

Reaktionen von  
(Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran  
mit Carbenen, Carbenoiden und Heterocumulenen

Im Fachbereich 9, Naturwissenschaften II, der  
Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal

angefertigte

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von  
Silke Buchheim-Spiegel  
aus Wuppertal

Wuppertal 1999

Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger  
Prof. Dr. O. Stelzer

Eingereicht am: 02. August 1999

Mündliche Prüfung am: 02. Dezember 1999

---

*für Gerd-Uwe*

*meinen Eltern in Dankbarkeit*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1994 bis August 1999 im Fachbereich Naturwissenschaften II, Fach Anorganische Chemie, der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bürger.

Herrn Prof. Dr. H. Bürger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die in allen Bereichen gewährte Unterstützung.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Pawelke für seine vielfältigen Anregungen sowie für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Ferner möchte ich danken: Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, Herrn Prof. Dr. R. Eujen, Herrn Dr. T. Dittmar, Herrn Dipl.-Chem. M. Tepper und Frau I. Moeller für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau J. Kösters für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn R. Radon für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Anorganische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Herren Dr. T. Dittmar, Dr. M. Senzlober, Dipl.-Chem. E. Temeltas und Dipl.-Chem. C. Uibel danke ich für ihre Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

## Abstract

The diazomethane derivatives  $H(R)C=N=N$  ( $R = C(CH_3)_2H, C(CH_3)_3, C_6H_5, 2-C_6H_4F, 3-C_6H_4F, 4-C_6H_4F, C_6F_5$ ) react with (Dimethylamino)bis(trifluoromethyl)borane,  $(CF_3)_2B-N(CH_3)_2$  **I** under elimination of  $N_2$  in a formal [2+1]cycloaddition reaction to yield quantitatively novel azonaboratacyclopropanes  $\overline{N(CH_3)_2-CH(R)-B(CF_3)_2}$ . These products hydrolyze under cleavage of the B-N-bond to form the zwitterionic species  $HN(CH_3)_2-CH(R)-B(CF_3)_2OH$ .

Nitriles like acetonitrile or carbonyl compounds like acetone insert into the B-N-bond to yield the five-membered heterocycles  $\overline{N(CH_3)_2-CHC_6H_5-B(CF_3)_2-N=CCH_3}$  and  $\overline{N(CH_3)_2-CHC_6H_5-B(CF_3)_2-O-C(CH_3)_2}$ .

The diazoacid ester derivatives  $R^1-C(=N_2)-C(=O)OR^2$  (except for diazoacetic acid ethyl ester) react with **I** to form three-membered rings which hydrolyze rapidly to form  $HN(CH_3)_2-CR^1C(=O)OR^2-B(CF_3)_2OH$ .

2-Diazo-1,3-dioxocompounds  $CH_3-C(=O)-C(=N_2)-C(=O)OR$  undergo an ene-type reaction with preservation of the diazo group to form extraordinary stable, borylated diazomethane species  $HN(CH_3)_2-B(CF_3)_2-CH_2-C(=O)-C(=N_2)-COOR$ .  $\alpha$ -Diazophosphonic acid ester  $R^2O-PR^1(=O)-CR^3(=N_2)$  did not react with **I**.

$CF_3SiF_3$  known as a suitable difluorocarbene precursor forms with **I**, instead of the three-membered ring, the acyclic derivative  $(CH_3)_2N=CF-B(CF_3)_2F$ .  $Cp_2Ti(CH_3)_2$  reacts with **I** by placing a methyl group at the boron atom to yield  $(CH_3)_2N=CF-B(CF_3)(CH_3)F$ .

Organoazido compounds  $R-N_3$  react with **I** to form unstable adducts  $\overline{N(CH_3)_2-B(CF_3)_2-NR-N=N}$ . By rapid hydrolysis the hitherto unknown diboroxane  $HN(CH_3)_2-B(CF_3)_2-O-B(CF_3)_2-N(CH_3)_2H$  was formed.

Carbodiimides  $R-N=C=N-R$  add to the B=N bond of **I** to give unstable adducts  $(CF_3)_2B-N(CH_3)_2-C(=NR)-NR$  which isomerise at  $20^\circ C$  to yield four-membered heterocycles  $(CF_3)_2B-NR-C(=N(CH_3)_2)-NR$  ( $R = ^iPr, C_6H_{11}$ ). For aromatic carbodiimides with  $R = 4-R^1C_6H_4$  ( $R^1 = H, CH_3, OCH_3$ ) this rearrangement occurs concomitantly with internal electrophilic aromatic substitution to give mixtures of the

two isomers,  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^1-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^1$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\text{C}=\text{CH}-\text{CR}^1=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^1$  ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ), which could not be separated completely.

Ketimines  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) combine with **I** to form four-membered heterocyclic rings  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\text{CR}_2-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{NPh}$ . The probable intermediates formed by [2+2]cycloaddition isomerise to the corresponding cyclobutane derivatives, which were isolated.

The constitution of all novel boron compounds has been deduced from multinuclear NMR, IR and mass spectra. Structures of some compounds have been investigated by single crystal x-ray diffraction.

## Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Allgemeines  | 1         |
| 1.2. Trifluormethylierung von Bor   | 1         |
| 1.3. Aminoborane  | 4         |
| <b>2. Themenstellung</b>  | <b>6</b>  |
| <b>3. Reaktionen von I mit Diazoverbindungen</b>                                  | <b>11</b> |
| 3.1. Diazomethanderivate  | 11        |
| 3.1.1. Reaktionen von Diazomethanderivaten an ausgewählten Beispielen             | 14        |
| 3.1.2. Umsetzungen von I mit Diazomethanderivaten                                 | 15        |
| 3.1.3. NMR-Spektren   | 17        |
| 3.1.4. Massenspektren   | 20        |
| 3.1.5. Physikalische und chemische Eigenschaften                                  | 22        |
| 3.1.6. Experimentelles  | 22        |
| 3.2. Ringöffnungsreaktionen von Azoniaboratacyclopropanen                         | 24        |
| 3.2.1. NMR-Spektren   | 26        |
| 3.2.2. Massenspektren   | 32        |
| 3.2.3. Infrarotspektren   | 35        |
| 3.2.4. Röntgenstrukturanalyse von XV  | 37        |
| 3.2.5. Physikalische und chemische Eigenschaften                                  | 38        |
| 3.2.6. Experimentelles und Elementaranalysen                                      | 39        |
| 3.3. $\alpha$ -Diazocarbonsäureester  | 42        |
| 3.3.1. Reaktionen von $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern an ausgewählten Beispielen | 44        |
| 3.3.2. Umsetzungen von I mit $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern                     | 44        |
| 3.3.3. NMR-Spektren   | 48        |
| 3.3.4. Massenspektren   | 52        |
| 3.3.5. Infrarotspektren   | 54        |
| 3.3.6. Physikalische und chemische Eigenschaften                                  | 55        |
| 3.3.7. Experimentelles und Elementaranalysen                                      | 56        |

---

---

|   |           |
|---|-----------|
| 3.4. Borylierte Diazomethane  | 57        |
| 3.4.1. Borylierte Diazomethane  | 57        |
| 3.4.2. Untersuchungen an <b>A</b>   | 58        |
| 3.4.3. NMR-Spektren   | 60        |
| 3.4.4. Massenspektren   | 61        |
| 3.4.5. Infrarotspektren   | 61        |
| 3.4.6. UV-Spektren  | 62        |
| 3.4.7. Physikalische und chemische Eigenschaften  | 63        |
| 3.4.8. Experimentelles und Elementaranalysen  | 63        |
| 3.5. 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen  | 65        |
| 3.5.1. Reaktionen von 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen an<br>ausgewählten Beispielen                             | 67        |
| 3.5.2. Umsetzungen von <b>I</b> mit 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen   | 69        |
| 3.5.3. NMR-Spektren   | 71        |
| 3.5.4. Massenspektren   | 73        |
| 3.5.5. Infrarotspektren   | 73        |
| 3.5.6. Physikalische und chemische Eigenschaften  | 74        |
| 3.5.7. Experimentelles und Elementaranalysen  | 75        |
| 3.6. $\alpha$ -Diazophosphonsäureester  | 77        |
| 3.6.1. Reaktionen von $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern an<br>ausgewählten Beispielen                        | 77        |
| 3.6.2. Versuche zur Reaktion von <b>I</b> mit $\alpha$ -Diazo-<br>phosphonsäureestern                         | 80        |
| 3.6.3. Experimentelles  | 81        |
| <br>  |           |
| <b>4. Weitere Reaktionen von <b>I</b> mit Carbenen bzw. Carbenoiden und<br/>organischen Azidoverbindungen</b> | <b>83</b> |
| 4.1. Reaktion von <b>I</b> mit Trifluor(trifluormethyl)silan  | 83        |
| 4.1.1. Reaktionen von Difluorcarben $\{CF_2\}$  | 84        |
| 4.1.2. Umsetzung von <b>I</b> mit Trifluor(trifluormethyl)silan $CF_3SiF_3$                                   | 85        |
| 4.1.3. NMR-Spektren   | 86        |
| 4.1.4. Massenspektrum   | 87        |
| 4.1.5. Infrarotspektrum   | 88        |
| 4.1.6. Physikalische und chemische Eigenschaften  | 89        |
| 4.1.7. Experimentelles und Elementaranalyse   | 89        |

---



---

|  |            |
|--|------------|
| 4.2. Metallorganische Carben-Komplexe  | 91         |
| 4.2.1. Reaktionen von metallorganischen Carben-Komplexen<br>an ausgewählten Beispielen aus der Borchemie | 93         |
| 4.2.2. Umsetzungen von <b>I</b> mit metallorganischen Carben-<br>Komplexen                               | 94         |
| 4.2.3. NMR-Spektren  | 97         |
| 4.2.4. Experimentelles   | 99         |
| 4.3. Organische Azide  | 100        |
| 4.3.1. Reaktionen von organischen Aziden an ausgewählten<br>Beispielen                                   | 100        |
| 4.3.2. Umsetzung von <b>I</b> mit organischen Aziden   | 101        |
| 4.3.3. NMR-Spektren  | 103        |
| 4.3.4. Massenspektren  | 105        |
| 4.3.5. Infrarotspektrum  | 106        |
| 4.3.6. Röntgenstruktur   | 106        |
| 4.3.7. Physikalische und chemische Eigenschaften   | 108        |
| 4.3.8. Experimentelles und Elementaranalyse  | 108        |
| <b>5. Reaktionen von <b>I</b> mit Heterocumulenen</b>  | <b>109</b> |
| 5.1. Carbodiimide  | 110        |
| 5.1.1. Reaktionen von Carbodiimiden an ausgewählten Beispielen   | 112        |
| 5.1.2. Reaktionen von <b>I</b> mit Carbodiimiden   | 113        |
| 5.1.3. NMR-Spektren  | 118        |
| 5.1.4. Massenspektren  | 121        |
| 5.1.5. Infrarotspektren  | 125        |
| 5.1.6. Röntgenstrukturen   | 125        |
| 5.1.7. Physikalische und chemische Eigenschaften   | 130        |
| 5.1.8. Experimentelles und Elementaranalysen   | 130        |
| 5.2. Ketenimine  | 131        |
| 5.2.1. Reaktionen von Ketenimininen an ausgewählten Beispielen   | 133        |
| 5.2.2. Reaktionen von <b>I</b> mit Ketenimininen   | 135        |
| 5.2.3. NMR-Spektren  | 136        |
| 5.2.4. Massenspektren  | 137        |
| 5.2.5. Infrarotspektren  | 138        |
| 5.2.6. Röntgenstruktur von <b>XLI</b>  | 139        |
| 5.2.7. Physikalische und chemische Eigenschaften   | 141        |
| 5.2.8. Experimentelles und Elementaranalysen   | 141        |

---

|   |            |
|---|------------|
| 5.3. Weitere Umsetzungen von <b>I</b> mit Heterocumulenen und Diphenylketen   | 142        |
| 5.3.1. Experimentelles  | 143        |
| <b>6. Allgemeiner experimenteller Teil</b>  | <b>144</b> |
| 6.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen   | 144        |
| 6.1.1. (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran; $(\text{CF}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$   | 145        |
| 6.1.2. Diazomethanderivate  | 146        |
| 6.1.2.1. Diazomethanderivate des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}_2$   | 146        |
| 6.1.2.2. 2,2,2-Trifluordiazoethan; $\text{CF}_3\text{CH}=\text{N}_2$  | 147        |
| 6.1.2.3. Fluorenyldiazomethan ( 9-Diazo-fluoren );<br>$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{C}=\text{N}_2$   | 148        |
| 6.1.3. 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-fluorenyl-azoniaboratacyclopropan   | 148        |
| 6.1.4. $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen  | 149        |
| 6.1.4.1. (Ethoxycarbonyl-diazo-methyl)-bis(trifluormethyl)boran-dimethylamin;<br>$\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-COOC}_2\text{H}_5$   | 149        |
| 6.1.4.2. 2-Diazo-propansäure-methylester und 2-Diazo-propansäure-ethylester; $\text{CH}_3\text{O-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{CH}_3$<br>und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{CH}_3$  | 149        |
| 6.1.4.3. Diazoessigsäure-methyl-, -isopropyl- und -tert.-butyl-ester; $\text{CH}_3\text{O-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{H}$ ,<br>$(\text{CH}_3)_2\text{HCO-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{H}$ und<br>$(\text{CH}_3)_3\text{CO-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{H}$ | 150        |
| 6.1.5. 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen  | 151        |
| 6.1.5.1. 4-Methyl-benzolsulfonalazid ( Tosylazid );<br>$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N}_3$  | 151        |
| 6.1.5.2. Diazo-acetessigsäure-ethylester;<br>$\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-COOC}_2\text{H}_5$  | 152        |
| 6.1.5.3. Diazo-acetessigsäure-tert.-butylester;<br>$\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-COOC}(\text{CH}_3)_3$   | 152        |
| 6.1.5.4. Diazomalonsäure-diethylester;<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-COOC}_2\text{H}_5$   | 153        |
| 6.1.5.5. 2-Diazo-trifluoracetessigsäureethylester;<br>$\text{CF}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-COOC}_2\text{H}_5$   | 153        |

|   |            |
|---|------------|
| 6.1.6. $\alpha$ -Diazophosphorylverbindungen  | 154        |
| 6.1.6.1. Diethylphosphono-phenyl-diazomethan;<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-) <sub>2</sub> P(=O)-C(=N <sub>2</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 154        |
| 6.1.6.2. Diisopropylphosphono-phenyl-diazomethan<br>((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HC-O-) <sub>2</sub> P(=O)-C(=N <sub>2</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 155        |
| 6.1.7. Carbene bzw. Carbenoide und organische Azidoverbindungen   | 156        |
| 6.1.7.1. Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan; Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 156        |
| 6.1.7.2. Pentacarbonyl(methoxymethyl(methylen)<br>wolfram(0)); [(CO) <sub>5</sub> WC(OCH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> ]<br>Pentacarbonyl(methoxyphenyl(methylen)<br>wolfram(0)); [(CO) <sub>5</sub> WC(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] | 157        |
| 6.1.7.3. Organische Azidoverbindungen   | 158        |
| 6.1.7.3.1. n-Butylazid und n-Heptylazid;<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> ; C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>  | 158        |
| 6.1.7.3.2. Phenylazid; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>   | 158        |
| 6.1.7.3.3. Benzylazid; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>  | 159        |
| 6.1.8. Carbodiimide   | 159        |
| 6.1.8.1. Diphenylcarbodiimid; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=C=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 159        |
| 6.1.8.2. N,N'-Di-p-methoxyphenylcarbodiimid;<br>CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N=C=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>  | 160        |
| 6.1.9. Ketenimine und Ketene  | 161        |
| 6.1.9.1. Dimethylketen-N-phenyl-imin;<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 161        |
| 6.1.9.2. Diphenylketen-N-phenyl-imin;<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=C=C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>  | 162        |
| 6.1.9.3. Diphenylketen; (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=C=O   | 162        |
| <b>7. Zusammenfassung</b>   | <b>163</b> |
| <b>A. Liste der durchnummerierten Verbindungen</b>  | <b>167</b> |
| <b>B. Verwendete Analysengeräte und Abkürzungen</b>   | <b>171</b> |
| B.1. Analysengeräte   | 171        |
| B.2. Abkürzungen  | 172        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>173</b> |

**Tabellenverzeichnis**

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Vergleich von experimentell ermittelten Bindungslängen ( Festkörperstruktur durch Röntgenbeugung ermittelt [8, 10], Gasphasenstruktur durch Elektronenbeugung ermittelt [9] ) mit berechneten Bindungslängen ( Ab initio [7] ) | 2  |
| 2.1  | Systematisierung ausgewählter Heterocumulene   | 6  |
| 2.2  | Diazoverbindungen  | 8  |
| 3.1  | Überblick über die unterschiedliche Stabilität von ausgewählten Diazomethanderivaten bzw. Diazocarbonsäureestern   | 12 |
| 3.2  | Synthetisierte Diazomethanderivate   | 13 |
| 3.3  | Synthetisierte Diaryldiazomethanderivate   | 14 |
| 3.4  | Neu synthetisierte Azoniaboratacyclopropanderivate   | 16 |
| 3.5  | NMR-Daten von <b>II</b> und <b>III</b> ; Messungen in CDCl <sub>3</sub>  | 18 |
| 3.6  | NMR-Daten von <b>IV</b> bis <b>VIII</b> ; Messungen in CDCl <sub>3</sub>   | 19 |
| 3.7  | Charakteristische Fragmente von Trifluormethylbor-Verbindungen im Massenspektrum   | 20 |
| 3.8  | Charakterist. Fragmente von <b>II</b> und <b>III</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 21 |
| 3.9  | Charakterist. Fragmente von <b>IV</b> bis <b>VIII</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]  | 21 |
| 3.10 | NMR-Daten von <b>IX</b> und <b>X</b> ; Messungen in CD <sub>3</sub> CN   | 26 |
| 3.11 | NMR-Daten von <b>XI</b> bis <b>XVI</b> ; Messungen in CD <sub>3</sub> CN   | 27 |
| 3.12 | NMR-Daten von <b>XVII</b> bis <b>XIX</b> ; Messungen in CD <sub>3</sub> CN ( <b>XVII</b> ), (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>XVIII</b> ) und CDCl <sub>3</sub> ( <b>XIX</b> )   | 28 |
| 3.13 | <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> , <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> , <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> - und <sup>4</sup> J <sub>CF</sub> -Kopplungskonstanten in <b>XV</b>  | 32 |
| 3.14 | Charakteristische Fragmente von <b>IX</b> und <b>X</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 33 |
| 3.15 | Charakteristische Fragmente von <b>XI</b> bis <b>XVI</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 33 |
| 3.16 | Charakteristische Fragmente von <b>XVII</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]  | 34 |
| 3.17 | Charakteristische Fragmente von <b>XVIII</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 34 |

---

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.18 | Ausgewählte IR-Banden von <b>IX</b> und <b>X</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr   | 35 |
| 3.19 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XI</b> bis <b>XVI</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr   | 36 |
| 3.20 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XVII</b> und <b>XVIII</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr   | 36 |
| 3.21 | Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ], Bindungswinkel und<br>Torsionswinkel [°] in <b>XV</b>  | 38 |
| 3.22 | Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von <b>IX</b> bis <b>XIX</b>   | 41 |
| 3.23 | NMR-Daten von <b>XX</b> und <b>XXI</b> ; Messungen in CDCl <sub>3</sub>   | 48 |
| 3.24 | NMR-Daten von <b>XXII</b> bis <b>XXIV</b> ; Messungen in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO<br>( <b>XXII</b> ), CDCl <sub>3</sub> ( <b>XXIII</b> ) und CD <sub>3</sub> CN ( <b>XXIV</b> ) | 49 |
| 3.25 | NMR-Daten von <b>XXV</b> und <b>XXVI</b> ; Messungen in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO<br>( <b>XXV</b> ) und CD <sub>3</sub> CN ( <b>XXVI</b> )                                       | 50 |
| 3.26 | Charakteristische Fragmente von <b>XXII</b> bis <b>XXIV</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]  | 53 |
| 3.27 | Charakteristische Fragmente von <b>XXV</b> und <b>XXVI</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 53 |
| 3.28 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXII</b> bis <b>XXIV</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr  | 54 |
| 3.29 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXV</b> und <b>XXVI</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr   | 55 |
| 3.30 | Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von <b>XXII</b> bis<br><b>XXVI</b>   | 56 |
| 3.31 | NMR-Daten von <b>XXVII</b> , <b>XXVIII</b> und <b>XXIX</b> ; Messungen in<br>CDCl <sub>3</sub>  | 60 |
| 3.32 | Charakteristische Fragmente von <b>XXVII</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 61 |
| 3.33 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXVII</b> in [cm <sup>-1</sup> ]; Messungen als<br>Preßling in KBr   | 62 |
| 3.34 | UV-Daten von <b>A</b> und <b>XXVII</b> im Vergleich mit ausgewählten<br>Diazoverbindungen [69, 70]  | 62 |
| 3.35 | Ausbeute, Schmelzpunkt und Elementaranalyse von <b>XXVII</b>  | 65 |
| 3.36 | NMR-Daten von <b>XXX</b> und <b>XXXI</b> ; Messungen in CDCl <sub>3</sub>   | 72 |
| 3.37 | Charakteristische Fragmente von <b>XXX</b> und <b>XXXI</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 73 |

---

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.38 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXX</b> und <b>XXXI</b> in [cm <sup>-1</sup> ]; Messungen als Preßling in KBr | 74  |
| 3.39 | Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von <b>XXX</b> und <b>XXXI</b>                              | 76  |
| 4.1  | NMR-Daten von <b>XXXII</b> ; Messungen in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                  | 87  |
| 4.2  | Charakteristische Fragmente von <b>XXXII</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                         | 88  |
| 4.3  | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXXII</b> in [cm <sup>-1</sup> ]; Messungen als Preßling in KBr               | 89  |
| 4.4  | Ausbeute, Zersetzungspunkt und Elementaranalyse von <b>XXXII</b>   | 90  |
| 4.5  | NMR-Daten von <b>XXXIII</b> ; Messungen in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 98  |
| 4.6  | NMR-Daten der Nebenprodukte; Messungen in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                  | 98  |
| 4.7  | NMR-Daten von <b>XXXIV</b> ; Messungen in CDCl <sub>3</sub>  | 104 |
| 4.8  | NMR-Daten von <b>XXXV</b> ; Messungen in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 104 |
| 4.9  | Charakteristische Fragmente von <b>XXXIV</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                         | 105 |
| 4.10 | Charakteristische Fragmente von <b>XXXV</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                          | 105 |
| 4.11 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXXV</b> in [cm <sup>-1</sup> ]; Messungen als Preßling in KBr                | 106 |
| 4.12 | Ausgewählte Bindungsabstände [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ] und Bindungswinkel [°] in <b>XXXV</b>         | 107 |
| 4.13 | Ausbeute, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von <b>XXXV</b>  | 108 |
| 5.1  | Heterocumulene   | 109 |
| 5.2  | NMR-Daten von <b>XXXVI</b> und <b>XXXVII</b> ; Messungen in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO             | 118 |
| 5.3  | NMR-Daten von <b>XXXVIII</b> und <b>XXXIX</b> ; Messungen in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO            | 119 |
| 5.4  | NMR-Daten von <b>XL</b> ; Messungen in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO                                  | 120 |
| 5.5  | Charakteristische Fragmente von <b>XXXVI</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                         | 121 |
| 5.6  | Charakteristische Fragmente von <b>XXXVII</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                        | 122 |
| 5.7  | Charakteristische Fragmente von <b>XXXVIII</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                       | 124 |
| 5.8  | Charakteristische Fragmente von <b>XXXIX</b> ; relative Intensität ( Int. ) in [%]                         | 124 |

---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.9  | Charakteristische Fragmente von <b>XL</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]  | 124 |
| 5.10 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXXVI</b> und <b>XXXVII</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr                                     | 125 |
| 5.11 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XXXVIII</b> bis <b>XL</b> in [cm <sup>-1</sup> ];<br>Messungen als Preßling in KBr                                       | 125 |
| 5.12 | Ausgewählte Bindungsabstände [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ] und Bindungswinkel [°]<br>in <b>XXXVIII a</b>  | 126 |
| 5.13 | Ausgewählte Bindungsabstände [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ] und Bindungswinkel [°]<br>in <b>XXXIX b</b>  | 128 |
| 5.14 | Ausgewählte Bindungsabstände [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ] und Bindungswinkel [°]<br>in <b>XL b</b>   | 129 |
| 5.15 | Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen<br>von <b>XXXVI</b> bis <b>XL</b>  | 130 |
| 5.16 | NMR-Daten von <b>XLI</b> und <b>XLII</b> ; Messungen in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>XLI</b> )<br>und in CDCl <sub>3</sub> ( <b>XLII</b> ) | 136 |
| 5.17 | Charakteristische Fragmente von <b>XLI</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]   | 137 |
| 5.18 | Charakteristische Fragmente von <b>XLII</b> ;<br>relative Intensität ( Int. ) in [%]  | 138 |
| 5.19 | Ausgewählte IR-Banden von <b>XLI</b> und <b>XLII</b> in [cm <sup>-1</sup> ]; Messungen<br>als Preßling in KBr   | 139 |
| 5.20 | Ausgewählte Bindungsabstände [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ] und Bindungswinkel [°]<br>in <b>XLI</b>  | 140 |
| 5.21 | Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen<br>von <b>XLI</b> und <b>XLII</b>  | 142 |
| 6.1  | Ausbeuten für Tosylhydrazone  | 146 |
| 6.2  | Ausbeuten für Diazomethanderivate   | 147 |

---

**Abbildungsverzeichnis**

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 1.1  | Elektronische Wechselwirkungen in der F <sub>3</sub> C-Element-Bindung   | 2   |
| 1.2  | Difluorcarbeneliminierung aus einer CF <sub>3</sub> -Gruppe  | 3   |
| 1.3  | Mesomerie der B-N-Bindung in Aminoboranen  | 4   |
| 3.1  | Vakuumapparatur zur Darstellung von Diazoverbindungen  | 23  |
| 3.2  | Temperaturabhängiges <sup>19</sup> F-NMR-Spektrum von <b>XV</b><br>( C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Bereich von -135 ppm bis -170 ppm )  | 30  |
| 3.3  | <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>XV</b><br>( C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -Bereich von 137 ppm bis 149 ppm )   | 31  |
| 3.4  | Indizierung der Ringkohlenstoffatome in <b>XV</b>  | 32  |
| 3.5  | Molekülstruktur von <b>XV</b> im Kristall  | 37  |
| 3.6  | Apparatur zur Durchführung von Umsetzungen mit HF  | 40  |
| 3.7  | Dipolare Grenzstrukturen von Diazocarbonylverbindungen   | 42  |
| 3.8  | Stabilitätsabstufung bei unterschiedlich substituierten<br>α-Diazocarbonsäureestern R <sup>1</sup> OCOC(N <sub>2</sub> )R <sup>2</sup>   | 43  |
| 3.9  | <sup>19</sup> F-NMR-Spektrum von <b>XXVI</b>   | 51  |
| 3.10 | Fragmentierungsschema der Verbindungen <b>XXII</b> bis <b>XXVI</b>   | 52  |
| 3.11 | Substituentenreihe zunehmender Stabilität der Diazogruppe  | 70  |
| 3.12 | Mesomeriegrenzformeln  | 81  |
| 4.1  | Stabilität von (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\overline{\text{B-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2}$ und <b>XXXII</b> im Vergleich<br>zu ihren hypothetischen Isomeren   | 85  |
| 4.2  | Kopplungskonstanten in <b>XXXII</b>  | 86  |
| 4.3  | IR-Spektrum von <b>XXXII</b> im Bereich von 4000 - 400 cm <sup>-1</sup>  | 88  |
| 4.4  | Carben-Komplexe vom <i>Fischer</i> -Typ  | 92  |
| 4.5  | Cp <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> und Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -<br>Komplexe | 96  |
| 4.6  | Struktur von <b>XXXV</b> im Kristall   | 107 |
| 5.1  | Polarität der C=N-Doppelbindung  | 110 |
| 5.2  | Katalysatoren, die die Darstellung von Carbodiimiden gemäß<br>Gl. (5.4) katalysieren   | 112 |
| 5.3  | Strukturen von <b>XXXVIII a</b> , <b>XXXIX b</b> und <b>XL b</b>   | 116 |



---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.4  | Fragmentierungsschema der Verbindungen <b>XXXVIII a/b</b> ,<br><b>XXXIX a/b</b> und <b>XL a/b</b> | 123 |
| 5.5  | Molekülstruktur von <b>XXXVIII a</b> im Kristall  | 126 |
| 5.6  | Molekülstruktur von <b>XXXIX b</b> im Kristall  | 128 |
| 5.7  | Molekülstruktur von <b>XL b</b> im Kristall   | 129 |
| 5.8  | Ketenimin   | 131 |
| 5.9  | Mesomere Grenzformeln der Ketenimine  | 131 |
| 5.10 | Ketenimin   | 132 |
| 5.11 | Molekülstruktur von <b>XLI</b> im Kristall  | 140 |

---

## Abstract

The diazomethane derivatives  $H(R)C=N=N$  ( $R = C(CH_3)_2H, C(CH_3)_3, C_6H_5, 2-C_6H_4F, 3-C_6H_4F, 4-C_6H_4F, C_6F_5$ ) react with (Dimethylamino)bis(trifluoromethyl)borane,  $(CF_3)_2B-N(CH_3)_2$  **I** under elimination of  $N_2$  in a formal [2+1]cycloaddition reaction to yield quantitatively novel azoniaboratacyclopropanes  $\overline{N(CH_3)_2-CH(R)-B(CF_3)_2}$ . These products hydrolyze under cleavage of the B-N-bond to form the zwitterionic species  $HN(CH_3)_2-CH(R)-B(CF_3)_2OH$ .

Nitriles like acetonitrile or carbonyl compounds like acetone insert into the B-N-bond to yield the five-membered heterocycles  $\overline{N(CH_3)_2-CHC_6H_5-B(CF_3)_2-N=CCH_3}$  and  $\overline{N(CH_3)_2-CHC_6H_5-B(CF_3)_2-O-C(CH_3)_2}$ .

The diazoacid ester derivatives  $R^1-C(=N_2)-C(=O)OR^2$  (except for diazoacetic acid ethyl ester) react with **I** to form three-membered rings which hydrolyze rapidly to form  $HN(CH_3)_2-CR^1C(=O)OR^2-B(CF_3)_2OH$ .

2-Diazo-1,3-dioxo compounds  $CH_3-C(=O)-C(=N_2)-C(=O)OR$  undergo an ene-type reaction with preservation of the diazo group to form extraordinary stable, borylated diazomethane species  $HN(CH_3)_2-B(CF_3)_2-CH_2-C(=O)-C(=N_2)-COOR$ .  $\alpha$ -Diazophosphonic acid ester  $R^2O-PR^1(=O)-CR^3(=N_2)$  did not react with **I**.

$CF_3SiF_3$  known as a suitable difluorocarbene precursor forms with **I**, instead of the three-membered ring, the acyclic derivative  $(CH_3)_2N=CF-B(CF_3)_2F$ .  $Cp_2Ti(CH_3)_2$  reacts with **I** by placing a methyl group at the boron atom to yield  $(CH_3)_2N=CF-B(CF_3)(CH_3)F$ .

Organoazido compounds  $R-N_3$  react with **I** to form unstable adducts  $\overline{N(CH_3)_2-B(CF_3)_2-NR-N=N}$ . By rapid hydrolysis the hitherto unknown diboroxane  $HN(CH_3)_2-B(CF_3)_2-O-B(CF_3)_2-N(CH_3)_2H$  was formed.

Carbodiimides  $R-N=C=N-R$  add to the B=N bond of **I** to give unstable adducts  $(CF_3)_2\overline{B-N(CH_3)_2-C(=NR)-NR}$  which isomerise at  $20^\circ C$  to yield four-membered heterocycles  $(CF_3)_2\overline{B-NR-C(=N(CH_3)_2)-NR}$  ( $R = ^iPr, C_6H_{11}$ ). For aromatic carbodiimides with  $R = 4-R^1C_6H_4$  ( $R^1 = H, CH_3, OCH_3$ ) this rearrangement occurs concomitantly with internal electrophilic aromatic substitution to give mixtures of the

two isomers,  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^1-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^1}$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{C}=\text{CH}-\text{CR}^1=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}^1}$  ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ), which could not be separated completely.

Ketimines  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) combine with **I** to form four-membered heterocyclic rings  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{CR}_2-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{NPh}}$ . The probable intermediates formed by [2+2]cycloaddition isomerise to the corresponding cyclobutane derivatives, which were isolated.

The constitution of all novel boron compounds has been deduced from multinuclear NMR, IR and mass spectra. Structures of some compounds have been investigated by single crystal x-ray diffraction.

## 1. Einleitung

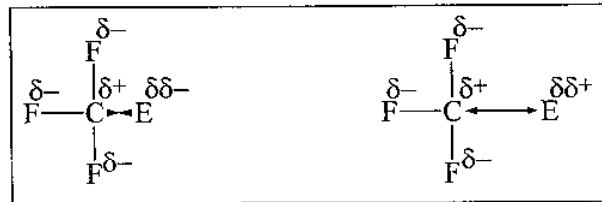
### 1. 1. Allgemeines

Fluorierte Moleküle sind in der präparativen Chemie von besonderem Interesse, da das Fluoratom aufgrund seiner hohen Elektronegativität einen großen Einfluß auf die elektronischen Verhältnisse in einem Molekül ausübt. Neben der direkten Fluorierung ist die Einführung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen die wichtigste Synthesemethode zur Darstellung fluorierter Verbindungen. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt interessante Eigenschaften. Durch die drei Fluoratome besitzt sie eine stark elektronenziehende Wirkung, vergleichbar mit der des Chloratoms [1, 2, 3]. Die Sphäre der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist wenig polarisierbar und stark negativ, wodurch das an diese Gruppe gebundene Atom positiviert wird. Trifluormethylierte Verbindungen zeichnen sich folglich durch hohe Flüchtigkeit und Hydrophobie aus. Mit einer Elektronegativität von 3.55 auf der Paulingskala [4] kann man die  $\text{CF}_3$ -Gruppe zu den Pseudohalogenen zählen. Ihr fehlt jedoch die Möglichkeit zur Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung [5, 6] und sie besitzt keine ausgeprägte Elektronenaffinität wie die Halogene. Der Raumbedarf einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist deutlich größer als der einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe und wird nicht nur durch deren Größe selbst, sondern auch durch elektronische Wechselwirkungen in der  $\text{F}_3\text{C}$ -Element-Bindung beeinflusst. Der Raumbedarf einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe entspricht in Trifluormethylbor-Verbindungen in etwa dem einer Isopropylgruppe.

### 1. 2. Trifluormethylierung von Bor

Die Trifluormethylierung von elektropositiven Elementen wie Bor und Silizium bereitet präparativ einige Schwierigkeiten, da sowohl das Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe als auch das elektropositive Element, an das sie gebunden ist, eine positive Partialladung besitzen. Daraus resultiert eine elektrostatische Abstoßung der benachbarten, gleichsinnig geladenen Atome, die die Element-C-Bindung schwächt und zu einer Verlängerung der Bindungsabstände führt ( Abb. 1.1 ).

