2-Cyano-1,3,2-benzodiazaborol **29**. Die Methylierung am Boratom gelingt durch Umsetzung von **28** mit der äquivalenten Menge an Methylolithium in einem *n*-Pentan-Diethylether-Gemisch, wobei Produkt **30** als hellrotes Öl in 81% Ausbeute isoliert wird.



Besonderes Interesse wurde der Reduktion von **28** mit Kalium-Natrium-Legierung in einer Pentansuspension entgegengebracht. Aus der Pentanphase wurde nach 14 h Reaktionszeit bei 20°C Bis-(1,3-diethyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol-2-yl) **33** in Form farbloser Nadeln isoliert (87% Ausbeute). Dasselbe Produkt resultiert auch aus der Reaktion von **28** mit LiSnMe_3 , ohne daß dabei das erwartete 2-Stannyl-1,3,2-diazaborol **34** nachzuweisen war.^[14]



Versuche, das Diboran **34** mit einem Kaliumspiegel in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zu reduzieren, scheiterten. Verbindung **34** zeigte auch gegenüber Natrium/Kalium-Legierung / TMEDA sowie gegenüber Lithiumsand in Dimethoxyethan keine Reaktion. Nach der Zugabe von 18-Krone-6 zu den Ansätzen wurde lediglich die Zersetzung der Edukte beobachtet, ohne daß Radikalanionen, Dianionen oder gar ein Boranid-Ion nachzuweisen war.^[75]

3.6.2 Spektroskopische Daten

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **28** – **30**, **32** und **33** zeigen kaum signifikante Unterschiede. So treten die Protonen des aromatischen Benzolringes in 6 und 7 Position als Multiplett bei $\delta = 7.01 - 7.10$ ppm und die Protonen in 5 und 8 Position bei $\delta = 6.91 - 6.76$ ppm in Resonanz. Auch die Signale der Ethylgruppen sind mit Verschiebungen von $\delta = 3.49 - 3.33$ ppm für die CH₂-Gruppen und $\delta = 1.02 - 0.99$ ppm für die CH₃-Gruppen sehr ähnlich. In Verbindung **33** sind die Signale der jeweiligen Protonen [$\delta = 7.16$, 7.05, 3.61 und 1.11 ppm] zu tiefem Feld verschoben.

Dieser Trend zeigt sich nicht in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren. Vielmehr sind hier die Signallagen der Kohlenstoffatome für die Verbindungen **28** – **30**, **32** und **33** dicht beieinander. So ergeben die aromatischen Kohlenstoffatome in 6 und 7 Position Singulets bei $\delta = 120.7 - 118.2$ ppm und die ¹³C-Atome in der 5 und 8 Position bei $\delta = 110.3 - 106.8$ ppm. Die Methylen-Kohlenstoffatome der Ethylgruppen liegen in einem Bereich von $\delta = 39.6 - 36.7$ ppm und die ¹³C-Kerne der Methylgruppen sind mit $\delta = 16.7 - 15.5$ ppm ebenfalls sehr ähnlich. In den ¹³C-{¹H}-NMR-Spektren der monocyclischen 1,3,2-Diazaborole geben sich die ¹³C-Kerne der CH=CH-Einheit als Singulets bei $\delta = 111.1$ (**XIV**) bis 114.6 (**IXa**) zu erkennen. In den 1,3,2-Benzodiazaborolen **28** – **30**, **32** und **33** werden Singulets bei $\delta = 136.2$ (**29**) bis 138.7 (**33**) dem C=C-Baustein, der beiden Ringen gemeinsam ist, zugeordnet.

Die ¹¹B-{¹H}NMR-Spektren der neuen 2,3-Dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborole **28** – **30**, **32** und **33** zeigen für die ¹¹B-Kerne wachsende Abschirmung in der Reihenfolge: **30** ($\delta = 29.7$) » **33** ($\delta = 29.5$) > **32** ($\delta = 23.1$) > **28** ($\delta = 22.8$) > **29** ($\delta = 15.7$). Ein ähnlicher Trend wurde schon früher für die monocyclischen 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaborole mit einem 2-Methylsubstituenten **35** ($\delta = 26.2$)^[46] > Bis-(2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol-2-yl) **36** ($\delta = 25.2$)^[21] > **XIV** ($\delta = 22.9$)^[15] > **Va** ($\delta = 16.2$)^[11] > **IXa** ($\delta = 12.0$)^[12]. Während die

Anellierung des 1,3,2-Diazaborols über die C=C-Doppelbindung an einen Benzolrest auf das ^{11}B -NMR Signal der Aminoverbindung **32** keinen Einfluß hat, werden die Resonanzen der Derivate **28** – **30** und **33** im Vergleich zu den Monocyclen deutlich zu tiefem Feld verschoben ($D\delta = 3.5 - 6.6$). Ein vergleichbarer Trend tritt auch beim Übergang von 1,3,2-Diazaborolen zu den gesättigten 1,3,2-Diazaborolidinen auf und wird mit dem Verlust an Aromatizität erklärt.^{[10], [77]}

3.6.3 Röntgenstrukturanalyse von **33**

Einkristalle von Verbindung **33** wurden aus *n*-Pentan bei -30°C gezüchtet.

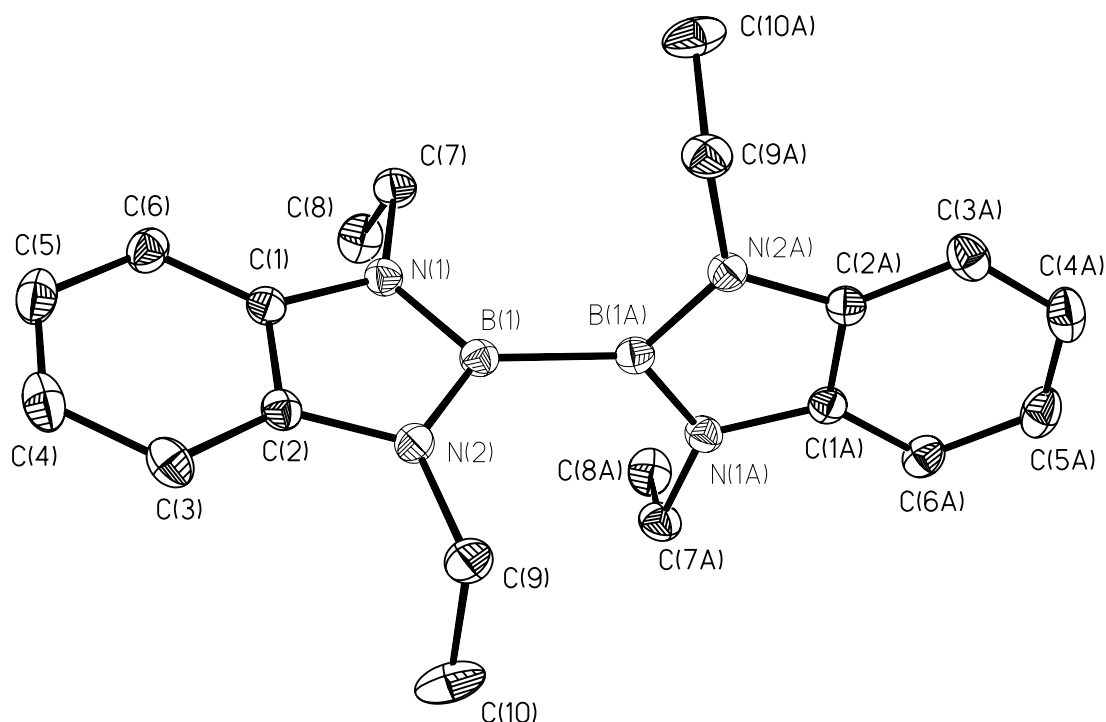


Abbildung 5: Molekülstruktur von **33** im Kristall

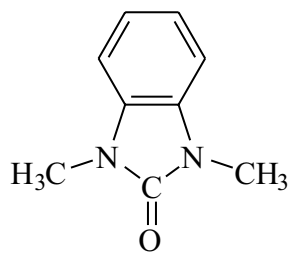
Das Molekül besteht aus zwei planaren 1,3-Diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol-2-yl-Hälften, die über eine Bor-Bor-Einfachbindung von $1.693(2) \text{ \AA}$ miteinander verknüpft sind. Dieser Wert ist gut mit den B-B-Abständen einiger Diborane mit Stickstoff- [$1.718(2) - 1.723(4) \text{ \AA}$]^[76] bzw Sauerstoffsubstituenten [$1.695(3) - 1.715(5) \text{ \AA}$]^[47], sowie dem Dimeren Bis-1,2-dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5- α]pyridin-2-yl **XXV** [$1.697(3) \text{ \AA}$] vergleichbar.^{[20], [21]} Die beiden Ebenen durch die Heterocyclen schließen einen Interplanarwinkel von $\varphi = 81.5^\circ$

ein. Das Molekül besitzt annähernd C_2 -Symmetrie. Die BN-Bindungslängen [1.438(1); 1.440(1) Å] fallen in den oberen Bereich solcher Werte in monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen [1.395(4) bis 1.450(2) Å].^{[11],[12],[15],[77] - [79]} Die endocyclischen Abstände N(1)-C(1) [1.398(1) Å] und N(2)-C(2) [1.394(1) Å] sind ebenfalls für 1,3,2-Diazaborole typisch und weisen Mehrfachbindungscharakter auf. Demgegenüber ist die transannulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mit 1.412(1) Å im Vergleich zu den monocyclischen Diazaborolen [1.315(11) bis 1.362(8) Å] deutlich aufgeweitet und ebenfalls länger als die übrigen C=C-Bindungen im C_6 -Teil des Bicyclus [1.388(1) – 1.394(2) Å]. Die Valenzwinkel im Diazaborolbaustein **33** entsprechen den Erwartungen.

3.6.4 Diskussion

Das neuartige 1,3,2-Benzodiazaborol **28** stellt eine leicht zugängliche Ausgangsverbindung für eine Reihe von weiteren Produkten dar. War früher die Synthese von 1,3,2-Benzodiazaborolen auf 2-Alkyl-derivate beschränkt, so können jetzt weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden. Dennoch zeigen sich signifikante Unterschiede im Reaktionsverhalten der 1,3,2-Benzodiazaborole im Vergleich zu den monocyclischen Diazaborolen. So reagiert die 2-Cyanoverbindung **29** mit dem Ethylendiamin-Komplex des Lithiumacetylids nicht zum gewünschten 2-Ethynylprodukt sondern zum Aminolyse-Produkt **32**. Ebenso schlägt der, bisher bei allen 2-Bromo-1,3,2-diazaborolen beobachtete Brom-Chlor-Austausch fehl. Lithium-trimethylstannid fungiert bei der Umsetzung mit **28** als Reduktionsmittel, wobei sich das dimere Produkt **33** bildet. Entsprechendes konnte bisher in der Chemie der monocyclischen Diazaborole nicht beobachtet werden. Es verwundert nicht, daß die Reaktion mit Diphenylketen ebenfalls fehlschlägt, müßte doch bei einer zu der in 3.2.1 dargestellten, analogen Reaktionsweise der Benzolring seine Aromatizität verlieren, was thermodynamisch ungünstig ist.

Die leichte Reduzierbarkeit von Verbindung **28** mit Na/K-Legierung zu dem dimeren Produkt **33** deckt sich mit den Ergebnissen von M. Schnieder, die er für die ähnliche Verbindung **XXIII** beobachtete.^{[20],[21]} Die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signale des C=C-Baustein, der beiden Ringen gemeinsam ist ($\delta = 138.7 - 136.2$ ppm) sind mit der entsprechenden Resonanz der Verbindung **37** ($\delta = 130.1$ ppm) vergleichbar, woraus ersichtlich ist, daß die Aromatizität des Diazaborolringes in den annelierten Benzolring gewandert ist.