---



E: EN &gt; 2.5

attraktive Kräfte zwischen  
C und E

Bindungsverstärkung

E: EN &lt; 2.5

repulsive Kräfte zwischen  
C und E

Bindungsschwächung

Abbildung 1.1: Elektronische Wechselwirkungen in der F<sub>3</sub>C-Element-Bindung

Aufgrund der Elektronegativität des Bors von 2.0 ist im Mittel die B-CF<sub>3</sub>-Bindung ca. 5 pm länger als die B-CH<sub>3</sub>-Bindung. Diese Beobachtung wird auch durch Ab initio-Studien bestätigt [7].

|  | B-N              |        | B-C              |        |
|--|------------------|--------|------------------|--------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   | 141.4 pm [7]     | (ber.) | 159.8 pm [7]     | (ber.) |
|  | 140.3 (1) pm [8] | (exp.) | 158.0 (1) pm [8] | (exp.) |
| (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   | 138.3 pm [7]     | (ber.) | 161.7 pm [7]     | (ber.) |
|  | 142.2 (2) pm [9] | (exp.) | 162.3 (4) pm [9] | (exp.) |
| (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B-N(CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 136.5 pm [10]    | (exp.) | 161.5 pm [10]    | (exp.) |

Tabelle 1.1: Vergleich von experimentell ermittelten Bindungslängen ( Festkörperstruktur durch Röntgenbeugung ermittelt [8, 10], Gasphasenstruktur durch Elektronenbeugung ermittelt [9] ) mit berechneten Bindungslängen ( Ab initio [7] )

Umgekehrte Effekte sind dagegen zu beobachten, wenn das Zentralatom E eine Elektronegativität > 2.5 besitzt. Hier ist die E-CF<sub>3</sub>-Bindung im Vergleich zur E-CH<sub>3</sub>-

Bindung kürzer. Diese Beobachtungen werden durch CNDO/2-Rechnungen gestützt [11].

Trifluormethylsubstituierte Verbindungen elektropositiver Elemente wie Silizium und Bor zeigen das Bestreben, unter Eliminierung von Difluorcarben die thermodynamisch günstigere Element-Fluor-Bindung auszubilden ( Abb. 1.2 ). Diese unerwünschte Nebenreaktion ist stark exotherm und kann zudem unter heftiger Verpuffung verlaufen, die durch die exotherme Oligomerisierung von  $\text{:CF}_2$  verstärkt wird [12, 13, 14, 15].

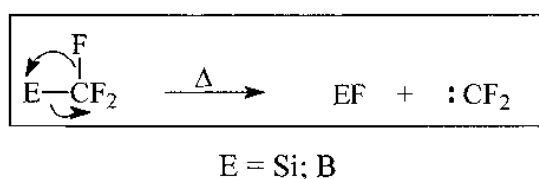


Abbildung 1.2: Difluorcarbeneliminierung aus einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe

Die Trifluormethylierung von Bor und Silizium erfordert daher milde Reaktionsbedingungen und geeignete Lösungsmittel. Für die Synthese von trifluormethylierten Borverbindungen stehen nur wenige unterschiedliche Syntheseverfahren zur Verfügung:

- a Synthese von Trifluormethylboraten durch Reaktion von Bortrihalogeniden  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{CF}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  [16, 17, 18, 19]
- b Trifluormethylierung von Aminohalogenboranen mit  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  [20]
- c Trifluormethylierung von Aminohalogenboranen mit  $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_3\text{P}$  und  $\text{CF}_3\text{Br}$  [21]

Das Verfahren **a** erfordert unpolare Lösungsmittel und starke Lewissäuren, für die beiden anderen Verfahren werden dagegen polare Lösungsmittel und schwache Lewissäuren benötigt. Mit stärkeren Lewissäuren besteht bei **b** und **c** die Gefahr der Adduktbildung mit den lewisbasischen Reagenzien, wodurch eine Trifluormethylierung verhindert wird.

### 1.3. Aminoborane

Die Aminoborane  $R_2BNR_2$  gehören, wie alle trivalenten Borverbindungen, zu den Elektronenmangelverbindungen, da das Bor-Atom lediglich über ein Elektronensextett verfügt. Ein Elektronenausgleich erfolgt formal durch eine Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an der Bor-Stickstoff-Bindung, wodurch ein Elektronenoktett erzeugt wird ( Abb. 1.3 ).

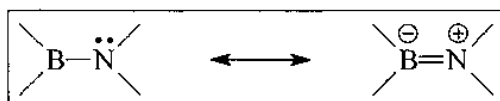


Abbildung 1.3: Mesomerie der B-N-Bindung in Aminoboranen

Durch Überlappung mit dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital des Bors kommt es mehr oder weniger ausgeprägt zur Ausbildung einer Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff. Diese ist mit einer olefinischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung isoelektronisch. Diese Analogie zwischen Aminoboranen und Alkenen wurde bereits 1948 von *Wiberg* postuliert [22] und als Ursache hierfür die Existenz einer B=N-Doppelbindung vermutet.

Messungen an Aminoboranen bestätigten *Wibergs* Konzept. So befinden sich die drei  $\sigma$ -Bindungen des Bors in einer Ebene [23], die Bindungsordnung der B-N-Bindung beträgt 1.8 [24]. In kernresonanzspektroskopischen Experimenten konnte die Behinderung der freien Drehbarkeit um die B-N-Bindungsachse nachgewiesen werden. Die Größe der Rotationsbarriere beträgt je nach Substitutionsmuster 71-100 kJ/Mol [24, 25, 26]. Desweiteren lassen sich E / Z-Isomere kernresonanzspektroskopisch nachweisen [27].

Die in der Resonanzstruktur angegebenen Formalladungen geben die wirklichen Ladungsverhältnisse falsch wieder. MO-Rechnungen haben gezeigt, daß das Bor zwar Elektronendichte über das  $\pi$ -System erhält, gleichzeitig findet aber ein Transfer über

die  $\sigma$ -Bindung zum wesentlich elektronegativeren Stickstoffatom statt [24]. Dem Stickstoff kommt daher eine um 0.28 höhere negative Ladung als dem Bor zu.

Obwohl also eine formale Analogie zwischen Aminoboranen und Alkenen besteht, läßt sich diese aus den oben genannten Gründen nicht allgemein auf das Reaktionsverhalten ausweiten. Besonders die Fähigkeit der C=C-Doppelbindung zu Cycloadditionsreaktionen wird bei Aminodialkylboranen wie z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  nicht beobachtet.

Die Lücke in der Analogie zwischen Alkenen und Aminodialkylboranen konnte geschlossen werden, nachdem es möglich war, Aminohalogenborane mit  $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_3\text{P}/\text{CF}_3\text{Br}$  am B-Atom zu trifluormethylieren [21]. Hiermit wurde die Gruppe der Dialkylaminobis(trifluormethyl)borane präparativ zugänglich [28]. Besonders das durch Trifluormethylierung von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  zugängliche  $(\text{CF}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  **I** zeigt eine deutlich gegenüber  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  erhöhte Reaktivität, denn der starke -I-Effekt der  $\text{CF}_3$ -Gruppen bedingt ein erhebliches Elektronendefizit am B-Atom. Daraus resultiert eine besonders hohe Elektronendichte in der B-N-Bindung. So zeigt die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CF}_3)_2\text{BN}(\text{iPr})_2$ , daß in dieser Verbindung mit 136.5 pm eine sehr kurze B-N-Bindung vorliegt [10].

Daneben ist die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl am B-Atom von drei auf vier stark ausgeprägt. Hierdurch erfährt das B-Atom zusätzlich zu einer thermodynamischen auch eine kinetische Stabilisierung, die einen weiteren nucleophilen Angriff verhindert.

Trifluormethylierte Aminoborane sind die einzigen Vertreter ihrer Klasse, die ein zu Alkenen analoges Reaktionsverhalten aufweisen. So konnte gezeigt werden, daß (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **I** zahlreiche [2+4]-, [2+3]- und [2+2]-Cycloadditionsreaktionen eingeht, desweiteren wird die hohe Reaktivität seiner B=N-Bindung durch eine Vielzahl von En-Reaktionen mit Carbonylverbindungen und Nitrilen dokumentiert [29, 30, 31, 32]. [2+1]-Cycloadditions-Reaktionen von Diazoalkanen erschließen unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung Isostere des Cyclopropans [33, 34].

---



## 2. Themenstellung

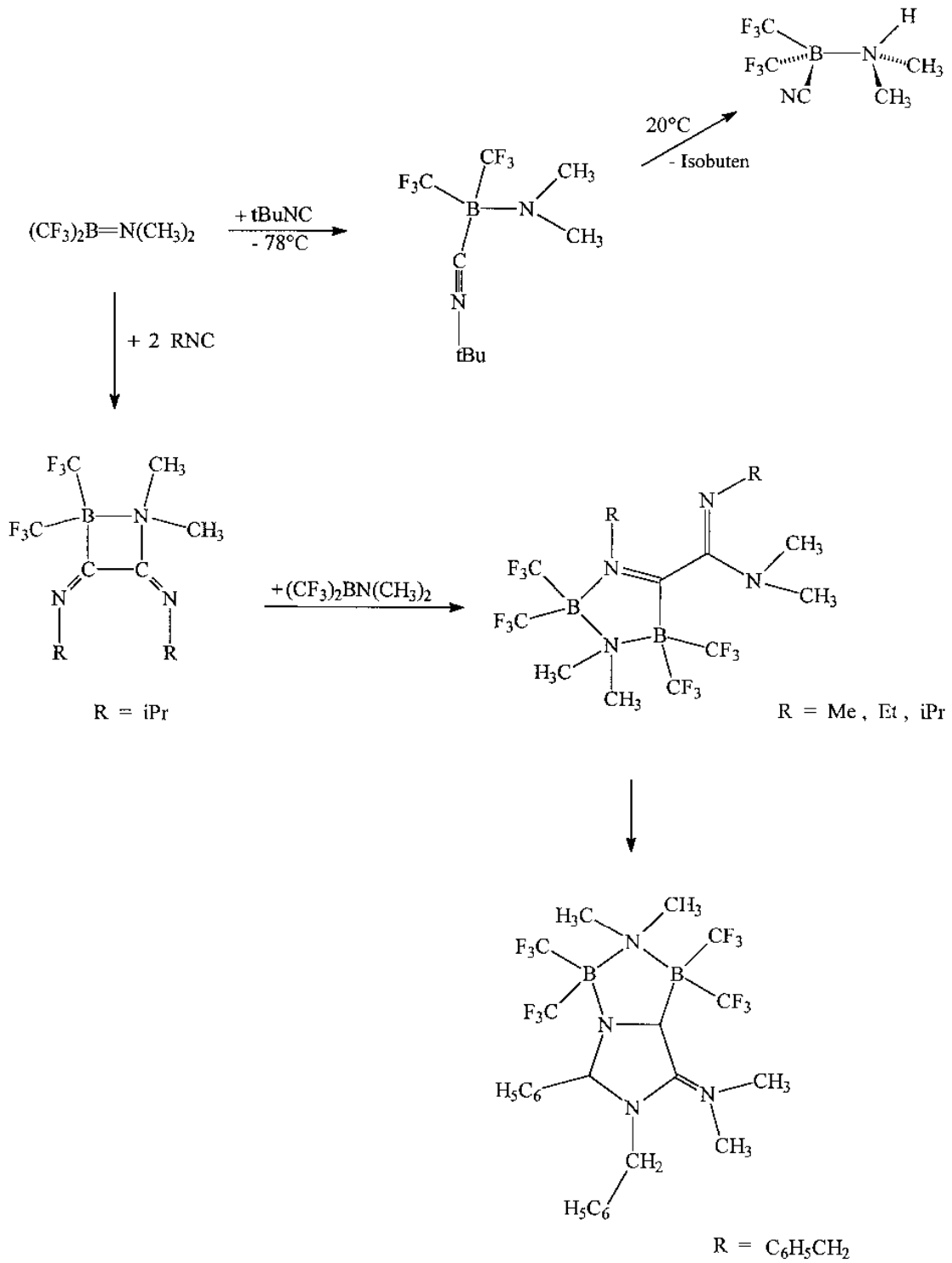
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das Reaktionsverhalten von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **I** gegenüber Carbenen, Carbenoiden und ausgewählten Heterocumulenen untersucht werden. Die umfangreiche Gruppe der Heterocumulene läßt sich, wie in Tabelle 2.1 an ausgewählten Beispielen gezeigt, systematisieren:

| Heterocumulene, die Kohlenstoffatome enthalten       |  |   |
|--|--|---|
| $C=C=X$  | $X = O$<br>$X = NR$                                  | Ketene<br>Ketenimine                                |
| $C=X=X$  | $X = N$  | Diazoverbindungen                                   |
| $X=C=X$  | $X = NR$<br>$X = S$<br>$X = O$                       | Carbodiimide<br>Kohlenstoffdisulfid<br>Kohlendioxid |
| $X=C=Y$  | $X = O, Y = S$<br>$X = RN, Y = O$<br>$X = RN, Y = S$ | Carbonylsulfid<br>Isocyanat<br>Isothiocyanat        |
| Heterocumulene, die keine Kohlenstoffatome enthalten |  |   |
| $X=X=Y$  | $X = N, Y = NR$                                      | Azide   |

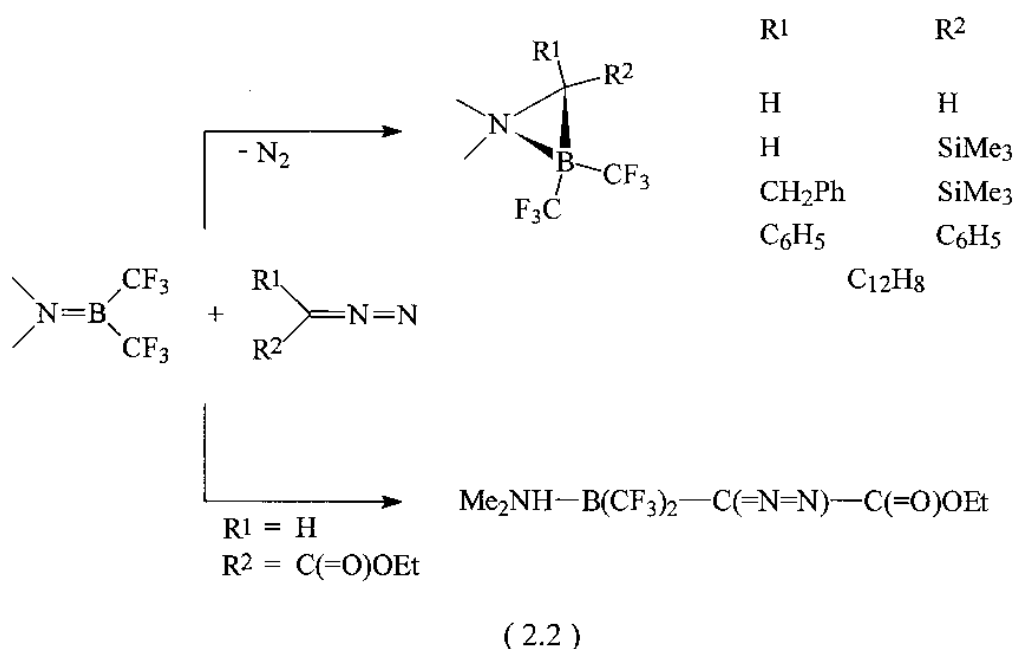
Tabelle 2.1: Systematisierung ausgewählter Heterocumulene

Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, daß **I** aufgrund der hohen Reaktivität der B=N-Doppelbindung erwartungsgemäß eine Reaktivität gegenüber Carbenquellen, wie z. B. Diazoverbindungen [33, 34], und carbenähnlichen, sogenannten carbenoiden Verbindungen, wie z. B. Isonitrilen, besitzt. Bekannt sind bisher die Reaktionen von **I** mit Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- und Benzylisonitril ( Gl. 2.1 ) [33, 35],

sowie die Produkte der Umsetzungen von I mit einigen Diazoverbindungen ( Gl. 2.2 ) [33, 34].



(2.1)



In Fortführung eigener Arbeiten [33] sollte das Reaktionsverhalten der zur Gruppe der Heterocumulene gehörenden Diazoverbindungen gegenüber **I** weitergehend untersucht werden. Zunächst sollte geklärt werden, ob Diazoverbindungen mit **I** ausschließlich unter N<sub>2</sub>-Eliminierung zu Azoniaboratocyclopropanderivaten reagieren oder ob auch Reaktionen beobachtet werden können, die unter Erhalt der Diazogruppe ablaufen. Hierzu sollten verschiedene Diazomethanderivate, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=N=N (Tabelle 2.2), mit unterschiedlicher Reaktivität synthetisiert und mit **I** zur Reaktion gebracht werden.

| R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> C=N=N | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>         |                                  |
|-------------------------------------|----------------|------------------------|----------------------------------|
|                                     | H              | Alkyl                  | aliphatische Diazomethanderivate |
|                                     | H              | Aryl                   | aromatische Diazomethanderivate  |
|                                     | R              | C(=O)OR'               | α-Diazocarbonylverbindungen      |
|                                     | R-C(=O)        | R'-C(=O)               | 2-Diazo-1,3-dioxo-verbindungen   |
|                                     | H              | P(=O)(OR) <sub>2</sub> | α-Diazophosphorylverbindungen    |

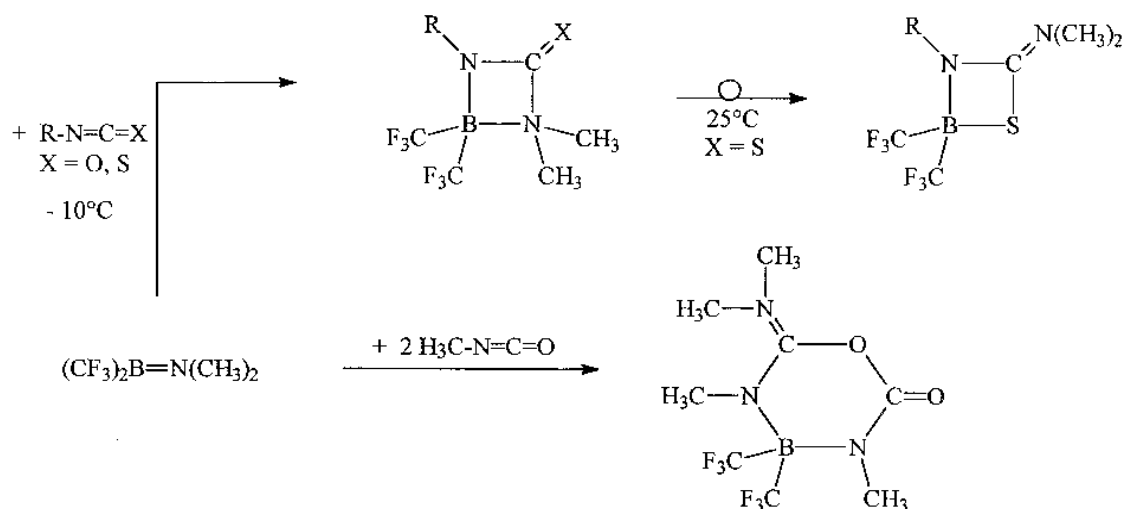
Tabelle 2.2: Diazoverbindungen

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der Reaktivität von **I** können die zum Teil thermisch instabilen Diazoverbindungen nicht in situ erzeugt, sondern müssen stets in Substanz isoliert und mit **I** zur Reaktion gebracht werden. Hierzu war es erforderlich, neue Wege bei der Reaktionsführung zu beschreiten. Die Reaktionsprodukte sollten hinsichtlich ihrer thermischen und chemischen Stabilität untersucht und mit den gängigen analytischen Verfahren (NMR- und IR-spektroskopisch, sowie massenspektrometrisch und elementaranalytisch) charakterisiert werden.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, das Reaktionsverhalten von **I** gegenüber carbenoiden und nitrenoiden Verbindungen exemplarisch zu untersuchen. Hierzu sollten unterschiedliche Carben-Vorstufen, wie z. B.  $\text{CF}_3\text{SiF}_3$ , sowie metallorganische- und Carbenkomplexe, wie z. B.  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ ,  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}]$  und  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}]$ , synthetisiert und mit **I** zur Reaktion gebracht werden.

Um das Reaktionsverhalten gegenüber nitrenoiden Verbindungen zu untersuchen, sollten unterschiedliche organische Azide synthetisiert und mit **I** umgesetzt werden. Auch hier war es erforderlich, die zum Teil thermisch instabilen Azide in Substanz zu isolieren.

Es ist bekannt, daß die Reaktion von **I** mit Isocyanaten und Isothiocyanaten im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zur Bildung von Heterocyclobutanderivaten führt ( Gl. 2.3 ) [29].



(2.3)

Im weiteren Verlauf der Arbeit galt es zu untersuchen, welche Heterocumulene-Systeme außer den bereits erwähnten zu Reaktionen mit **I** befähigt sind. Im Erfolgsfalle sollte das Substitutionsmuster der Reaktionspartner systematisch variiert werden, um auch hier die Grenzen möglicher Reaktionen mit **I** zu ermitteln. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sollten hinsichtlich ihrer thermischen und chemischen Stabilität untersucht und charakterisiert werden.

Allgemein sollte versucht werden, die dargestellten Substanzen röntgenographisch zu untersuchen, um so Einblicke in die Konstitution und die Bindungsverhältnisse der Reaktionsprodukte zu erhalten.

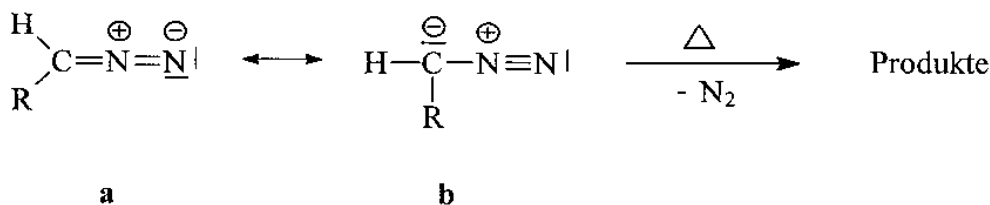
---

### 3. Reaktionen von **I** mit Diazoverbindungen

#### 3. 1. Diazomethanderivate

Für die Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von **I** gegenüber Diazomethanderivaten war die Synthese einer Reihe von typischen Vertretern dieser Stoffklasse erforderlich. Durch gezielte Substituentenvariation läßt sich die Stabilität von Diazomethanderivaten stark beeinflussen. Betrachtet man die mesomeren Grenzformeln **a** und **b**, so wird klar, daß es bevorzugt aus **b** heraus zu einer Stickstoffabspaltung kommen kann.

Substituenten mit Elektronenakzeptorcharakter, die die negative Ladung in **b** zu delokalisieren vermögen, sollten die thermische Stabilität herabsetzen [36a].



(3.1)

Zu diesen die Stabilität beeinflussenden Substituenteneffekten kommen Einflüsse von Lösungsmitteln und Katalysatoren hinzu.

Bis heute existiert kein allgemeingültiges Konzept zur Abschätzung der Stabilität von Diazoverbindungen. Die Stabilität läßt sich jedoch aufgrund kinetischer Messungen ( volumetrische [37] und manometrische Stickstoffmessungen [38], sowie IR oder VIS-optische Messungen [39] ) abschätzen. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die

unterschiedliche Stabilität von ausgewählten Diazomethanderivaten bzw. Diazocarbonsäureestern [40a].

| Formel           | Bezeichnung               | Haltbarkeit bei +16°C unverdünnt | Zersetzung in siedendem Xylol | Zersetzung mit Essigsäure |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| $C_6H_5CHN_2$    | Phenyldiazomethan         | einige Tage                      | sehr lebhaft                  | heftig                    |
| $(C_6H_5)_2CN_2$ | Diphenyldiazomethan       | 1 Woche                          | sehr lebhaft                  | rasch                     |
| $N_2CHCOOEt$     | Diazoessigsäureethylester | haltbar                          | langsam                       | langsam                   |
| $N_2C(COOEt)_2$  | Diazomalonsäureester      | sehr beständig                   | nahezu beständig              | langsam                   |

Tabelle 3.1: Überblick über die unterschiedliche Stabilität von ausgewählten Diazomethanderivaten bzw. Diazocarbonsäureestern

Diazomethanderivate sind durch eine Vielzahl unterschiedlicher präparativer Methoden zugänglich. Typisch zur Synthese von substituierten Diazomethanen sind die Oxidation von Hydrazonen [36b], die Reaktion von aktivierten Methylenverbindungen mit Tosylazid [36c], die Zersetzung von N-Nitroso-Verbindungen [36d], die Diazotierung von Aminen [36e] und die Vakuumpyrolyse von Tosylhydrazonsalzen [36f]. Die meisten der aufgeführten Methoden sind nur bedingt zur Präparation der reinen, solvensfreien Diazoverbindungen geeignet, da die Synthesewege häufig uneffizient, unbequem und risikoreich sind [41].

Da **I** sehr reaktiv ist, müssen die Diazoverbindungen in hoher Reinheit dargestellt werden. Die Synthese und die Umsetzungen von Diazomethanderivaten sollten aufgrund der Toxizität und der Explosivität dieser Verbindungen routinemäßig unter Anwendung geeigneter Sicherheitsmaßnahmen erfolgen.

Die für diese Arbeit benötigten monosubstituierten Diazomethanderivate  $RCHN_2$  wurden mit Ausnahme von  $F_3CHCN_2$ , welches durch Diazotierung von  $F_3CCH_2NH_3^+Cl^-$  mit Natriumnitrit dargestellt wurde [42], durch Vakuumpyrolyse der

entsprechenden Natriumtosylhydrazonate dargestellt. Hierzu wurden die frisch destillierten Aldehyde RCHO mit Tosylhydrazin umgesetzt und das aus dieser Reaktion erhaltene Tosylhydrazon mit Natriummethanolat in das entsprechende Natriumtosylhydrazonat überführt. Anschließend wurde bei ca. 90-120°C im Hochvakuum<sup>1</sup> pyrolysiert [43, 44]. Diese Reaktion liefert die Produkte in hohen Ausbeuten und frei von Lösungsmitteln.

Bei der Präparation von Diazomethanderivaten durch Vakuumpyrolyse treten zwei Schwierigkeiten auf. Nach der Überführung des Tosylhydrazons in das entsprechende Natriumtosylhydrazonat muß das Lösungsmittel Methanol quantitativ entfernt werden, da sich auch Spuren des Lösungsmittels nach der Pyrolyse nur schwer entfernen lassen. Um die Diazoverbindung zu reinigen, ist es erforderlich, diese mehrfach im Hochvakuum umzukondensieren. Hierbei kommt es jedoch oftmals zur Zersetzung der Diazoverbindung.

Das zweite Problem ist die thermische Zersetzung instabiler Diazomethanderivate unter Stickstoffabspaltung während der Pyrolysereaktion, die häufig zu Ausbeuteverlusten führt.

Die Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht über die Eigenschaften der dargestellten Diazomethanderivate.

| Diazoverbindung                                | Eigenschaften         |
|--|-----------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{N}_2$        | hellgelbe Flüssigkeit |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{N}_2$         | hellgelbe Flüssigkeit |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}_2$     | rote Flüssigkeit      |
| 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}_2$ | rote Flüssigkeit      |
| 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}_2$ | rote Flüssigkeit      |
| 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}_2$ | rote Flüssigkeit      |
| $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{N}_2$     | goldgelbe Flüssigkeit |
| $\text{F}_3\text{CCH}=\text{N}_2$              | gelbe Flüssigkeit     |

Tabelle 3.2: Synthetisierte Diazomethanderivate

<sup>1</sup> mit Hochvakuum ist hier und im folgenden  $p = 10^{-2} - 10^{-3}$  mbar gemeint



Präparativ gut zugänglich hingegen sind die stabilen Diaryldiazomethane. Ihre besondere Stabilität läßt sich auf elektronische Wechselwirkungen zwischen der Diazo-Gruppe und dem  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten zurückführen, die eine Stabilisierung des gesamten Moleküls bewirken [45, 46].

Die für die Untersuchungen benötigten Diaryldiazomethanderivate wurden durch Oxidation der entsprechenden Ketonhydrazone dargestellt. Diese sind wiederum durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Hydrazin zugänglich. Die Oxidation kann mit Hilfe von Metalloxiden wie z. B. Silberoxid, Quecksilber(II)oxid, Manganoxid oder aber mit Peressigsäure in Gegenwart einer starken Base erfolgen [36b, 47].

Die für diese Arbeit benötigten Diaryldiazomethanderivate wurden durch Oxidation der entsprechenden Ketonhydrazone mit Silberoxid in abs. Pentan dargestellt.

Die Tabelle 3.3 bietet eine Übersicht über die Eigenschaften der beiden dargestellten Diaryldiazomethanderivate.

| Diazoverbindung     | Farbe der KW-Lösung | Zersetzungspunkt [°C] |
|---------------------|---------------------|-----------------------|
| Diphenyldiazomethan | violett             | 35                    |
| 9-Diazo-fluoren     | rot                 | 98                    |

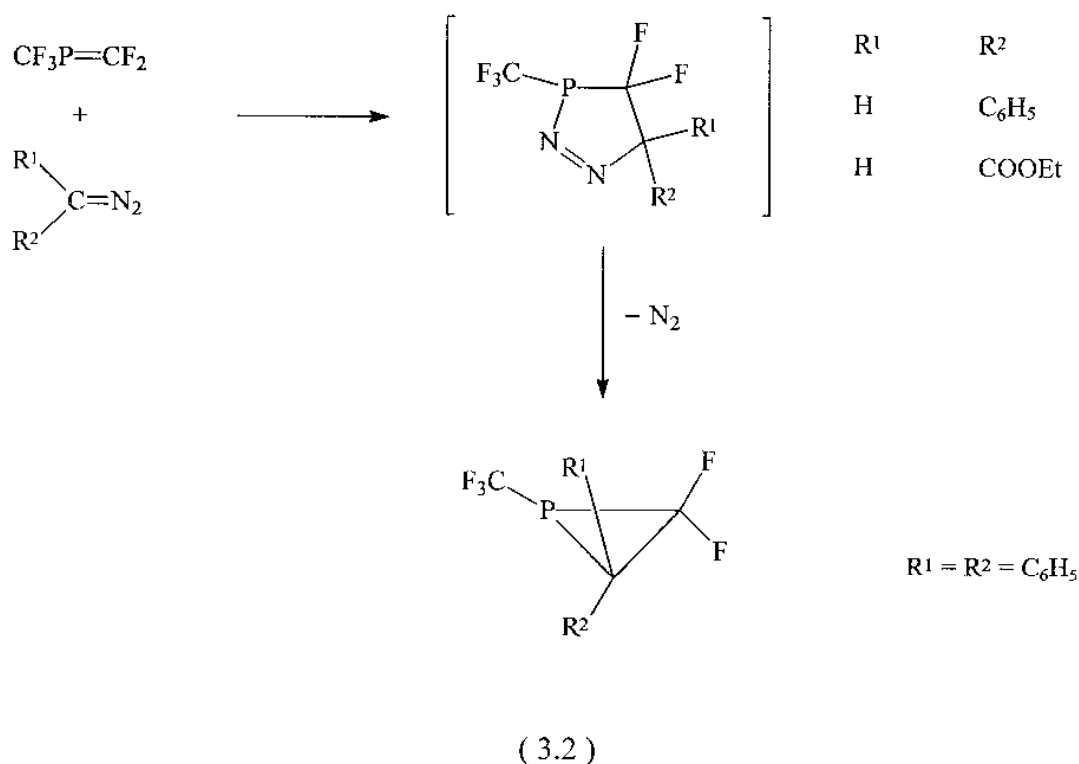
Tabelle 3.3: Synthetisierte Diaryldiazomethanderivate

Die Diaryldiazomethane sind feste, intensiv gefärbte Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen. Die Zersetzung gibt sich durch Entfärbung der Substanz und Abspaltung von Stickstoff zu erkennen. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  sind die Substanzen über längere Zeit lagerfähig.

### 3. 1. 1. Reaktionen von Diazomethanderivaten an ausgewählten Beispielen

Monosubstituierte Diazomethane reagieren mit Heteroatom-C-Doppelbindungssystemen, wie z. B. Perfluor-2-phosphapropen,  $\text{CF}_3\text{P}=\text{CF}_2$ , im Sinne einer [3+2]-Cycloaddition zu heteroatomsubstituierten Fünfringsystemen [48].

Im Falle disubstituierter Diazomethanderivate, z. B.  $R^1=R^2=Ph$ , beobachtet man die Bildung eines Dreiringheterocyclus unter Stickstoffabspaltung ( Gl. 3.2 ) [49].



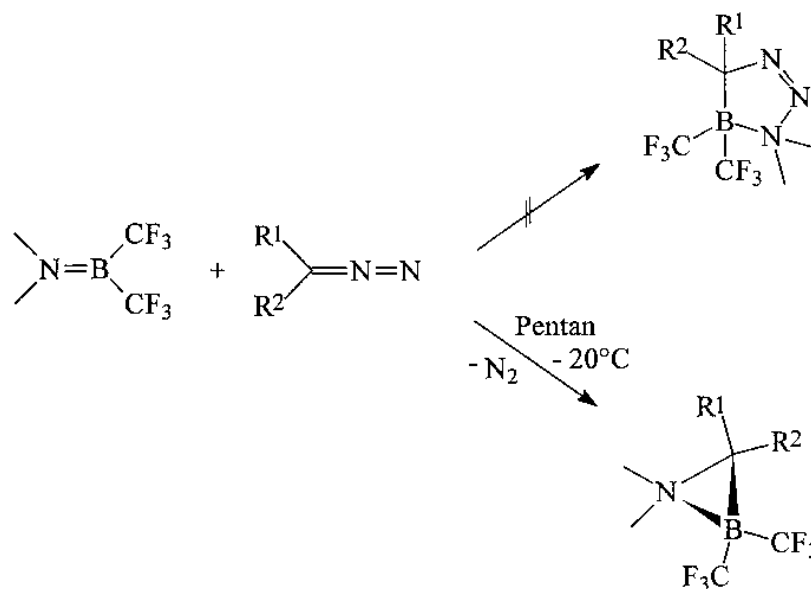
Die Reaktionen der mono- und disubstituierten Diazomethane  $R^1R^2CN_2$  ( mit  $R^1=H$ ,  $CH_2C_6H_5$ ,  $Ph$ ,  $C_{12}H_8$  und  $R^2=H$ ,  $SiMe_3$ ,  $Ph$  ) mit **I** wurden bereits untersucht [33, 34, 50]. Sie verläuft unter Abspaltung von Stickstoff in einer formalen [2+1]-Cycloaddition und führt in quantitativer Ausbeute zu neuartigen Azoniaboratacyclopropanen.

Azoniaboratacyclopropane sind die ersten bekannten BNC-Dreiringe, bei denen vierfach koordinierte Bor- und Stickstoffatome vorliegen. Sie stellen die BNC-Isostere des Cyclopropanes dar, während entsprechende Isostere des Cyclopropens bereits länger bekannt sind [51].

### 3. 1. 2. Umsetzungen von **I** mit Diazomethanderivaten

Die in dieser Arbeit untersuchten Diazomethanderivate ( Tab. 3.2 ) reagieren mit **I** in einer nucleophilen Substitutionsreaktion unter spontaner Freisetzung von Stickstoff

quantitativ zu Azoniaboratacyclopropanderivaten ( Tab. 3.4). Die Bildung eines [2+3]-Primäradduktes kann ausgeschlossen werden ( Gl. 3.3 ).



( 3.3 )

| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                    | Produkt     |
|----------------|-----------------------------------|-------------|
| H              | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <b>II</b>   |
| H              | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | <b>III</b>  |
| H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | <b>IV</b>   |
| H              | 2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F | <b>V</b>    |
| H              | 3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F | <b>VI</b>   |
| H              | 4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F | <b>VII</b>  |
| H              | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>     | <b>VIII</b> |

Tabelle 3.4: Neu synthetisierte Azoniaboratacyclopropanderivate

Die Umsetzungen wurden in trockenem Pentan bei -20°C durchgeführt. Als Indiz für den Ablauf der Reaktion diente die spontane Entfärbung der Reaktionsmischung.

$\text{CF}_3\text{CHN}_2$  reagiert hiervon abweichend mit **I** zu einem Produktgemisch. Eine Erklärung hierfür könnte die durch die Trifluormethylgruppe herabgesetzte Nucleophilie des C-Atoms sein.

### 3. 1. 3. NMR-Spektren

Keine andere Analysenmethode ist bei trifluormethylierten Bor-Verbindungen so aussagefähig wie die Kernresonanzspektroskopie. Die Kernresonanzspektren von Bis(trifluormethyl)aminoboran-Addukten zeigen einige charakteristische Merkmale. Die Methylgruppen der Dimethylaminogruppe rufen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Resonanzen hervor, die sehr lagekonstant sind. Die Signale der Methylprotonen erscheinen in einem Bereich von  $\delta = 2.5 - 3.0$  ppm und die Methyl-C-Atome finden sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei Werten von ca.  $\delta = 40$  ppm. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = -60$  bis  $-70$  ppm.

Das Quadrupolmoment der Bor-Isotope ( $^{11}\text{B}$  (80.42%):  $I = 3/2$ ;  $^{10}\text{B}$  (19.58%):  $I = 3$ ) führt zu einer starken Signalverbreiterung. So zeigt z. B. der an das Bor-Atom gebundene BC-Kohlenstoff im Spektrum meist nur ein breites Signal ohne erkennbare Aufspaltung. Im Falle der  $\text{CF}_3$ -C-Atome führt dieser Effekt dazu, daß deren Resonanzen, die bei  $\delta = \text{ca. } 130$  ppm liegen, routinemäßig nicht beobachtbar sind. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist die  $^2J_{\text{BF}}$ -Kopplung meist nur andeutungsweise erkennbar. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann man in der Regel nur ein breites Singulett beobachten.

Die NMR-Daten von **II** – **VIII** sind in den Tabellen 3.5 und 3.6 zusammengefaßt.

Das asymmetrische Dreiring-C-Atom bewirkt die Diastereotopie der Dimethylaminogruppen. Hierdurch werden sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jeweils getrennte Signale hervorgerufen. Auch die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Dreiringheterocyclen **II** bis **VIII** zeigen für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen aufgrund der asymmetrischen Ring-C-Atome zwei getrennte Resonanzen. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **VIII** ist von höherer Ordnung. Aufgrund der Breite der Signale läßt sich das Spektrum nicht mit Hilfe einer Spektren-Simulation lösen. Die Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum  $\delta$  (**B**) =  $-15$  bis  $-17$  ppm zeigen eindeutig vierfach koordiniertes Bor an.

Diese werden allgemein bei  $\delta = -15$  bis  $-17$  ppm gefunden; die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen dreifach- und vierfach koordiniertem Bor,  $\Delta\delta$  ( B ), beträgt ca. 40 ppm [50].

|   | <b>II</b>     | <b>III</b>    |
|---|---------------|---------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>                      |               |               |
| $\delta$ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 2.77 / 2.82   | 2.82 / 2.91   |
| $\delta$ (CH)                                 | 1.82          | 2.01          |
| $\delta$ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.05          |               |
| $\delta$ CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 1.00 / 1.13   |               |
| <sup>3</sup> J <sub>HH</sub>                  | 6.3           |               |
| $\delta$ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               | 1.17          |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>                     |               |               |
| $\delta$ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 40.1 / 49.2   | 41.7 / 51.0   |
| $\delta$ (BC)                                 | 61 br         | 65 br         |
| $\delta$ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 24.8          |               |
| $\delta$ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 20.6 / 23.9   |               |
| $\delta$ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               | 33.2          |
| $\delta$ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               | 30.6          |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>                     |               |               |
| $\delta$ (BCF <sub>3</sub> )                  | -57.7 / -60.5 | -53.1 / -58.9 |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>                     |               |               |
| $\delta$ (B)                                  | -17.3         | -15.5         |

Tabelle 3.5: NMR-Daten von **II** und **III**; Messungen in CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHCl<sub>3</sub>  $\delta = 7.27$  ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CDCl<sub>3</sub>  $\delta = 77.0$  ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

$\delta$  in [ppm],  $J$  in [Hz]

|                                       | <b>IV</b>     | <b>V</b>      | <b>VI</b>     | <b>VII</b>    | <b>VIII</b>   |
|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |               |               |               |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.48 / 3.04   | 2.50 / 3.03   | 2.51 / 3.04   | 2.46 / 3.02   | 2.65 / 3.09   |
| δ (CH)                                | 3.48          | 3.37          | 3.44          | 3.42          | 3.11          |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 7.2 - 7.4     | 7.1 - 7.4     | 7.1 - 7.4     | 7.1 - 7.3     |               |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |               |               |               |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 41.9 / 49.0   | 41.1 / 48.3   | 42.0 / 49.1   | 41.8 / 48.9   | 41.8 / 48.8   |
| δ (BC)                                | 57 br         | 50 br         | 55.8          | 56            | 44            |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 128.6         | 115.0         | 116.0         | 115.6         | 106.1         |
|                                       | 128.8         | 118.6         | 118.8         | 126.5         | 137.9         |
|                                       | 130.7         | 124.5         | 127.7         | 133.8         | 142.0         |
|                                       | 131.9         | 131.3         | 130.2         | 163.0         | 146.7         |
|                                       |               | 134.3         | 133.1         |               |               |
|                                       |               | 163.4         | 162.6         |               |               |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |               |               |               |               |               |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                 | -55.5 / -60.1 | -56.2 / -60.6 | -56.0 / -60.7 | -55.5 / -60.2 | -59.6 / -60.9 |
| δ (C <sub>6</sub> F <sub>n</sub> )    |               | -113.1        | -112.8        | -112.3        | -137.2        |
|                                       |               |               |               |               | -151.6        |
|                                       |               |               |               |               | -161.2        |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |               |               |               |               |               |
| δ (B)                                 | -15.1         | -16.9         | -16.8         | -14.6         | -15.7         |

Tabelle 3.6: NMR-Daten von **IV** bis **VIII**; Messungen in CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

## 3. 1. 4. Massenspektren

Die Massenspektren von Trifluormethylbor-Verbindungen werden durch einige charakteristische Fragmente geprägt. Diese Bruchstücke enthalten Bor und können daher anhand der 1:4-Intensitätsverteilung der Borisotope ( $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 19.58\% / 80.42\%$ ) identifiziert werden.

In Tabelle 3.7 sind diese typischen Fragmente mit ihren  $m/z$ -Werten aufgeführt.

| [Fragment] <sup>+</sup>                   | $m/z$            |
|---|------------------|
| $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$                | $\text{M} - 69$  |
| $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_5]^+$       | $\text{M} - 119$ |
| $[\text{CF}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_2]^+$ | 124              |
| $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+$ | 94               |
| $[\text{F}_2\text{BNC}_2\text{H}_5]^+$    | 92               |
| $[\text{FBN}(\text{CH}_3)_2]^+$           | 74               |

Tabelle 3.7: Charakteristische Fragmente von Trifluormethylbor-Verbindungen im Massenspektrum

Die Peaks mit den höchsten  $m/z$ -Werten stammen von Bruchstücken, die durch Abspaltung von  $\text{CF}_3$ - bzw.  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Radikalen aus dem Molekülion entstanden sind. Die Fragmente  $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{F}_2\text{BNC}_2\text{H}_5]^+$  und  $[\text{FBN}(\text{CH}_3)_2]^+$  sind in den Spektren mit hoher Intensität vertreten und bilden nicht selten den Basispeak. In vielen Fällen läßt sich der Molpeak mit einer Intensität von 1 - 5% beobachten.

Die charakteristischen Fragmente von **II** bis **VIII** können mit Intensitäten und  $m/z$ -Werten den Tabellen 3.8 und 3.9 entnommen werden.

Mit Ausnahme des tert.-Butylderivates **III** bildet das Fragment  $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$  bei allen Azoniaboratacyclopropanen in den Massenspektren den Basispeak. Bei dem tert.-Butylderivat wird der Basispeak durch die  $\text{C}_4\text{H}_9$ -Gruppe gebildet.

| [Fragment] <sup>+</sup>  | II  |      | III |      |
|--|-----|------|-----|------|
|  | m/z | Int. | m/z | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   |     |      | 263 | 3    |
| [M-CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  |     |      | 213 | 4    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                                      | 149 | 3    | 163 | 2    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                      | 130 | 4    |     |      |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup>   | 106 | 60   |     |      |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sup>+</sup>    |     |      | 106 | 39   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 100 | 100  |     |      |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                    | 94  | 36   | 94  | 52   |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                       | 92  | 24   | 92  | 31   |
| [FBN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                   | 74  | 11   | 74  | 19   |
| [C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup>                                       |     |      | 70  | 51   |
| [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>  |     |      | 57  | 100  |
| [HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 45  | 33   | 45  | 56   |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 44  | 66   | 44  | 79   |
| [N(CH <sub>3</sub> )CH] <sup>+</sup>   | 42  | 18   |     |      |

Tabelle 3.8: Charakterist. Fragmente von II und III ; relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>   | IV  |      | V   |      | VI  |      | VII |      | VIII |      |
|---|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|
|   | m/z | Int. | m/z | Int. | m/z | Int. | m/z | Int. | m/z  | Int. |
| [M] <sup>+</sup>  | 283 | 3    | 301 | 2    | 301 | 3    | 301 | 3    |      |      |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>   | 214 | 15   | 232 | 7    | 232 | 4    | 232 | 21   | 304  | 5    |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BFCFNHCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>               | 168 | 23   |     |      |     |      |     |      |      |      |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                   | 164 | 33   | 182 | 4    | 182 | 4    | 182 | 4    | 254  | 4    |
| [F <sub>2</sub> CCHC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                   |     |      |     |      |     |      |     |      | 230  | 43   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  |     |      |     |      |     |      |     |      | 224  | 100  |
| [FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BFCFNHCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>              |     |      | 186 | 19   | 186 | 18   |     |      |      |      |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F] <sup>+</sup> |     |      | 152 | 100  | 152 | 100  | 152 | 100  |      |      |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 134 | 100  |     |      |     |      |     |      |      |      |
| [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>                                    |     |      | 109 | 5    | 109 | 6    | 109 | 30   |      |      |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                 | 94  | 4    |     |      |     |      | 94  | 2    |      |      |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                    | 92  | 22   | 92  | 25   | 92  | 13   | 92  | 4    | 92   | 26   |
| [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 91  | 19   |     |      |     |      |     |      |      |      |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 77  | 17   |     |      |     |      |     |      |      |      |
| [FBN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                | 74  | 80   | 74  | 18   | 74  | 22   | 74  | 60   | 74   | 27   |
| [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 51  | 23   |     |      |     |      | 51  | 3    |      |      |
| [HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 45  | 16   | 45  | 6    | 45  | 4    | 45  | 25   |      |      |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                  | 44  | 16   | 44  | 6    | 44  | 5    | 44  | 70   |      |      |
| [N(CH <sub>3</sub> )CH] <sup>+</sup>  | 42  | 77   | 42  | 21   | 42  | 20   | 42  | 68   | 42   | 38   |

Tabelle 3.9: Charakterist. Fragmente von IV bis VIII ; relative Intensität (Int.) in [%]



### 3. 1. 5. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Azoniaboratacyclopropane **II** bis **VIII** sind farblose Feststoffe, die gut in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich sind. In unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan sind sie dagegen unlöslich. Aufgrund der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Verbindungen lassen sich keine genauen Schmelzpunkte ermitteln.

### 3. 1. 6. Experimentelles

#### Darstellung von **II** – **VIII**

Durch Vakuumpyrolyse der Natriumtosylhydrazonate bei ca. 90-120°C wird die Diazoverbindung generiert. Die intensiv farbige Verbindung wird in einer -78°C Kühlfalle (Trockeneis / Ethanol) aufgefangen. Nach Beendigung der Pyrolyse wird die Diazoverbindung durch mehrfaches Umkondensieren möglichst quantitativ von eventuell mitgerissenem Methanol befreit und mit 10 ml abs. Pentan gemischt.

Dann werden in Schichten die äquimolare Menge **I** und ca. 10 ml abs. Pentan zukondensiert. Anschließend wird die Apparatur ( Abbildung 3.1 ) mit trockenem Stickstoff belüftet und das Reaktionsgemisch unter Rühren vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Bereits unterhalb Raumtemperatur beginnt die Reaktion, was sich durch spontane Entfärbung der Reaktionslösung und heftige Stickstoffentwicklung zu erkennen gibt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgezogen.

Die erhaltenen Feststoffe **II** - **VIII** werden aus  $\text{CHCl}_3$  / Pentan ( 1:1 Gemisch ) umkristallisiert. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen erfolgte die Charakterisierung ausschließlich kernresonanzspektroskopisch und massenspektrometrisch.

---

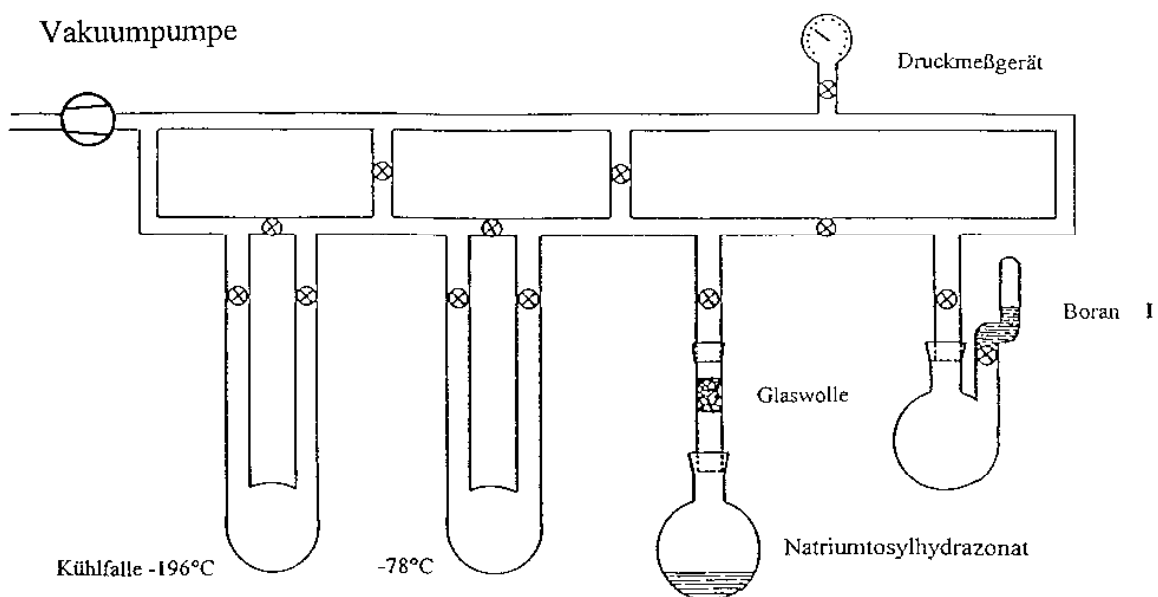


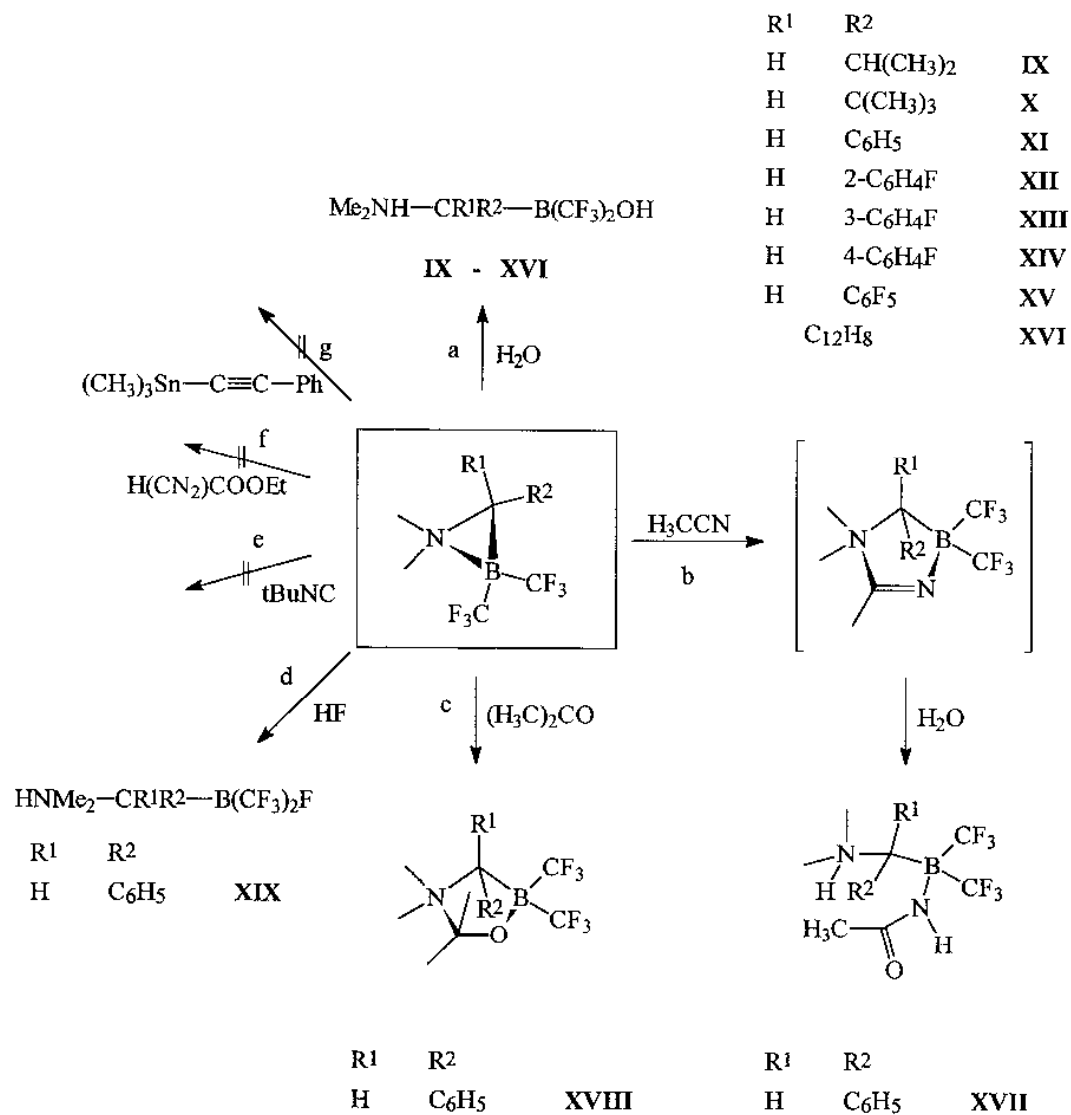
Abbildung 3.1: Vakuumapparatur zur Darstellung von Diazoverbindungen

### 3. 2. Ringöffnungsreaktionen von Azoniaboratacyclopropanen

Im Gegensatz zu (Dimethylamin)bis(trifluormethyl)boranen,  $R(F_3C)_2B-NMe_2H$  mit  $R=Alkyl, Aryl, CF_3$ , welche thermisch und gegenüber Dissoziation sehr stabil sind, zeigt die B-N-Bindung in Azoniaboratacyclopropanen eine größere Reaktivität. Vorausgegangene Arbeiten haben gezeigt, daß die bislang untersuchten Azoniaboratacyclopropane gegenüber einer Vielzahl von Reagenzien, wie z. B. Wasser, Nitrilen, Carbonylverbindungen und Isonitrilen, Reaktivität aufweisen [33, 50]. Es war daher von Interesse, exemplarisch zu überprüfen, ob bei den neu synthetisierten Azoniaboratacyclopropanen **II** bis **VIII** ein ähnliches Reaktionsverhalten zu beobachten ist (Gl. 3.4).

- a) Mit Ausnahme von 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3,3-diphenyl-azoniaboratacyclopropan [33] reagieren die Azoniaboratacyclopropane mit  $H_2O$  quantitativ unter Spaltung der B-N-Bindung zu den entsprechenden Ringöffnungsprodukten  $(CF_2)_2B(OH)-CR^1R^2-HNMe_2$  **IX** bis **XVI**. Bei 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3,3-diphenyl-azoniaboratacyclopropan ist die Spaltung der B-N-Bindung kinetisch gehindert, so daß die Verbindung problemlos an der Luft gehandhabt werden kann.
- b) Durch Reaktion von **IV** mit trockenem Acetonitril und nachfolgende Hydrolyse erhält man die Verbindung **XVII**. Dabei addiert sich im ersten Schritt die Nitrilkomponente im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an **IV**. Anschließend reagiert der Heterocyclus, auf dessen Isolierung verzichtet wurde, unter  $H_2O$ -Addition zu **XVII**.
- c) Aceton insertiert in die B-N-Bindung von **IV** unter Bildung des entsprechenden 1-Oxa-4-azonia-2-borata-cyclopentanderivates **XVIII**.
- d) Bei der Umsetzung von **IV** mit wasserfreiem Fluorwasserstoff läßt sich die Bildung des Ringöffnungsproduktes **XIX** kernresonanzspektroskopisch nachweisen. Das Ringöffnungsprodukt bildet sich jedoch nur in sehr geringem Umfang.

e) - g) Bei den Umsetzungen von IV mit tBuNC, H(CN<sub>2</sub>)COOEt und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCCPh ließen sich keine Reaktionen beobachten ( NMR-Kontrolle ).



( 3.4 )

## 3. 2. 1. NMR-Spektren

In den Tabellen 3.10, 3.11 und 3.12 sind die NMR-Daten der Verbindungen **IX** bis **XIX** zusammengefaßt.

|  | <b>IX</b>     | <b>X</b>      |
|--|---------------|---------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>               |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 2.77 / 2.89   | 2.88 / 2.99   |
| <sup>3</sup> J <sub>HH</sub>           | 5.5           |               |
| δ (CH)                                 | 2.30          | 2.62          |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 1.04 / 1.17   |               |
| <sup>3</sup> J <sub>HH</sub>           | 6.5           |               |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               | 1.17          |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.15          |               |
| δ (NH)                                 | 8.4           | 8.7           |
| δ (OH)                                 | 2.2           | 2.3           |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>              |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 38.9/47.8     | 42.5 / 48.1   |
| δ (BC)                                 | 70.5          | 74.7          |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 21.7/24.7     |               |
| δ (CCH <sub>3</sub> )                  |               | 30.6          |
| δ (CCH <sub>3</sub> )                  |               | 35.3          |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 27.3          |               |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>              |               |               |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                  | -65.1 / -68.2 | -64.3 / -67.3 |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>              |               |               |
| δ (B)                                  | -9.2          | -7.8          |

Tabelle 3.10: NMR-Daten von **IX** und **X**; Messungen in CD<sub>3</sub>CN

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CN δ = 1.95 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CD<sub>3</sub>CN δ = 1.30 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCI<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

|                                       | XI          | XII         | XIII        | XIV         | XV          | XVI                        |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |             |             |             |             |             |                            |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.59 / 2.74 | 2.88 / 2.99 | 2.91 / 3.00 | 2.62 / 2.77 | 2.73 / 3.02 | 2.64                       |
| δ (CH)                                | 3.63        | 4.21        | 3.76        | 3.66        | 4.03        |                            |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 7.36 / 7.49 | 7.16 / 7.40 | 7.11 / 7.39 | 7.12 / 7.56 |             | 7.37 / 7.47<br>7.82 / 7.87 |
| δ (NH)                                | 7.05        | 7.72        | 7.68        | 7.0         | 7.2         | 7.2                        |
| δ (OH)                                | 1.71        | 2.2         | 2.1         | 2.2         | 2.30        | 2.16                       |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |             |             |             |             |             |                            |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 41.6/45.7   | 42.5/46.8   | 42.6/46.8   | 41.6/45.8   | 44.4/47.3   | 41.8                       |
| δ (BC)                                | 68.7        | 59.1        | 69.0        | 67.9        | 57.2        | 75.9                       |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 128.9       | 116.5       | 116.3       | 115.6       | 112.9       | 120.8                      |
|                                       | 129.2       | 122.4       | 120.9       | 130.4       | 138.4       | 128.0                      |
|                                       | 133.7       | 125.1       | 130.5       | 135.8       | 141.4       | 128.1                      |
|                                       | 134.0       | 131.7       | 130.9       | 163.8       | 146.2       | 129.7                      |
|                                       |             | 135.9       | 138.0       |             | 146.9       | 142.8                      |
|                                       |             | 163.5       | 163.8       |             |             | 143.3                      |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |             |             |             |             |             |                            |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                 | -60.2       | -66.5       | -66.1       | -66.3       | -69.4       | -65.2                      |
|                                       | -63.7       | -69.6       | -69.4       | -69.4       | -69.5       |                            |
| δ(C <sub>6</sub> F <sub>n</sub> )     |             | -117.1      | -115.7      | -116.3      | -136.2      |                            |
|                                       |             |             |             |             | -143.0      |                            |
|                                       |             |             |             |             | -157.4      |                            |
|                                       |             |             |             |             | -164.8      |                            |
|                                       |             |             |             |             | -165.5      |                            |
| <sup>2</sup> J <sub>BF</sub>          |             | 25.8        | 25.7        | 25.7        | 26.3        | 26.7                       |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |             |             |             |             |             |                            |
| δ (B)                                 | -6.9        | -8.0        | -8.1        | -6.8        | -8.0        | -6.6                       |

Tabelle 3.11: NMR-Daten von **XI** bis **XVI**; Messungen in CD<sub>3</sub>CN<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CD<sub>2</sub>HCN δ = 1.95 ppm<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CD<sub>3</sub>CN δ = 1.30 ppm<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFC<sub>3</sub><sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

|                                       | <b>XVII</b> | <b>XVIII</b> | <b>XIX</b> |
|---------------------------------------|-------------|--------------|------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |             |              |            |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |             | 1.64/1.71    |            |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  | 2.06        |              |            |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.43/2.67   | 2.65/2.76    | 2.70       |
| δ (CH)                                | 3.78        | 4.26         | 4.33       |
| δ (NH)                                | 5.86        |              |            |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )    | 7.35-7.41   | 7.38-7.58    | 7.3-7.5    |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |             |              |            |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |             | 24.8         |            |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  | 24.3        |              |            |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 40.5/45.3   | 42.7/46.7    | 44.4       |
| δ (BC)                                | 68.2        | 75.0         |            |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )    | 117.7       | 128.1        | 128.7      |
|                                       | 128.3       | 128.6        | 130.0      |
|                                       | 128.7       | 131.9        | 130.9      |
|                                       | 133.3       | 134.2        | 133.2      |
| δ (C=O)                               | 179.0       |              |            |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |             |              |            |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                 | -63.1/-65.9 | -64.1/-67.4  | -66.5      |
| δ (BF)                                |             |              | -202.6     |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |             |              |            |
| δ (B)                                 | -11.5       | -6.5         | -7.1       |

Tabelle 3.12: NMR-Daten von **XVII** bis **XIX** ; Messungen in CD<sub>3</sub>CN (**XVII**),  
(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**XVIII**) und CDCl<sub>3</sub> (**XIX**)

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interne Standards CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CN δ = 1.95 ppm,  
(CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm, bzw. CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interne Standards CD<sub>3</sub>CN δ = 1.30 ppm,  
(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm, bzw. CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

Die NMR-Spektren der Hydrolyseprodukte **IX** bis **XVI** zeigen einige Besonderheiten. Aufgrund der Chiralität des Kohlenstoffs sind die beiden N-CH<sub>3</sub>-Gruppen diastereotop. Die Protonen sind damit magnetisch inäquivalent und sollten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen besitzen. Im Falle von **IX** bis **XV** trifft dies auch zu. Es werden jeweils zwei getrennte Resonanzen im typischen Bereich von  $\delta = 2.59 - 3.00$  ppm beobachtet. Bei der Verbindung **XVI** ist die Diastereotopie der Methylgruppen nicht zu beobachten. Es findet sich daher nur ein Signal für die N-Methylprotonen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ergibt sich eine analoge Situation: **IX** bis **XV** diastereotop, dagegen für die CH<sub>3</sub>-Atome von **XVI** nur ein Resonanzsignal.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **XV** beobachtet man für die Pentafluorphenylgruppe fünf getrennte Fluorresonanzen. Das bedeutet, daß alle Atome der Pentafluorphenylgruppe magnetisch inäquivalent sind. Offenbar wird die Rotation des Aromaten durch die anderen Substituenten so stark behindert, daß diese schon bei Raumtemperatur nicht mehr möglich ist. Bei der Aufnahme von temperaturabhängigen <sup>19</sup>F-NMR-Spektren in Propionitril als Lösungsmittel beobachtet man bei einer Erhöhung der Meßtemperatur von 298K auf 313K ein Zusammenfallen der beiden Signale bei -164.8 und -165.5 ppm. Die Signale bei -136.2 bzw. -143.0 ppm verbreitern sich zwar bei Erhöhung der Temperatur, fallen aber noch nicht zusammen ( Abb. 3.2 ). Erst ist bei einer Meßtemperatur von 323 K wird der Koaleszenzpunkt erreicht.

Im <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelten <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektrum kann man die <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplungen der aromatischen Kohlenstoffatome gut beobachten ( Abb. 3.3 ). Die beobachtbaren <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> und <sup>4</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplungskonstanten zeigen jeweils die für diese Kopplungssituation typischen Größenordnungen (Tab. 3.13 ) [52].

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Kernresonanzspektrum änderte das Aussehen auch nicht, wenn bei einer höheren Magnetfeldstärke gemessen wurde. Daher kann das Spektrum nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet werden [52]. Diese Auswertung ergab die in Tab. 3.13 aufgeführten J<sub>CF</sub>-Kopplungskonstanten.