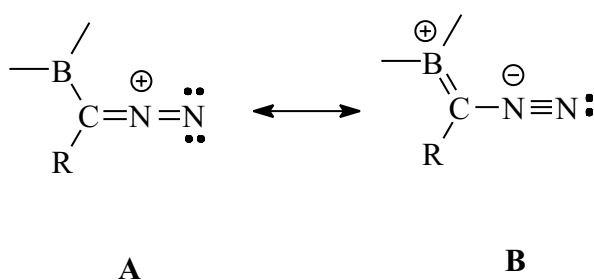
37

Daher reagiert Verbindung **28** bei der Reduktion nicht wie ein aromatisches 1,3,2-Diazaborol, sondern wie ein cyclisches Diaminoboran, von denen schon lange bekannt ist, daß sie analoge Reduktionsreaktionen eingehen.^[80]

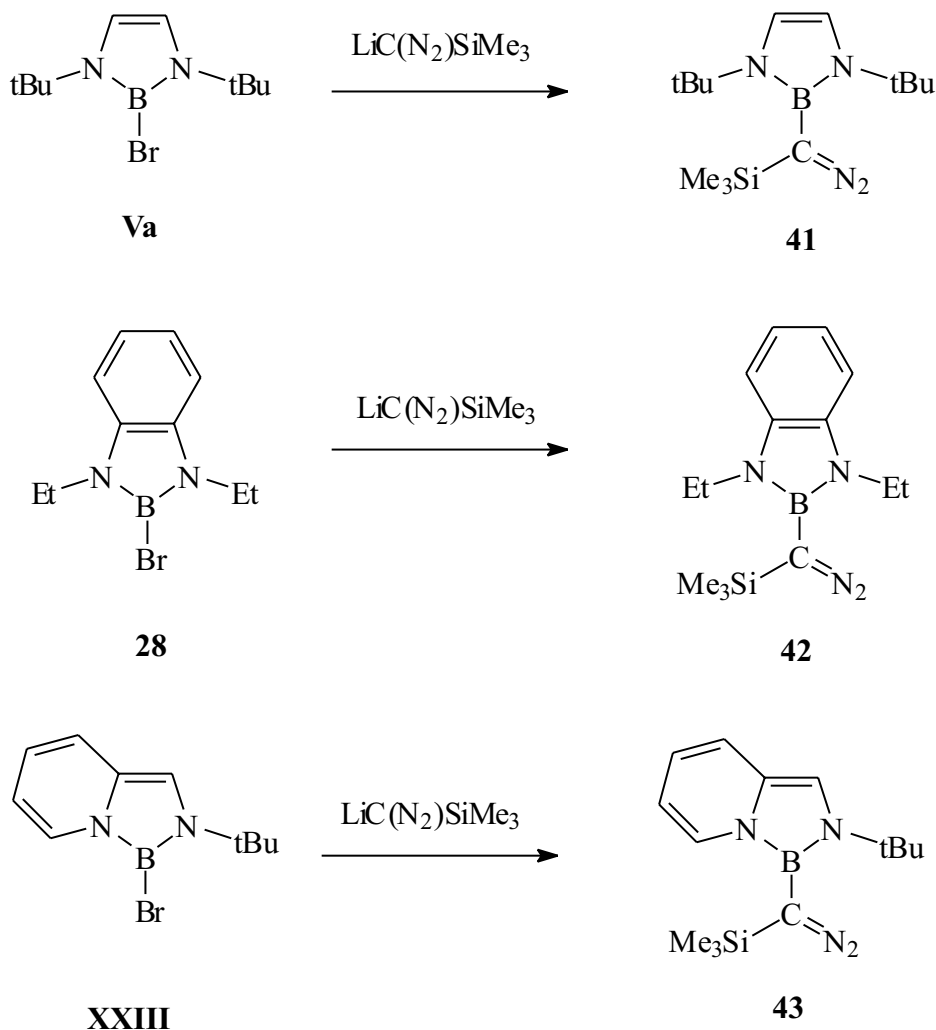
3.7.1 Synthese und Charakterisierung von α -Boranyl-diazomethanen

Diazoalkane sind wichtige 1,3-Dipole in [3 + 2] Cycloadditionen mit Alkinen oder Phosphaalkinen.^{[81],[82]} Es sind viele mit Hauptgruppenelementen funktionalisierte Diazoverbindungen untersucht worden. Nur zwei Beispiele von C-Substituierten α -Boranyldiazoalkanen sind in der Literatur bekannt. Das Ethyl-(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)-diazoacetat **38** wird als gelbes Öl bei den Reaktionen von $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ oder $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ mit 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaborol erhalten.^[82] Unter einer Schutzgasatmosphäre sind Lösungen von **38** bei 0°C für Tage stabil, jedoch konnte die Verbindung nur spektroskopisch charakterisiert werden. Thermodynamisch stabiles $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{BC}(\text{N}_2)\text{H}$ **39** wurden aus Bis-(diisopropylamino)chloroboran und einer etherischen Lösung von $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{H}$ bei -78°C synthetisiert.^{[83], [84]} Das Diazoalkan **39** konnte durch Vakuumdestillation isoliert und durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Wird das Boraalken $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Trimethylsilylazid umgesetzt, so wird ein instabiles Produkt erhalten, welches aufgrund einer intensiven Bande im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2041 \text{ cm}^{-1}$ als Boranyl-diazoalkan $(i\text{Pr}_2\text{N})[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{B}-\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ **40** interpretiert wird.^[85]

Eine interessante Frage betrifft eine mögliche Π -Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms mit dem Boratoms (Formel B), wie sie in Bor-stabilisierten Carbanionen vorliegt.^[86]



Die Reaktion von Lithio-trimethylsilyl-diazomethan und der äquivalenten Menge an 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol **Va**, **28** und **XXIII** in *n*-Hexan oder *n*-Hexan/Toluol-Gemischen im Temperaturbereich von -78°C und $+20^\circ\text{C}$ führt in guten Ausbeuten zu den 1,3,2-Diazaborolyl-trimethylsilyl-diazomethanen **41**, **42** und **43**.



Die Produkte sind in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln gut löslich und lassen sich in Lösung wie auch in Substanz unter einer Schutzgasatmosphäre ohne Zersetzung unbegrenzt lagern. Während die Verbindungen **41** und **42** thermisch genügend stabil sind, um durch Vakuumdestillation aufgereinigt zu werden, schlägt die gleiche Methode beim Diazoalkan **43** wegen seiner Thermolabilität fehl. Die Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit verhindert bei Verbindung **43** eine Isolierung durch Chromatographie. Produkt **41** wird als farblose Kristalle aus *n*-Pentan und **42** als leicht gelbes, analysenreines Öl erhalten.

3.7.2 Spektroskopische Daten

Im IR-Spektrum zeigen die Verbindungen **41** – **43** jeweils eine intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 2049$ – 2048 cm^{-1} für die asymmetrische Streckschwingung der CN_2 -Gruppe. Im Diazoalkan **39** wurde für die CN_2 -Gruppe diese starke IR-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2071 \text{ cm}^{-1}$ gemessen.^{[83],[84]} Die ^1H -NMR Signale der Verbindung **41** liegen mit $\delta = 6.32$ (CH=CH) und 1.37 ppm (*tert*-Butyl) im Bereich der bekannten 1,3,2-Diazaborole.^{[11]–[15]} Auch die Lage der ^1H -Signale von **42** deckt sich gut mit den in 3.6.2 beschriebenen Systemen. So ergeben die aromatischen Ringprotonen in 6 und 7 Position ein Multipllett bei $\delta = 7.07$ ppm und die Protonen in 5 und 8 Position ein Multipllett bei $\delta = 6.90$ ppm. Die N-ständigen Ethylreste liefern ein Quartett für die CH_2 -Gruppe bei $\delta = 3.55$ ppm und ein Tripllett bei $\delta = 1.10$ ppm für die Protonen der Methylgruppen. Ebenfalls gut mit den publizierten Verbindungen vergleichbar ist das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **43**.^[20] So liegen die Protonen des Pyridinrings mit $\delta = 7.39$, 6.68 , 6.12 und 5.67 ppm ebenso im Bereich der in der Literatur beschriebenen Verbindungen, wie auch das Signal für das Proton an der Doppelbindung ($\delta = 6.36$ ppm) und das Signal der *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 1.39$ ppm. Die ^1H -NMR-Signale der SiMe_3 -Gruppen der Verbindungen **41** – **43** treten im Bereich von 0.17 – 0.07 ppm auf.

Die Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **41** sind ebenfalls mit Literaturdaten vergleichbar.^{[11]–[15]} So ergeben die Kohlenstoffe der CH=CH-Gruppe ein Signal bei $\delta = 113.9$ ppm, die quartären Kohlenstoffe der *tert*-Butylgruppen ein Signal bei $\delta = 53.0$ und die ^{13}C -Kerne der Methylgruppen ein Singulett bei $\delta = 31.9$ ppm. Verbindung **42** zeigt ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 137.9$ (4 und 9 Position), 119.2 (6 und 7 Position), 109.0 (5 und 8 Position), 37.9 (CH_2) und 16.0 (CH_3) ppm, was sich gut mit den Angaben in Abschnitt 3.6.2 deckt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **43** war nicht zweifelsfrei zu analysieren.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Verbindung **41** zeigt ein Singulett bei $\delta = 21.0$ ppm was am besten mit den Resonanzen der in 3.1.1 beschriebenen 2-Alkenyl-1,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole zu vergleichen ist ($\delta = 23.4$ – 21.1 ppm). Das Signal liegt im Bereich, der von dem 2-Alkinyl-diazaborol **XIII** ($\delta = 15.7$) und dem 2-Alkyl-diazaborol **35** ($\delta = 26.4$ ppm) begrenzt wird.^{[14], [46]} Ähnliches wird auch für die Verbindung **42** beobachtet. So liegt das Signal des Produktes bei $\delta = 26.4$ ppm und fällt in den Bereich, der von den Verbindungen **30** ($\delta = 29.7$ ppm) und **29** ($\delta = 15.7$ ppm) eingeschlossen wird. Die ^{11}B -NMR-Signale der 1,2-dihydro[1,3,2]-diazaborolo[1,5- α]pyridine werden im Bereich von $\delta = 8.9$ ppm für die 2-Cyanoverbindung und $\delta = 19.9$ ppm für die Verbindung mit einem S-*t*Bu Substituenten

am Bor beobachtet.^[20] Dieser Bereich schließt das Signal des Boratoms in Verbindung **43** mit einer Verschiebung von $\delta = 19.4$ ppm ein.

Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der Verbindungen **41** – **43** liegen mit $\delta = 2.6 - 1.2$ ppm dicht beieinander.

3.7.3 Röntgenstrukturanalyse von **41**

Um die Bindungsverhältnisse um das Boratom genauer zu untersuchen, wurde von Verbindung **41** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Geeignete Einkristalle wurden aus *n*-Pentan bei -30°C gezüchtet.

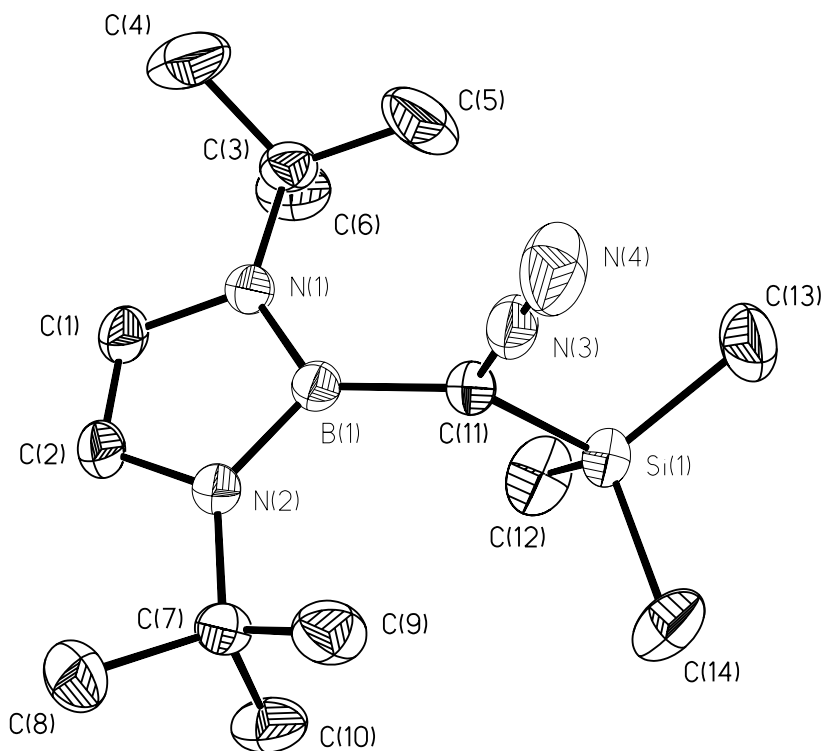


Abbildung 6: Molekülstruktur von **41** im Kristall

Der planare, fünfgliedrige, Heterocyclus bindet an den trigonal-planaren Kohlenstoff (Summe der Winkel 360°) der Diazomethylgruppe über eine Bor-Kohlenstoff-Einfachbindung von $1.574(2)\text{\AA}$. Im 3.1.3 beschriebenen 2-Alkenyl-1,3,2-diazaborol **2 a** beträgt die BC-Bindungslänge $1.581(5)\text{\AA}$. Eine bindende B-C- Π -Wechselwirkung kann daher ausgeschlossen werden. Dieser Befund wird ebenfalls dadurch gestützt, daß die durch die Atome C(11), Si(1), N(3) und N(4) gebildete Fläche mit einem Interplanarwinkel von 89.4° nahezu rechtwinklig zur Ringebene steht. Die Abstände der C(11) und N(1) [$1.300(2)\text{\AA}$] und N(3) und N(4) [$1.139(2)\text{\AA}$] stimmen gut mit denen der Verbindung $\{(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P}\}_2\text{CN}_2$ mit $1.28(1)$ und $1.15(1)\text{\AA}$ überein und liegen im Bereich, der normalerweise für Diazoalkane, nämlich $1.32 - 1.28$ und $1.15 - 1.12\text{\AA}$, beobachtet wird.^[88] Der Bindungswinkel am Stickstoffatom N(3) beträgt $179.1(1)^\circ$. Der Winkel B(1) – C(11) – Si(1) ist mit $128.3(1)^\circ$ deutlich größer als die zwei anderen Winkel mit $114.4(1)$ und $117.3(1)^\circ$ am C(11), was den sterischen Druck zwischen der Trimethylsilylgruppe und den tert-Butylsubstituenten widerspiegelt. Aufgrund der sterischen Spannung sind die exocyclischen Winkel C(11) – B(1) – N(1) mit $134.1(1)^\circ$ und C(11) – B(1) – N(2) mit $132.1(1)^\circ$ deutlich größer als die Winkel C(1) – N(1) – C(6) mit $118.9(1)^\circ$ und C(1) – N(2) – C(7) mit $120.5(1)^\circ$. Die Bindungsparameter des 1,3,2-Diazaborolrings sind mit denen der Literatur vergleichbar und brauchen nicht weiter betrachtet werden.^{[78],[79]}