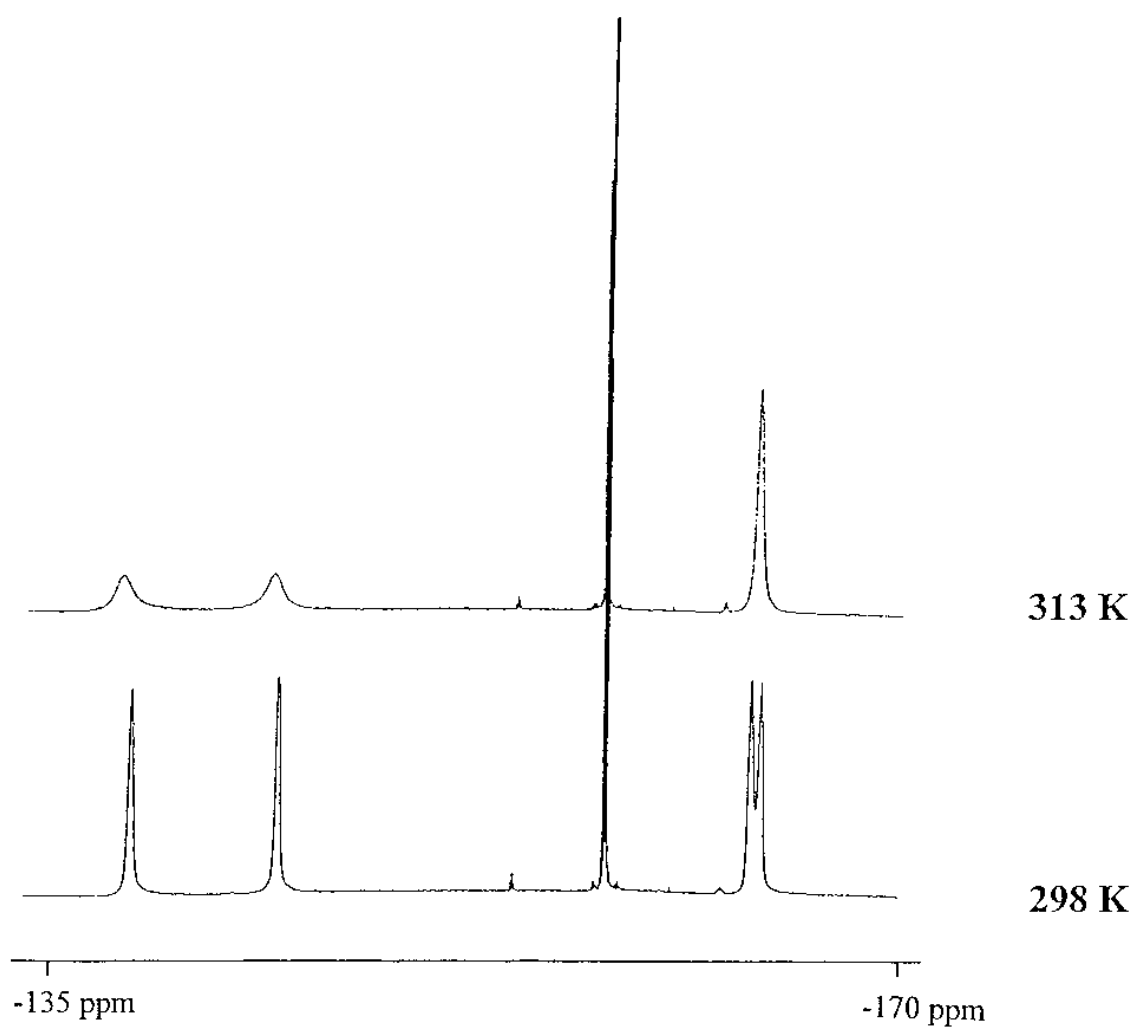


Abbildung 3.2: Temperaturabhängiges  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von XV  
(  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Bereich von -135 ppm bis -170 ppm )

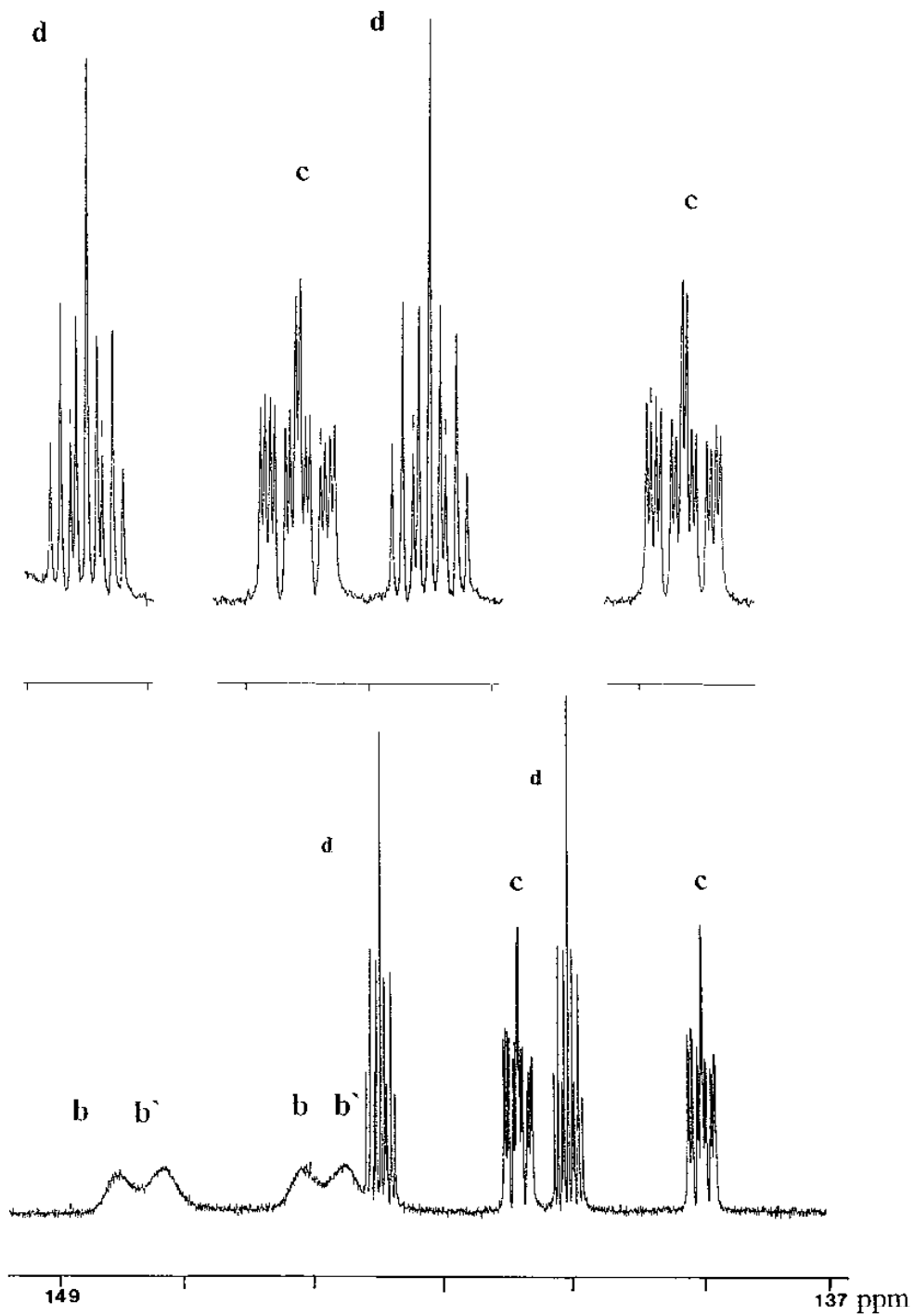
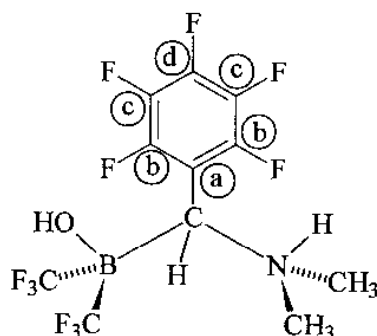


Abbildung 3.3:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **XV**  
(Bereich von 137 ppm bis 149 ppm)

Abbildung 3.4: Indizierung der Ringkohlenstoffatome in **XV**

|   |                       |           |                   |                   |
|---|-----------------------|-----------|-------------------|-------------------|
| a | $\delta^{13}\text{C}$ | 112.9 ppm | $^2J_{\text{CF}}$ | 18.3 Hz           |
| c | $\delta^{13}\text{C}$ | 138.4 ppm | $^1J_{\text{CF}}$ | 250.3 Hz          |
|   |                       |           | $^2J_{\text{CF}}$ | 18.0 bzw. 12.9 Hz |
|   |                       |           | $^3J_{\text{CF}}$ | 5.0 Hz            |
|   |                       |           | $^4J_{\text{CF}}$ | 2.3 Hz            |
| d | $\delta^{13}\text{C}$ | 141.4 ppm | $^1J_{\text{CF}}$ | 251.3 Hz          |
|   |                       |           | $^2J_{\text{CF}}$ | 13.7 Hz           |
|   |                       |           | $^3J_{\text{CF}}$ | 5.4 Hz            |
|   |                       |           | $^4J_{\text{CF}}$ | 2.3 Hz            |
| b | $\delta^{13}\text{C}$ | 146.2 ppm | $^1J_{\text{CF}}$ | 227.9 Hz          |
| b | $\delta^{13}\text{C}$ | 146.9 ppm | $^1J_{\text{CF}}$ | 242.1 Hz          |

Tabelle 3.13:  $^1J_{\text{CF}}$ -,  $^2J_{\text{CF}}$ -,  $^3J_{\text{CF}}$ - und  $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten in **XV**

### 3. 2. 2. Massenspektren

Alle charakteristischen Fragmente von **IX** bis **XVIII** in den Massenspektren sind in den Tabellen 3.14, 3.15, 3.16 und 3.17 zusammengefasst.

In den Massenspektren der Hydrolyseprodukte **IX** bis **XVI** beobachtet man mit Ausnahme jener von **XIV** und **XVI** keinen Molpeak. Die massenhöchsten Fragmente bilden sich durch Abspaltung von  $\text{CF}_2$  bzw.  $\text{CF}_3$ .

| [Fragment] <sup>+</sup>   | <b>IX</b> |      | <b>X</b> |      |
|---|-----------|------|----------|------|
|   | m/z       | Int. | m/z      | Int. |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>   | 198       | 11   | 212      | 13   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>   | 148       | 68   | 162      | 76   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                 |           |      | 115      | 27   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> |           |      | 106      | 64   |
| [CH <sub>3</sub> NHCHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                                 |           |      | 100      | 97   |
| [CH <sub>3</sub> NHCHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 86        | 100  |          |      |
| [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>   |           |      | 57       | 50   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                   |           |      | 46       | 100  |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>+</sup>  |           |      | 44       | 94   |

Tabelle 3.14: Charakteristische Fragmente von **IX** und **X** ;

relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>  | <b>XI</b> |      | <b>XII</b> |      | <b>XIII</b> |      | <b>XIV</b> |      | <b>XV</b> |      | <b>XVI</b> |      |
|--|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-----------|------|------------|------|
|  | m/z       | Int. | m/z        | Int. | m/z         | Int. | m/z        | Int. | m/z       | Int. | m/z        | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   |           |      |            |      |             |      | 300        | 1    |           |      | 375        | 1    |
| [M-CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 232       | 2    | 250        | 7    | 250         | 2    | 250        | 2    | 322       | 9    | 306        | 3    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 182       | 26   | 200        | 65   | 200         | 44   | 200        | 24   | 272       | 77   | 256        | 20   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> -NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 137       | 35   | 155        | 65   | 155         | 42   | 155        | 42   | 227       | 34   | 211        | 64   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ] <sup>+</sup>  |           |      |            |      |             |      |            |      |           |      | 209        | 76   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCHC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  |           |      |            |      |             |      |            |      | 225       | 55   |            |      |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F] <sup>+</sup> |           |      | 152        | 21   | 152         | 16   | 152        | 23   |           |      |            |      |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 135       | 25   |            |      |             |      |            |      |           |      |            |      |
| [CH <sub>3</sub> NHC <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>                   |           |      |            |      |             |      |            |      |           |      | 194        | 100  |
| [CH <sub>3</sub> NHCHC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                  |           |      |            |      |             |      |            |      | 210       | 100  |            |      |
| [CH <sub>3</sub> NHCHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F] <sup>+</sup>                 |           |      | 138        | 100  | 138         | 100  | 138        | 100  |           |      |            |      |
| [CH <sub>3</sub> NHCHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                  | 120       | 88   |            |      |             |      |            |      |           |      |            |      |
| [C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                                     |           |      |            |      |             |      |            |      |           |      | 165        | 46   |
| [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>                                     |           |      | 109        | 6    | 109         | 7    | 109        | 13   |           |      |            |      |
| [C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                                      | 91        | 19   |            |      |             |      |            |      |           |      |            |      |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                      | 77        | 13   |            |      |             |      |            |      |           |      |            |      |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>+</sup>                                   | 44        | 76   | 44         | 45   | 44          | 66   | 44         | 67   | 44        | 86   | 44         | 22   |
| [CH <sub>3</sub> NCH] <sup>+</sup>   | 42        | 100  | 42         | 24   | 42          | 45   | 42         | 88   | 42        | 30   |            |      |

Tabelle 3.15: Charakteristische Fragmente von **XI** bis **XVI**;

relative Intensität ( Int. ) in [%]

Den Basispeak bildet mit Ausnahme von **XI** in allen Massenspektren das Fragment  $[\text{CH}_3\text{NHCHR}]^+$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_{12}\text{H}_8, \text{C}_6\text{F}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ . Im Spektrum der Verbindung **XI** wird der Basispeak durch das Fragment  $[\text{CH}_3\text{NCH}]^+$  gebildet.

| [Fragment] <sup>+</sup>                               | <b>XVII</b> |      |
|---|-------------|------|
|   | m/z         | Int. |
| $[\text{M-F}]^+$                                      | 323         | 3    |
| $[\text{M-CF}_2]^+$                                   | 273         | 4    |
| $[\text{M-C}_2\text{F}_4]^+$                          | 223         | 13   |
| $[\text{M-C}_2\text{F}_5\text{-HN}(\text{CH}_3)_2]^+$ | 178         | 13   |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{N=CHC}_6\text{H}_5]^+$         | 134         | 100  |
| $[\text{FBCHC}_6\text{H}_5]^+$                        | 120         | 75   |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$                         | 44          | 27   |
| $[\text{CH}_3\text{NCH}]^+$                           | 42          | 42   |

Tabelle 3.16:

Charakteristische Fragmente von **XVII**  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>                                     | <b>XVIII</b> |      |
|---|--------------|------|
|   | m/z          | Int. |
| $[\text{M-CF}_3]^+$   | 272          | 4    |
| $[\text{M-C}_2\text{F}_5]^+$                                | 222          | 30   |
| $[\text{M-C}_2\text{F}_5\text{-C}_2\text{H}_6\text{CO}]^+$  | 164          | 44   |
| $[\text{F}_2\text{BCHC}_6\text{H}_5]^+$                     | 139          | 11   |
| $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-B}(\text{C}_2\text{F}_5)]^+$ | 134          | 100  |
| $[\text{FBCHC}_6\text{H}_5]^+$                              | 120          | 15   |
| $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+$                   | 94           | 2    |
| $[\text{F}_2\text{BNHC}_2\text{H}_5]^+$                     | 92           | 3    |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2]^+$               | 86           | 24   |
| $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$                                  | 77           | 5    |
| $[\text{FBN}(\text{CH}_3)_2]^+$                             | 74           | 4    |
| $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$                                  | 65           | 8    |
| $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$                          | 58           | 8    |
| $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$                                  | 51           | 3    |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$                               | 44           | 13   |
| $[\text{CH}_3\text{NCH}]^+$                                 | 42           | 21   |

Tabelle 3.17:

Charakteristische Fragmente von **XVIII**  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

Im Massenspektrum von **XVII** beobachtet man keinen Molpeak. Das massenhöchste Fragment ist  $[\text{M-F}]^+$ . Die Fragmente 273 und 223 entstehen durch Abspaltung von  $\text{CF}_2$ . Den Basispeak bildet das stabile Aminfragment  $[(\text{CH}_3)_2\text{N=CHC}_6\text{H}_5]^+$  bei  $m/z = 134$ . Auch im Massenspektrum von **XVIII** beobachtet man keinen Molpeak. Das massenhöchste Fragment bildet sich durch Abspaltung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe, das Bruchstück bei  $m/z = 222$  durch Abspaltung von  $\text{CF}_3$  und  $\text{CF}_2$ . Das Bruchstück bei  $m/z = 164$  entsteht durch Abspaltung von  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  und der eingesetzten Carbonylverbindung.

## 3. 2. 3. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren von **IX** bis **XVIII** können nur qualitativ ausgewertet werden. Detaillierte Aussagen sind wegen der großen Bandenzahl im „Fingerprint“-Bereich nicht möglich. In den Tabellen 3.18 bis 3.20 sind daher nur ausgewählte Banden aus dem für die jeweilige Schwingung typischen Bereich angegeben.

|   | <b>IX</b> |    | <b>X</b> |    |
|---|-----------|----|----------|----|
| $\nu$ (O-H)                             | 3671      | w  | 3663     | w  |
| $\nu$ (N-H)                             | 3277      | w  | 3269     | w  |
| $\nu$ (C-H)                             | 2972      | w  | 2969     | w  |
| $\nu$ (C-H)                             | 2889      | w  | 2799     | w  |
| $\delta_{\text{as}}$ (CH <sub>3</sub> ) | 1480      | w  | 1485     | m  |
| $\delta_{\text{s}}$ (CH <sub>3</sub> )  | 1266      | w  | 1267     | w  |
| $\delta_{\text{s}}$ (CH <sub>3</sub> )  | 1235      | w  | 1252     | m  |
| $\delta_{\text{s}}$ (CH <sub>3</sub> )  | 1199      | w  |          |    |
| $\nu$ (C-F)                             | 1074      | vs | 1094     | vs |
|   |           |    | 1074     | vs |
|   | 1021      | m  | 1015     | m  |
| $\nu$ (BC/CC/NC)                        | 994       | m  |          |    |
|   | 958       | w  | 951      | w  |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )               | 896       | w  | 887      | m  |
|   | 865       | m  | 857      | m  |
| $\delta_{\text{s}}$ (CF <sub>3</sub> )  | 718       | w  | 714      | w  |
|   | 694       | m  | 694      | s  |

Tabelle 3.18: Ausgewählte IR-Banden von **IX** und **X** in [cm<sup>-1</sup>];

Messungen als Preßling in KBr

In den Infrarotspektren der Verbindungen **IX** bis **XVI** beobachtet man die OH-Valenzschwingung im Bereich von 3663 cm<sup>-1</sup> - 3671 cm<sup>-1</sup>, die NH-Absorption bei 3257 cm<sup>-1</sup> - 3278 cm<sup>-1</sup>. Charakteristisch ist ebenfalls die intensive C-F-Streckschwingung bei 1074-1094 cm<sup>-1</sup>. Eine Besonderheit im Infrarotspektrum von **X** ist die charakteristische Doppelbande  $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$  für die tert.-Butylgruppe bei 1267 cm<sup>-1</sup> und 1252 cm<sup>-1</sup>.

|                                  | XI     | XII    | XIII   | XIV    | XV     | XVI     |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| $\nu$ (O-H)                      | 3638 m | 3646 w | 3643 w | 3663 w | 3661 w | 3636 w  |
| $\nu$ (N-H)                      | 3278 w | 3272 w | 3270 w | 3262 w | 3257 w | 3270 w  |
| $\nu$ (C-H)                      | 3030 m | 3087 w | 3087 w | 3086 w | 3089 w | 3043 w  |
| $\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) | 1495 w | 1491 w | 1493 w |        | 1524 s |         |
|                                  | 1475 m | 1477 w | 1476 w | 1476 s | 1501 s | 1475 m  |
|                                  | 1456 m | 1458 w | 1446 w |        |        | 1446 m  |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )    | 1253 m | 1269 w | 1266 m |        |        | 1258 m  |
|                                  |        | 1232 w |        | 1232 s |        |         |
| $\nu$ (C-F)                      | 1107 s |        |        |        |        |         |
| $\nu$ (C-F)                      | 1083 s | 1086 s | 1086 s | 1092 s | 1091 s | 1078 vs |
|                                  |        | 1025 s |        |        |        |         |
| $\delta$ (CH)                    | 749 w  | 766 m  | 761 w  |        |        | 795 vs  |
|                                  | 720 w  |        | 701 w  | 767 s  |        |         |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 677 s  | 690 w  | 679 w  | 690 s  | 690 w  | 682 m   |
| $\delta$ (CH)                    | 638 w  | 634 w  |        |        |        | 667 w   |

Tabelle 3.19: Ausgewählte IR-Banden von **XI** bis **XVI** in [cm<sup>-1</sup>];

Messungen als Preßling in KBr

|                               | XVII |    | XVIII |     |
|-------------------------------|------|----|-------|-----|
| $\nu$ (N-H)                   | 3420 | vw | 3100  | vw  |
| $\nu$ (N-H)                   | 3090 | vw |       |     |
| $\nu$ (C-H)                   | 2353 | w  | 2960  | vvw |
| $\nu$ (C=O)                   | 1640 | vs |       |     |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ) | 1252 | w  | 1258  | w   |
|                               |      |    | 1233  | w   |
|                               |      |    | 1198  | w   |
|                               |      |    | 1142  | w   |
| $\nu$ (C-F)                   | 1089 | w  | 1082  | s   |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )     |      |    | 877   | w   |
|                               |      |    | 852   | w   |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) |      |    | 707   | w   |
|                               |      |    | 697   | w   |

Tabelle 3.20: Ausgewählte IR-Banden von **XVII** und **XVIII** in [cm<sup>-1</sup>];

Messungen als Preßling in KBr

3. 2. 4. Röntgenstrukturanalyse von **XV**

Die röntgenographische Untersuchung von **XV** wurde von Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer durchgeführt [53]. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die daraus ermittelten Bindungsabstände und -winkel sind der Tabelle 3.21 zu entnehmen.

Die Röntgenstruktur zeigt eine fast ekliptische Konformation um die B-C(3)-Bindung. Die B-C(3)-Bindungslänge beträgt 1.683(4) Å. Die Verbindung zeigt einen synperiplanaren O-B-C(3)-N-Torsionswinkel von 11.6(3)°. Die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe ist nahezu parallel zu der C(3)-H(3)-Bindung orientiert, der H(3)-C(3)-C(6)-C(11)-Torsionswinkel beträgt 17.0(2)°.

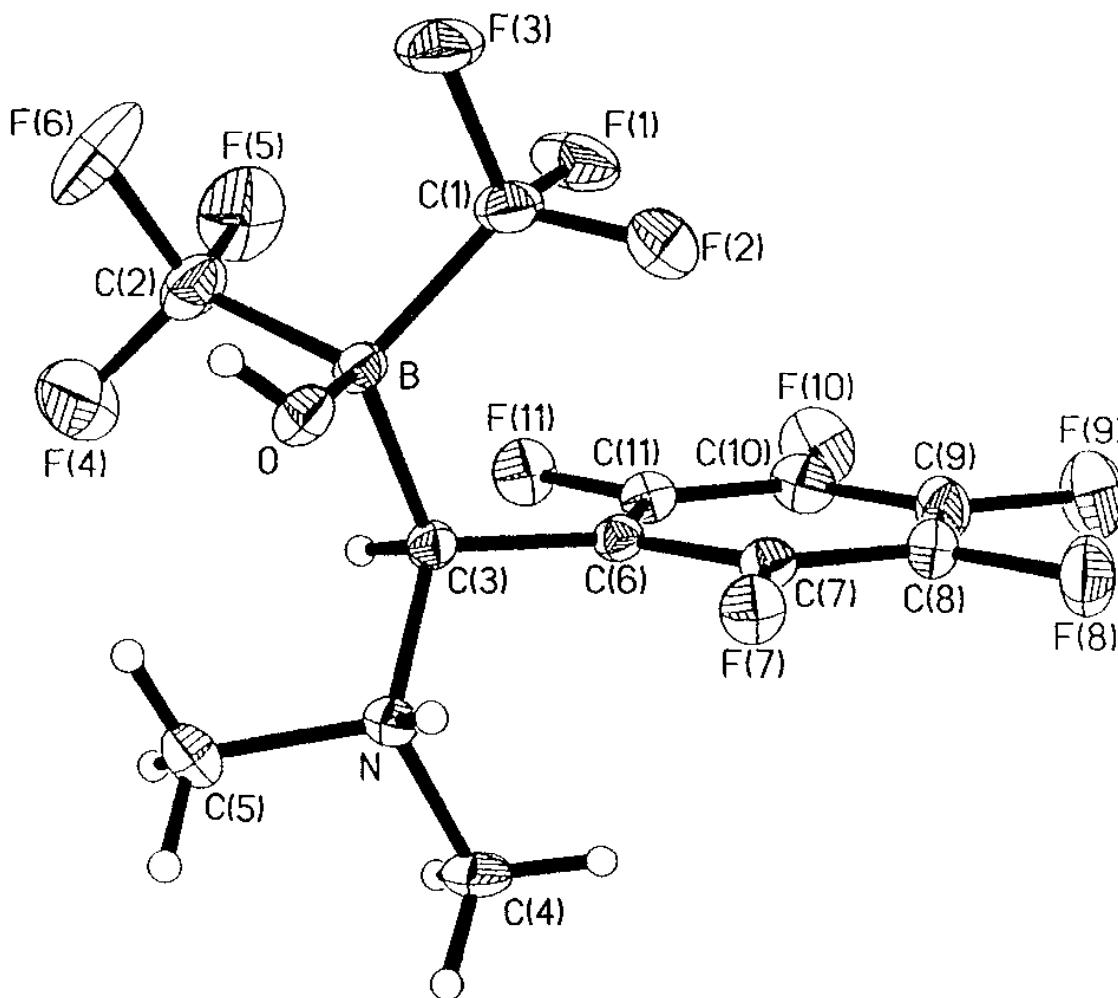


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von **XV** im Kristall



|                  |          |                      |          |
|------------------|----------|----------------------|----------|
| B-O              | 1.462(3) | N-C(5)               | 1.497(3) |
| B-C(1)           | 1.629(4) | N-H(N)               | 0.95(3)  |
| B-C(2)           | 1.643(4) | O-H(O)               | 0.69(3)  |
| B-C(3)           | 1.683(4) | O-H(N')              | 2.03(3)  |
| N-C(3)           | 1.527(3) | C(3)-C(6)            | 1.510(3) |
| N-C(4)           | 1.499(3) |                      |          |
| O-B-C(1)         | 107.8(2) | B-O-H(O)             | 109(3)   |
| O-B-C(2)         | 111.3    | N-C(3)-B             | 111.4(2) |
| O-B-C(3)         | 110.2(2) | C(6)-C(3)-N          | 111.3(2) |
| C(1)-B-C(2)      | 106.4(2) | C(6)-C(3)-B          | 115.1(2) |
| C(1)-B-C(3)      | 114.0(2) | C(6)-C(3)-H(3)       | 108(2)   |
| C(2)-B-C(3)      | 107.1(2) | N-C(3)-H(3)          | 103(2)   |
| C(4)-N-C(3)      | 114.0(2) | B-C(3)-H(3)          | 107(2)   |
| C(5)-N-C(3)      | 111.9(2) | C(7)-C(6)-C(3)       | 124.4(2) |
| C(5)-N-C(4)      | 108.0(2) | C(11)-C(6)-C(3)      | 120.2(2) |
| C(5)-N-H(N)      | 106(2)   | C(7)-C(6)-C(11)      | 115.3(2) |
| C(4)-N-H(N)      | 109(2)   | O-H(N')-N'           | 149(3)   |
| C(3)-N-H(N)      | 108(2)   |                      |          |
| C(1)-B-C(3)-C(6) | 5.0(3)   | C(2)-B-C(3)-H(3)     | 2(2)     |
| O-B-C(3)-N       | 11.6(3)  | H(3)-C(3)-C(6)-C(11) | 17(2)    |

Tabelle 3.21: Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ], Bindungswinkel und Torsionswinkel [ $^\circ$ ] in **XV**

### 3. 2. 5. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Verbindungen **IX** bis **XVII** sind farblose Feststoffe, die gut in polaren Solventien wie z. B. Aceton und Acetonitril löslich sind. In unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Pentan sind sie dagegen unlöslich. Sie können aus Aceton/Wasser-Gemischen kristallisiert werden. Bei **XVIII** handelt es sich ebenfalls um einen farblosen Feststoff. Die Verbindung besitzt eine hohe Löslichkeit in polaren Solventien wie Aceton oder Acetonitril, jedoch in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt **XVIII** nur eine begrenzte Löslichkeit. In Pentan ist die Verbindung nahezu unlöslich.

Bei **XIX** handelt es sich um einen glasartigen Feststoff, welcher in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich ist. In Pentan ist **XIX** nahezu unlöslich.

## 3. 2. 6. Experimentelles und Elementaranalysen

Darstellung von **IX** bis **XVI**

0.01 mol Azoniaboratacyclopropanderivat werden in Chloroform gelöst und unter Zugabe von H<sub>2</sub>O gut gerührt. Nach mehrstündigem Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgezogen. Man erhält die Produkte als farblose Feststoffe, die aus Aceton/Wasser kristallisiert werden.

Darstellung von **XVII**

2.83 g ( 0.01 mol ) **IV** werden in ca. 5 ml trockenem Acetonitril gelöst. Nach mehrstündigem Rühren werden ca. 5 ml H<sub>2</sub>O zugegeben und nochmals mehrere Stunden gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Man erhält **XVII** als farblosen, kristallinen Feststoff, der aus Aceton/Wasser kristallisiert wird.

Darstellung von **XVIII**

2.83 g ( 0.01 mol ) **IV** werden in ca. 10 ml trockenem Aceton gelöst. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Zur Abtrennung des ebenfalls entstandenen Hydrolyseproduktes **XI** wird der Feststoff bei 60°C / 0.01 Torr sublimiert. Bei diesen Bedingungen sublimiert **XI**, ohne daß eine Zersetzung des im Sumpf befindlichen Heterocyclus stattfindet. Man erhält **XVIII** als farblosen Feststoff, der anschließend aus Aceton / Wasser kristallisiert wird.

Darstellung von **XIX**

2.83 g ( 0.01 mol ) **IV** werden in einer Teflon/Monel-Apparatur ( Abb. 3.6 ) vorgelegt. Anschließend wird ein Überschuß wasserfreier Fluorwasserstoff aufkondensiert und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 minütigem Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Man erhält **XIX** als farblosen, glasartigen Feststoff.

---

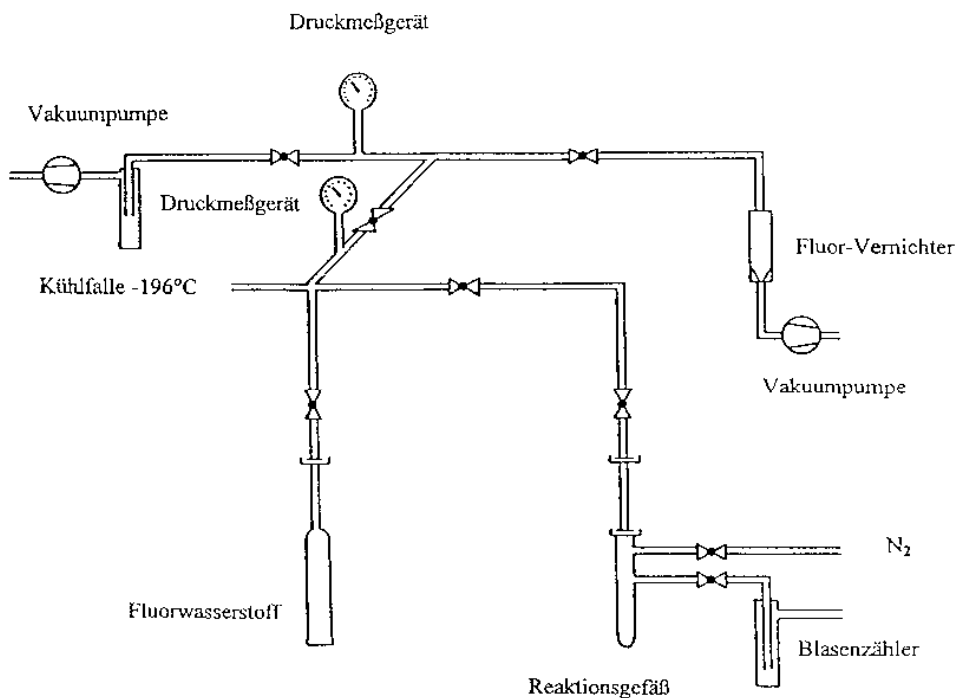


Abbildung 3.6: Apparatur zur Durchführung von Umsetzungen mit HF

Das Reaktionsgefäß, sowie die Gas-Zu- bzw. Ableitungen, bestehen aus Teflon, die übrige Apparatur ist aus Monel gefertigt.

#### Umsetzung von **IV** mit tert.-Butylisonitril

2.83 g ( 0.01 mol ) **IV** werden in 10 ml abs.  $\text{CHCl}_3$  gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise 1.66 g ( 0.02 mol ) tert.-Butylisonitril zugegeben. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden ( NMR-Kontrolle ). Die Edukte konnten unzersetzt wiedergewonnen werden.

Umsetzung von IV mit Diazoessigester

2.83 g ( 0.01 mol ) IV werden in 10 ml abs. Pentan suspendiert und bei -15°C tropfenweise die äquimolare Menge Diazoessigester / Hexan-Lösung zugegeben. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden ( NMR-Kontrolle ). Die Edukte konnten unzersetzt wiedergewonnen werden.

Umsetzung von IV mit  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Ph}$

2.83 g ( 0.01 mol ) IV werden in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst und die äquimolare Menge  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Ph}$  hinzugegeben. Anschließend wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden ( NMR-Kontrolle ). Die Edukte konnten unzersetzt wiedergewonnen werden.

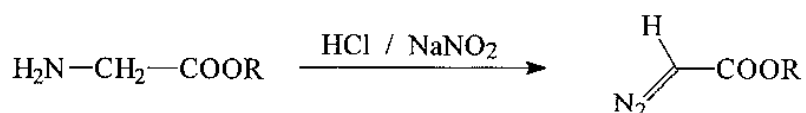
|              | Verbindung  | Ausbeute [%] | Smp. [°C] | Elementaranalysen ber./gef. [%] |          |          |
|--------------|---|--------------|-----------|---------------------------------|----------|----------|
|              |   |              |           | C                               | H        | N        |
| <b>IX</b>    | $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{NO}$             | 93           | 60        | 35.99/35.0                      | 6.04/5.2 | 5.25/5.6 |
| <b>X</b>     | $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BF}_6\text{NO}$             | 89           | 92        | 38.46/36.9                      | 6.46/6.0 | 4.98/5.5 |
| <b>XI</b>    | $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BF}_6\text{NO}$          | 87           | 96        | 43.89/43.8                      | 4.69/4.6 | 4.65/4.4 |
| <b>XII</b>   | $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BF}_7\text{NO}$          | 96           | 102       | 41.41/41.1                      | 4.11/4.0 | 4.39/4.5 |
| <b>XIII</b>  | $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BF}_7\text{NO}$          | 95           | 104       | 41.41/40.8                      | 4.11/4.3 | 4.39/4.5 |
| <b>XIV</b>   | $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BF}_7\text{NO}$          | 92           | 100       | 41.41/41.4                      | 4.11/4.3 | 4.39/4.6 |
| <b>XV</b>    | $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BF}_{11}\text{NO}$          | 96           | 110       | 33.79/33.4                      | 2.32/2.3 | 3.58/3.2 |
| <b>XVI</b>   | $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{NO}$          | 94           | 160       | 54.43/54.2                      | 4.30/4.6 | 3.73/3.7 |
| <b>XVII</b>  | $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BF}_6\text{N}_2\text{O}$ | 97           | 133       | 45.61/45.5                      | 4.97/5.1 | 8.19/8.3 |
| <b>XVIII</b> | $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BF}_6\text{NO}$          | 82           | 160       | 49.27/48.1                      | 5.28/5.2 | 4.11/4.3 |

Tabelle 3.22: Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von IX bis XVIII

### 3.3. $\alpha$ -Diazocarbonsäureester

$\alpha$ -Diazocarbonyl-Verbindungen stellen aufgrund ihrer außerordentlichen Reaktionsfreudigkeit vielseitige Reagenzien in der chemischen Synthese dar. So sind  $\alpha$ -Diazocarbonsäureester die mit Abstand wichtigsten Edukte zur Erzeugung von Organooxycarbonyl-carbenen oder -carbenoiden [54]. Die Stickstoff-Abspaltung kann thermisch, photochemisch oder Übergangsmetall-katalysiert erfolgen.

Die erste Synthese von  $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern durch direkte Diazotierung von Glycin wurde bereits 1883 von Curtius beschrieben ( Gl. 3.5 ) [55, 56].



( 3.5 )

Diese Methode, die auf der Diazotierung der  $\alpha$ -Aminogruppe durch Natriumnitrit beruht, ist ein breit anwendbares Syntheseprinzip, das sich vor allem bei der Herstellung von Diazoessigsäureestern bewährt hat.

Die Nachbarschaft einer Carbonylgruppe zur Diazogruppe läßt, was die Bindungsverhältnisse anbelangt, die Einbeziehung der CO-Gruppe in ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem gemäß Abbildung 3.7 zu.

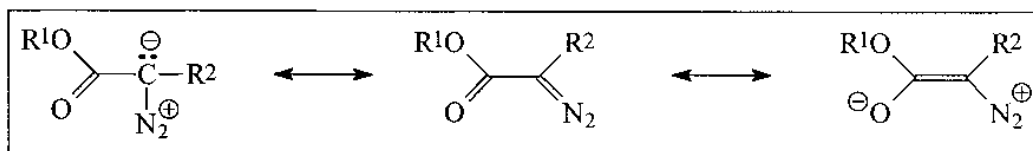


Abbildung 3.7: Dipolare Grenzstrukturen von Diazocarbonylverbindungen

$\alpha$ -Diazocarbonsäureester besitzen ein über das ganze Molekül reichendes konjugiertes System mit weitgehender Elektronendelokalisation, so daß diese Diazoverbindungen relativ beständig sind. Die Stabilität eines  $\alpha$ -Diazocarbonsäureesters nimmt ab, je besser der Zweitsubstituent  $R^2$  des Diazo-Kohlenstoffs in der Lage ist, von diesem die negative Ladung zu übernehmen. Bezüglich des Substituenten  $R^2$  wurde folgende Reihenfolge mit zunehmender thermischer Stabilität aufgestellt ( Abb. 3.8 ) [36g].

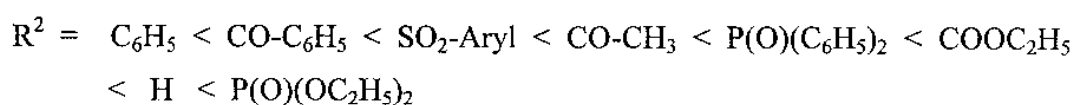
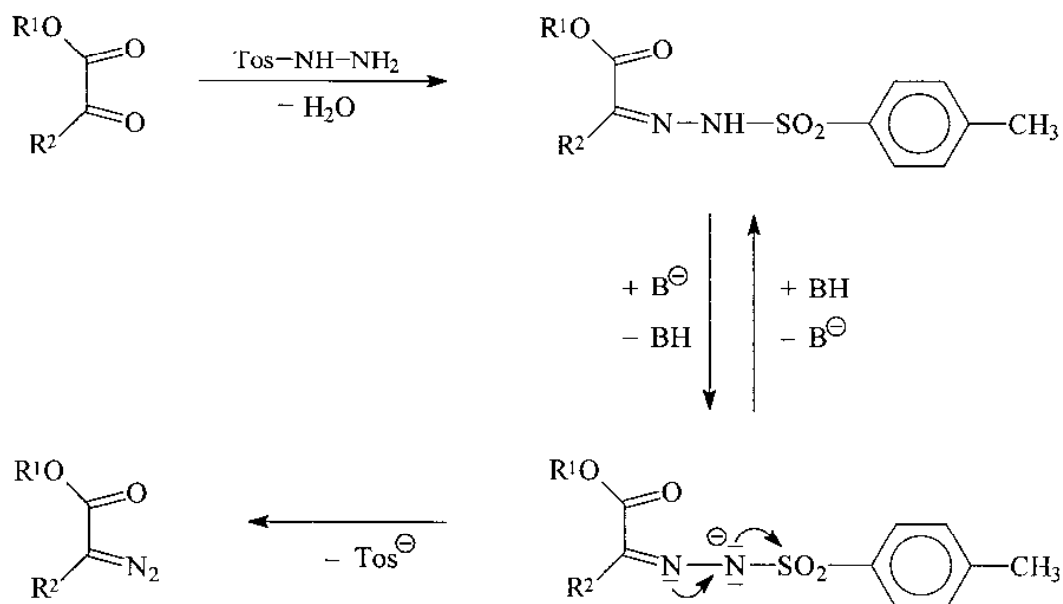


Abbildung 3.8: Stabilitätsabstufung bei unterschiedlich substituierten  $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern  $R^1OCOC(N_2)R^2$

$\alpha$ -Diazocarbonsäureester sind präparativ durch basenkatalysierte Eliminierung von *p*-Toluolsulfinat aus  $\alpha$ -Dicarbonylmono-*p*-toluolsulfonsäurehydrazonen zugänglich ( Gl. 3.6 ) [36f, 57].

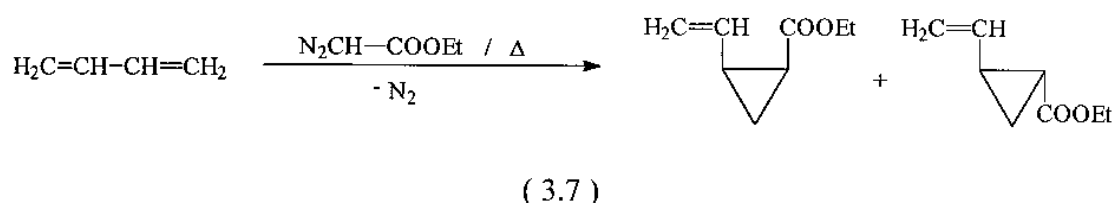


( 3.6 )

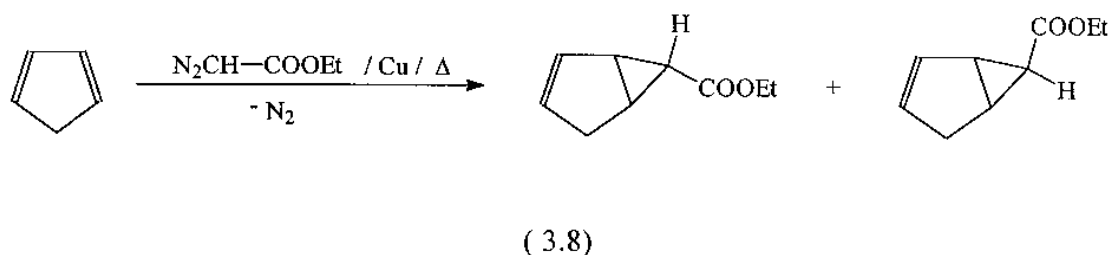
Ferner sind  $\alpha$ -Diazocarbonsäureester durch Vakuumpyrolyse der entsprechenden Natriumtosylhydrazonate und die Diazotierung von  $\alpha$ -Aminosäureestern präparativ zugänglich.

### 3. 3. 1. Reaktionen von $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern an ausgewählten Beispielen

Die Cyclopropanierung von Butadien mit Diazoessigsäureethylester erfolgt durch achtstündiges Erhitzen der Komponenten ( Molverhältnis 6:1 ) auf 100-110°C ohne Katalysatorzusatz. Dabei entsteht ein Isomerengemisch von cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäure-ethylester ( 80 % d. Th. ) ( Gl. 3.7 ) [58].



Die Cyclopropanierung von Cyclopentadien mit Diazoessigsäureethylester erfolgt bei leichtem Erwärmen der Komponenten in Gegenwart von Kupferpulver ( 30-50 % d. Th. ) ( Gl. 3.8 ) [59].



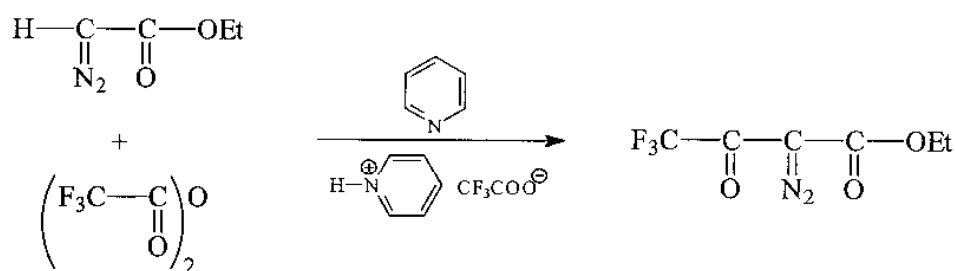
### 3. 3. 2. Umsetzungen von **I** mit $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern

Während Diazomethane mit **I** Dreiringheterocyclen ausbilden, reagiert Diazoessigsäureethylester hingegen mit **I** im Sinne einer En-Reaktion zu dem borylierten Diazoester **A** von außergewöhnlicher thermischer und chemischer Stabilität ( Gl. 3.9 ) [34, 50].





Offensichtlich ist die besondere Acidität des Protons am Diazoessigsäureethylester für den ungewöhnlichen Reaktionsverlauf bei der Umsetzung mit **I** verantwortlich. Die Ausnahmestellung von Diazoessigsäureethylester macht man sich u. a. bei der Acylierung mit Trifluoressigsäureanhydrid in Anwesenheit von Pyridin zunutze ( Gl. 3.11 ) [60].



( 3.11 )

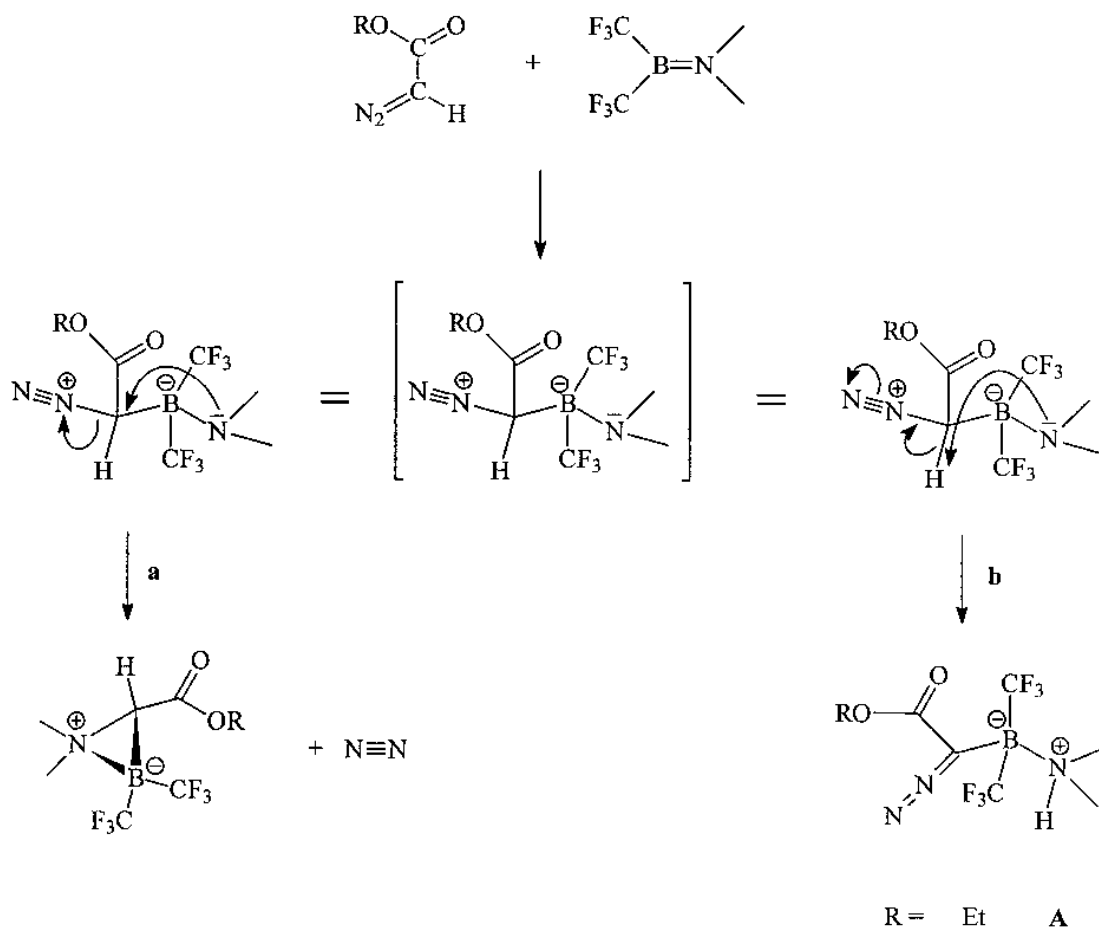
Es ist bekannt, daß Essigsäureester  $\text{H}_3\text{CCOOR}$  mit  $\text{R} = \text{Et}$  und  $\text{tBu}$  mit **I** unabhängig vom Rest  $\text{R}$  im Sinne einer En-Reaktion reagieren [50]. Man kann daher annehmen, daß der Mechanismus, der zu den En-Produkten der Essigsäureester führt, und der Mechanismus der Reaktion von **I** mit Diazoessigsäureestern unterschiedlich sind.

Die Reaktion der Diazomethanderivate mit **I** wird durch einen nucleophilen Angriff am Diazo-Kohlenstoffatom eingeleitet. Dieser Übergangskomplex hat zwei Möglichkeiten der Stabilisierung:

Im Reaktionsweg **a** greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an dem Diazo-Kohlenstoffatom an. Unter Eliminierung von Stickstoff bildet sich der Dreiring.

Im Reaktionsweg **b** abstrahiert das freie Elektronenpaar ein Proton vom Diazo-Kohlenstoffatom. Die Diazogruppe bleibt erhalten.

Ein kleiner Unterschied in der Konformation des Übergangskomplexes, hervorgerufen durch eine Drehung um die Bor-Kohlenstoff-Bindung, entscheidet, ob Reaktionsweg **a** unter Bildung des Azoniaboratacyclopropanderivates eingeschlagen wird, oder ob sich das En-Produkt, Route **b**, bildet ( Gl. 3.12 ).



(3.12)

Durch die Rotation um die B-C-Bindung ( R = Me, iPr, tBu ( C<sub>3</sub>-Symmetrie) und R = Et ( C<sub>s</sub>-Symmetrie )) ändert sich der Abstand zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem Wasserstoffatom am Diazokohlenstoffatom; dieses scheint über Route **a** oder **b** zu entscheiden. Ebenfalls von Bedeutung ist die Acidität des zu abstrahierenden Protons.

## 3. 3. 3. NMR-Spektren

Die NMR-Daten der Dreiringheterocyclen **XX** und **XXI** sind in Tabelle 2.23 zusammengefaßt.

Infolge der Chiralität des Ring-C-Atoms zeigen die NMR-Spektren von **XX** und **XXI** die charakteristische Signalverdopplung für die diastereotopen Gruppen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lassen sich die Resonanzen bei -17.1 bzw. -17.2 ppm beobachten.

|  | <b>XX</b>   | <b>XXI</b>   |
|--|-------------|--------------|
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>           |             |              |
| $\delta$ (CCH <sub>3</sub> )                 | 1.72        | 1.75         |
| $\delta$ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.81/2.96   | 2.85/2.99    |
| $\delta$ (OCH <sub>3</sub> )                 | 3.71        |              |
| $\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |             | 1.28         |
| $\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |             | 4.20         |
| $^3J_{\text{HH}}$                            |             | 7.16         |
| <b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>        |             |              |
| $\delta$ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 42.2 /45.5  | 42.7 /46.0   |
| $\delta$ (BC)                                | 55.3        | 55.9         |
| $\delta$ (CCH <sub>3</sub> )                 | 15.0        | 15.5         |
| $\delta$ (OCH <sub>3</sub> )                 | 52.2        |              |
| $\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |             | 14.1         |
| $\delta$ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |             | 62.2         |
| $\delta$ (C=O)                               | 171.1       | 171.4        |
| <b><math>^{19}\text{F-NMR}</math></b>        |             |              |
| $\delta$ (B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | -58.2/-60.0 | -56.1 /-57.5 |
| <b><math>^{11}\text{B-NMR}</math></b>        |             |              |
| $\delta$ (B)                                 | -17.2       | -17.1        |

Tabelle 3.23: NMR-Daten von **XX** und **XXI** ; Messungen in CDCl<sub>3</sub>

$^1\text{H-NMR}$ : 400.1 MHz, interner Standard CHCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 7.27 ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ : 100.6 MHz, interner Standard CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 77.0 ppm

$^{19}\text{F-NMR}$ : 376.5 MHz, externer Standard CFCF<sub>3</sub>

$^{11}\text{B-NMR}$ : 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

$\delta$  in [ppm],  $J$  in [Hz]

|  | XXII          | XXIII         | XXIV          |
|--|---------------|---------------|---------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>               |               |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 3.16 / 3.25   | 2.89 / 3.10   | 2.93 / 3.08   |
| δ (CH)                                 | 3.62          | 3.40          | 3.40          |
| δ (CH <sub>3</sub> )                   | 3.64          |               |               |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |               | 1.27          |               |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |               | 5.04          |               |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               |               | 1.45          |
| δ (NH)                                 | 8.0 br        | 7.1 br        | 7.1 br        |
| δ (OH)                                 | 2.0           | 2.0           | 1.80          |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>              |               |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 41.7 / 45.1   | 43.1 / 48.5   | 41.8 / 44.9   |
| δ (BC)                                 | 62.6          | -             | 63.4          |
| δ (CH <sub>3</sub> )                   | 50.7          |               |               |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |               | 69.1          |               |
| δ (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |               | 21.9          |               |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               |               | 27.3          |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )  |               |               | 81.8          |
| δ (B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 130 br        | 130 br        | 130 br        |
| δ (C=O)                                | 171.4         | 167.0         | 169.8         |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>              |               |               |               |
| δ (B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | -67.3 / -70.7 | -66.5 / -70.1 | -65.9 / -70.4 |
| <sup>2</sup> J <sub>BF</sub>           | 27.6          |               | 27.5          |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>              |               |               |               |
| δ (B)                                  | - 3.5         | - 3.5         | - 3.5         |

Tabelle 3.24: NMR-Daten von **XXII** bis **XXIV**; Messungen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**XXII**), CDCl<sub>3</sub> (**XXIII**), CD<sub>3</sub>CN (**XXIV**)

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interne Standards CD<sub>2</sub>HCN δ = 1.95 ppm,  
(CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm, bzw. CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interne Standards CD<sub>3</sub>CN δ = 1.30 ppm,  
(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm, bzw. CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFC<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

Die NMR-Daten der Hydrolyseprodukte **XXII** bis **XXVI** sind in den Tabellen 3.24 und 3.25 zusammengefasst. Auch in den Spektren dieser Verbindungen beobachtet man die durch die Chiralität des C-Atoms hervorgerufene Signalverdopplung der diastereotopen Gruppen.

|                                       | <b>XXV</b>    | <b>XXVI</b>   |
|---------------------------------------|---------------|---------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.86 / 3.10   | 2.64 / 2.93   |
| δ (CCH <sub>3</sub> )                 | 1.53          | 1.27          |
| δ (CH <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> )  |               | 1.46          |
| δ (OCH <sub>n</sub> )                 | 3.67          | 4.15          |
| δ (NH)                                | 7.8           | 7.2           |
| δ (OH)                                | 2.09          | 2.2           |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |               |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 41.8 / 41.9   | 42.3          |
| δ (BC)                                | 70.4          | 70.8          |
| δ (CCH <sub>3</sub> )                 | 11.2          | 11.5          |
|                                       |               | 14.3          |
| δ (OCH <sub>n</sub> )                 | 52.4          | 62.9          |
| δ (C=O)                               | 174.3         | 174.2         |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |               |               |
| δ (CF <sub>3</sub> )                  | -64.7 / -67.2 | -64.9 / -66.8 |
| <sup>2</sup> J <sub>BF</sub>          | 25.6          | 25.5          |
| <sup>4</sup> J <sub>FF</sub>          | 8.3           | 8.0           |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |               |               |
| δ (B)                                 | -7.4          | -7.5          |

Tabelle 3.25: NMR-Daten von **XXV** und **XXVI**; Messungen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**XXV**) und CD<sub>3</sub>CN (**XXVI**)

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interne Standards CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CN δ = 1.95 ppm,  
bzw. (CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interne Standards CD<sub>3</sub>CN δ = 1.30 ppm,  
bzw. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

Eine Besonderheit zeigen die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **XXV** und **XXVI**. Es lassen bei diesen zusätzlich zur  $^2J_{\text{BF}}$ -Kopplung ( 25.6 Hz bzw. 25.5 Hz ) auch die  $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungen ( 8.3 Hz bzw. 8.0 Hz ) beobachten. Abbildung 3.9 zeigt das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **XXVI**.

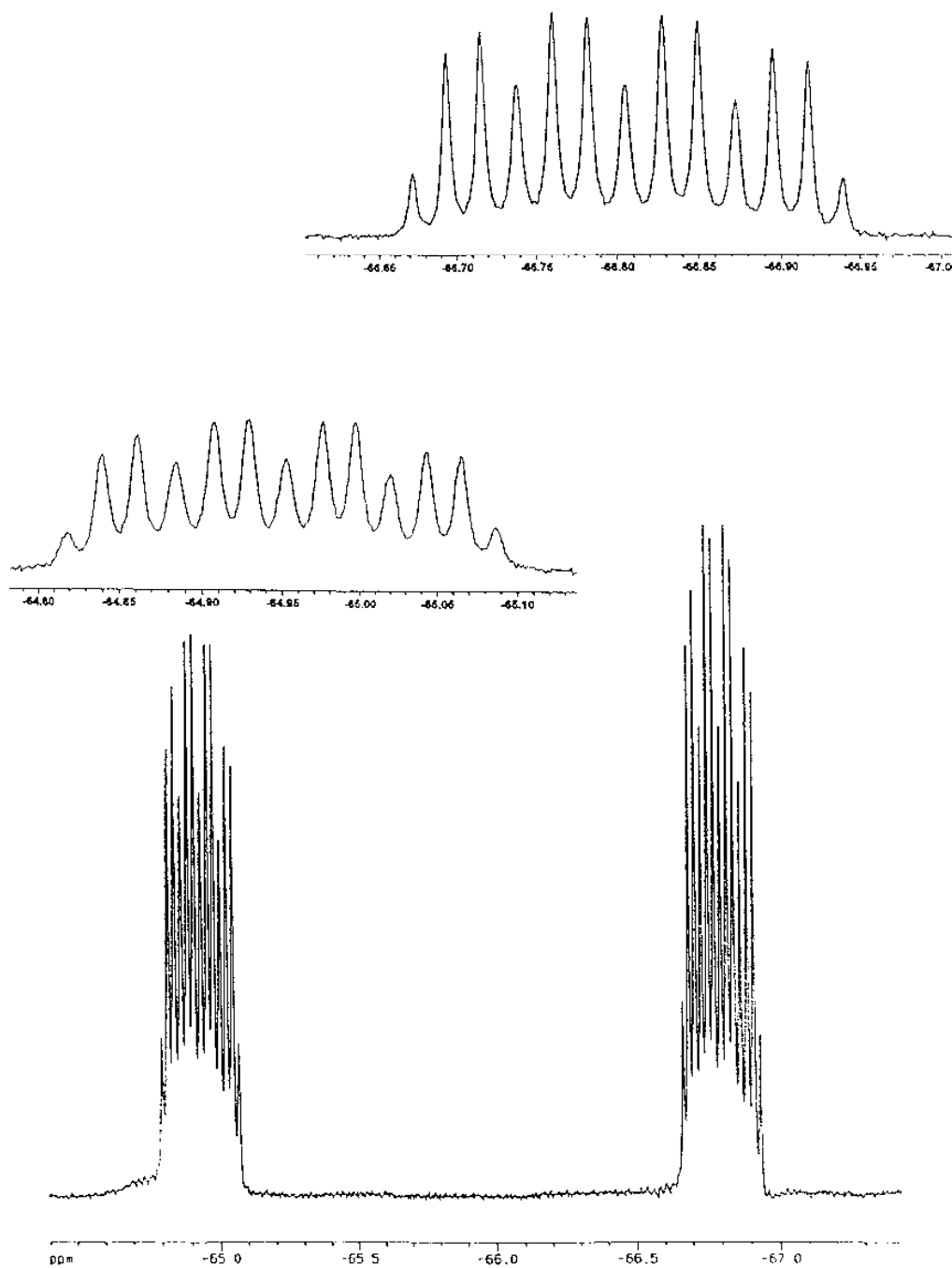


Abbildung 3.9:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **XXVI**

## 3.3.4. Massenspektren

Die charakteristischen Fragmente in den Massenspektren sind den Tabellen 3.26 und 3.27 zu entnehmen.

Die Massenspektren von **XXII** bis **XXVI** zeigen die für die CF<sub>3</sub>-Bor-Verbindungen typische Abspaltung von CF<sub>3</sub>- und CF<sub>2</sub>-Radikalen unter Bildung eines trivalenten Bor-Atoms mit einer B-F-Bindung ( Abb. 3.10 ).

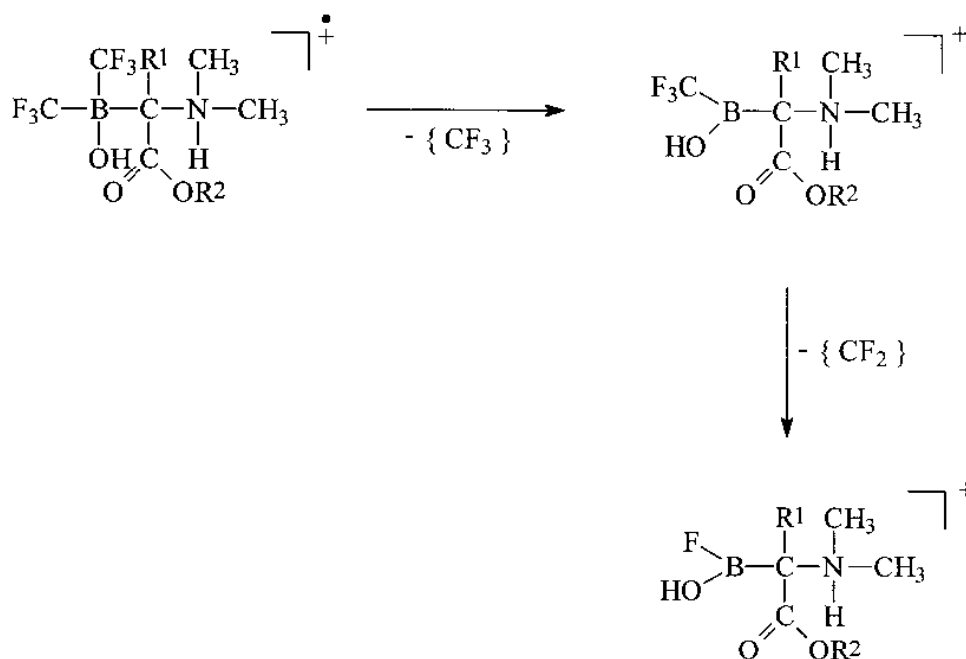


Abbildung 3.10: Fragmentierungsschema der Verbindungen **XXII** bis **XXVI**

| [Fragment] <sup>+</sup>   | <b>XXII</b> |      | <b>XXIII</b> |      | <b>XXIV</b> |      |
|---|-------------|------|--------------|------|-------------|------|
|   | m/z         | Int. | m/z          | Int. | m/z         | Int. |
| [M-F] <sup>+</sup>  | 264         | 2    |              |      |             |      |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>   | 214         | 8    | 242          | 5    | 256         | 2    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>   | 164         | 38   | 192          | 21   | 206         | 1    |
| [M-CF <sub>3</sub> , -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>                                  |             |      |              |      | 200         | 8    |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> |             |      |              |      | 159         | 1    |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                  | 117         | 35   |              |      |             |      |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>                    |             |      |              |      | 150         | 47   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCHCO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>                                |             |      |              |      | 103         | 45   |
| [HCH <sub>3</sub> NCHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 102         | 50   |              |      |             |      |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                   | 94          | 4    | 94           | 8    |             |      |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                      | 92          | 11   | 92           | 5    |             |      |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCHCO] <sup>+</sup>   | 86          | 100  | 86           | 100  | 86          | 100  |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 58          | 62   |              |      |             |      |
| [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  |             |      |              |      | 57          | 26   |
| [HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | 45          | 14   | 45           | 13   | 45          | 11   |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 44          | 36   | 44           | 23   | 44          | 5    |
| [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N] <sup>+</sup>  | 42          | 59   | 42           | 30   | 42          | 8    |

Tabelle 3.26: Charakteristische Fragmente von **XXII** bis **XXIV** ;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>  | <b>XXV</b> |      | <b>XXVI</b> |      |
|--|------------|------|-------------|------|
|  | m/z        | Int. | m/z         | Int. |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | 228        | 3    | 242         | 8    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 178        | 7    | 192         | 24   |
| [H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> |            |      | 145         | 15   |
| [H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>               | 131        | 30   |             |      |
| [HCH <sub>3</sub> NC(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                 |            |      | 130         | 4    |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHC(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                               | 116        | 15   | 116         | 43   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHC(CH <sub>3</sub> )CO] <sup>+</sup>   |            |      | 100         | 33   |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 94         | 11   | 94          | 1    |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>   |            |      | 92          | 1    |
| [CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> CHCO] <sup>+</sup>  | 72         | 100  | 72          | 100  |
| [HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 45         | 9    | 45          | 11   |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | 44         | 38   | 44          | 4    |
| [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N] <sup>+</sup>   | 42         | 33   | 42          | 13   |

Tabelle 3.27: Charakteristische Fragmente von **XXV** und **XXVI** ;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]



## 3. 3. 5. Infrarotspektren

Ausgewählte Banden der IR-Spektren von **XXII** bis **XXVI** sind in den Tabellen 3.28 und 3.29 aufgeführt.

In den Infrarotspektren der Verbindungen **XXII** bis **XXVI** beobachtet man die OH-Valenzschwingung im Bereich von  $3428\text{ cm}^{-1}$  bis  $3670\text{ cm}^{-1}$ , die NH-Absorption bei  $3082\text{ cm}^{-1}$  bis  $3254\text{ cm}^{-1}$ .

Die intensive Absorption bei  $1649\text{ cm}^{-1}$  bis  $1716\text{ cm}^{-1}$  geht auf die Valenzschwingung  $\nu(\text{C=O})$  der Carbonylgruppe zurück. Charakteristisch ist ebenfalls die intensive CF-Valenzschwingung bei  $1081\text{ cm}^{-1}$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

|                                   | <b>XXII</b> | <b>XXIII</b> | <b>XXIV</b> |
|-----------------------------------|-------------|--------------|-------------|
| $\nu(\text{O-H})$                 | 3670 w      | 3570 w       | 3435 w      |
| $\nu(\text{N-H})$                 | 3082 w, br  | 3149 w, br   | 3254 w      |
| $\nu(\text{C-H})$                 |             | 2986 w       |             |
| $\nu(\text{C=O})$                 | 1716 s      | 1649 s       | 1688 s      |
| $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |             | 1477 w       | 1524 vs     |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  | 1280 w      | 1273 s       | 1499 vs     |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  | 1255 m      | 1240 m       | 1262 w      |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  | 1169 m      |              |             |
| $\nu(\text{C-F})$                 | 1086 vs     | 1100 vvs     | 1088 vs     |
| $\nu(\text{BC/CC/NC})$            | 1016 m      | 1015 w       | 1030 w      |
| $\rho(\text{CH}_3)$               | 860 w       | 876 w        | 885 w       |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  | 704 w       | 705 w        | 749 w       |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  | 675 w       | 692 w        | 686 w       |

Tabelle 3.28: Ausgewählte IR-Banden von **XXII** bis **XXIV** in  $[\text{cm}^{-1}]$ ;

Messungen als Preßling in KBr

|                                  | XXV        | XXVI       |
|----------------------------------|------------|------------|
| $\nu$ (O-H)                      | 3428 w     | 3430 w     |
| $\nu$ (N-H)                      | 3164 w, br | 3161 w, br |
| $\nu$ (C-H)                      | 2965 w     | 2998 w     |
| $\nu$ (C=O)                      | 1708 s     | 1705 s     |
| $\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) | 1444 w     | 1468 w     |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )    | 1287 s     | 1284 s     |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )    | 1258 m     | 1260 m     |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )    | 1199 m     | 1235 m     |
| $\nu$ (C-F)                      |            | 1106 m     |
| $\nu$ (C-F)                      | 1086 vs    | 1081 vs    |
| $\nu$ (BC/CC/NC)                 | 1023 m     | 1016 m     |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )        | 881 m      | 877 w      |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )        | 837 w      | 847 w      |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 690 w      | 693 w      |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 656 w      | 653 w      |

Tabelle 3.29: Ausgewählte IR-Banden von **XXV** und **XXVI** in [cm<sup>-1</sup>];

Messungen als Preßling in KBr

### 3. 3. 6. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei den Verbindungen **XX** und **XXI** handelt es sich um sehr hydrolyseempfindliche, farblose Feststoffe. Die Verbindungen sind in Chloroform und Methylenchlorid gut löslich, dagegen in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Pentan, unlöslich.

Die Verbindungen **XXII** bis **XVI** sind farblose Feststoffe, die hydrolyse- und luftunempfindlich sind. Die Verbindungen sind in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Aceton und Acetonitril gut löslich, in unpolaren Solventien wie z. B. Pentan etc. hingegen unlöslich.

## 3. 3. 7. Experimentelles und Elementaranalysen

Darstellung von **XX** bis **XXVI**

Die intensiv gelb gefärbte Diazokomponente wird vorgelegt und 10 ml abs. Pentan aufkondensiert. Anschließend wird mit Stickstoff belüftet und bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter Rühren die äquimolare Menge **I** vorsichtig zugetropft. Bereits unterhalb der Raumtemperatur beginnt die Reaktion, welche sich durch spontane Entfärbung der Reaktionslösung und heftige Freisetzung von Stickstoff zu erkennen gibt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Die Verbindungen **XX** und **XXI** können kernresonanzspektroskopisch charakterisiert werden. Die durch Zugabe von Wasser erhältlichen Hydrolyseprodukte ermöglichen eine weitergehende Charakterisierung. **XXII** bis **XXVI** sind farblose Feststoffe.

| Verbindung   | Ausbeute [%] | Smp. [ $^{\circ}\text{C}$ ] | Elementaranalysen |          |          |
|--|--------------|-----------------------------|-------------------|----------|----------|
|  |              |                             | ber./gef. [%]     |          |          |
|  |              |                             | C                 | H        | N        |
| <b>XXII</b> $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BF}_6\text{NO}_3$    | 73           | 124                         | 29.71/29.6        | 4.27/4.3 | 4.95/5.3 |
| <b>XXIII</b> $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{NO}_3$   | 75           | 60                          | 34.73/33.3        | 5.15/4.3 | 4.50/4.5 |
| <b>XXIV</b> $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BF}_6\text{NO}_3$ | 82           | 140                         | 36.95/36.8        | 5.58/5.4 | 4.31/3.6 |
| <b>XXV</b> $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BF}_6\text{NO}_3$     | 76           | 120                         | 32.35/32.4        | 4.75/4.8 | 4.72/4.1 |
| <b>XXVI</b> $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{NO}_3$    | 80           | 106                         | 34.76/34.0        | 5.19/5.0 | 4.50/4.7 |

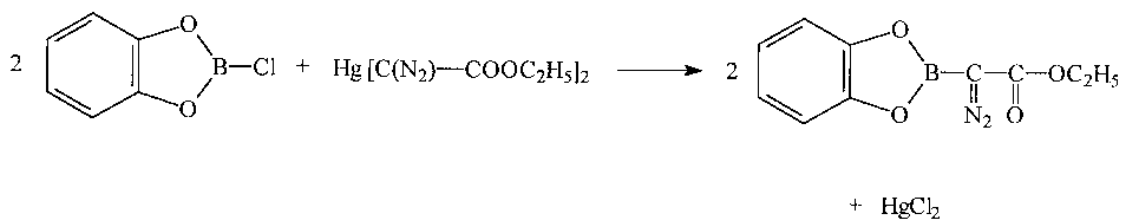
Tabelle 3.30: Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von **XXII** bis **XXVI**

### 3. 4. Borylierte Diazomethane

#### 3. 4. 1. Borylierte Diazomethane

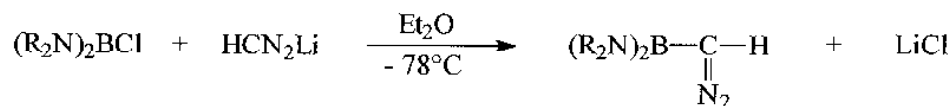
Hauptgruppenelementsubstituierte Diazo-Verbindungen mit der E-C(N<sub>2</sub>)-Baueinheit wurden bereits ausgiebig untersucht [60, 61]. Es sind bisher jedoch nur wenige Beispiele von α-Boranyldiazomethanen literaturbekannt und charakterisiert worden [62, 63]. Die Synthese von borsubstituierten Diazoverbindungen ist aufgrund der durch die lewis-acide Borverbindung katalysierten Selbstzersetzung problematisch.

Mit der Verbindung (1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl)diazoessigsäureethylester wurde erstmals ein Vertreter borsubstituierter Diazoalkane synthetisiert. Dieser ist durch Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol mit Mercurio-bis(diazoessigsäureethylester) unter Eliminierung von Quecksilberchlorid erhältlich ( Gl. 3.13 ) [63].