3.7.4 Diskussion

Mit den 2-Trimethylsilyldiazomethan-1,3,2-diazaborolen **41** - **43** konnte zum ersten Mal diese Verbindungsklasse vollständig charakterisiert werden. So kann nun eine Π -Wechselwirkung zwischen dem Bor und dem Kohlenstoffatom ausgeschlossen werden. Die Verbindungen **41** und **42** weisen eine äußerst hohe thermische Stabilität auf. So können beide bei 300°C destilliert werden, ohne daß die für Diazomethane typische N_2 Abspaltung eintritt. Ebenso sind Lösungen von Verbindung **41** nicht durch UV-Licht zur Reaktion zu bringen, was ebenfalls auf die große Stabilität dieser Verbindungen beweist. Im Gegensatz dazu ist Verbindung **43** nicht mehr durch eine Heißluftdestillation abzutrennen. Wird diese Verbindung erhitzt, so läßt sich das 2-Cyanoprodukt **XXIVb** neben der Ausgangsverbindung nachweisen. Damit stellt Verbindung **43** die Grenze der Stabilität zwischen den stabilen Boryldiazomethanen **41** und **42** und den sehr instabilen Verbindungen **38** – **40** dar. Ob die

Verbindungen **41- 43** als 1,3-Dipole in [3 + 2]-Cycloadditionen fungieren können oder ob die CN₂-Gruppe sterisch zu stark abgeschirmt ist, bleibt weiteren Arbeiten vorbehalten.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden in Standardglasschliffapparaturen unter strengem Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß und mit getrocknetem Stickstoff (N₂ 5.0) als Inertgas durchgeführt.^[89] Die Glasapparaturen wurden vor der Benutzung mit einer Gasflamme im Feinvakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften vorgetrocknet, in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.^[90]

4.1.1. Analytische Methoden

NMR:

Alle Messungen wurden bei 295 K (Gerätetemperatur) durchgeführt. Die Heterokernmessungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Mit Ausnahme der Routine-¹¹B-NMR-Spektren, die ungelockt im jeweiligen Lösungsmittel der Reaktion gemessen wurden, wurden alle NMR-Spektren in getrockneten deuterierten Lösungsmitteln gemessen. Die chemischen Verschiebungen werden als δ-Werte in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

¹H-NMR:

Bruker Avance DRX 500 (500.13 MHz)

Bruker AC 100 (100.13 MHz)

interner Standard: Signal des partiell deuterierten Lösungsmittels, auf externes TMS referenziert.

¹³C{¹H}-NMR:

Bruker Avance DRX 500 (125.76 MHz)

interner Standard: Signal des partiell deuterierten Lösungsmittels, auf externes TMS referenziert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

Bruker Avance DRX 500 (160.46 MHz)

Bruker AC 100 (32.13 MHz)

externer Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

Bruker Avance DRX 500 (99.26 MHz)

externer Standard: SiMe_4

 $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

Bruker Avance DRX 500 (186.51 MHz)

externer Standard: SnMe_4

IR:

Bruker FT-IR Vektor 22; Strahlungsquelle: Globar

Bruker FT-IR IFS 66, Eichung über internen IR-Laser

Massenspektrometrie:

VG Autospec X Magnet-Sektorfeldgerät (Micromass)

EI-Mode: Ionisierungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 8 kV, Temperaturprogramm von 20° - 650°C.

CI-Mode: Ionisierungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 6 kV, Temperaturprogramm von 20° - 650°C, Reaktantgas Ammoniak.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammer an der Universität Bielefeld angefertigt.

Siemens-P21-Vierkreisdiffraktometer, Nonius Kappa CCD, Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXTL-PLUS bzw. SHELXL-93.

Verwendete Röntgenstrahlung: MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Elementaranalysen:

Mikroanalytisches Labor der Universität Bielefeld, mikroanalytisches Labor Kolbe, Mülheim/Ruhr.

4.1.2 Ausgangsverbindungen

Glyoxal-bis-(*tert*-butylimin)

Darstellung aus *tert*-Butylamin und Glyoxal.^[92]

2,2-Dibrom-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaboroliumbromid

Darstellung aus Glyoxal-bis-(*tert*-butylimin) und Bortribromid in *n*-Hexan.^[10]

2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol

Darstellung durch Reduktion von 2,2-Dibrom-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaboroliumbromid mit 1%igem Natriumamalgam in *n*-Hexan.^[11]

2-Trimethylstannyl-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol

Darstellung aus 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol und Trimethylstannyl-lithium in THF.^{[14], [79]}

2-Cyano-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol

Darstellung aus 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol und Silbercyanid in Acetonitril.^{[12], [79]}

2-Ethynyl-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol

Darstellung aus 2-Cyano-1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol und Lithium-acetylid-Ethylendiamin-Komplex in Toluol.^[15]

N,N'-Diethyl-*o*-phenylendiamin

Darstellung aus *o*-Phenylendiamin und Essigsäureanhydrid und nachfolgender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF.^[74]

Alle weiteren eingesetzten Chemikalien wurden käuflich erworben oder standen im Arbeitskreis zu Verfügung.

4.2 Versuchsbeschreibungen

4.2.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*Z*)-phenyl(trimethylstannyl)ethenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 a**)

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 450 mg (1.3 mmol) 2-Trimethylstannyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol **XII** und 20 mg (0.017 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] in 5 ml Toluol gelöst. Dazu wird 130 mg (1,3mmol) Phenylacetylen gegeben und der Ansatz für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird stark eingengt. Bei -30°C fallen nach 12 h dunkle Kristalle aus, die 2 x aus Pentan umkristallisiert werden.

Nach Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man insgesamt 490 mg (84% d. Th.) **2 a** als farblose Kristalle (Smp.: 79°C).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.38 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.28 (s, 1H, C=CH), 7.23 (t, 2H, ³J = 7.8 Hz), 7,08 (t, 1H, ³J = 7.3 Hz), 6.32 (s, 2H, HC=CH), 1.35 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.15 (t, 9H, ²J_{SnH} = 52.7 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 155.9 (t, ¹J_{SnC} = 469.2 Hz; =C-Sn), 150.2 (t, ³J_{SnC} = 49.4 Hz, arom.), 146.1 (s, B-C=, b), 128.8 (s, arom.), 127.8 (s, arom.), 126.2 (s, arom.), 113.1 (s, NC=CN), 53.1 (s, C(CH₃)₃), 32.6 (s, C(CH₃)₃), -7.7 (t, ¹J_{SnC} = 319,6 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 23.6 ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -48.9 ppm.

MS (EI) m/z = 446 [100%, M⁺], 180 [98%].

Elementaranalyse: C₂₁H₃₅BN₂Sn [445.04].

Ber.	C 56.80	H 7.72	N 6.31	%
Gef.	C 56.81	H 7.87	N 6.31	%

Röntgenstrukturanalyse: $C_{21}H_{35}BN_2Sn$; $T = 173$ K; $MG = 445.04$ g/mol; farblose Kristalle (1.1 x 1.0 x 0.9 mm); Raumgruppe $Cmca$; $a = 14.374(5)$ Å, $b = 12.352(4)$ Å, $c = 25.628(7)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4550(2)$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.299$ g/cm³; $Z = 8$; Scan-Typ: w ; gemessene Reflexe: 3430, davon symmetrieunabhängig: 3430; Zahl der verfeinerten Parameter: 134; $R_F = 0.0394$, $wR_F^2 = 0.0792$ basierend auf 2940 Reflexen; Restelektronendichte: $0.938e/\text{Å}^3$.

4.2.2 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*Z*)-(4-chlorophenyl)(trimethylstannyl)ethenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 b**)

550 mg (1.6 mmol) **XII** und 30 mg (0.026 mmol) $[(Ph_3P)_4Pd]$ werden in 5 ml Benzol gelöst. Dazu wird 250 mg (1,83 mmol) *p*-Chlorphenylacetylen gegeben und der Ansatz für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird stark eingeeengt. Bei -30°C fallen nach 12 h dunkle Kristalle aus, die 2 x aus Pentan umkristallisiert werden. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man insgesamt 590 mg (78% d. Th.) **2 b** als farblose Kristalle (Smp.: 106°C).

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 7.24$ (m, 4H), 7.17 (s, 1H, C=CH), 6.34 (s, 2H, HC=CH), 1.36 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.12 (t, $^2J_{SnH} = 52.1$ Hz, 9H, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 154.5$ (s, =C-Sn), 148.4 (t, $^1J_{SnC} = 50.6$ Hz, arom.), 146.8 (s, B-C=, b), 131.8 (s, arom.), 128.7 (s, arom.), 127.2 (s, arom.), 112.9 (s, NC=CN), 52.9 (s, C(CH₃)₃), 32.3 (s, C(CH₃)₃), -8.1 (t, $^1J_{SnC} = 321.4$ Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 21.1$ ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -47.4$ ppm.

MS (EI) $m/z = 480$ [9%, M⁺], 180 [100%].

Elementaranalyse: C₂₁H₃₄BClN₂Sn [479.49].

Ber. C 52.60 H 7.15 N 5.84 %

Gef. C 52.79 H 6.95 N 5.88 %

4.2.3 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*Z*)-(4-bromophenyl)(trimethylstannyl)-ethenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 c**)

460 mg (1.3 mmol) **XII** und 30 mg (0.026 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] werden in 5 ml Benzol gelöst. Dazu wird 270 mg (1.5 mmol) *p*-Bromphenylacetylen gegeben und für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird eingeeengt und der Rückstand (Rohausbeute 680 mg (93 % d. Th.) dreimal aus Pentan umkristallisiert. Es werden 380 mg (52% d. Th.) **2 c** als farblose Kristalle erhalten (Smp.: 123°C).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.31 (d, 2H, ²J = 8.3 Hz. arom.), 7.17 (s, 1H, C=CH), 7.05 (d, 2H, ²J = 8.8, arom.), 6.31 (s, 2H, HC=CH), 1.31 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.10 (t, ²J_{SnH} = 52.1 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 154.7 (s, =C-Sn), 149.1 (s, arom.), 147.2 (s, B-C=, b), 131.9 (s, arom.), 127.8 (s, arom.), 120.1 (s, arom.), 113.2 (s, NC=CN), 53.1 (s, C(CH₃)₃), 32.5 (s, C(CH₃)₃), -7.9 (t, ¹J_{SnC} = 337.8 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 23.4 ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -47.5 ppm.

MS (EI) m/z = 524 [8%, M⁺], 453 [6%], 180 [100%].

Elementaranalyse: C₁₉H₃₉BN₂Sn [425.05].

Ber. C 53,69 H 9.25 N 6.59 %

Gef. C 54.04 H 9.15 N 6.53 %

4.2.4 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*E*)-1-diphenyl(trimethylstannyl)ethenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 d**)

450 mg (1.3 mmol) **XII** und 30 mg (0.026 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] werden in 5 ml Benzol gelöst. Dazu wird 280 mg (1,57 mmol) Diphenylacetylen gegeben und der Ansatz 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird stark eingengt. Bei -30°C fallen nach 12 h dunkle Kristalle aus, die 2 x aus Pentan umkristallisiert werden.

Nach Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man insgesamt 536 mg (74% d. Th.) **2 d** als farblose Kristalle (Smp.: 114°C).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.31 (d, 2H, ³J = 7.6), 7.14 (m, 4H), 6.94 (m, 4H), 6.37 (s, 2H, HC=CH) 1.40 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.12 (t, ²J_{SnH} = 50.9 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 155.2 (s, =C-Sn), 148.2 (t, ³J_{SnC} = 57.5 Hz, arom.), 143.4 (s, B-C=), 131.6 (s, arom.), 128.9 (s, arom.), 126.6 (s, arom.), 126.0 (s, arom.), 125.4 (s, arom.), 114.1 (s, NC=CN), 53.9 (s, C(CH₃)₃), 32.1 (s, C(CH₃)₃), -7.9 (t, ¹J_{SnC} = 311.0 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.1 ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -45.6 ppm.

MS (EI) m/z = 522 [9%, M⁺], 357 [100%], 178 [69%].

Elementaranalyse: C₂₇H₃₉BN₂Sn [521.14].

Ber.	C	62.23	H	7.54	N	5.38	%
Gef.	C	62.54	H	7.55	N	5.83	%

4.2.5 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*E*)-1-phenyl-2-trimethylstannyl-1-propenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 e**)

580 mg (1.7 mmol) **XII** und 30 mg (0.026 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] werden in 5 ml Benzol gelöst. Dazu wird 220 mg (1,8 mmol) Phenylpropin gegeben und der Ansatz 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird eingeeengt und der Rückstand bei 0.05 mbar und 400°C destilliert. Es werden 610 mg (84% d. Th.) **2 e** als farbloses Feststoff erhalten (Smp.: 68°C).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.25 (t, 2H, ³J = 7.9, arom) 7.0 (m, 3H, arom), 6.29 (s, 2H, HC=CH), 1.92 (t, 3H, ³J_{SnH} = 63,1 Hz, CH₃), 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.04 (t, ²J_{SnH} = 52.1 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 152.3 (s, =C-Sn), 147.3 (t, ³J_{SnH} = 46.0 Hz, arom.), 138.1 (s, B-C=, b) 134.2 (s, arom.), 126.3 (s, arom.), 125.2 (s, arom.), 113.4 (s, NC=CN), 53.5 (s, C(CH₃)₃), 32.1 (s, C(CH₃)₃), 23.3 (t, ²J_{SnC} = 69.0 Hz, CH₃), -8.8 (t, ¹J_{SnC} = 316.4 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.0 ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -51.9 ppm.

MS (EI) m/z = 460 [9%, M⁺], 389 [22%], 295 [24%], 194 [62%], 40 [100%].

Elementaranalyse: C₂₂H₃₇BN₂Sn [459.07].

Ber.	C 57.76	H 8.38	N 5.89	%
Gef.	C 57.56	H 8.12	N 6.10	%

4.2.6 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*E*)-1-phenyl-2-trimethylstannyl-1-butenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 f**)

550 mg (1.60 mmol) **XII** und 70 mg (0.061 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] werden in 10 ml Benzol gelöst. Dazu wird 250 mg (1.92 mmol) Phenylbutin gegeben und für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird eingeeengt und der Rückstand aus Pentan kristallisiert. Es werden 670 mg (89% d. Th.) **2 f** als farblose Kristalle erhalten (Smp.: 72°C).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.25 (t, 2H, ²J = 7.9 Hz, arom) 7.0 (m, 3H, arom), 6.31 (s, 2H, HC=CH), 2.35 (q, 2H, ²J = 7.7 Hz, CH₂), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.98 (t, 3H, ²J = 7.7 Hz, CH₃), 0.04 (t, ²J_{SnH} = 50.7 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 151.3 (t, ¹J_{SnC} = 498.6 Hz, =C-Sn), 147.7 (t, ³J_{SnC} = 43.7 Hz, arom.), 138.0 (s, B-C=, b), 134.2 (s, arom.), 125.9 (s, arom.), 125.1 (s, arom.), 113.9 (s, NC=CN), 53.6 (s, C(CH₃)₃), 32.2 (s, C(CH₃)₃), 29.4 (t, ²J_{SnC} = 66.7 Hz, CH₃), 14.3 (s, CH₃), -8.9 (t, ¹J_{SnC} = 329.9 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 23.4 ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -54.2 ppm.

MS (EI) m/z = 474 [14%, M⁺], 403 [23%], 347 [11%], 309 [100%], 208 [32%], 168 [44%].

Elementaranalyse: C₂₃H₃₉BN₂Sn [473.10].

Ber.	C	58.39	H	8.31	N	5.92	%
Gef.	C	58.47	H	8.28	N	6.04	%

4.2.7 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*Z*)-trimethylstannyl-1-hexenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (2 g)

800 mg (2.4 mmol) **XII** und 90 mg (0.078 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] werden in 10 ml Benzol gelöst. Dazu wird 224 mg (2.8 mmol) 1-Hexin gegeben und für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird eingeengt und der Rückstand bei 0.05 mbar und 350°C destilliert. Es werden 790 mg (77% d. Th.) **2 g** als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.95 (s, 1H, HC=C), 6.30 (s, 2H, HC=CH), 2.46 (t, 2H, ³J = 6.9 Hz), 1.54 (q, 2H, ³J = 5.0 Hz), 1.35 (m, 2H), 1.33 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.94 (t, 3H, ³J = 7.2 Hz), 0.12 (t, ²J_{SnH} = 50.9 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 156.3 (s, =C-Sn), 143.1 (s, B-C=, b), 112.7 (s, NC=CN), 53.0 (s, C(CH₃)₃), 44.7 (s, CH₂), 32.5 (s, C(CH₃)₃), 23.1 (s, CH₂), 14.2 (s, CH₃), -8.4 (t, ¹J_{SnC} = 323.2 Hz, Sn(CH₃)₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 23.6 ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -53.1 ppm.

MS (EI) m/z = 426 [100%, M⁺], 355 [92%].

Elementaranalyse: C₁₉H₃₉BN₂Sn [425.05].

Ber.	C 53,69	H 9.25	N 6.59	%
Gef.	C 54.04	H 9.15	N 6.53	%

4.2.8 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*E*)-1-ethyl-2-trimethylstannyl-1-butenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (2 h)

470 mg (1.4 mmol) **XII** und 30 mg (0.026 mmol) [(Ph₃P)₄Pd] werden in 5 ml Benzol gelöst. Dazu wird 140 mg (1.7 mmol) 3-Hexin gegeben und für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem

Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird eingeeengt und der Rückstand bei 0.05 mbar und 350°C destilliert. Es werden 390 mg (66% d. Th.) **2 h** als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.26$ (s, 2H, HC=CH), 2.48 (q, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 2.40 (q, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.31 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (t, 3H, $^3J = 7.7$ Hz), 1.04 (t, 3H, $^3J = 7.6$ Hz), 0.12 (t, $^2J_{\text{SnH}} = 49.6$ Hz, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 150.5$ (s, =C-Sn), 132.4 (s, B-C=), 114.1 (s, NC=CN), 53.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.2 (s, CH_2), 26.0 (s, CH_2), 14.2 (s, CH_3), 12.2 (s, CH_3), -8.2 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 316.0$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.3$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -58.0$ ppm.

MS (EI) $m/z = 426$ [14%, M^+], 355 [41%], 208 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{Sn}$ [425.05].

Ber.	C	53.69	H	9.25	N	6.59	%
Gef.	C	53.56	H	9.21	N	6.24	%

4.2.9 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*Z*)-2-(trimethylstannyl)-1-octenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**2 i**)

510 mg (1.5 mmol) **XII** und 30 mg (0.026 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ werden in 5 ml Benzol gelöst. Dazu wird 200 mg (1.7 mmol) 1-Octin gegeben und für 2 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Die resultierende Lösung wird eingeeengt und der Rückstand bei 0.05 mbar und 400°C destilliert. Es werden 560 mg (82% d. Th.) **2 i** als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.97$ (s, 1H, HC=C), 6.30 (s, 2H, HC=CH), 2.48 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.59 (q, 2H, $^3J = 7.1$ Hz), 1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (m 6H), 0.91 (t, 3H, $^3J = 7.2$ Hz), 0.15 (t, $^2J_{\text{SnH}} = 52.1$ Hz, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 157.5$ (s, =C-Sn), 156.3 s, 142.8, (s, B-C=, b), 112.7 (s, NC=CN), 53.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.0 (s, CH_2), 32.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.8 (s, CH_2), 29.4 (s, CH_2), 23.2 (s, CH_2), 23.1 (s, CH_2), 14.4 (s, CH_3), -8.4 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 263.2$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.6$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -53.2$ ppm.

MS (EI) $m/z = 455$ [18%, M^+], 383 [12%], 180 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{Sn}$ [453.10].

Ber.	C	55.67	H	9.57	N	6.18	%
Gef.	C	55.90	H	9.69	N	5.99	%

4.2.10 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-[(*E*)-1-methyl-2-trimethylstannyl-1-propenyl]-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (2 j)

In einem 50 ml Young-Kolben werden 480 mg (1.40 mmol) **XII** und 20 mg (0.017 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ in 5ml Benzol vorgelegt. Dazu werden 110 mg (2,00 mmol) 2-Butin gegeben, der Youngkolben sofort fest verschlossen und auf das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzol entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Pentans wird der Rückstand bei 0.05 mbar und 250°C einer Heißluftdetillation unterworfen. Es werden 355 mg (64% d. Th.) nicht analysenreines **2 j** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.25$ (s, 2H, HC=CH), 1.97 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(\text{B})=$), 1.89 (t, 3H, $^3J_{\text{SnH}} = 49.9$ Hz, $\text{H}_3\text{C-C}(\text{Sn})=$), 1.30 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.08 (t, $^2J_{\text{SnH}} = 51.0$ Hz, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 145.6$ (s, =C-Sn), 134.2 (s, B-C=, b), 113.0 (s, NC=CN), 53.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.1 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{B})=$), 14.3 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Sn})=$), -10.2 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 538.3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.1$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -52.7$ ppm.

MS (EI) $m/z = 397$ [3%, M^+], 277 [100%], 165 [49%].

4.2.11 Darstellung von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chloro-1,3,2-diazaborolidin (3)

In 40 ml Hexan werden 15 ml (107.1 mmol) Triethylamin gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu werden langsam 4,4 ml BCl_3 (53.0 mmol) gelöst in 10 ml Hexan gegeben und für 1 h gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung von 9,13 g (53,0 mmol) $\text{N,N}'$ -di-*tert*-butyl-ethylendiamin in 30 ml Hexan wird das Reaktionsgemisch für 3 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und das Hexan entfernt. Der Rückstand wird bei 0.05 mbar und 150°C destilliert. Es werden 9,96 g (87% d. Th.) **3** als farbloses Öl erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.94$ (s, 4H, CH_2-CH_2), 1.27 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 51.6$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.5 (s, CH_2-CH_2), 30.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.6$ ppm.

MS (EI) $m/z = 216$ [10%, M^+], 201 [100%], 145 [39%], 102 [13%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{Cl}$ [216.56].

Ber.	C	55.46	H	10.24	N	12.94	%
Gef.	C	55.37	H	10.50	N	12.79	%

4.2.12 Synthese von 1,3-Di-(*tert*-butyl)-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin (**5**)

300 mg (43.2 mmol) Lithium-Sand werden in 90 ml THF suspendiert, mit 3.19 g (16.0 mmol) Trimethylzinnchlorid versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Dazu wird eine Lösung von 3.08 g (14.2 mmol) **3** in 30 ml Hexan gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum abdestilliert, der schwarze Rückstand dreimal mit Pentan extrahiert und filtriert. Das Pentan wird entfernt und der Rückstand bei 0,05 mbar und 100°C heißluftdestilliert. Es werden 2,06 g (74% d. Th.) nicht analysenreines Produkt **5** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.03$ (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.20 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.59 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 51.1$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.3 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 30.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.9 (s, CH_3 , b) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 32.6$ ppm.

MS (EI) $m/z = 196$ [23%, M^+], 181 [97%], 125 [100%], 82 [33%].

4.2.13 Synthese von $\text{N}^2\text{-}\{(Z)\text{-}[3\text{-}i\text{-tert-Butyl-5-diphenylmethyl-2-trimethylstannyl-1,3,2-oxazaborolidin-4yl]methyliden}\text{-2-methylpropanamin}$ (**19 a**)

550 mg (1.60 mmol) **XII** werden in 5 ml Benzol gelöst und 330 mg (1.70 mmol) Diphenylketen langsam bei RT zugegeben. Nach Rühren für 3 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig Benzol überschichtet. Das Produkt **19 a** fällt als farblose Nadeln aus. Die Ausbeute liegt bei 590 mg (69 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.72$ (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.23-7.04 (m, 10H, arom.), 5.20 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.17 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.31 (t, 9H, $^2J_{\text{SnH}} = 49.9$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 154.7$ (s), 152.9 (t, $^3J_{\text{SnC}} = 49.4$ Hz), 140.0 (s, Ph), 139.7 (s, Ph), 131.2 (s, Ph), 129.9 (s, Ph), 128.9 (s, Ph), 127.0 (s, Ph), 126.5 (s, Ph), 118.2 (s, CPh_2), 66.0 (s, CH_{ring}), 56.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], -10.5 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 289.2$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 38.2$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -110.7$ ppm.

MS (EI) $m/z = 538$ [75%, M^+], 364 [23%], 194 [28%], 165 [81%], 43 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{BON}_2\text{Sn}$ [537.14].

Ber.	C 60.37	H 7.32	N 5.22	%
Gef.	C 60.45	H 7.40	N 5.46	%

4.2.14 Synthese von N^2 -{(Z)-[3-tert-Butyl-5-diphenylmethylen-2-trimethyl-stannyl-1-(4-chloro-phenylethenyl)]-1,3,2-oxazaborolidin-4yl}-methyliden)-2-methylpropanamin (**19 b**)

560 mg (1.17 mMol) **2 b** werden in 5 ml Benzol gelöst und 250 mg (1.29 mMol) Diphenylketen langsam bei RT zugegeben. Nach Rühren für 3 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig Benzol überschichtet. Das Produkt fällt als farblose Nadeln aus. Die Ausbeute an **19 b** liegt bei 490 mg (62 % d. Th.).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.54$ (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.24 - 6.93 (m, 13H, arom.), 6.82 (s, 1H, BCH), 5.38 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.22 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.93 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.13 (t, 9H, $^2J_{\text{SnH}} = 55,3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 163.8$ (s, $=\text{C-Sn}$), 154.7 (s, CH=N), 151.2 (s, C=CPh_2), 148.0 (s, Ph), 140.4 (s, Ph), 138.5 (s, b, BCH=), 132.4 (s, Ph), 131.0 (s, Ph), 130.3 (s, Ph), 129.8 (s, Ph), 128.8 (s, Ph), 128.7 (s, Ph), 128.3 (s, Ph), 127.5 (s, Ph), 119.2 (s, CPh_2), 66.1

(s, CH_{ring}), 56.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], -7.3 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 347.1$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.9$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -38.8$ ppm.