( 3.13 )

Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Bis(diisopropylamino)-chloroboran mit einer etherischen Lösung von Lithiumdiazomethan bei -78°C ( Gl. 3.14 ) [64, 65, 66] sind ebenfalls α-Boranyldiazomethane zugänglich.



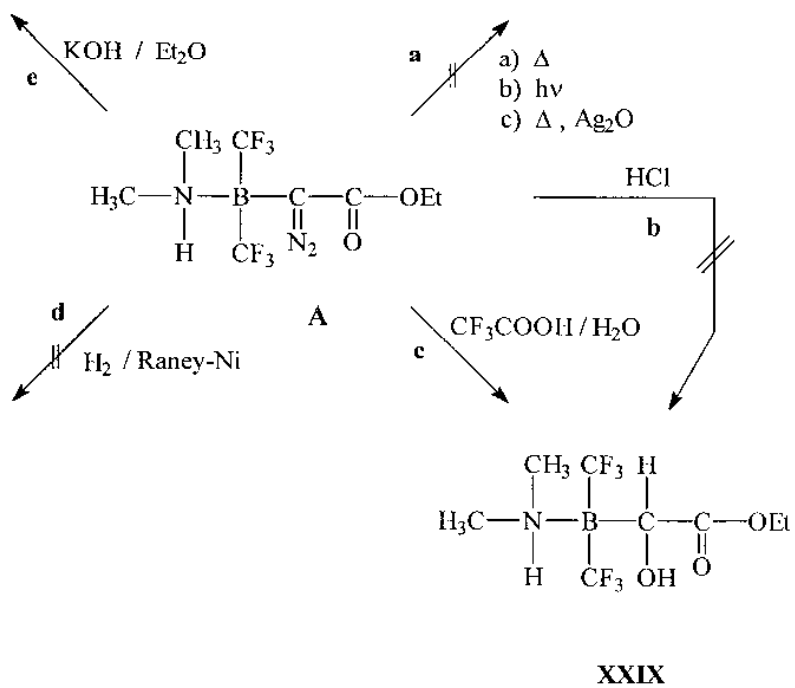
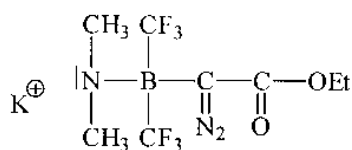
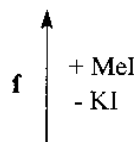
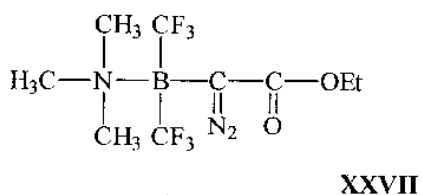
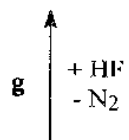
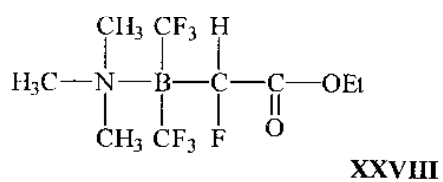
( 3.14 )

Der aus **I** und Diazoessigsäureethylester zugängliche borylierte Diazoester **A** [50] ist aufgrund seiner besonderen Stabilität von Interesse. Um die chemischen Eigenschaften von **A** zu untersuchen, wurden nachfolgend aufgeführte Experimente durchgeführt.

### 3. 4. 2. Untersuchungen an **A**

Zur näheren chemischen Charakterisierung dieses ungewöhnlichen Reaktionsproduktes wurden folgende Untersuchungen durchgeführt ( Gl. 3.15 ):

- a Im Gegensatz zu nicht heteroatomsubstituierten  $\alpha$ -Diazocarbonyl-Verbindungen spaltet **A** weder thermisch bis zu 80°C noch photolytisch ( Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 245-560 nm ) Stickstoff ab. Auch durch Zusatz von aktiviertem Silber(I)-oxid als Katalysator läßt sich keine N<sub>2</sub>-Abspaltung induzieren.
  - b Die Umsetzung von **A** mit wäßriger Salzsäurelösung nach der allgemeinen Vorschrift von *B. Eistert* [67] liefert nicht den erwarteten  $\alpha$ -Hydroxyester. **A** kann aus der Reaktionslösung unzersetzt wiedergewonnen werden. Auch bei der Umsetzung von **A** mit etherischer Salzsäurelösung beobachtet man keine Reaktion.
  - c Bei der Umsetzung von **A** mit der äquimolaren Menge Trifluoressigsäure / H<sub>2</sub>O läßt sich die Bildung des entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyesters **XXIX** kernresonanzspektroskopisch nachweisen.
  - d **A** zeigt bei Versuchen zur Hydrierung mit H<sub>2</sub>/ Raney-Nickel ( 12h / 1 atm. H<sub>2</sub> / 25°C ) keine Reaktion.
  - e **A** läßt sich mit etherischer Kaliumhydroxidlösung deprotonieren.
  - f Durch anschließende Umsetzung mit Methyljodid erhält man **XXVII**.
  - g Bei der Umsetzung von **XXVII** mit wasserfreiem Fluorwasserstoff läßt sich die Bildung des entsprechenden  $\alpha$ -Fluoresters **XXVIII** kernresonanzspektroskopisch nachweisen.
-



(3.15)

## 3.4.3. NMR-Spektren

In der Tabelle 3.31 sind die kernresonanzspektroskopischen Daten von **XXVII** bis **XXIX** zusammengefaßt.

|  | <b>XXVII</b> | <b>XXVIII</b> | <b>XXIX</b>  |
|--|--------------|---------------|--------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>               |              |               |              |
| δ ( N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |              |               | 2.87         |
| δ ( N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) | 2.94         | 3.00          |              |
| δ ( OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 4.23         | 4.25          | 4.24         |
| δ ( OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 1.29         | 1.32          | 1.30         |
| δ ( CHF )                              |              | 5.1           |              |
| δ ( CHOH )                             |              |               | 4.09         |
| δ ( OH )                               |              |               | 5.59         |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>              |              |               |              |
| δ ( N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |              |               | 40.6         |
| δ ( N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) | 52.7         | 53.7          |              |
| δ ( OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 61.0         | 61.6          | 62.1         |
| δ ( OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 14.7         | 14.2          | 14.1         |
| δ ( BC )                               |              | 72.0 br       | 66.6         |
| δ ( C=O )                              | 169.9        | 172.4         | 177.8        |
| δ ( B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 130 br       |               |              |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>              |              |               |              |
| δ ( B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | - 59.6       | -59.5 / -61.0 | -62.5/ -73.7 |
| δ ( CHF )                              |              | -216.8        |              |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>              |              |               |              |
| δ ( B )                                | - 9.0        | -10.0         | -10.0        |

Tabelle 3.31: NMR-Daten von **XXVII**, **XXVIII** und **XXIX** ; Messungen in CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm  
<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm  
<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>  
<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>  
δ in [ppm]

## 3. 4. 4. Massenspektren

Das Spektrum der borylierten Diazoverbindung **XXVII** zeigt den Molekülpeak bei  $m/z = 321$  mit 4%iger relativer Intensität. Von diesem ausgehend spalten sich  $C_2H_5O$  und  $CN_2$  ab. Der Basispeak wird durch das Fragment  $[F_2BN(CH_3)_3]^+ = m/z = 108$  gebildet.

In Tabelle 3.32 sind die charakteristischen Fragmente von **XXVII** zusammengefaßt.

| [ Fragment ] <sup>+</sup>  | <b>XXVII</b> |      |
|--|--------------|------|
|  | m/z          | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   | 321          | 4    |
| [M-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                     | 276          | 6    |
| [M-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CN <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>    | 236          | 3    |
| [(NC)F <sub>2</sub> BN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | 134          | 13   |
| [F <sub>2</sub> BN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>     | 108          | 100  |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>     | 58           | 62   |

Tabelle 3.32: Charakteristische Fragmente von **XXVII**;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

## 3. 4. 5. Infrarotspektren

Diazoverbindungen zeigen im IR-Spektrum eine starke Absorption in dem Bereich zwischen  $1950\text{ cm}^{-1}$  und  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande, die der asymmetrischen  $C=N=N$ -Streckschwingung zugeordnet wird, hat einen großen diagnostischen Wert für das Erkennen von Diazoalkan-Strukturen [68].

Das Infrarotspektrum von **XXVII** kann nur qualitativ ausgewertet werden. In Tabelle 3.33 sind ausgewählte Banden aus dem für die jeweilige Schwingung typischen Bereich angegeben. Die funktionellen Gruppen der borylierten Diazoverbindung



**XXVII** können im IR-Spektrum bei  $2109\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}=\text{N})$ ) und  $1698\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) beobachtet werden.

|   | <b>XXVII</b> |   |
|---|--------------|---|
| $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}=\text{N})$ | 2109         | s |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$                      | 1698         | s |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$              | 1282         | w |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$              | 1245         | s |
| $\delta(\text{CH}_3)$                         | 1209         | w |
| $\nu(\text{C}-\text{F})$                      | 1094         | s |

Tabelle 3.33: Ausgewählte IR-Banden von **XXVII** in  $[\text{cm}^{-1}]$ ;

Messung als Preßling in KBr

### 3. 4. 6. UV-Spektren

Im UV-Spektrum zeigen Diazoverbindungen zwei charakteristische Absorptionen [36h]. Die Hauptabsorption im UV-Spektrum von **XXVII** liegt mit 249 nm im für  $\alpha$ -Diazocarbonsäureester typischen Bereich. Die schwachen Absorptionen konnten nicht beobachtet werden. Zum Vergleich sind die Absorptionen und Extinktionskoeffizienten von Diazoessigsäureethylester [69] und Diazomalonsäurediethylester [70] aufgeführt ( Tab. 3.34 ).

| $\alpha$ -Diazocarbonsäureester | Lösungsmittel | $\lambda_{\text{max}}$ | $\epsilon$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] |
|---------------------------------|---------------|------------------------|---|
| Diazoessigsäureethylester       | Ethanol       | 249 nm / 378 nm        | 10050 / 16 [69]                                   |
| Diazomalonsäurediethylester     | Cyclohexan    | 252 nm / 352 nm        | 7400 / 23 [70]                                    |
| <b>A</b>                        | Ethanol       | 250 nm                 | 10080   |
| <b>XXVII</b>                    | Ethanol       | 249 nm                 | 10070   |

Tabelle 3.34: UV-Daten von **A** und **XXVII** im Vergleich

mit ausgewählten Diazoverbindungen [69, 70]

### 3. 4. 7. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei der Verbindung **XXVII** handelt es sich um einen hellgelben Feststoff, der in polaren Solventien, wie z. B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Ethanol, gut löslich, in unpolaren Solventien, wie z. B. Pentan, hingegen nahezu unlöslich ist.

Bei den Verbindungen **XXVIII** und **XXIX** handelt es sich um farblose Öle.

### 3. 4. 8. Experimentelles und Elementaranalysen

- a**
- a) 1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden in Ethanol gelöst und mehrere Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  unter Rückfluß erhitzt.
  - b) In einem Schlenk-Kolben werden 1.84 g ( 0.006 mol ) **A** in Ethanol gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgefäß 24h / 48h bzw. 5 Tage mit Hilfe einer wassergekühlten Quecksilberdampflampe (  $\lambda = 245\text{-}560\text{ nm}$  ) bestrahlt.
  - c) 1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden in Ethanol gelöst, eine katalytische Menge aktiviertes Silber(I)oxid zugegeben und mehrere Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  unter Rückfluß erhitzt. Nach 5 Stunden wird filtriert und der Katalysator mit heißem Ethanol gewaschen. Die gesammelten Filtrate werden eingeeengt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.
- b**
- a) Umsetzung von **A** mit wäßriger Salzsäurelösung [67]  
1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden unter Erwärmen in wäßrigem Ethanol gelöst und unter Rühren die Säure zugetropft. Es läßt sich keine Stickstoff-Abspaltung beobachten. Die kernresonanzspektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung zeigte ebenfalls keine Umsetzung an.
  - b) Umsetzung von **A** mit etherischer Salzsäurelösung  
1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden unter Erwärmen in abs. Dioxan gelöst und unter Rühren die Säure zugetropft. Es läßt sich wiederum keine Stickstoff-Abspaltung beobachten. Die kernresonanzspektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung zeigte auch hier keine Umsetzung an.
-

- c** 1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden mit der äquimolaren Menge Trifluoressigsäure versetzt und anschließend hydrolysiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man ein farbloses Öl. Aufgrund der kernresonanzspektroskopischen Daten kann das Produkt als **XXIX** identifiziert werden. Die Reaktion von **A** zu **XXIX** erfolgt nicht quantitativ. Das Substanzgemisch ist in Aceton, Methylenchlorid und Chloroform gut löslich, jedoch nahezu unlöslich in Pentan und Wasser.
- d** 1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden in Ethanol gelöst und katalytische Mengen Raney-Nickel zugegeben. Anschließend wird 12 h bei 25°C Wasserstoff durch die Reaktionsmischung geleitet. Es läßt sich keine Umsetzung von **A** beobachten ( NMR-Kontrolle ).
- e** 1.84 g ( 0.006 mol ) **A** werden in etherischer Kaliumhydroxidlösung gerührt, bis sich das Kaliumsalz quantitativ gebildet hat ( NMR-Kontrolle ). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Kaliumsalz als hellgelben Feststoff.
- f** 2.08 g ( 0.006 mol )  $\text{K}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}]$  werden in abs. Diethylether mit der äquimolaren Menge Methyljodid versetzt. Nach erfolgter Reaktion ( NMR-Kontrolle ) werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Diethylether aufgenommen und das unlösliche Kaliumjodid abgesaugt. Anschließend wird das Produkt vom Lösungsmittel befreit und aus Aceton/Pentan umkristallisiert. Man erhält **XXVII** als hellgelben Feststoff.
- g** 1.93 g ( 0.006 mol ) **XXVII** werden in einer Teflon-Apparatur vorgelegt und ein Überschuß wasserfreier Fluorwasserstoff aufkondensiert. Anschließend erwärmt man unter Rühren auf Raumtemperatur. Nach ca. 30 min. Reaktionszeit werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Man erhält ein farbloses Öl. Aufgrund der kernresonanzspektroskopischen Daten kann das Produkt als **XXVIII** identifiziert werden. Da die Reaktion von **XXVII** zu **XXVIII** nicht quantitativ verläuft, bildet sich ein Substanzgemisch.

|              | Verbindung   | Ausbeute [%] | Smp. [°C] | Elementaranalyse [%]; ber./gef. |          |            |
|--------------|--|--------------|-----------|---------------------------------|----------|------------|
|              |  |              |           | C                               | H        | N          |
| <b>XXVII</b> | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 72           | 80        | 33.64/33.6                      | 4.36/4.2 | 13.08/11.5 |

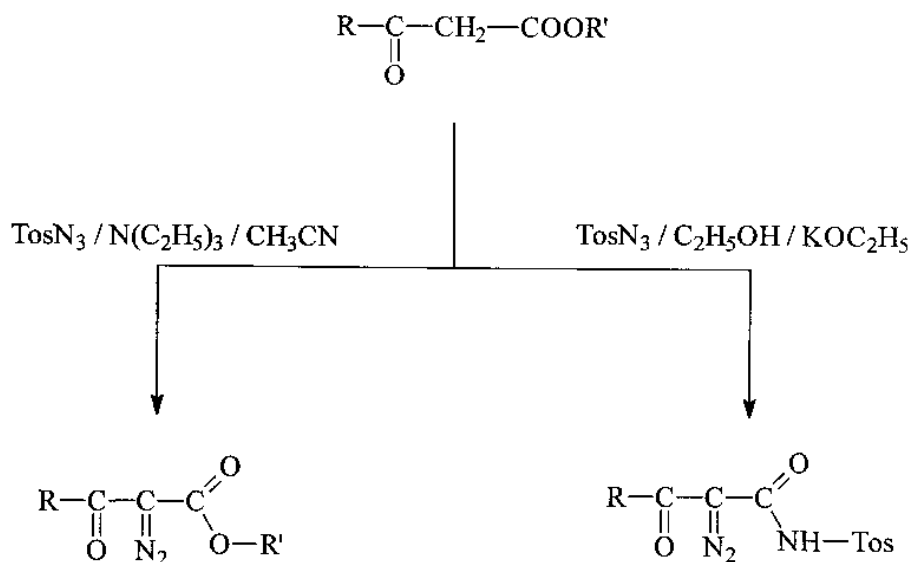
Tabelle 3.35: Ausbeute, Schmelzpunkt und Elementaranalyse von **XXVII**

### 3. 5. 2-Diazo-1, 3-dioxyverbindungen

Die Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit p-Toluolsulfonsäureazid und geeigneten Basen gestattet eine einfache einstufige Synthese von 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen.

Da  $\beta$ -Diketone hinreichend aktivierte Methylgruppen enthalten und in ihrer Acidität z. T. mit Carbonsäuren vergleichbar sind, können außer starken Basen wie Kaliumhydroxid und Kaliummethylat auch organische Basen, wie z. B. Piperidin oder Triethylamin, verwendet werden [36i].

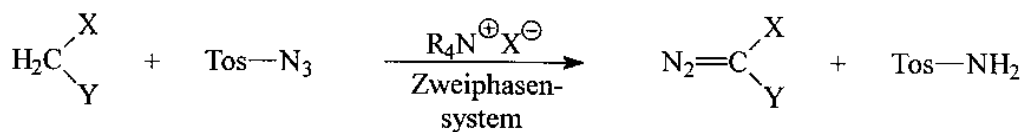
Malonester und  $\beta$ -Oxo-Carbonsäureester erleiden bei der Reaktion mit p-Toluolsulfonsäureazid außer der Umwandlung in die entsprechende Diazoverbindung noch die Verdrängung des Alkoxyrestes der Estergruppe durch das bei der Reaktion entstandene Tosylamid, wenn Kaliummethylat in Ethanol als Base verwendet wird. Diese Folgereaktion läßt sich vermeiden, wenn man im System Acetonitril / Triethylamin arbeitet ( Gl. 3.16 ) [71].



( 3.16 )

Eine weitere Schwierigkeit bei der Darstellung von 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen nach der beschriebenen Methode ist die Trennung von unverbrauchtem Tosylazid von dem Reaktionsprodukt bei unvollständiger Umsetzung. Immer häufiger findet daher eine modifizierte Variante dieser Reaktion Anwendung [72].

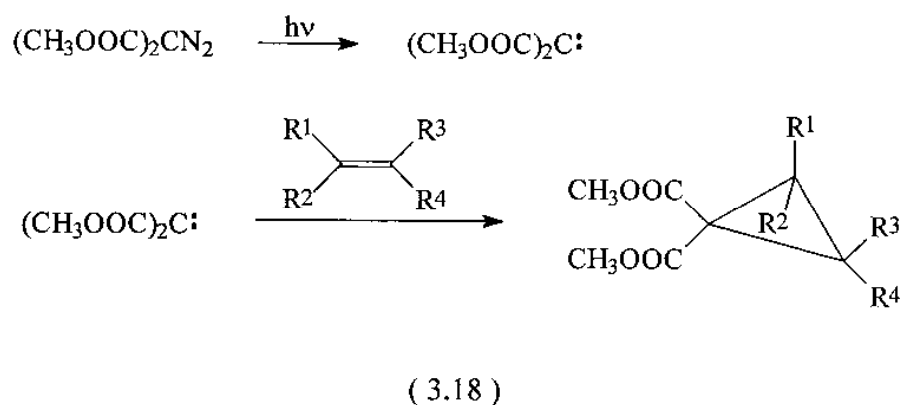
Hierbei arbeitet man im Zweiphasensystem ( Gl. 3.17 ), bestehend aus einer organischen und einer wässrigen Phase. Die wässrige Phase enthält die Base und den Phasentransferkatalysator, ein quartäres Ammoniumsalz. Die organische Phase enthält nach beendeter Reaktion die Diazoverbindung und Spuren des Phasentransferkatalysators. Die Reinigung der erhaltenen Diazoverbindungen erfolgt destillativ oder säulenchromatographisch.



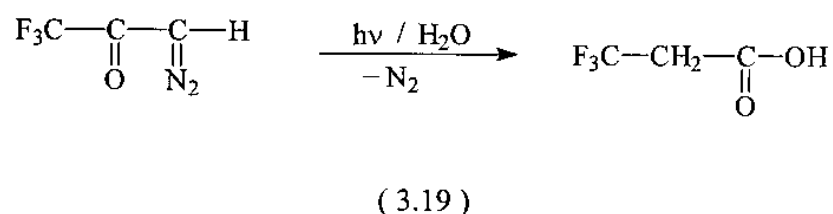
( 3.17 )

## 3. 5. 1. Reaktionen von 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen an ausgewählten Beispielen

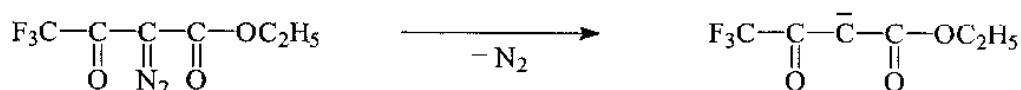
2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen stellen Vorstufen zur Erzeugung von Organooxycarbonyl-carbenen oder -carbenoiden dar. Die Stickstoff-Abspaltung kann thermisch, photochemisch oder übergangsmetallkatalysiert erfolgen. So bilden sich beispielsweise bei der Bestrahlung von Diazomalonsäuredimethylester die entsprechenden Singulett- und Triplett-bis(methoxycarbonyl)carbene. Diese reagieren mit C=C-Doppelbindungen unter Bildung von Cyclopropanderivaten ( Gl. 3.18 ) [73].



Während 1-Diazo-3,3,3-trifluoraceton in wässrigem Dioxan bei der Bestrahlung mit UV-Licht noch die Wolffsche Umlagerung unter Bildung von 3,3,3-Trifluorpropionsäure eingeht ( Gl. 3.19 ), ist dies beim 2-Diazo-trifluoracetessigsäureester  $\text{F}_3\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$  nicht der Fall.



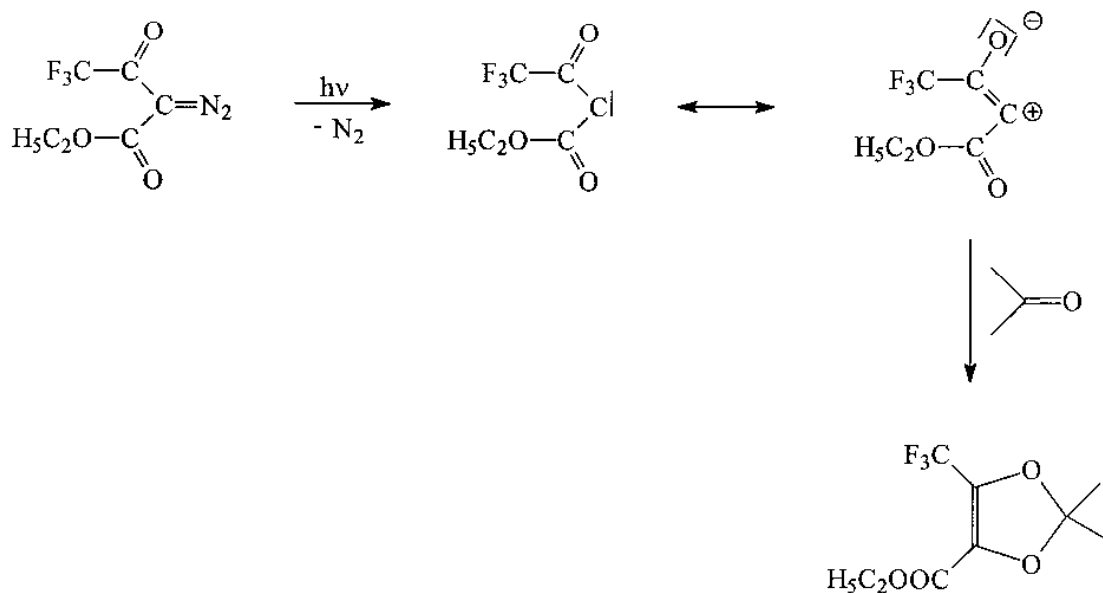
Es ist die Bildung von Trifluoracetyl-ethoxycarbonyl-carben  $\text{F}_3\text{CC}(\text{O})\text{CCOOC}_2\text{H}_5$  nachzuweisen ( Gl. 3.20 ) [54, 74].



( 3.20 )

Enthalten Carbene eine  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe, so können sie auch in einer mesomeren Grenzform als 1,3-Dipole angesehen werden ( Gl. 3.21 ). Sie können sich als solche mit zahlreichen Mehrfachbindungssystemen in einer 1,3-dipolaren Addition zu fünfgliedrigen Heterocyclen umsetzen.

So ergibt die Photolyse von 2-Diazo-trifluoracetessigester zunächst das entsprechende Carben, das sich als 1,3-Dipol an Aceton zu 2,2-Dimethyl-5-trifluormethyl-4-ethoxycarbonyl-1,3-dioxol addiert ( Gl. 3.21 ) [75].



( 3.21 )





Acyldiazomethanen läßt sich folgende Substituentenreihe zunehmender Stabilität aufstellen, in die auch die später noch zu behandelnden Phosphorylreste mit aufgenommen sind ( Abb. 3.11 ) [36a]:

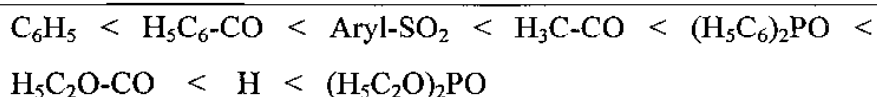
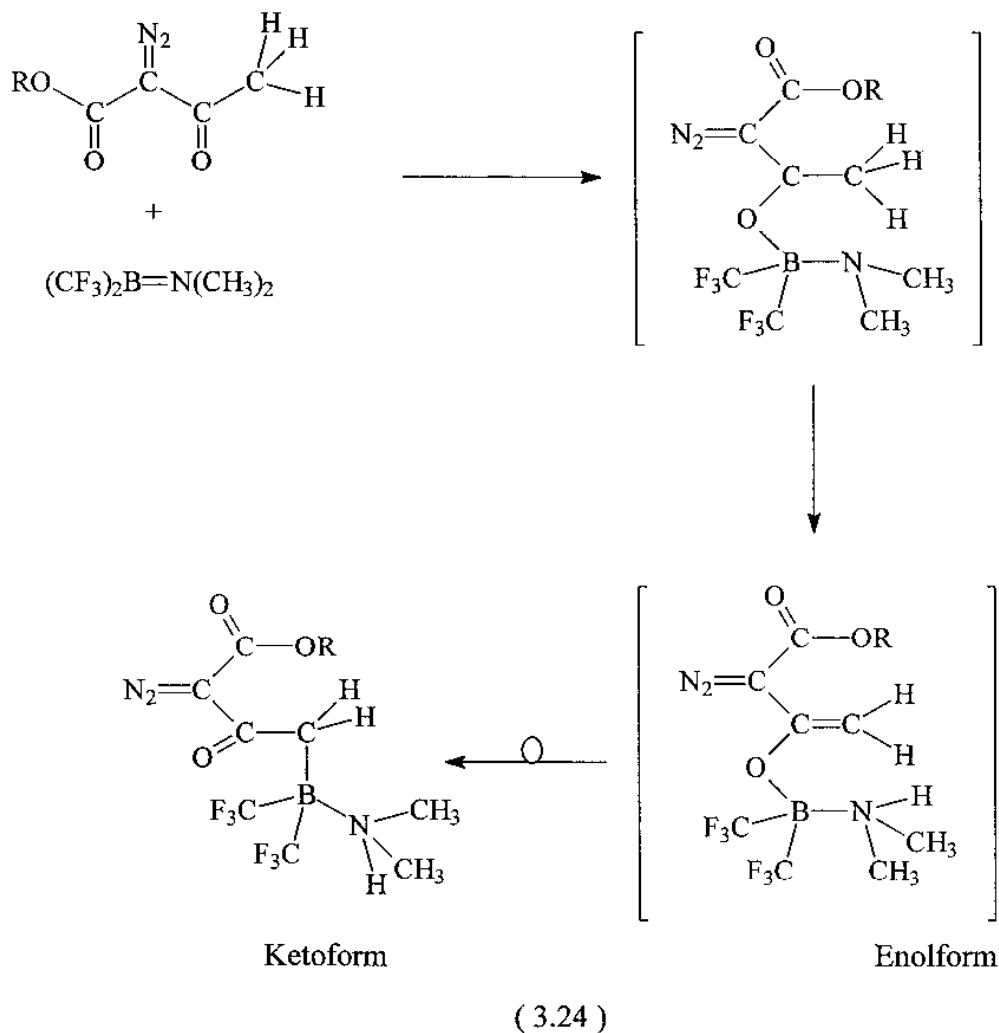


Abb. 3.11: Substituentenreihe zunehmender Stabilität der Diazogruppe

Bezüglich der verschiedenen Substituenten erkennt man, daß mit steigendem Elektronenakzeptorcharakter die Stabilität der Diazoverbindung sinkt, da die Delokalisierung des Elektronenüberschusses am Diazokohlenstoff durch den Acylrest den Zerfall begünstigt. Die Estergruppierung wirkt stabilisierend auf die Diazoverbindung, so daß man die erwartete Reaktion unter Stickstoffabspaltung nicht beobachten kann.

Der Typ der Reaktion des Borans **I** gemäß Gl. 3.22 ist bereits bekannt. Er wurde von *T. Hagen* [50] an Umsetzungen mit Carbonsäureestern und *N,N'*-Dialkylamiden untersucht und konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals für 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen ausgedehnt werden. Der von *T. Hagen* [50] für die von ihm untersuchten Systeme zugrunde gelegte Reaktionsmechanismus läßt sich auch auf die Reaktion von **I** mit 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen anwenden ( Gl. 3.24 ).

2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen, die nicht über eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe in  $\alpha$ -Position zur Carbonylfunktion verfügen, wie z. B. Diazomalonsäurediethylester und 2-Diazotri-fluoracetessigethylester, reagieren nicht mit **I**. Auch unter photochemischen Reaktionsbedingungen und bei erhöhter Temperatur ( $>50^\circ\text{C}$ ) läßt sich keine Reaktion erzwingen.



### 3. 5. 3. NMR-Spektren

In Tabelle 3.36 sind die kernresonanzspektroskopischen Daten der Verbindungen **XXX** und **XXXI** zusammengefaßt.

Die Resonanzen der Methylprotonen am Stickstoff befinden sich im typischen Verschiebungsbereich für eine an tetrakoordinierten Stickstoff gebundene Methylgruppe ( $\delta = 2.8$  ppm). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum befinden sich die Resonanzen ebenfalls im typischen Bereich ( $\delta = 40$  ppm).

|  | XXX       | XXXI      |
|--|-----------|-----------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>               |           |           |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 2.83/2.85 | 2.76/2.77 |
| δ (CH <sub>2</sub> )                   | 2.51      | 2.41      |
| δ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )  | 4.35      |           |
| δ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )  | 1.36      |           |
| δ (OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) |           | 1.50      |
| δ (NH)                                 | 6.52      | 6.50      |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>              |           |           |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 40.0      | 39.8      |
| δ (BC)                                 | 26.0      | 25.1      |
| δ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )  | 61.9      |           |
| δ (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )  | 14.3      |           |
| δ (OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) |           | 83.9      |
| δ (OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) |           | 28.2      |
| δ (C=O)                                | 160.8     | 160.0     |
| δ (C=O)                                | 199.3     | 205.0     |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>              |           |           |
| δ (B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | -63.5     | -63.5     |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>              |           |           |
| δ (B)                                  | -9.5      | -9.4      |

Tabelle 3.36: NMR-Daten von **XXX** und **XXXI**; Messungen in CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

## 3. 5. 4. Massenspektren

Die charakteristischen Fragmente der Verbindungen **XXX** und **XXXI** sind in Tabelle 3.37 zusammengefaßt.

| [Fragment] <sup>+</sup>   | <b>XXX</b> |      | <b>XXXI</b> |      |
|---|------------|------|-------------|------|
|   | m/z        | Int. | m/z         | Int. |
| [M] <sup>+</sup>  | 349        | 7    | 377         | 3    |
| [M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                                     |            |      | 312         | 8    |
| [M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCN] <sup>+</sup>                                | 236        | 32   |             |      |
| [M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCN] <sup>+</sup>                                |            |      | 236         | 37   |
| [M-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 156        | 6    |             |      |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                   | 94         | 100  | 94          | 55   |
| [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>                                       |            |      | 57          | 100  |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 44         | 31   | 44          | 16   |

Tabelle 3.37: Charakteristische Fragmente von **XXX** und **XXXI**;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

Charakteristisch für beide Verbindungen ist die Bildung des Massenfragmentes [M-RCOOCN]<sup>+</sup>.

Bei Verbindung **XXX** wird der Basispeak durch das Fragment [F<sub>2</sub>BNH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, m/z=94, gebildet. Bei dem tert.-Butylderivat wird der Basispeak durch die C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe gebildet.

## 3. 5. 5. Infrarotspektren

In der folgenden Tabelle ( Tab. 3.38 ) sind ausgewählte Absorptionen aufgeführt, die in den für die bestimmten Molekülgruppen charakteristischen Bereichen gefunden wurden.

|                               | <b>XXX</b> |        | <b>XXXI</b> |        |
|-------------------------------|------------|--------|-------------|--------|
| $\nu$ (N-H)                   | 3201       | vw, br | 3154        | vw, br |
| $\nu$ (C-H)                   | 3001       | vw     | 2983        | vw     |
| $\nu$ (C-H)                   | 2913       | vw     | 2939        | vw     |
| $\nu_{as}$ (C=N=N)            | 2149       | s      | 2135        | s      |
| $\nu$ (C=O)                   | 1710       | s      | 1711        | s      |
| $\nu$ (C=O)                   | 1610       | m      | 1612        | m      |
| $\delta$ (CH <sub>3</sub> )   | 1472       | m      |             |        |
| $\delta$ (CH <sub>3</sub> )   | 1453       | m      |             |        |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ) | 1400       | m      |             |        |
| $\delta$ (CH <sub>3</sub> )   | 1274       | s      | 1264        | s      |
| $\nu$ (C-F)                   | 1095       | vs     | 1090        | vs     |
| $\nu$ (C-F)                   | 1043       | vs     | 1037        | s      |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )     | 890        | s      | 893         | w      |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )     | 857        | s      | 840         | w      |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 705        | s      | 711         | w      |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 679        | s      | 673         | w      |

Tabelle 3.38: Ausgewählte IR- Banden von **XXX** und **XXXI** in [cm<sup>-1</sup>];

Messungen als Preßling in KBr

Die Lage der  $\nu_{as}$ (C=N=N)-Bande in den IR-Spektren liegen im typischen Bereich für offenkettige 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen [40b].