MS (CI/ NH_3) $m/z = 674$ [6%, M^+], 559 [33%], 364 [37%], 16 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{BClON}_2\text{Sn}$ [673.72].

Ber.	C	62.40	H	6.58	N	4.16	%
Gef.	C	62.58	H	6.69	N	4.14	%

4.2.15 Darstellung von N^2 -{(Z)-[3-tert-Butyl-5-diphenylmethylen-2-[(E)-1-ethyl-2-trimethylstannyl-1-butenyl]-1,3,2-oxazaborolidin-4yl]methylen}-2-methylpropanamin (**19 c**)

Zur Lösung von 490 mg (1.15 mmol) **2 h** in 5 ml Benzol gelöst werden langsam 250 mg (1.30 mmol) Diphenylketen gegeben der Ansatz für 4 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit wenig Benzol überschichtet. Es bilden sich zerfließliche Kristalle. Die Rohausbeute von Verbindung **19 c** liegt bei 430 mg (60 % d. Th.).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.65$ (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.25-6.97 (m, 10H, arom.), 5.36 (d, 1H, $^3J = 6.3$ Hz), 2.22 (q, 4H, $^3J = 6.9$ Hz), 1.22 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.95 (t, 6H, $^3J = 7.6$ Hz), 0.90 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.15 (t, 9H, $^2J_{\text{SnH}} = 51.6$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 154.4$ (s, $^1J_{\text{SnC}} = 234.5$ Hz, =C-Sn), 152.5 (s, CH=N), 149.3 (s, b, B-C=), 140.2 (s, Ph), 132.3 (s), 130.2 (s), 129.4 (s), 128.0 (s), 127.8 (s), 126.7 (s), 118.0 (s, CPh_2), 66.4 (s, CH_{ring}), 56.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.2[s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.4, 25.0, 15.0, 14.2, -8.2 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 309.6$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.3$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -46.2$ ppm.

MS (CI, Isobutan) $m/z = 620$ [1.2%, M^+], 364 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{BN}_2\text{OSn}$ [619.29].

Ber.	C 64.00	H 7.98	N 4.52	%
Gef.	C 70.25	H 8.37	N 4.82	%

4.2.16 Synthese von N^2 -((E)-{3-tert-Butyl-5-diphenylmethylen-2-[(Z)-2-trimethylstannyl-1-octenyl]-1,3,2-oxazaborolidin-4-yl}methyliden)-2-methyl-2-propan-amin (**19 d**)

Zur Lösung von 680 mg (1,5 mmol) **2 i** in 5 ml Benzol werden 330 mg (1.7 mmol) Diphenylketen zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 6 h bei RT wird das Benzol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Benzol überschichtet. Die Ausbeute an nicht analysenreinen Produkt **19 d** liegt bei 780 mg (83% d. Th.).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.52$ (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.23-7.01 (m, 10H, arom.), 6.70 (s, 1H, HC=C), 5.35 (d, 1H, $^3J = 6.8$ Hz), 2.55-2.42 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.27 (m, 6H), 1.25 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.90 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.89 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz), 0.17 (t, $^2J_{\text{SnH}} = 53.4$ Hz, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 167.1$ (s), 155.0 (s, C=C-arom.), 151.4 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 268.3$, =C-Sn), 140.5 (s, N=C), 134.7 (s, B-C=, b), 131.4 (s, arom.), 130.3 (s, arom.), 129.5 (s, arom), 126.9 (arom.), 118.8 (s, CPh_2), 66.1 (s, CH-N), 56.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.7 (s, CH_2), 32.1 (s, CH_2), 31.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.2 (s, CH_2), 29.8 (s, CH_2), 29.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.0 (s, CH_2), 14.3 (s, CH_3), -7.9 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 335.8$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.0$ (b) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -45.8$ ppm.

MS (CI, NH_3) $m/z = 649$ [8%, M^+], 559 [50%], 365 [60%], 167 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{BN}_2\text{OSn}$ [647.34].

Ber.	C	64.94	H	8.25	N	4.33	%
Gef.	C	66.80	H	7.61	N	3.83	%

4.2.17 Darstellung von N^2 -((E)-{3-tert-Butyl-5-diphenylmethylen-2-[(Z)-2-trimethyl-stannyl-1-phenylethenyl]-1,3,2-oxazaborolidin-4-yl}methylen)-2-methyl-2-propanamin (**20**)

Die Lösung von 580 mg (1.08 mmol) **19 a** in 5 ml Benzol werden mit 50 mg (0.043 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ versetzt. Dazu werden 150 mg (1.47 mmol) Phenylacetylen gegeben und der Ansatz für 3 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird mit Pentan extrahiert und filtriert. Das Pentan wird abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Pentan umkristallisiert.

Das Produkt wird als leicht gelbe, analysenreine Kristalle erhalten. Die Ausbeute an **20** liegt bei 540 mg (78 % d. Th.).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.56$ (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.37-6.91 (m, 14H, arom.), 6.94 (s, 1H, BCH), 5.38 (d, 1H, $^3J = 6.6$ Hz), 1.24 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.18 (t, 9H, $^2J_{\text{SnH}} = 53.3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 165.2$ (s, $=\text{C}-\text{Sn}$), 154.8 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 151.3 (s, $\text{C}=\text{CPh}_2$), 149.5 (s, Ph), 140.4 (s, Ph), 137.9 (s, BCH=, b), 132.3 (s, Ph), 131.0 (s, Ph), 130.3 (s, Ph), 129.1 (s, Ph), 128.9 (s, Ph), 128.8 (s, Ph), 128.5 (s, Ph), 127.8 (s, Ph), 119.0 (s, CPh_2), 66.2 (s, CH_{ring}), 56.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], -7.2 (t, $^1J_{\text{SnC}} = 343.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.7$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -40.1$ ppm.

MS (CI/ NH_3) $m/z = 639$ [1%, M^+], 559 [3%], 365 [100%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{BN}_2\text{OSn}$ [639.28].

Ber.	C 65.76	H 7.10	N 4.38	%
Gef.	C 65.41	H 6.88	N 4.34	%

Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{BN}_2\text{OSn} + \text{C}_5\text{H}_{12}$; $T = 200$ K; $\text{MG} = 711.38$ g/mol; farblose Kristalle (0.28 x 0.20 x 0.07 mm); Raumgruppe Cmca ; $a = 10.18700(10)$ Å, $b = 12.1980(2)$ Å, $c = 17.3810(3)$ Å; $\alpha = 78.3220(6)^\circ$, $\beta = 86.1450(6)^\circ$, $\gamma = 71.3770(8)^\circ$; $V = 2004.32(5)$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.179$ g/cm³; $Z = 2$; Scan-Typ: w; gemessene Reflexe: 17187, davon symmetrieunabhängig: 9034; Zahl der verfeinerten Parameter: 452; $R_F = 0.0388$, $wR_F^2 = 0.0939$ basierend auf 7836 Reflexen; Restelektronendichte: $0.833\text{e}/\text{Å}^3$.

4.2.18 Synthese von 1,3-Bis[(1*S*)-1-phenylethyl]-2-trimethylstannyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**21**)

130 mg (18.59 mmol) Lithium-Sand werden in 80 ml THF suspendiert, mit 1.68 g (8.45 mmol) Trimethylzinnchlorid versetzt und gerührt bis sich eine grüne Lösung bildet (ca. 2 h). Zu dem Reaktionsgemisch wird langsam 1.31 g (5.63 mmol) **XVI** gelöst in 30 ml Hexan getropft und für weitere 2 h gerührt. An schließend werden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand 3 ml mit Pentan extrahiert. Das Pentan wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. **21** wird als farblose Kristalle erhalten (1,66 g, 67% d. Th.).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.16$ (m, 4H, *o*-Ph-H), 7.09 (m, 4H, *m*-Ph-H), 7.01 (t, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, *p*-Ph-H), 6.38 (s, 2H, HC=CH), 5.15 (q, 2H, *CH; $^3J = 7.0$ Hz), 1.51 (d, 6H, CH_3 , $^3J = 7.1$ Hz), 0.22 (t, 9H, $^2J_{\text{SnH}} = 47.3$ Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 145.5$ (s, *ipso*-Ph), 128.6 (s, *m*-Ph), 126.7 (s, *p*-Ph), 126.5 (s, *o*-Ph), 116.4 (s, HC=CH), 55.9 (s, *CH), 23.0 (s, CH_3), -9.4 (t, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{SnC}} = 298.9$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 28.2$ (t, $^1J(\text{Sn},\text{B}) = 994$ Hz) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -150.0$ (q, $^1J(\text{Sn},\text{B}) = 994$ Hz) ppm.

MS (CI/ NH_3) $m/z = 440$ [2%, M^+], 290 [100%], 168 [62%].

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{Sn}$ [439.00].

Ber.	C 57.46	H 6.66	N 6.38	%
Gef.	C 56.62	H 6.58	N 6.28	%

4.2.19 Umsetzung von **21** mit Diphenylketen

Zur Lösung von 700 mg (1.60 mmol) **21** in 10 ml Benzol werden 390 mg (2.00 mmol) Diphenylketen gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt und anschließend das Benzol im Vakuum entfernt. Der verbleibende ölige Feststoff kann nicht weiter aufgereinigt werden.

Es kann nur das Proton des neuen stereogenen Zentrums zweifelsfrei zugeordnet werden. Das Enantiomerenverhältnis liegt bei 60 / 40.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.97$ (d, 2H, *CH, $^3J = 7.1$ Hz) [40%], 4.78 (d, 2H, *CH, $^3J = 7.1$ Hz) [60%] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 38.6$ ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -148.0$ ppm.

MS (CI/ NH_3) $m/z = 636$ [5%, M^+], 167 [100%].

4.2.20 Synthese von 2-Bromo-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol (28)

Zur Suspension von 3.50 g (83.1 mmol) CaH₂ in auf 0°C gekühlten 100 ml Toluol werden gleichzeitig 8.00 g (49.3 mmol) N,N'-diethyl-*o*-phenylendiamin gelöst in 50 ml Toluol und 13.00 g (51.9 mmol) BBr₃ gelöst in 50 ml Toluol zugetropft. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch weitere 3 h gerührt. Anschließend wird filtriert und das Toluol im Vakuum entfernt. Das verbleibende leicht rote Öl wird durch Heißluftdestillation (10⁻³ mbar / 250°C) aufgereinigt. Es werden 9.60 g (77% d. Th.) **28** als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.01 (m, 2H, H-6,7), 6.81 (m, 2H, H-5,8), 3.49 (q, 4H, ³J = 7.3 Hz), 1.00 (t, 6H, ³J = 7.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 136.7 (s, C-4,9), 119.7 (s, C-6,7), 109.3 (s, C-5,8), 37.8 (s, CH₂), 15.5 (s, CH₃).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 22.8 ppm.

MS (CI) m/z = 253 [78%, M⁺], 237 [34%, M⁺-CH₃], 190 [100%], 174 [23%, M⁺-Br].

Elementaranalyse: C₁₀H₁₄BBrN₂ [252.95].

Ber.	C 47.48	H 5.58	N 11.07	%
Gef.	C 47.56	H 5.62	N 11.00	%

4.2.21 Synthese von 2-Cyano-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol (29)

1,00 g (3,95 mMol) **28** werden unter Lichtausschluß in 30 ml Acetonitril gelöst und dazu 600 mg (4,48 mMol) Silbercyanid gegeben. Nach 30 min. Rühren bei RT wird das Acetonitril im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach dem Filtrieren wird das Pentan entfernt und der Rückstand bei 300°C und 10⁻³ mbar destilliert. Es werden 740 mg (94% d. Th.) **29** als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.02$ (m, 2H, H-6,7), 6.76 (m, 2H, H-5,8), 3.40 (q, 4H, $^3J = 7.1$ Hz), 0.99 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 136.2$ (s, C-4,9), 120.7 (s, C-6,7), 110.3 (s, C-5,8), 38.5 (s, CH_2), 16.0 (s, CH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.7$ ppm.

MS (CI) $m/z = 217$ [93%, $\text{M}^+ + \text{NH}_3$], 199 [100%, M^+], 184 [97%].

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2221$ (C°N) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BN}_3$ [199.06].

Ber.	C 66.37	H 7.09	N 21.11	%
Gef.	C 66.20	H 7.18	N 20.85	%

4.2.22 Synthese von 2-Methyl-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol (30)

Zur Lösung von 750 mg (2.97 mmol) **28** in 30 ml Pentan werden langsam 1.90 ml einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether getropft. Nach der Zugabe wird noch 2 h gerührt und dann filtriert. Das Pentan wird abgezogen und das verbleibende rote Öl bei 200°C und 10^{-3} mbar destilliert. **30** wird in 81% d. Th. (450 mg) als leicht rotes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.10$ (m, 2H, H-6,7), 6.91 (m, 2H, H-5,8), 3.43 (q, 4H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.02 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz), 0.50 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 137.7$ (s, C-4,9), 118.7 (s, C-6,7), 108.3 (s, C-5,8), 37.3 (s, CH_2), 16.0 (s, CH_3), 14.3 (s, CH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 29.7$ ppm.

MS (CI) $m/z = 189$ [100%, M^+].

Elementaranalyse: $C_{11}H_{17}BN_2$ [188.08].

Ber. C 70.25 H 9.11 N 14.89 %

Gef. C 70.21 H 8.94 N 14.94 %

4.2.23 Umsetzung von **29** mit Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex

Zur Suspension von 0.75 g (8.15 mmol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex in 50 ml Toluol tropft man die Lösung von **29** (1.57 g 7.89 mmol) in 50 ml Toluol. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Filtrat auf ca. 20 ml konzentriert und für 12 h bei -30 °C gelagert. Es werden 1,04 g (63%) an N,N'-1',3'-Diethyl-2',3'-dihydro-1'H-1',3',2'-benzodiazaborolyl-(2')-1,2-diaminoethan **32** als farblose Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.06$ (m, 4H, H-6,7), 6.78 (m, 4H, H-5,8), 3.33 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 8H, CH_3CH_2), 3.05 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2CH_2), 1.02 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 12H, CH_3CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 138.1$ (s, C-4,9), 118.2 (s, C-6,7), 106.8 (s, C-5,8), 36.7 (s, CH_2), 45.3 (s, CH_2NH), 15.6 (s, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.1$ ppm.

MS (CI) m/z : 404 (M^+ , 2%), 363 ($M^+ - CH_2CH_2NH$, 90%), 199 (100%).

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3404$ m (NH) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{22}H_{34}B_2N_6$ [404.17].

Ber. C 65.38 H 8.48 N 20.79 %

Gef. C 65.47 H 8.51 N 20.47 %

4.2.24 Synthese von Bis-(1,3-diethyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol-2-yl) (33)

Zu einer Lösung von 1.00 g (3.95 mmol) **28** in 50 ml Pentan wird 0.50 g Natrium-Kalium-Legierung (42/58) gegeben und für 14h gerührt. Der entstandene dunkle Feststoff wird abfiltriert und das Pentan abdestilliert. Der Rückstand wird aus Pentan bei -30°C umkristallisiert. Es werden 590 mg (87% d. Th.) **33** als farblose Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.16$ (m, 2H, H-6,7), 7.05 (m, 2H, H-5,8), 3.61 (q, 4H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.11 (t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 138.7$ (s, C-4,9), 119.0 (s, C-6,7), 109.2 (s, C-5,8), 39.6 (s, CH_2), 16.7 (s, CH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 29.5$ ppm.

MS (CI) $m/z = 347$ [100%, M^+].

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4$ [346.09].

Ber.	C	69.41	H	8.15	N	16.19	%
Gef.	C	69.32	H	8.16	N	16.03	%

4.2.25 Synthese von 1,3-Di(*tert*-butyl)-2-[diazo(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydro- 1*H*-1,3,2-diazaborol (41)

Zu 1.1 ml einer 2 M Trimethylsilyldiazomethan-Lösung in Hexan werden unter Kühlen auf -78°C 1.5 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft und für 2 h gerührt. Dazu wird langsam eine Lösung von 560 mg (2.16 mMol) **V a** in 10 ml Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und für 3 h gerührt. Das Hexan wird entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren wird das Pentan im

Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-3} mbar und 300°C destilliert. Das gelbe wachsartige Destillationsprodukt wird aus Pentan umkristallisiert. Es werden 0.48 g (76 % d. Th.) **41** als farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.32$ (s, 2H, HC=CH), 1.37 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.17 (s, 9H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 113.9$ (s, HC=CH), 53.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 21.0$ ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.6$ ppm.

MS (CI/ NH_3) $m/z = 293$ [100%, M^+], 243 [74%], 237 [69%], 193 [67%].

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2049$ (C=N=N) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{BN}_4\text{Si}$ [292.30].

Ber. C 57.53 H 10.00 N 19.17 %

Gef. C 57.53 H 9.99 N 19.52 %

Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{BN}_4\text{Si}$; $T = 200$ K; $\text{MG} = 292.31$ g/mol; farblose Kristalle (0.20 x 0.20 x 0.19 mm); Raumgruppe Cmca; $a = 8.97300(10)$ Å, $b = 9.86600(10)$ Å, $c = 11.3370(2)$ Å; $\alpha = 93.5530(5)^{\circ}$, $\beta = 90.0720(5)^{\circ}$, $\gamma = 115.3380(5)^{\circ}$; $V = 904.91(2)$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.073$ g/cm³; $Z = 2$; Scan-Typ: w; gemessene Reflexe: 7980, davon symmetrieunabhängig: 4142; Zahl der verfeinerten Parameter: 190; $R_{\text{F}} = 0.0379$, $wR_{\text{F}}^2 = 0.0990$ basierend auf 3439 Reflexen; Restelektronendichte: $0.250\text{e}/\text{Å}^3$.

4.2.26 Synthese von 2-[Diazo(trimethylsilyl)methyl]-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol (**42**)

Zu 1.20 ml einer 2 M Trimethylsilyldiazomethan -Lösung in Hexan werden unter Kühlen auf -78°C 1.5 ml einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft und für 2 h gerührt. Dazu wird langsam eine Lösung von 510 mg (2.02 mmol) **28** in 10 ml Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und für 3 h gerührt. Das Hexan wird entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren wird das Pentan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-3} mbar und 300°C destilliert. **42** wird als leicht gelbes Öl erhalten (0.46 g, 81% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.07$ (m, 2H, H-5,6), 6.90 (m, 2H, H-4,7), 3.55 (q, 4H, $^3J = 7.1$ Hz), 1.10 (t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz), 0.14 (s, 9H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 137.8$ (s, C-3,8), 119.2 (s, C-5,6), 109.0 (s, C-4,7), 37.9 (s, CH_2), 16.0 (s, CH_3), -0.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.4$ ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.2$ ppm.

MS (CI/ NH_3) $m/z = 287$ [100%, M^+], 263 [59%].

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2049$ (C=N=N) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BN}_4\text{Si}$ [286.26].

Ber.	C 58.74	H 8.10	N 19.57	%
Gef.	C 59.12	H 8.23	N 18.15	%

4.2.27 Synthese von 2-tert-Butyl-1-[diazo(trimethylsilyl)methyl]-1,2-dihydro-[1,3,2]-diazaborolo[1,5- α]pyridin (**43**)

Zu 3.4 ml einer 2 M Trimethylsilyldiazomethan-Lösung in Hexan werden unter Kühlen auf -78°C 3.5 ml einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft und für 2 h gerührt. Dazu wird langsam die Lösung von 1.28 g (5.06 mmol) **XXIII** in 20 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und für 3 h gerührt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren wird das Pentan im Vakuum abdestilliert. Es werden 1.27 g (87 % d. Th.) **43** als Rohprodukt erhalten, das nicht ohne Zersetzung weiter aufgereinigt werden kann.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.39$ (d, 1H, $^3J = 7.1$ Hz, CH), 6.68 (d, 1H, $^3J = 9.4$ Hz), 6.36 (s, 1H, *t*BuN-CH), 6.12 (m, 1H, CH), 5.67 (t, 1H, $^3J = 7.0$ Hz, CH), 1.39 (s, 9H, *t*Bu), 0.07 (s, 9H, SiMe₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.4$ ppm.

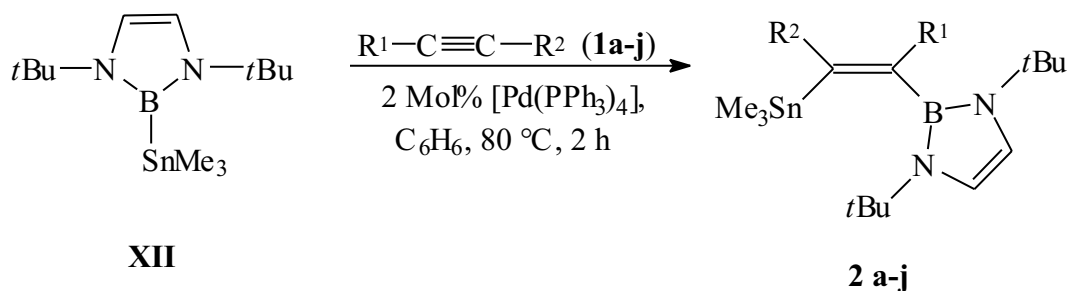
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.5$ ppm.

MS (CI/NH₃) $m/z = 287$ [33%, M⁺], 163 [100%].

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2048$ (C=N=N) cm^{-1} .

5. Zusammenfassung

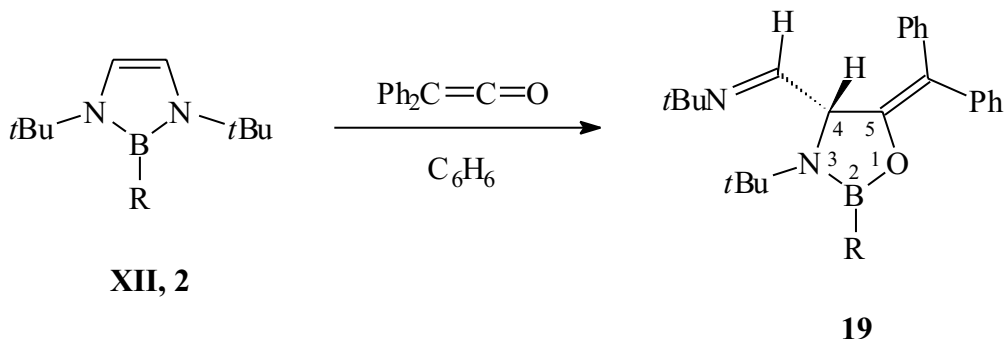
Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Chemie stannylierter 1,3,2-Diazaborole haben gezeigt, daß Verbindung **XII** eine gute Ausgangsverbindung für die regio- und stereoselektive Synthese von 1,2-Boryl-stannyl-alkenen ist. Die Produkte **2 a – i** wurden in guten Ausbeuten und analysenrein erhalten.



1,2	R ¹	R ²	Yield (%)
a	H	C ₆ H ₅	84
b	H	4-ClC ₆ H ₄	78
c	H	4-BrC ₆ H ₄	52
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	74
e	CH ₃	C ₆ H ₅	84
f	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	89
g	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	77
h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66
i	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	82
j	CH ₃	CH ₃	64

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2 a** und **f** belegen die spektroskopischen Befunde, wonach regio- und stereoselektiv nur ein Isomer entsteht, was einen erheblichen synthetischen Vorteil gegenüber den Ergebnissen von Tanaka et. al. darstellt. Eine den Ergebnissen von Stille et. al. angelehnte weiterführende Chemie an der Trimethylstannyl-Gruppe schlägt, vermutlich aus sterischen Gründen, fehl. Ebenso zeigten sich die Verbindungen **2 a – j** inert gegenüber möglichen Reaktionen an der neu gebildeten Doppelbindung. Dies ist insofern nicht überraschend, da die Doppelbindung wie besonders in Abbildung 2 gesehen, sehr gut durch die großen Substituenten abgeschirmt ist.

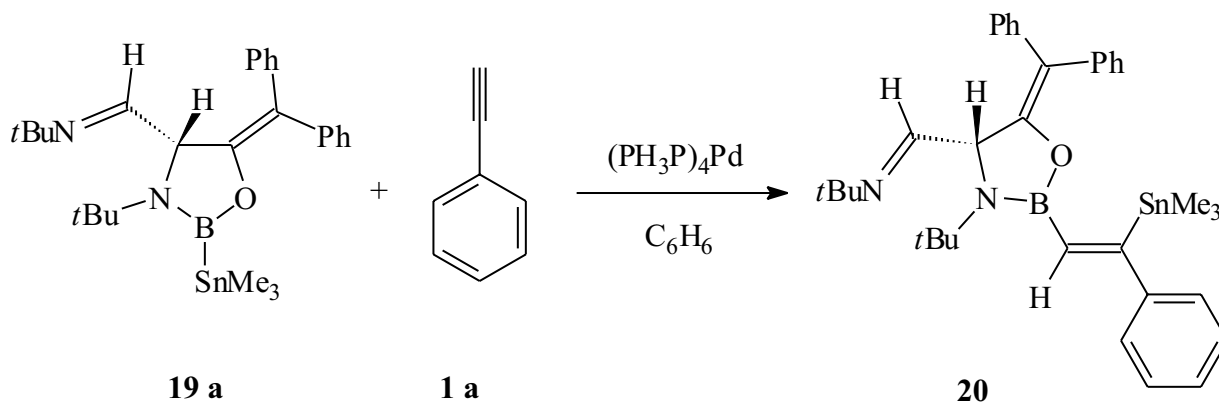
Demgegenüber zeigen die Verbindungen **2 b**, **2 h**, **2 i** sowie **XII** die erwartete Reaktivität gegenüber Diphenylketen. So bilden sich in guten Ausbeuten die gewünschten Oxazaborolidine **19 a – d**, wobei nur **19 a** und **b** analysenrein erhalten werden können.