### 3. 5. 6. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei **XXX** handelt es sich um durchscheinend orange-gefärbte Kristalle, die bei 118-120°C schmelzen. Die Substanz ist in Chloroform und Methylenchlorid gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan hingegen unlöslich. **XXX** ist stabil gegen säurekatalysierte Zersetzung. So läßt sich **XXX** nach Zugabe von Trifluor-essigsäure unzersetzt wiedergewinnen.

Bei **XXXI** handelt es sich um durchscheinend rote Kristalle, die bei 68-72°C schmelzen. Die Substanz ist in Chloroform und Methylenchlorid gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan hingegen unlöslich.

### 3. 5. 7. Experimentelles und Elementaranalysen

Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit Diazoacetessigsäureethylester und Diazoacetessigsäure-tert.butylester

Eine Lösung von 0.01 mol Diazokomponente, gelöst in ca. 10 ml abs. Diethylether, wird vorgelegt und mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneis-Kältebades auf -78°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren unter Stickstoff-Begasung wird die Lösung tropfenweise mit einem geringen Überschuß **I** versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung 3h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste durchscheinend orangegefärbte Rückstand aus Pentan/Chloroform umkristallisiert.

Vorschrift zur photochemischen Umsetzung von **I** mit Diazomalonsäurediethylester und 2-Diazotrifluoracetessigsäureethylester

In einem Schlenck-Kolben werden zu einer Lösung von 0.01 mol Diazokomponente in 5 ml abs. Pentan 0.01 mol **I** kondensiert. Anschließend wird unter Stickstoffbegasung auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgefäß 24 / 48h bzw. 5 Tage mit Hilfe einer wassergekühlten Quecksilberdampfampe ( Wellenlänge 245-560 nm ) bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Gemäß NMR-Spektrum hat keine Reaktion stattgefunden.

Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit Diazomalonsäurediethylester und 2-Diazotrifluoracetessigsäureethylester

In einem Schlenck-Kolben werden zu einer Lösung von 0.01 mol Diazokomponente in 10 ml abs. Pentan 0.01 mol **I** kondensiert. Anschließend wird unter Stickstoffbe-

---

gasung 24 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Gemäß NMR-Spektrum hat keine Reaktion stattgefunden.

#### Umsetzung von **XXX** mit Trifluoressigsäure/H<sub>2</sub>O

0,7 g **XXX** werden in einem kleinen Kolben mit 0,5 ml Trifluoressigsäure versetzt und 3h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 5 ml Wasser versetzt und der feste Rückstand abfiltriert. Gemäß dem NMR-Spektrum handelt es sich hierbei um **XXX**, somit konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

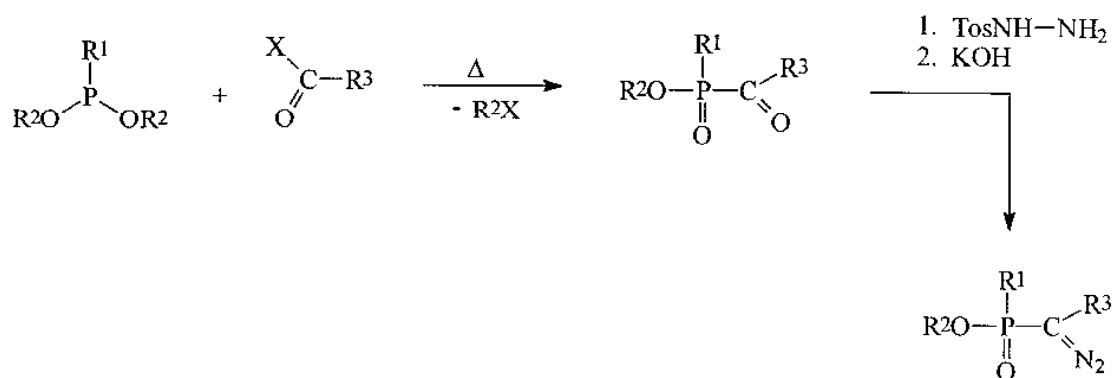
|             | Verbindung  | Ausbeute [%] | Smp. [°C] | Elementaranalysen;<br>ber./gef. [%] |          |
|-------------|---|--------------|-----------|-------------------------------------|----------|
|             |   |              |           | C                                   | H        |
| <b>XXX</b>  | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | 87           | 118-120°C | 34.42/34.4                          | 4.01/4.1 |
| <b>XXXI</b> | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | 84           | 68-72°C   | 38.23/36.4                          | 4.77/4.5 |

Tabelle 3.39: Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von **XXX** und **XXXI**

### 3. 6. $\alpha$ -Diazophosphonsäureester

Obwohl sie im Hinblick auf die Erzeugung von PO-substituierten Carbenen Bedeutung verdienen, haben  $\alpha$ -Diazophosphonsäureester im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Carbonyl-Analoga lange Zeit nur geringes Interesse gefunden [36j].

Für die Synthese von  $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern steht mit der *Bamford-Stevens*-Reaktion ein außerordentlich leistungsfähiges Syntheseprinzip zur Verfügung [76]. Die dafür erforderlichen  $\alpha$ -Oxophosphorylverbindungen sind durch die *Michaelis-Arbusov*-Reaktion präparativ zugänglich ( Gl. 3.25 ) [77, 78, 79].



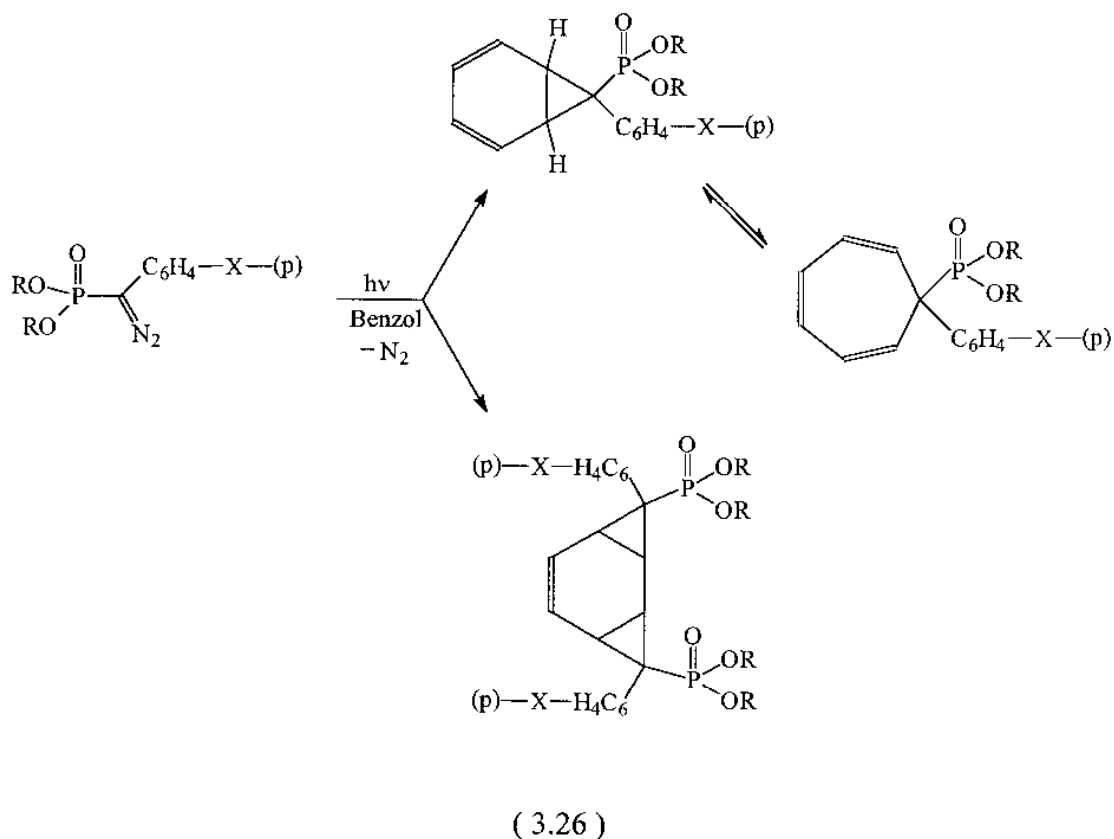
( 3.25 )

#### 3. 6. 1. Reaktionen von $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern an ausgewählten Beispielen

$\alpha$ -PO-substituierte Diazoverbindungen sind wie die Carbonylanaloga im Hinblick auf die Erzeugung der entsprechenden Carbene von Interesse. PO-substituierte Carbene können thermisch, photolytisch oder metallkatalysiert erzeugt werden [80, 81]. So liefert die Photolyse von  $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern in Benzol sowohl 1:1- als auch 2:1-Verbindungen entsprechender Carbene mit dem Aromaten ( Gl. 3.26 ) [80].

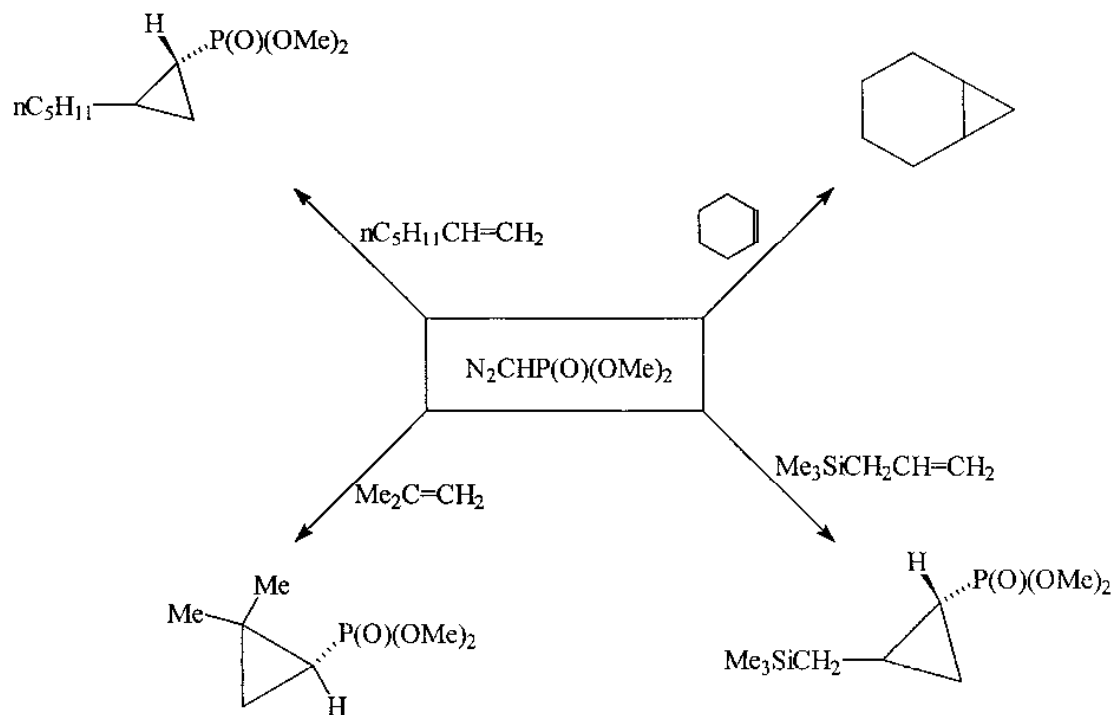


Für erstere sind Norcaradien- bzw. Cycloheptatrien-Strukturen, sowie mögliche Valenzisomerie-Gleichgewichte beschrieben [80]. Die Struktur der 2:1-Addukte leitet sich vom Norcaradien ab und ist als Tricyclo[5.1.0.0]octen-(5) aufzufassen [80].

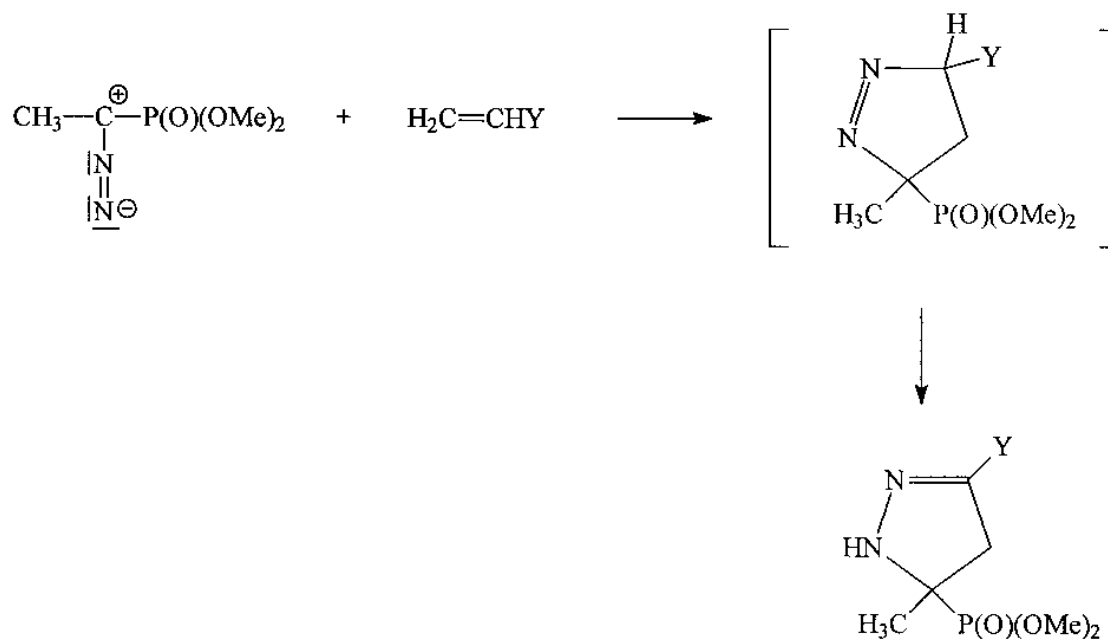


Die Zersetzung von  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHN}_2$  in Gegenwart von Kupfer-Pulver und einem Überschuß einer Olefin-Komponente liefert unter Stickstoffabspaltung das entsprechende Cyclopropanderivat ( Gl. 3.27 ) [81].

Mit Ethylacrylat, Acrylnitril und Methylvinylketon reagiert  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHN}_2$  jedoch im Sinne einer 1,3-dipolaren Addition unter Bildung der entsprechenden dimethylphosphono-substituierten  $\Delta^2$ -Pyrazoline ( Gl. 3.28 ) [81].



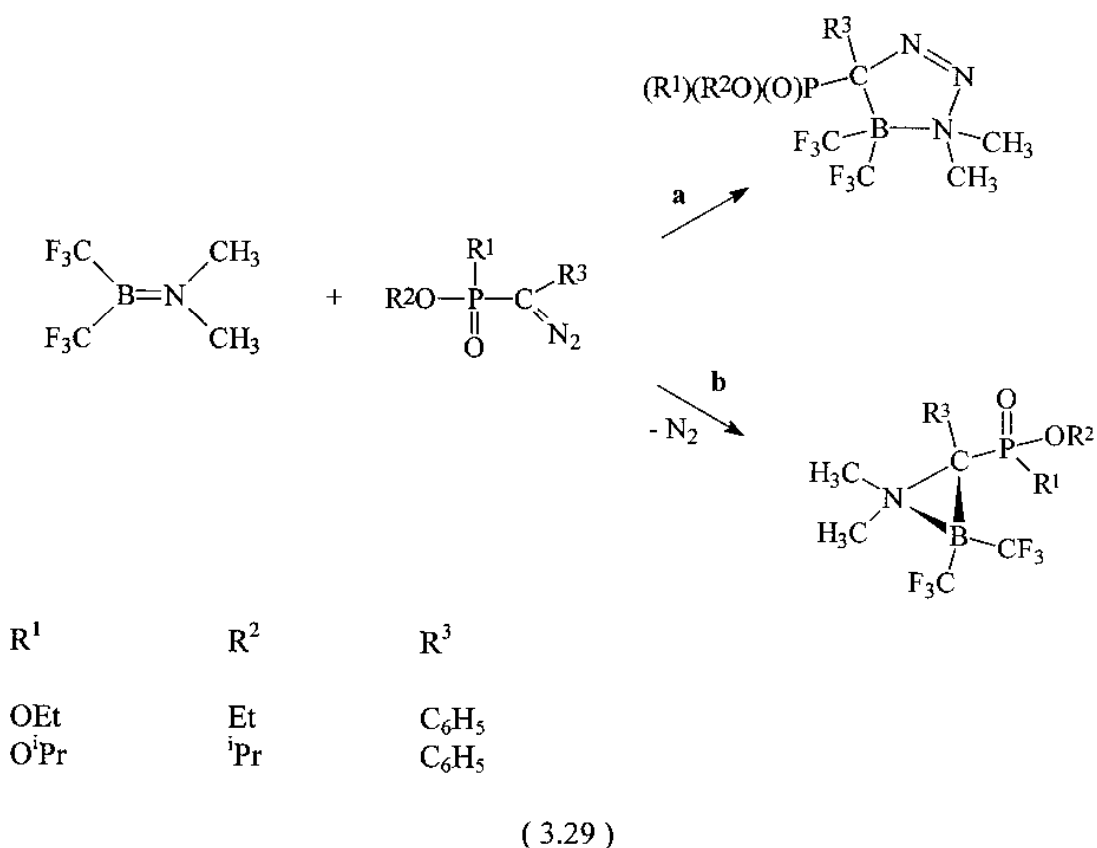
( 3.27 )



( 3.28 )

3. 6. 2. Versuche zur Reaktion von **I** mit  $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern

Aus den bekannten Reaktionen der  $\alpha$ -Diazophosphonsäureester lassen sich für die Umsetzung mit **I** prinzipiell zwei Reaktionswege erwarten. Dies ist zum einen die 1,3-dipolare Cycloaddition unter Bildung des entsprechenden [2+3]-Cycloadditionsproduktes **a** und zum anderen die [1+2]-Cycloaddition unter Eliminierung von Stickstoff **b** (Gl. 3.29).



Zwischen den dargestellten  $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern und **I** findet jedoch unter den beschriebenen Bedingungen keine Umsetzung statt. Man kann die Ausgangsverbindungen unzersetzt zurückgewinnen.

Im Reaktionsverhalten gegenüber **I** unterscheiden sich  $\alpha$ -Diazophosphonsäureester somit deutlich von den untersuchten  $\alpha$ -Diazocarbonsäureestern.  $\alpha$ -Diazophosphonsäureester sind stabiler als ihre Carbonylanaloga, da PO-Gruppen schlechtere Elek-

tronenakzeptoren als CO-Gruppen mit vergleichbarer Substitution sind. Mit steigendem Elektronenakzeptorcharakter sinkt die Stabilität der Diazoverbindung. Dieses läßt sich wie folgt erklären:

Der aktivierte Zustand für die Stickstoffabspaltung entspricht der mesomeren Grenzformel **a**. Der abzuspaltende Stickstoff sowie das Carben **b** sind in ihr bereits vorgebildet. Die Delokalisierung des Elektronenüberschusses am Diazokohlenstoff begünstigt den Zerfall ( Abb. 3.12 ) [36a].

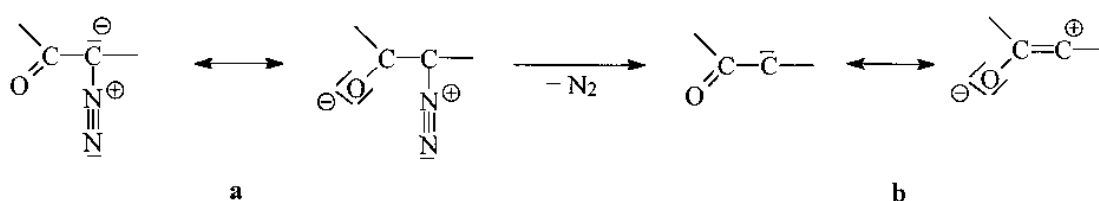


Abb. 3.12: Mesomeriegrenzformeln

$\alpha$ -Diazophosphonsäureester besitzen aufgrund der schlechteren Elektronenakzeptorwirkung eine höhere Stabilität. Eine Reaktion unter Bildung von PO-substituierten Carbenen bzw. entsprechenden Produkten ist daher nicht zu beobachten.

### 3. 6. 3. Experimentelles

#### Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit $\alpha$ -Diazophosphonsäureestern

Eine Lösung von 0.01 mol Diazokomponente, gelöst in ca. 10 ml abs. Diethylether, wird vorgelegt und mit Hilfe eines Ethanol / Trockeneis-Kältebades auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter kräftigem Rühren unter Stickstoffbegasung wird die Lösung tropfenweise mit einem geringen Überschuß **I** versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es ließ sich keine Umsetzung feststellen.

Allgemeine Vorschrift zur photochemischen Umsetzung von **I** mit  $\alpha$ -Diazophosphonsäureester

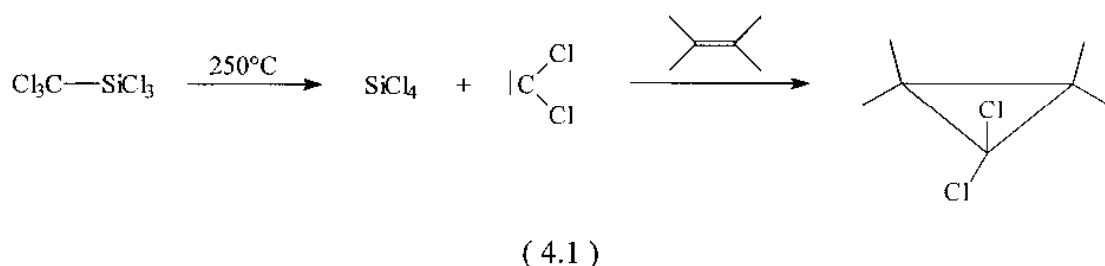
In einem Schlenkkolben werden zu einer Lösung von 0.01 mol Diazokomponente in ca. 10 ml abs. Pentan 0.01 mol **I** kondensiert. Anschließend wird unter Stickstoffbegasung auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgemisch 24 und 48 h bzw. 5 Tage mit Hilfe einer wassergekühlten Quecksilberdampflampe ( $\lambda = 245 - 560 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es ließ sich keine Umsetzung feststellen.

---

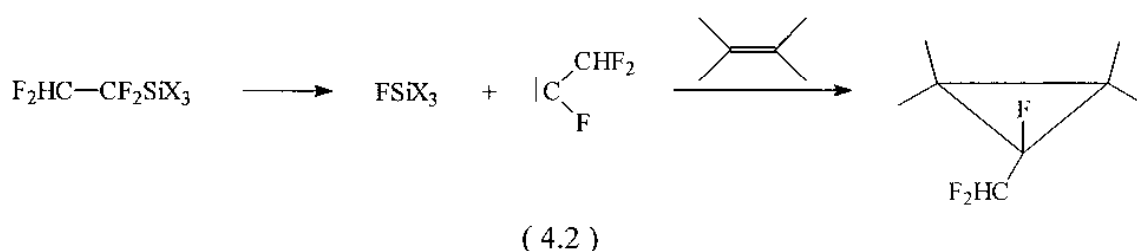
## 4. Weitere Reaktionen von I mit Carbenen bzw. Carbenoiden und organischen Azidoverbindungen

### 4.1. Reaktion von I mit Trifluor(trifluormethyl)silan

In der präparativen Chemie finden zahlreiche Organosiliciumverbindungen als Carbenquellen Anwendung. Die Pyrolyse von  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SiCl}_3$  bei Temperaturen von  $250^\circ\text{C}$  liefert Dichlorcarben, welches in Anwesenheit von Olefinen die entsprechenden Cyclopropanderivate bildet ( Gl. 4.1 ) [82].

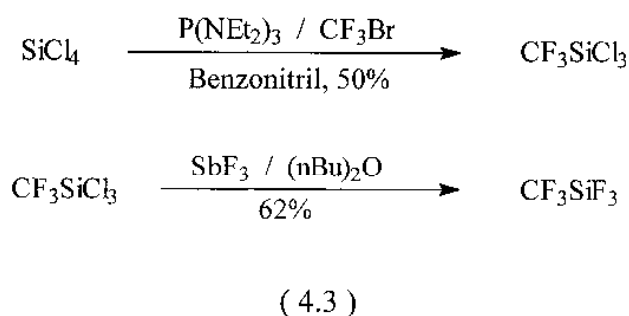


Die partiell fluorierten Ethylsilane  $\text{F}_2\text{HC}-\text{CF}_2\text{SiF}_3$  und  $\text{F}_2\text{HC}-\text{CF}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  zersetzen sich bei  $130-210^\circ\text{C}$  und  $310-370^\circ\text{C}$ . In Anwesenheit eines Olefins bildet sich das entsprechende Cyclopropanderivat ( Gl. 4.2 ) [15].



Trifluor(trifluormethyl)silan,  $\text{CF}_3\text{SiF}_3$ , stellt eine gut nutzbare Quelle für Difluorcarben dar. Seine thermische Stabilität erlaubt noch die problemlose Handhabung der Substanz in der Gasphase bei Raumtemperatur.  $\text{SiF}_4$ , ein Produkt der Zersetzung von Trifluor(trifluormethyl)silan, kann einfach von den  $\{\text{CF}_2\}$ -Insertionsprodukten abge-

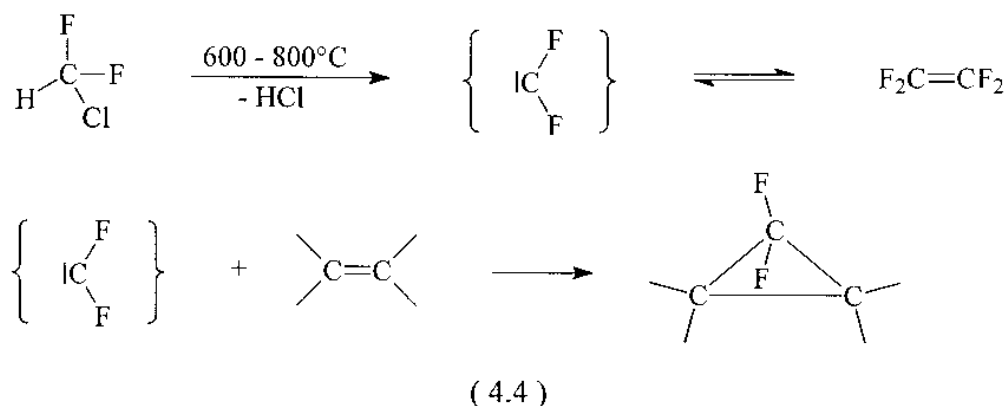
trennt werden. Trifluor(trifluormethyl)silan wird durch Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{SiCl}_3$ , Trichlor(trifluormethyl)silan, mit Antimontrifluorid in Dibutylether in 62%iger Ausbeute erhalten. Trichlor(trifluormethyl)silan ist durch Trifluormethylierung von Siliciumtetrachlorid mit  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3/\text{CF}_3\text{Br}$  in Benzonitril als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 50% erhältlich ( Gl. 4.3 ) [83].



#### 4. 1. 1. Reaktionen von Difluorcarben $\{\text{CF}_2\}$

Difluorcarben zeigt zahlreiche interessante und technisch bedeutsame Reaktionen [84]. Beispielhaft soll hier die Dimerisierung von  $\{\text{CF}_2\}$  und die Cyclopropanierung von Alkenen mit Difluorcarben aufgeführt werden ( Gl. 4.4 ).

Die Pyrolyse von Chlordifluormethan zu Difluorcarben ist technisch wichtig zur Herstellung von Tetrafluorethen und damit auch letztlich von Polytetrafluorethylen ( Teflon ). Die Cyclopropanierung von Alkenen mit Difluorcarbenen liefert 1,1-Difluorcyclopropane.



4. 1. 2. Umsetzung von I mit Trifluor(trifluormethyl)silan  $\text{CF}_3\text{SiF}_3$ 

(Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran I reagiert mit Trifluor(trifluormethyl)silan bei  $-78^\circ\text{C}$  in einer exothermen Reaktion unter Bildung von  $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{BC}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , **XXXII** und  $\text{SiF}_4$ . Bei **XXXII** handelt es sich um ein Isomeres des erwarteten Dreiringheterocyclus  $(\text{CF}_3)_2\overline{\text{B}-\text{CF}_2-\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ . Werden sowohl der nicht gebildete Dreiring  $(\text{CF}_3)_2\overline{\text{B}-\text{CF}_2-\text{N}}(\text{CH}_3)_2$  als auch das acyclische Isomere  $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{BC}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  **XXXII** quantenmechanisch berechnet ( semiempirisch, AM1 ) [85], so ergibt sich, daß das acyclische Isomer um 30 kcal/mol stabiler ist als die hypothetische cyclische Verbindung. Umgekehrte Verhältnisse resultieren bei der Berechnung des hypothetischen acyclischen Isomers  $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{BC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  im Vergleich zu dem literaturbekannten cyclischen Isomer  $(\text{CF}_3)_2\overline{\text{B}-\text{CH}_2-\text{N}}(\text{CH}_3)_2$  [34, 50], das nach AM1-Rechnungen um 2 kcal/mol energieärmer als das acyclische Isomer ist ( Abb 4.1 ).

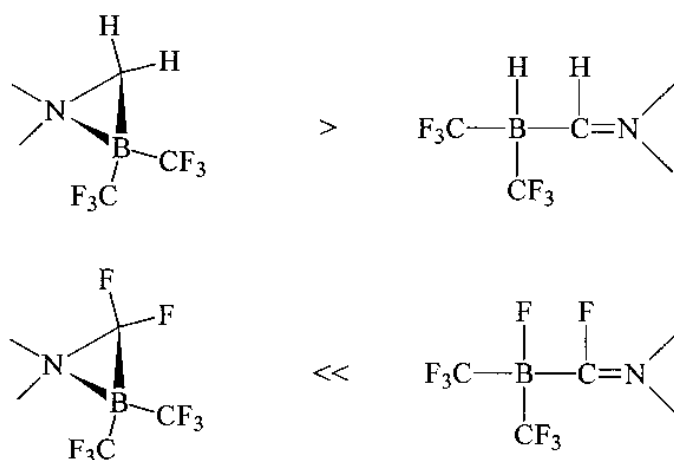
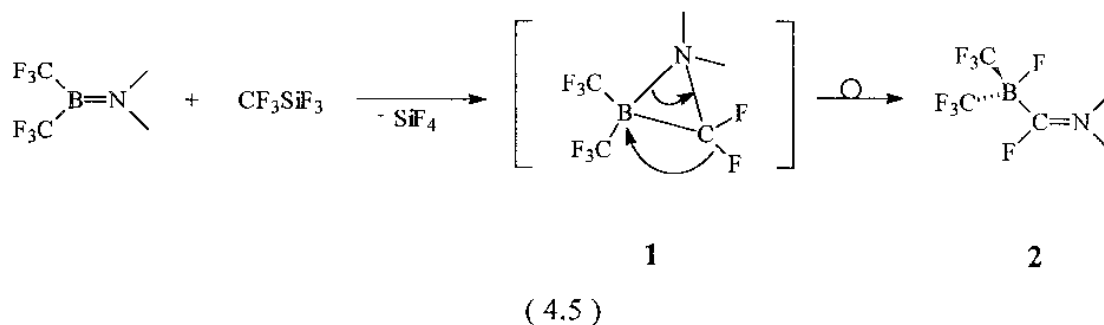


Abbildung 4.1: Stabilität von  $(\text{CF}_3)_2\overline{\text{B}-\text{CH}_2-\text{N}}(\text{CH}_3)_2$  und **XXXII** im Vergleich zu ihren hypothetischen Isomeren

Ein Reaktionsmechanismus für die Produktbildung läßt sich wie folgt postulieren ( Gl. 4.5 ): Im ersten Schritt zerfällt Trifluor(trifluormethyl)silan in  $\{\text{CF}_2\}$  und  $\text{SiF}_4$ .  $\{\text{CF}_2\}$  insertiert in die Bor-Stickstoff-Bindung von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran I. Als Intermediat bildet sich hierbei vermutlich das entsprechende



Azoniaboratacyclopropan **1**. Unter Ringöffnung und Umlagerung bildet sich aus dem postulierten Dreiring-Intermediat das thermodynamisch günstigere Produkt **2**.



#### 4. 1. 3. NMR-Spektren

In Tabelle 4.1 sind die NMR-Daten der Verbindung **XXXII** zusammengefasst. Das Protonenresonanzspektrum zeigt die Resonanzsignale im typischen Verschiebungsbereich für die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe. Beide Methylgruppen zeigen im  $^1H$ -NMR-Spektrum eine durch die  $E$ - $^4J_{HF}$ - bzw.  $Z$ - $^4J_{HF}$ -Kopplung ( Abb. 4.1 ) hervorgerufene Aufspaltung des Signals.

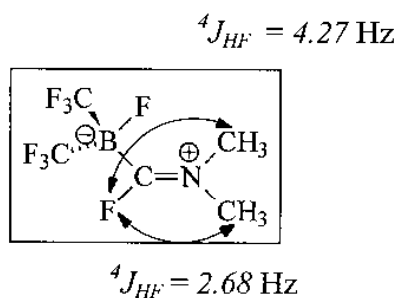


Abbildung 4.2: Kopplungskonstanten in **XXXII**

Die Größe der  $^4J_{HF}$ -Kopplungen von 2.68 Hz bzw. 4.27 Hz ist charakteristisch für  $E$ - $^4J_{HF}$ - bzw.  $Z$ - $^4J_{HF}$ -Kopplungskonstanten [52].

| <b>XXXII</b>   |                               |  |                                     |
|--|-------------------------------|--|-------------------------------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b><br>δ (NCH <sub>3</sub> ), E<br><sup>4</sup> J <sub>HF</sub><br>δ (NCH <sub>3</sub> ), Z<br><sup>4</sup> J <sub>HF</sub> | 3.3<br>4.27<br>3.6<br>2.68    | <b><sup>11</sup>B-NMR</b><br>δ (B)<br><sup>2</sup> J <sub>BF</sub>                                     | -4.4<br>30.09                       |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b><br>δ (NCH <sub>3</sub> )<br>δ (NCH <sub>3</sub> )<br>δ (BC)<br>δ (CF <sub>3</sub> )                                    | 40.3<br>41.0<br>189<br>130 br | <b><sup>19</sup>F-NMR</b><br>δ (CF)<br>δ (BCF <sub>3</sub> )<br>δ (BF)<br><sup>1</sup> J <sub>BF</sub> | -6.73<br>-70.53<br>-220.90<br>57.30 |

Tabelle 4.1: NMR-Daten von XXXII ; Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHDCl<sub>2</sub> δ = 5.35 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> δ = 53.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

#### 4. 1. 4. Massenspektrum

Das Massenspektrum von XXXII zeigt die für CF<sub>3</sub>-Bor-Verbindungen typische Abspaltung von CF<sub>3</sub>- und CF<sub>2</sub>-Radikalen unter Bildung eines trivalenten Bor-Atoms. Das Fragment [F<sub>2</sub>BC(F)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, m/z = 124, ( [M]<sup>+</sup> -CF<sub>3</sub> -CF<sub>2</sub> ) bildet den Basispeak.