R	
SnMe ₃	XII, 19 a
HC=C(SnMe ₃)(C ₆ H ₄ Cl)	2 b, 19 b
(C ₂ H ₅)C=C(C ₂ H ₅)	2 h, 19 c
HC=C(C ₆ H ₁₃)	2 i, 19 d

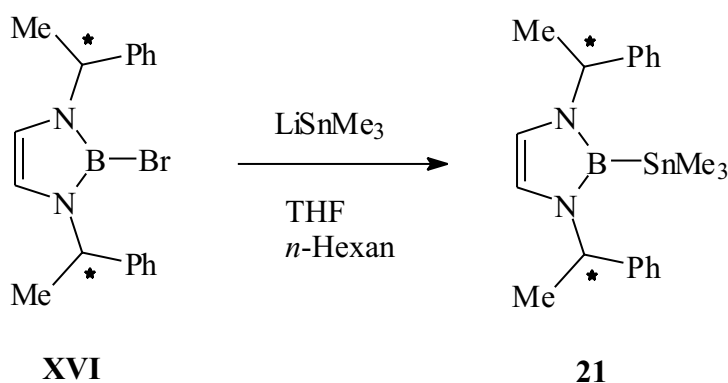
Die spektroskopischen Daten decken sich sehr gut mit den Literaturwerten und zeigen, daß dieser Reaktionstyp auch auf 2-Stannyl- und 2-Alkenyl-1,3,2-diazaborole übertragen werden kann und mit großer Wahrscheinlichkeit von allgemeiner Bedeutung ist.^[21]

Die Alkininsertion läuft auch bei den 2-Stannyl-oxazaborolidinen ab, wie die Umsetzung von **19 a** mit Phenylacetylen unter Palladiumkomplex-Katalyse demonstriert.

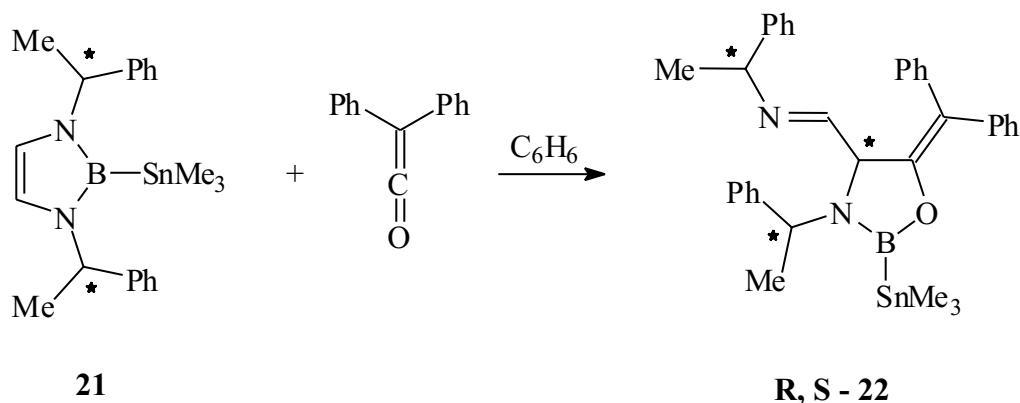


Um zu Information über die genauen Bindungsverhältnisse zu gelangen, wurde von **20** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Die Oxazaborolidine sind vor allen Dingen wegen ihrer Katalysatoreigenschaften bei der Reduktion von prochiralen Ketonen zu chiralen Alkoholen interessant. Um ein solches chirales Oxazaborolidin zu synthetisieren, wurde das instabile, chirale 1,3,2-Diazaborol **XVI** mit LiSnMe_3 zu dem stabilen, analysenreinen 2-Stannyldiazaborol **21** umgesetzt.



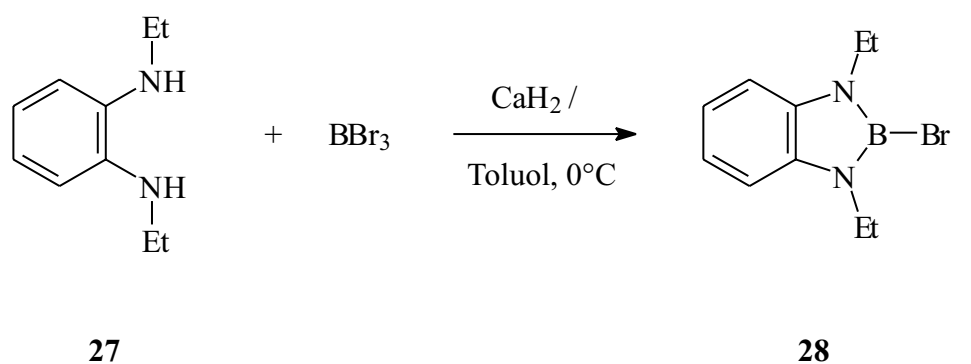
Wird Verbindung **21** mit Diphenylketen behandelt, so entsteht ein Diastereomergemisch, das bisher noch nicht in seine Bestandteile aufgetrennt werden konnte. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohsubstanz geht hervor, daß sich ein 60 / 40 Gemisch gebildet hat.



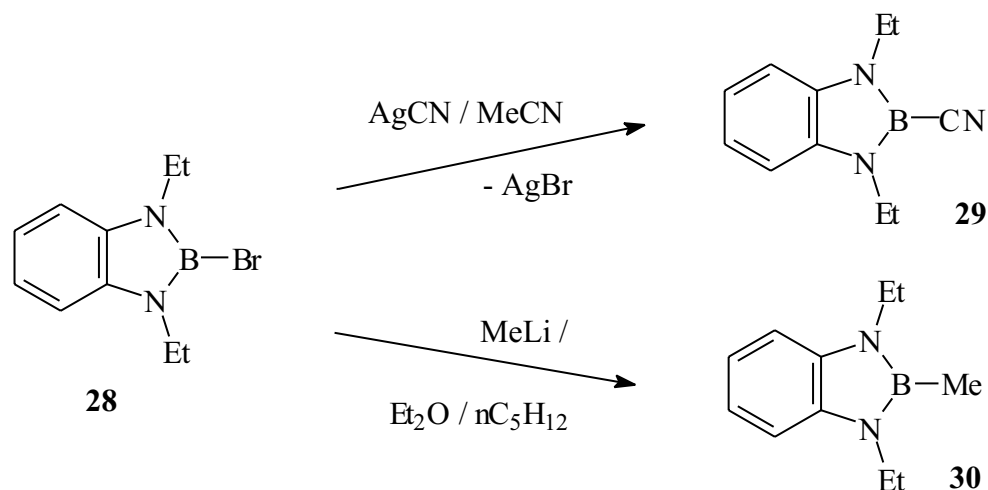
Der geringe Enantiomerenüberschuß ist unbefriedigend. Es liegt daher nahe, andere, mit größeren Resten versehene, chirale 1,3,2-Diazaborole, wie z. B. **XVIII** einzusetzen. Erste Untersuchungen von A. Rausch deuten dabei auf gute Enantioselektivitäten hin.^[19]

Wegen der nur geringen Acidität des acetylenischen Wasserstoffatoms im 2-Ethinyldiazaborols **XIII** schlagen Reaktionen an der Dreifachbindung fehl. So können keine baseninduzierte Kupplungsreaktionen durchgeführt werden. Dies zeigt, daß der aromatische 1,3,2-Diazaborolring einen starken +I-Effekt ausübt und somit ein Acetylid-Ion destabilisiert. Es ist naheliegend, daß die von E. Dobbert und M. Schnieder durchgeführten Reduktionen zu einem Boranid-Ion deshalb fehlschlagen, weil der heteroaromatische Ring keine zusätzliche negative Lagung stabilisieren kann.

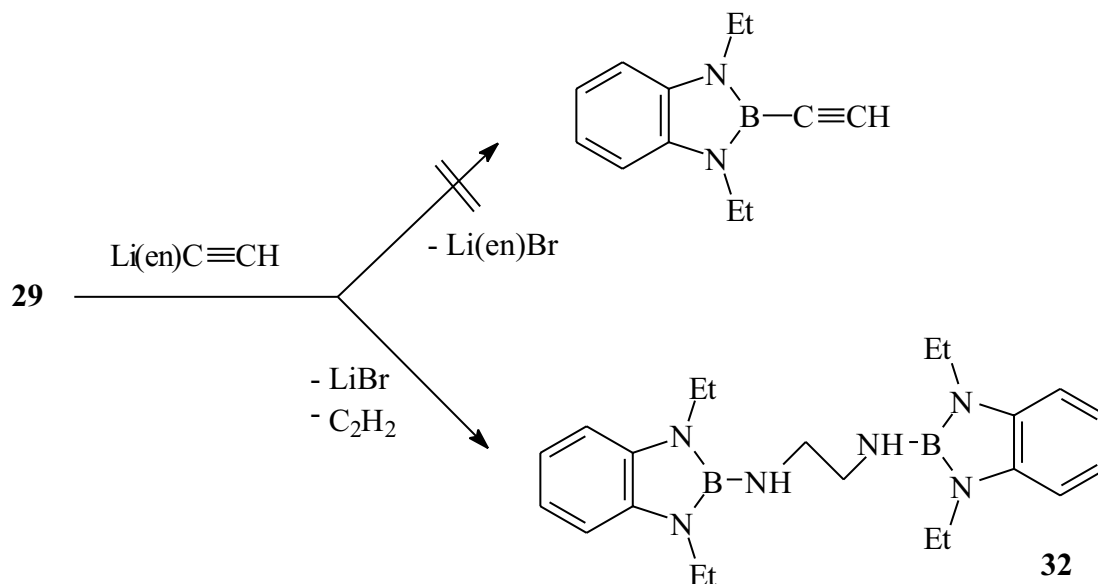
Um die Fähigkeit zur Elektronenaufnahme zu verbessern, wurde ein weiterer aromatischer Ring an den 1,3,2-Diazaborol annelliert. Aus *N,N'*-Diethyl-*o*-phenylendiamin und BBr_3 wurde das erste 2-Halogeno-benzodiazaborol **28** synthetisiert.



Zur Erforschung der Reaktivität dieser Verbindungsklasse wurde **28** mit Silbercyanid in das 2-Cyanoderivat **29** überführt. Ein Alkylderivat **30** wurde durch Metathese von **28** mit Methylolithium erhalten.



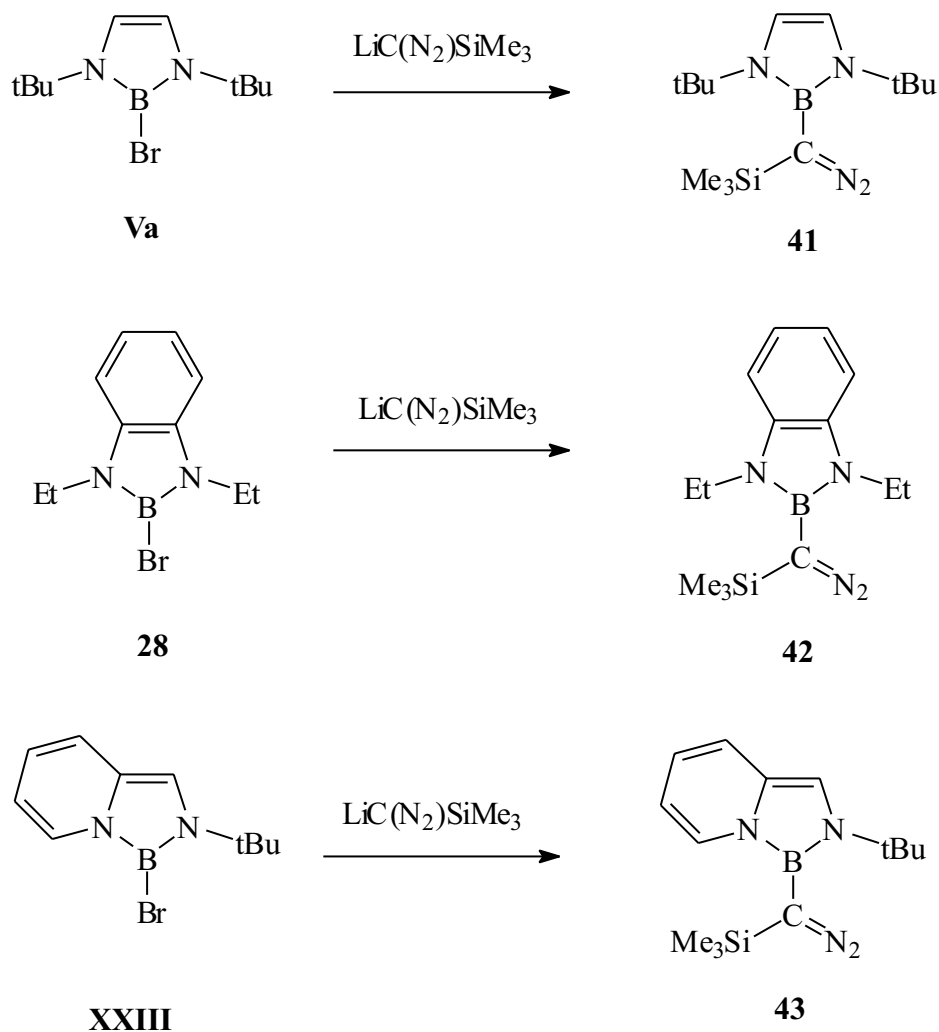
Eine zu den 1,3,2-Diazaborolen unterschiedliche Reaktivität zeigt Verbindung **28** bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan, bei der kein Halogenaustausch beobachtet wird. Ebenso unterschiedlich verläuft die Umsetzung der 2-Cyanoverbindung **29** mit dem Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex. Hier wird nicht das erwartete 2-Ethynyl-1,3,2-diazaborol, sondern das Aminolyse-Produkt **32** erhalten.



Die Reduktion von **28** mit Na / K – Legierung führt in guten Ausbeuten zu dem Diboran(4) **33**, welches sich auch bei der Reaktion von **28** mit LiSnMe_3 bildet. Beide Ergebnisse sind in der Chemie der einfachen 1,3,2-Diazaborole unbekannt. Um einen zweifelsfreien Beleg für die Konstitution von Verbindung **33** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das einzige andere Beispiel zur Synthese eines Diborans(4) auf Diazaborolbasis ist aus der Chemie der 1,3,2-Diazaborolo[1,5a]pyridine bekannt und unterstreicht die leichtere Reduzierbarkeit der mit Aromaten annelierten 2-Halogeno-1,3,2-diazaborole. Weitere Reduktionen von Verbindung **33** zu einem Boranid-Ion schlagen fehl. Aus den ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **28** – **30**, **32**, **33** geht hervor, daß die Aromatizität des 1,3,2-Diazaborolringes in den Benzolring gewandert ist und Verbindung **28** sich somit wie ein Diaminoboran verhält, die leicht zu Diboran(4)-Derivaten reduziert werden können. Für zukünftige Forschungen bietet es sich daher an, Systeme zu entwickeln, bei denen trotz der annelierten Aromaten die Aromatizität im 1,3,2-Diazaborolring verbleibt. Eine andere Möglichkeit zu den gewünschten Boranid-Ionen zu kommen, liegt darin, die Stickstoffatome des heteroaromatischen Ringes gegen weichere Phosphoratome auszutauschen. Dadurch

sollte die Elektronenaufnahmekapazität des Ringes erhöht und somit eine negative Ladung besser stabilisiert werden.

Die Bindungsverhältnisse in α -Boranyldiazomethanen konnte nach der Synthese von Verbindung **41** – **43** und der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung von Verbindung **41** aufgeklärt werden.



Die aus $\text{LiC(N}_2\text{)SiMe}_3$ und den entsprechenden 2-Bromo-1,3,2-diazaborolen gebildeten Borolyldiazomethane **41** und **42** zeigen sich gegenüber Erhitzen und Bestrahlen als inert, nur Verbindung **43** kann nicht unzersetzt destilliert werden. Aus der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **41** geht hervor, daß keine P-Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom des Diazomethylsubstituenten und dem Boratom vorliegt. Reaktionen zur Chemie dieser

Borolyldiazomethane, besonders im Hinblick auf [2 + 3] Cycloadditionen mit Alkenen, Alkinen und den entsprechenden Phosphorverbindungen stellen ein weiteres Feld für Forschungen auf dem Gebiet der 1,3,2-Diazaborole dar.

6. Literatur

- [1] J.-L. Gay-Lussac, J. L. Thenard, *Mem. De Phys. Et de Chim. De la Soc. D'Arcueil* **1809**, 2, 210.
- [2] A. Stock, E. Pohland, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2215.
- [3] E. Wiberg, *Naturwissenschaften*, **1948** 35, 182 und 212.
- [4] H. J. Becher, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 268, 133.
- [5] a: J- Schulze, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1966**, 92, 61; b: G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem.* **1983**, 116, 951.
- [6] a: W. Weber, J. W. Dawson, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 726; b: K. Niedenzu, C. D. Miller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, 15, 191.
- [7] a: M. J. S. Dewar, R. Golden, P. A. Spaninger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3298; b: L. Weber, M. Schnieder, H.-G. Stammler, B. Neumann, W.W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1193.
- [8] C. H. Chang, R. F. Porter, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1677.
- [9] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organometal. Chem.* **1973**, 51, C1.
- [10] L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 519.
- [11] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 705.
- [12] L. Weber, E. Dobbert, R. Boese, M. T. Kirchner, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1145.
- [13] L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 39.
- [14] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 491.
- [15] L. Weber, E. Dobbert, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 363.
- [16] F. S. Mair, R. Manning, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Chem. Commun.* **2001**, 1136.
- [17] M. Schimmel, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [18] A. A. Rausch, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **2001**.
- [19] A. A. Rausch, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Bielefeld, **2001**.
- [20] L. Weber, M. Schnieder, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 378.
- [21] M. Schnieder, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**.

- [22] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Organotin Compounds, Part 20*, 8. Auflage, **1993**, Springer Verlag Berlin.
- [23] K. Niedenzu, E. F. Rothgery, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1972**, 2,1.
- [24] E. B. Bradley, R. H. Herber, P. J. Busse, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 52, 297.
- [25] S. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15, 5450.
- [26] S. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1997**, 1229.
- [27] S. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 1863.
- [28] S. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, 20, 2956.
- [29] B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 125.
- [30] B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, B. Schwarze, W. Milius, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 97.
- [31] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504.
- [32] F. K. Sheffy, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7176.
- [33] F. K. Sheffy, J. P. Godschalx, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4833.
- [34] W. F. Goure, M. E. Wright, P. D. Davis, S. S. Labadie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6417.
- [35] J. K. Stille, B. L. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 813.
- [36] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [37] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489.
- [38] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belayakov, H.-P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691.
- [39] A. Sundermann, M. Reiher, W. W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305.
- [40] E. S. Schmidt, A. Jokisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9758.
- [41] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523.
- [42] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 47.
- [43] G. Maier, H. J. Wolff, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 505.
- [44] P. Paetzold, B. Redenz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2435.
- [45] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1075.
- [46] G. Schmid, J. Schulze, *J. Chem. Ber.* **1977**, 110, 2744.
- [47] G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4421.
- [48] T.-T. Wang, P. J. Busse, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1970**, Vol.9, No. 9, 2150.

- [49] K. Niedenzu, K.-D. Müller, W. J. Layton, L. Komorowski, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, 489, 112.
- [50] H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3172.
- [51] L. Weber, M. Schnieder, T. C. Maciel, H. B. Wartig, M. Schimmel, *Organometallics* **2000**, 19, 5791.
- [52] R. H. Cragg, A. F. Weston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 93.
- [53] E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2092.
- [54] W. Maringgele, A. J. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 401.
- [55] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am Chem. Soc.* **1987**, 109, 5551.
- [56] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, J.-P. Chen, V. K. Singh, *J. Am Chem. Soc.* **1987**, 109, 7925.
- [57] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2861.
- [58] Y. Y. Chavant, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 37.
- [59] N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5551.
- [60] N. El Moualij, C. Caze, *Eur. Polym. J.* **1995**, 31, 193.
- [61] a: J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, 1, 869; b: J. M. Brown, S. W. Leppard, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, 3, 261; c: J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 710.; d: J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 866.
- [62] J.-B. Le Toumelin, M. Baboulène, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, 8, 1259.
- [63] R. Berenguer, J. Garcia, M. González, J. Vilarassa, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, 4, 13.
- [64] E. Dobbert, *Dissertation Universität Bielefeld*, **1999**.
- [65] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- [66] W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. (Paris)* **1957**, 13/2, 819.
- [67] a: K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467; b: S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [68] a: H. Bock, Z. Havlas, D. Heß, C. Näther, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 518; b: C. Näther, H. Bock, Z. Havlas, T. Hauck, *Organometallics* **1998**, 71, 518.
- [69] a: L. J. Schupp, C. A. Brown, Abstracts of Papers, 128th National Meeting of the American Chemical Society, Minneapolis, Minn, **1955**, p. 48-R; b: M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3076.
- [70] D. Ulmschneider, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2733.

- [71] H. Beyer, K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4701.
- [72] J. Schulze, *Dissertation Universität Essen*, **1980**.
- [73] J. Goubeau, H. Schneider, *Liebigs. Ann. Chem.* **1964**, 675, 1.
- [74] a: U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, D. I. Yoon, *Tetrahedron* **1991**, 47, 909; b: C. H. Raeder, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **1941**, 6, 25.
- [75] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931.
- [76] W. Clegg, T. R. F. Johann, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, T. M. Peakman, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, *J. Chem., Dalton Trans.* **1998**, 1432.
- [77] G. Schmid, J. Lehr, M. Polk, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1029.
- [78] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammeler, B. Neumann, R. Boewse, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 49, 1.
- [79] a: M. P. Brown, A. E. Dann, D. W. Hunt, H. B. Silver, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4648; b: G. L. Brubaker, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2804; c: H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch. Teil B* **1962**, 17, 714.
- [80] a: S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazogroups*, Wiley, New York, **1978**; b: M. Regitz, *Diazoalkanes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**; c: M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1981**, 97, 71; c: M. Regitz, G. Maas, *Diazocompounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando, **1986**.
- [81] a: M. Regitz, in „*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*“ (eds. M. Regitz, O. J. Scherer,) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, p. 58; b: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, in „*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*“ (eds. M. Regitz, O. J. Scherer) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, p. 258.
- [82] U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767.
- [83] M.-P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5856.
- [84] M.-P. Arthur, H. P. Goodwin, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Organometallics* **1991**, 10, 3205.
- [85] A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 595.
- [86] a: J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 297; b: M. V. Garad, A. Pelter, B. Singaram, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 637; c: M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2541; d: R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, 5, 1916.

-
- [87] M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, H. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 20.
- [88] D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ED., Wiley Interscience, New York, **1986**
- [89] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**
- [90] J. M. Kliegmann, R. K. Barnes, *Tetrahedron*, **1970**, 26, 2555.

Lebenslauf

Name Henning Burkhard Wartig
Adresse Am Rehwinkel 1, 33619 Bielefeld
Geburtsdatum 19.06.1972
Geburtsort Diepholz
Familienstand ledig

Schulausbildung

08.78 - 07.83 Blücher-Grundschule in Gütersloh
08.83 - 07.89 Elly-Heuss-Knapp-Realschule in Gütersloh
08.89 - 06.92 Städtisches Gymnasium Gütersloh, Abschluß: Abitur

Wehrdienst

07.1992 - 06.1993 Fernmelderegiment 120, Rothenburg a. d. W.

Studium

10.1993 Erstimmatrikulation an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
10.1995 mündliche Diplomvorprüfung
06.1998 mündliche Diplomprüfung
08.1998 – 02.1999 Diplomarbeit: „Zur Reaktivität von Rhenium-substituierten Phosphaalkenen des Typs $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5](\text{NO})(\text{CO})\text{Re-C}(\text{OSiMe}_3)=\text{P-R}]$ (R = *t*Bu, SiMe₃)
02.1999 – 07.1999 Experimentelle Arbeiten zum Thema: „Homoleptische Carbonylkomplex-Kationen als Katalysatoren für Carbonylierungen“
seit 08.1999 Experimentelle Arbeiten im Rahmen des Dissertationsvorhabens zum Thema: „Beiträge zur Chemie stannylierter 1,3,2-Diazaborole und neuartiger 1,3,2-Benzodiazaborole“

Statt eines Nachwortes...

Der Gekränkte Badegast

Ein Mensch, an sich mit Doktorgrad,
Geht einsam durchs Familienbad.
Dortselbst beäugt ihn mancher hämisch,
der zweifellos nicht akademisch.
Der Mensch erkennt, hier gelte nur
Der nackte Vorzug der Natur,
Wogegen sich der schärfste Geist
Als stumpf und wirkungslos erweist,
Weil, mangels aller Angriffsflächen,
Es ihm nicht möglich, zu bestechen.
Der Mensch, der ohne Anschluß bleibt
An alles, was hier leibt und weibt,
Kann leider nur mit einem sauern
Hohnlächeln diese Welt bedauern,
Wirft sich samt Sehnsuchtsweh ins Wasser,
Verläßt es kalt als Weiberhasser,
Stelzt quer durchs Fleisch mit strenger Miene
Auf spitzen Kies in die Kabine,
Zieht wieder, was er abgetan,
Die Kleider und den Doktor an
Und macht sich, weil er fehl am Ort,
zwar nicht sehr geltend, aber fort.

Mensch und Unmensch

Wer tiefer nachdenkt, der erkennt:
Mensch sein ist fast schon: Patient.
Doch sind wohl aus demselben Grund
Unmenschen durchwegs kerngesund.

EUGEN ROTH