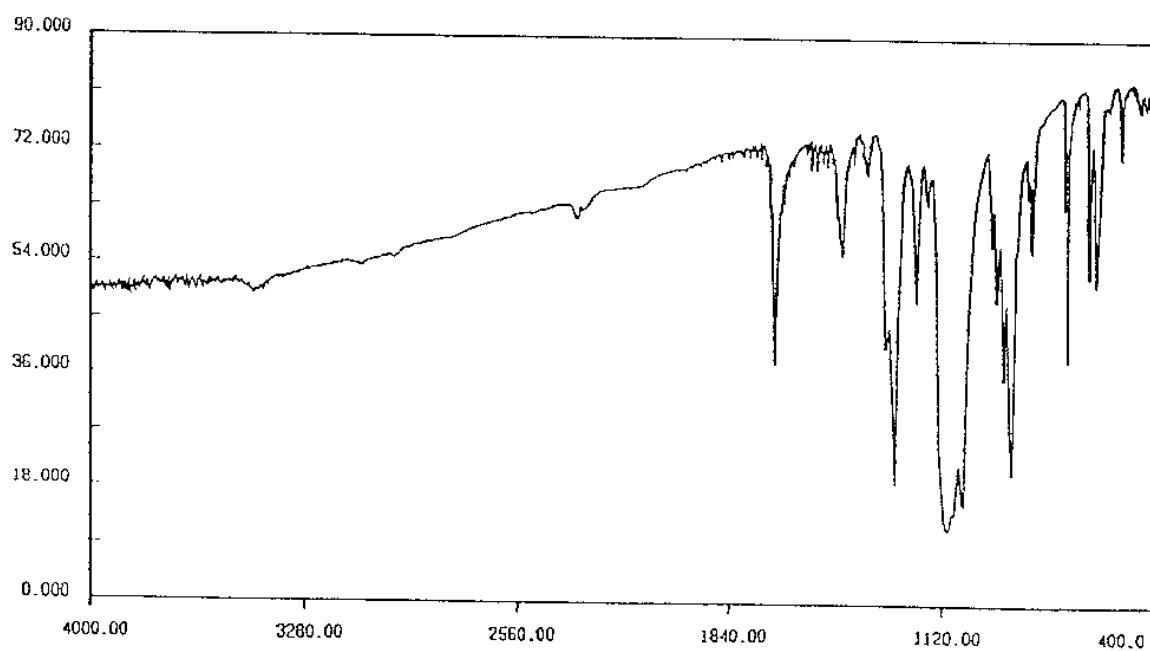
Durch nachfolgende Abspaltung von [BF<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bildet sich das Fragment [FCN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, m/z = 75.

| [Fragment] <sup>+</sup>  | XXXII |      |
|--|-------|------|
|  | m/z   | Int. |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                                | 174   | 1    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                  | 124   | 100  |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> -CH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> | 108   | 6    |
| [FCN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>               | 75    | 3    |
| [FCNCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                               | 60    | 10   |
| [NC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                   | 56    | 15   |
| [BF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                  | 49    | 13   |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                   | 42    | 11   |

Tabelle 4.2: Charakteristische Fragmente von **XXXII**; relative Intensität ( Int. ) in [%]

## 4. 1. 5. Infrarotspektrum

Abbildung 4.3 zeigt das Infrarotspektrum von **XXXII** im Bereich von 4000-400 cm<sup>-1</sup>. In der Tabelle 4.3 sind ausgewählte IR-Absorptionen der Verbindung **XXXII** aufgeführt. Die Valenzschwingungsfrequenz der C=N-Doppelbindung findet sich in dem für sie typischen Bereich. Die intensivsten Absorptionen werden durch die Valenzschwingungen der CF<sub>3</sub>-Gruppen hervorgerufen.

Abbildung 4.3: IR-Spektrum von **XXXII** im Bereich von 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>

|                                  | <b>XXXII</b> |
|----------------------------------|--------------|
| $\nu$ (C=N)                      | 1684 m       |
| $\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) | 1458 w       |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )    | 1277 s       |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )    | 1210 w       |
| $\nu$ (C-F)                      | 1112 vs      |
| $\nu$ (C-F)                      | 1081 vs      |
| $\nu$ (BC/CC/NC)                 | 1051 s       |
| $\nu$ (B-F)                      | 938 s        |
| $\rho$ (CH <sub>3</sub> )        | 886 w        |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 710 s        |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> )    | 697 w        |

Tabelle 4.3: Ausgewählte IR-Banden von **XXXII** in [cm<sup>-1</sup>];  
Messung als Preßling in KBr

#### 4. 1. 6. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Verbindung **XXXII** ist ein farbloser, gut kristallisierender Feststoff, der sich bei Temperaturen >40°C zersetzt. Sie ist gegen Hydrolyse unempfindlich und wird selbst von Kaliumfluorid in abs. Acetonitril und trockenem HF nicht angegriffen. **XXXII** ist gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN, mäßig löslich in CHCl<sub>3</sub> und schlecht löslich in Pentan.

#### 4. 1. 7. Experimentelles und Elementaranalyse

##### Darstellung von **XXXII**

In eine Glasampulle mit Teflonhahn werden nacheinander 1 g ( 6.5 mmol ) CF<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> und 1.25 g ( 6.5 mmol ) **I** einkondensiert. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwär-

men. In einer exothermen Reaktion bildet sich ein brauner Feststoff. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblose Kristalle.

Umsetzung von **XXXII** mit Kaliumfluorid in abs. Acetonitril

1 g ( 4.1 mmol )  $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{BC}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  werden in abs. Acetonitril gelöst und die äquimolare Menge trockenes Kaliumfluorid zugegeben. Anschließend wird 5h bei Raumtemperatur gerührt. Es läßt sich kernresonanzspektroskopisch keine Reaktion nachweisen.

Umsetzung von **XXXII** mit trockenem HF

1 g ( 4.1 mmol )  $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{BC}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  werden in einer Teflon-Apparatur ( Abb. 3.7 ) vorgelegt und wasserfreie HF aufkondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 2h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Es läßt sich kernresonanzspektroskopisch keine Reaktion nachweisen.

|              | Verbindung                                | Ausbeute [%] | Smp. [°C] | Elementaranalyse ber./gef. [%] |          |          |
|--------------|---|--------------|-----------|--------------------------------|----------|----------|
|              |   |              |           | C                              | H        | N        |
| <b>XXXII</b> | $\text{C}_5\text{H}_6\text{BF}_8\text{N}$ | 89           | Z. >40°C  | 24.69/24.3                     | 2.47/2.6 | 5.76/5.6 |

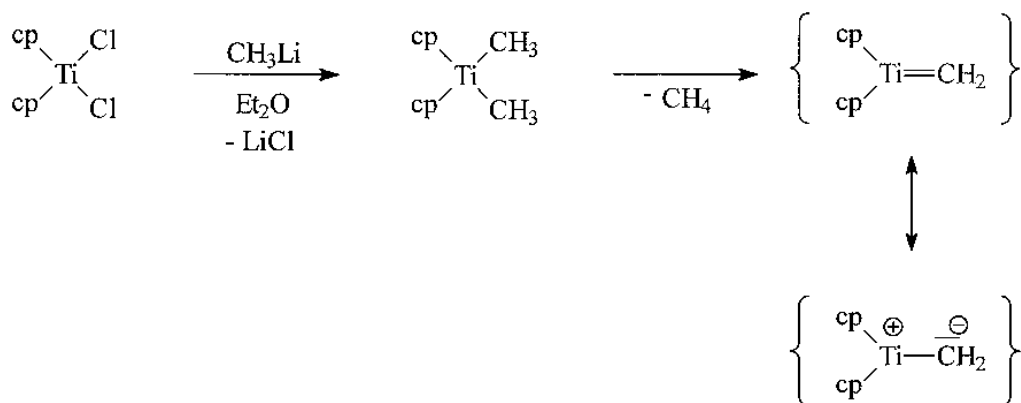
Tabelle 4.4: Ausbeute, Zersetzungspunkt und Elementaranalyse von **XXXII**

## 4. 2. Metallorganische Carben-Komplexe

Bei metallorganischen Carben-Komplexen unterscheidet man zwischen Komplexen vom *Schrock*-Typ, bei denen das  $\pi$ -Elektronenpaar der M=C-Bindung stärker am elektronegativen Kohlenstoffatom lokalisiert ist, und Komplexen vom *Fischer*-Typ, bei denen umgekehrte Verhältnisse vorliegen.

Eine typische Vorstufe für einen Carben-Komplex vom *Schrock*-Typ ist Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan, welches den entsprechenden Methylen-Komplex durch thermische Zersetzung unter Methan-Abspaltung bildet. Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan ist durch Umsetzung von Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan-dichlorid mit Methylithium-Lösung in abs. Diethylether präparativ zugänglich ( Gl. 4.6 ) [86].

Nach Umkristallisieren aus Pentan bildet es lange, orangefarbenen Nadeln von charakteristischem Geruch.



( 4.6 )

Als typisches Beispiel für Carben-Komplexe vom *Fischer*-Typ versteht man die im Jahre 1964 erstmals beschriebenen und nach ihrem Entdecker benannten heteroatom-stabilisierten Carben-Komplexe des allgemeinen Typs ( Abb. 4.4. ) [87]:

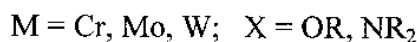
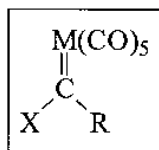
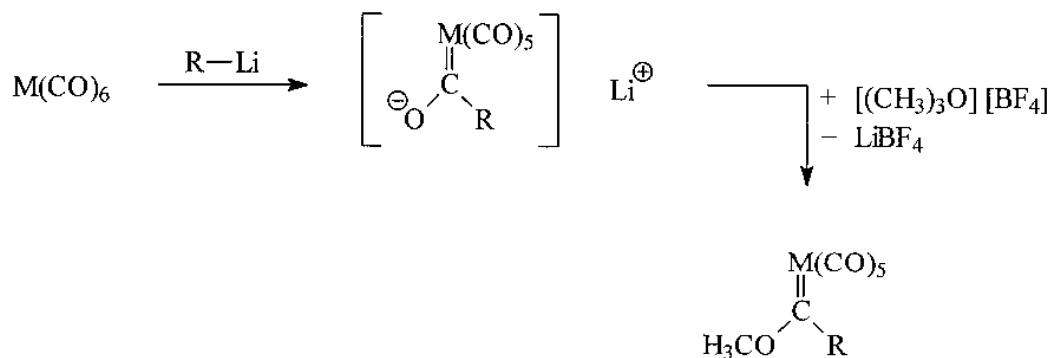


Abbildung 4.4: Carben-Komplexe vom *Fischer*-Typ

Diese Carben-Komplexe gehören heute zu den bestuntersuchten Übergangsmetallorganischen Verbindungen schlechthin [87]. Es handelt sich um koordinativ gesättigte, intensiv farbige Stoffe ( $\lambda_{\text{max}} = 350\text{-}400 \text{ nm}$ ), die für ein normales präparatives Arbeiten hinreichend hohe Stabilität aufweisen. Basis für die synthetische Nutzung ist die gute Verfügbarkeit dieser Verbindungen, die sich klassisch durch sukzessive Umsetzung von  $\text{M(CO)}_6$  mit Lithiumalkylen bzw. -arylen und Meerwein-Salz herstellen lassen (Gl. 4.7).

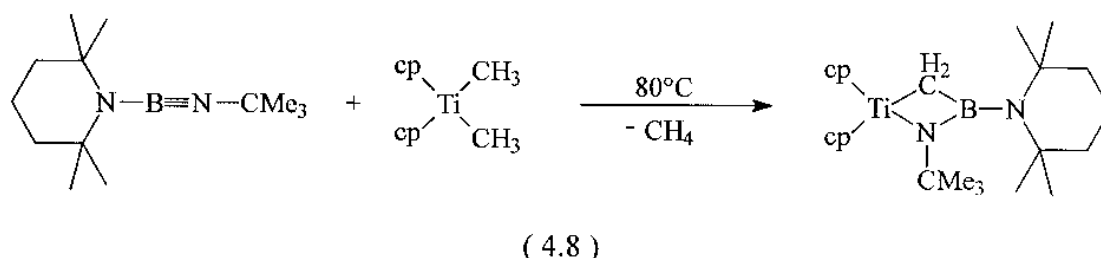


(4.7)

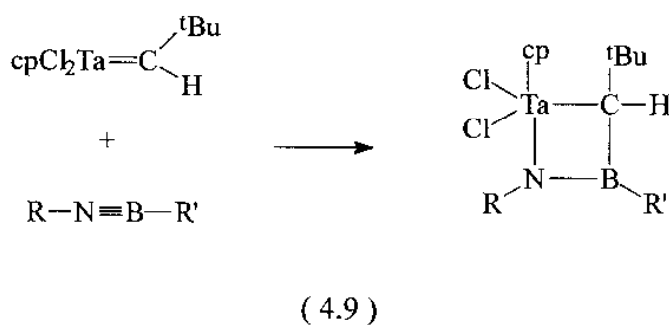
#### 4. 2. 1. Reaktionen von metallorganischen Carben-Komplexen an ausgewählten Beispielen aus der Borchemie

Aminoiminoborane reagieren mit nucleophilen und elektrophilen metallorganischen Carben-Komplexen in vielfältiger Weise.

Mit Carben-Komplexen vom *Schrock*-Typ reagieren sie im Sinne von [2+2]-Cycloadditionen. Die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  mit (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran in Toluol liefert bei  $80^\circ\text{C}$  Methan und das entsprechende [2+2]-Cycloaddukt ( Gl. 4.8 ) [88].

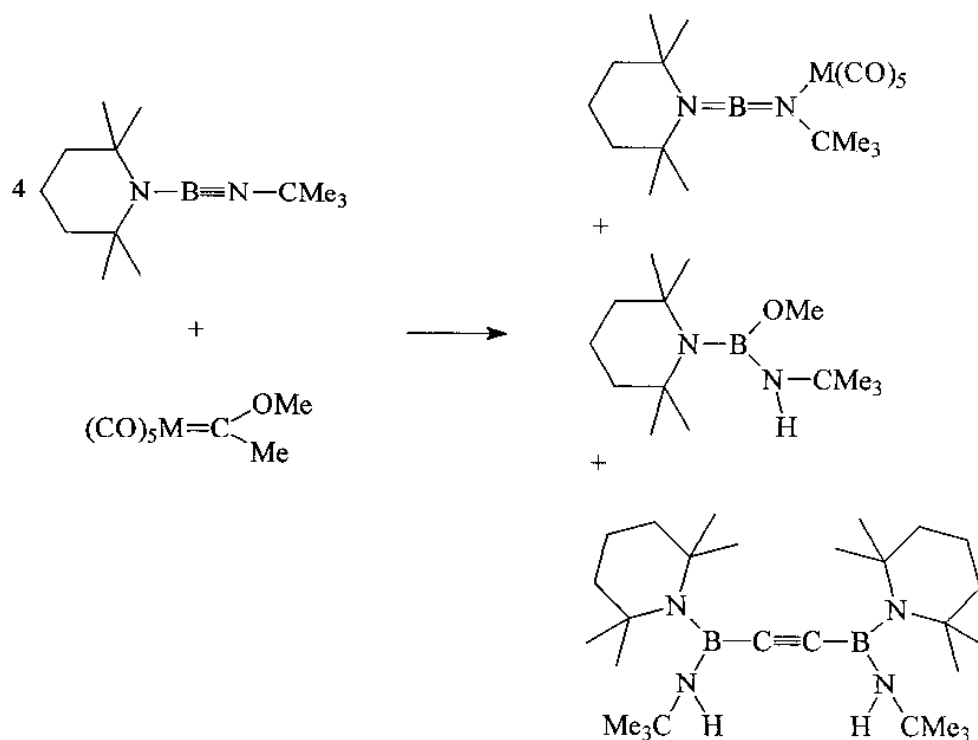


Ebenso reagieren Iminoborane mit dem Neopentyliden-Komplex des Tantal im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung von 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutanen ( Gl. 4.9 ) [89].



Mit dem Fischer-Carben-Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$  reagiert (tert.-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran nicht im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition, sondern deutlich unübersichtlicher zu den aufgeführten Produkten ( Gl. 4.10 ) [88].

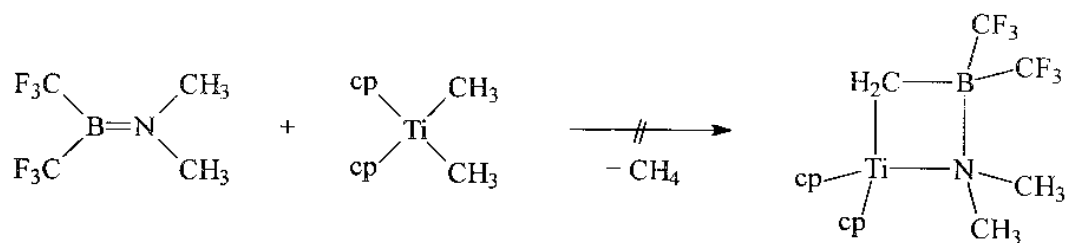




#### 4. 2. 2. Umsetzungen von I mit metallorganischen Carben-Komplexen

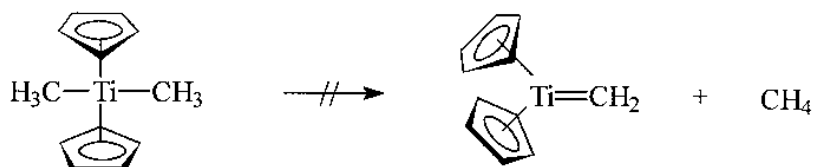
Da (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **I** mit unterschiedlichen Carbenen bzw. carbenanalogen Verbindungen in vielfältiger Weise reagierte, sollte auch das reaktive Verhalten von **I** gegenüber übergangsmetallorganischen Komplexen beispielhaft untersucht werden.

Setzt man **I** mit  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in absolutiertem Lösungsmittel unter Argon-Begasung um und läßt anschließend bei Raumtemperatur nachrühren, so erhält man nicht das erwartete Produkt einer [2+2]-Cycloaddition ( Gl. 4.11 ).



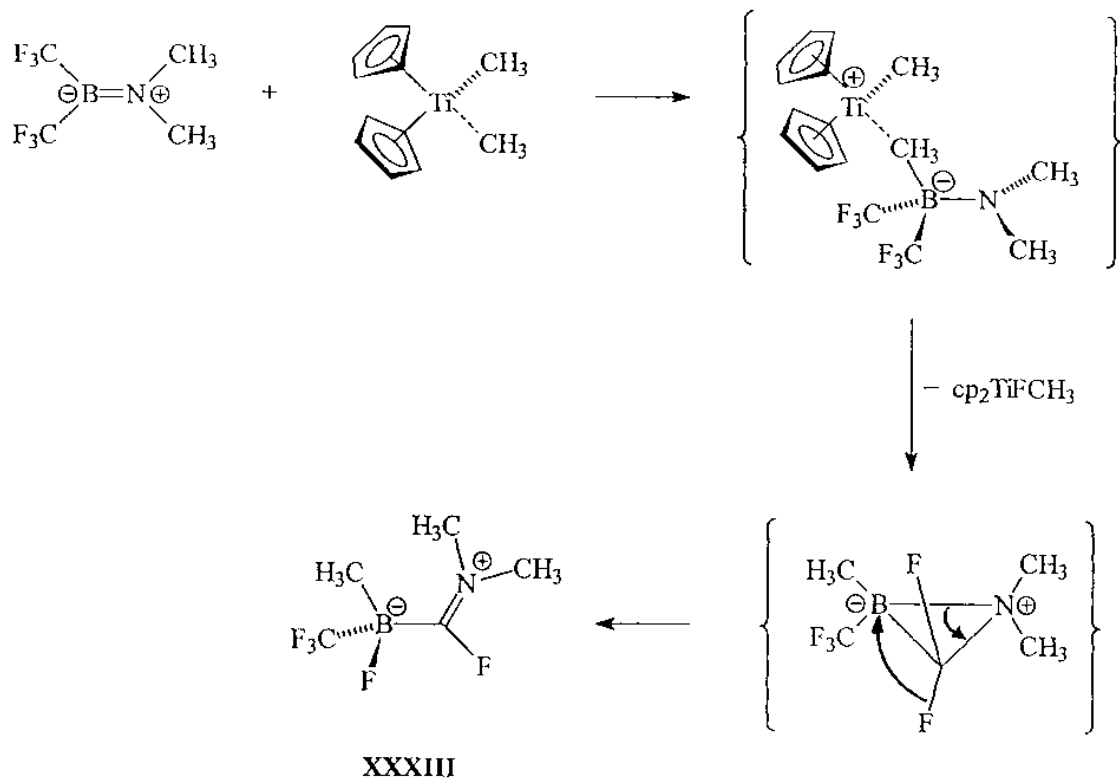
(4.11)

Da **I** bereits bei  $< -10^\circ\text{C}$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  reagiert, kommt es erst gar nicht zur Bildung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$  ( Gl. 4.12 ).



(4.12)

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  fungiert stattdessen als Methylgruppen-Überträger, was sich aus dem Reaktionsverlauf ergibt ( Gl. 4.13 ). Ähnlich wie bei der Reaktion von **I** mit Trifluor-(trifluormethyl)silan bildet sich als Intermediat vermutlich das entsprechende Azoniaboratacyclopropan, welches unter Ringöffnung und Umlagerung das thermodynamisch günstigere Produkt **XXXIII** bildet.



(4.13)

Eine der postulierten Zwischenstufe ähnliche Verbindung ist aus der Chemie der Zirconocen-Komplexe bekannt ( Abb. 4.5 ).

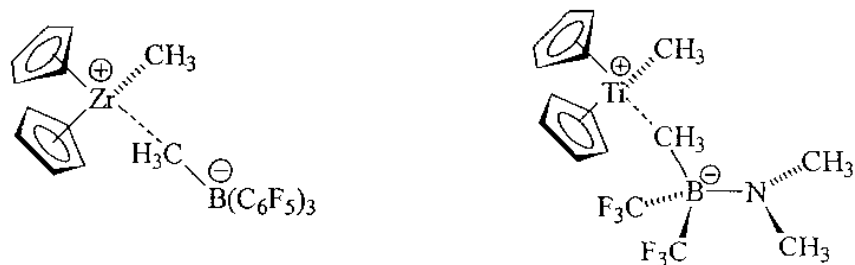


Abbildung 4.5:  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2-\text{B}(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Komplexe

Kationische, durch Organoborane aktivierte Zirconocen-Komplexe sind als Ziegler-Natta-Katalysatoren bekannt. Diese finden bei der Polymerisation von Olefinen Verwendung [90]. Diese hochreaktiven Metallocen-Katalysator-Systeme sind jedoch sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen und sind bei Abwesenheit geeigneter Fänger innerhalb weniger Minuten deaktiviert [91]. Bei den durchgeführten Umsetzungen gelang es nicht, die postulierte Zwischenstufe durch Variation der Reaktionsparameter zu stabilisieren und zu isolieren.

Bei Polymerisationsversuchen von Ethen mit dem beschriebenen System zeigt sich keine katalytische Aktivität.

Fischer-Carben-Komplexe wie  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$  und  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$  reagieren nicht mit **I**.

#### 4. 2. 3. NMR-Spektren

In der Tabelle 4.5 sind die kernresonanzspektroskopischen Daten von **XXXIII** zusammengefaßt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Resonanzsignale der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im typischen Verschiebungsbereich. Die Resonanzen zeigen eine durch die *E*- bzw. *Z*- $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung hervorgerufene Aufspaltung. Die Größe der  $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplungen von 2,80 bzw. 4,10 Hz ist typisch für *Z*- $^4J_{\text{HF}}$ - bzw. *E*- $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplungskonstanten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanzsignale der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im typischen Verschiebungsbereich. Die Resonanzsignale zeigen eine durch die  $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung hervorgerufene Aufspaltung. Die Größe der  $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungen von 14,0 Hz bzw. 15,1 Hz sind typisch für  $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten.

In den Kernresonanzspektren findet man neben den Resonanzen des Produktes **XXXIII** auch die Signale der Nebenprodukte  $\text{Cp}_2\text{TiF}(\text{CH}_3)$  und  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  ( Tab. 4.6 ).

| <b>XXXIII</b>                 |        |                              |        |
|-------------------------------|--------|------------------------------|--------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>      |        | <b><sup>13</sup>C-NMR</b>    |        |
| δ (NCH <sub>3</sub> ), E      | 3.27   | δ (NCH <sub>3</sub> )        | 38.6   |
| <sup>4</sup> J <sub>HF</sub>  | 4.10   | <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> | 14.0   |
| δ (NCH <sub>3</sub> ), Z      | 3.62   | δ (NCH <sub>3</sub> )        | 39.9   |
| <sup>4</sup> J <sub>HF</sub>  | 2.80   | <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> | 15.1   |
| δ (BCH <sub>3</sub> )         | 0.01   | δ (BCH <sub>3</sub> )        | 1.0 br |
| <sup>3</sup> J <sub>HFB</sub> | 15.33  |                              |        |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>     |        | <b><sup>11</sup>B-NMR</b>    |        |
| δ (CF)                        | -5.8   | δ (B)                        | -1.41  |
| δ (BCF <sub>3</sub> )         | -71.0  |                              |        |
| δ (BF)                        | -207.4 |                              |        |

Tabelle 4.5: NMR-Daten von **XXXIII** ; Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

|   | δ [ppm] |
|---|---------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>                  |         |
| δ (Cp <sub>2</sub> TiF(CH <sub>3</sub> )) | 0.93    |
| δ (Cp <sub>2</sub> TiF(CH <sub>3</sub> )) | 6.11    |
| δ (Cp <sub>2</sub> TiF <sub>2</sub> )     | 5.28    |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>                 |         |
| δ (Cp <sub>2</sub> TiF(CH <sub>3</sub> )) | 41.6    |
| δ (Cp <sub>2</sub> TiF(CH <sub>3</sub> )) | 114.5   |
| δ (Cp <sub>2</sub> TiF <sub>2</sub> )     | 118.3   |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>                 |         |
| δ Cp <sub>2</sub> TiF(CH <sub>3</sub> )   | - 92.0  |
| δ Cp <sub>2</sub> TiF <sub>2</sub>        | - 62.3  |

Tabelle 4.6: NMR-Daten der Nebenprodukte; Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHDCl<sub>2</sub> δ = 5.35 ppm<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> δ = 53.8 ppm<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub><sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

Das Rohproduktgemisch besteht aus 25%  $\text{Cp}_2\text{TiF}(\text{CH}_3)$ , 25%  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  und 50%  $(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)\text{FBC}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Durch mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Pentan läßt sich  $\text{Cp}_2\text{TiF}(\text{CH}_3)$  quantitativ abtrennen und das Produkt **XXXIII** im Verhältnis  $(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)\text{FBC}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2 : \text{Cp}_2\text{TiF}_2 = 10 : 1$  anreichern.

#### 4. 2. 4. Experimentelles

Umsetzung von **I** mit  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ ,  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}]$  und  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}]$

- a) 0.01 mol Dimethyltitanocen werden in 20 ml abs. Toluol gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  0.01 mol **I** zugetropft. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.
- b) 0.01 mol Dimethyltitanocen werden in 20 ml abs. Pentan gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  0.01 mol **I** zugetropft. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.
- c) 0.01 mol Dimethyltitanocen werden in 20 ml abs. Diethylether gelöst und bei  $-20^\circ\text{C}$  0.01 mol **I** zugetropft. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.
- d) 0.01 mol Dimethyltitanocen werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  0.01 mol **I** zugetropft. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

0.01 mol  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}]$  bzw.  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}]$  wurden unter Lichtausschluß bei  $-78^\circ\text{C}$  in abs. Pentan mit der äquimolaren Menge **I** umgesetzt. Anschließend wurde unter Argon-Begasung und Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die kernresonanzspektroskopische Kontrolle zeigte nach 1h, 8h, 24h keine Umsetzung an. Der jeweilige Carben-Komplex konnte aus dem Reaktionsgemisch unzersetzt zurückgewonnen werden.

Die erhaltenen Rohproduktgemische a)-d) werden durch mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Pentan aufgearbeitet.

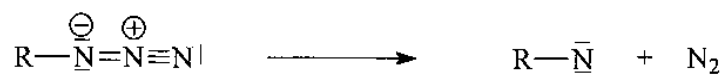
### 4. 3. Organische Azide

Organoazide sind wichtige Ausgangsverbindungen und Intermediate in vielen organischen Reaktionen, z.B. bei der Synthese von Alkylaminen aus Alkylalkoholen und -halogeniden, und heterocyclischen Verbindungen, z.B. bei [2+3]-Cycloadditionen. Ein entscheidender Aspekt der Reaktivität von Organoaziden ist die Abspaltung von elementarem Stickstoff aus dem N<sub>3</sub>-Fragment, die sowohl thermisch als auch photochemisch und säure-, sowie übergangsmetallkatalysiert erfolgen kann [92].

Organoazide sind energiereiche, unbeständige Verbindungen, die um so mehr zu explosivem Zerfall neigen, je geringer das Molekulargewicht des mit der Azidgruppe verbundenen organischen Restes R ist. Die Explosion von Aziden kann thermisch, durch Schlag oder Stoß, manchmal auch durch Einwirken chemischer Agenzien auf die Substanz ausgelöst werden. Zur Darstellung von höhermolekularen Aziden hat sich die Methode der Umsetzung von Alkyl- bzw. Arylhalogeniden mit Metallaziden bewährt.

#### 4. 3. 1. Reaktionen von organischen Aziden an ausgewählten Beispielen

Die wichtigsten Reaktionen der organischen Azide beruhen auf der Leichtigkeit, mit der sie elementaren Stickstoff abspalten ( Gl. 4.14 ):

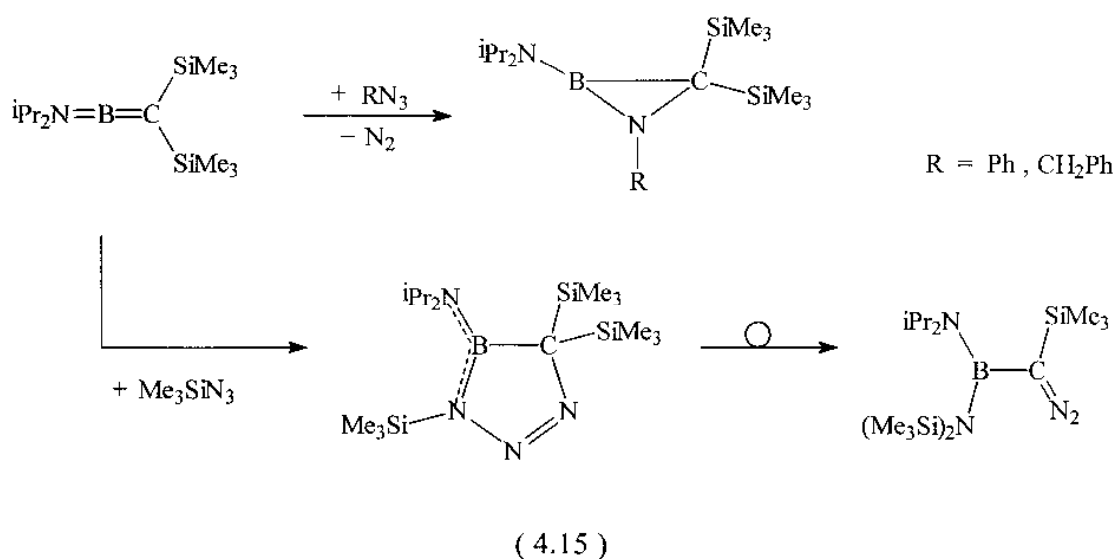


( 4. 14 )

Die durch Stickstoffabspaltung gebildeten, hochreaktiven Nitrene reagieren typischerweise unter Umlagerung zu Iminen, sie insertieren in C-C-Bindungen, abstrahieren Wasserstoff oder gehen Cycloadditionen an Mehrfachbindungen ein [93].

Präparativ wichtig ist vor allem die Anlagerung des Azids an ungesättigte Systeme. Auch in der Bor-Chemie finden sich zahlreiche Beispiele für Reaktionen von organischen Azidoverbindungen mit ungesättigten Systemen.

So beobachtet man bei der Reaktion von [Bis(trimethylsilyl)methylen]-(diisopropylamino)boran  $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$  mit Phenyl- und Benzylazid keine [2+2]-Cycloaddition, vielmehr bildete sich unter Abspaltung von Stickstoff das entsprechende Azaboridin ( Gl. 4.15 ) [62].

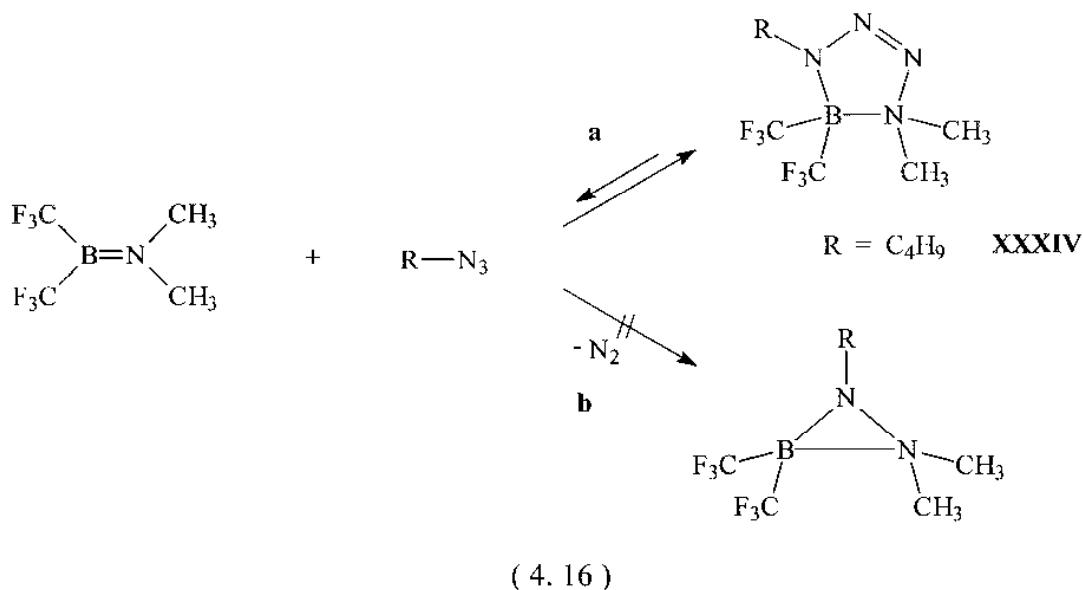


Im Gegensatz hierzu reagiert Trimethylsilylazid mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]-(diisopropylamino)boran ohne Eliminierung von Stickstoff zu einem 1:1-Addukt. Das primär gebildete Triazaborolin besitzt die Konstitution eines [2+3]-Cycloaddukts ( Gl. 4.15 ) [62].

#### 4. 3. 2. Reaktionen von **I** mit organischen Aziden

Aus den bekannten Reaktionen der organischen Azide lassen sich für die Umsetzungen mit **I** prinzipiell zwei Reaktionswege erwarten ( Gl. 4.16 ).





Das ist zum einen die 1,3-dipolare Cycloaddition unter Erhalt der  $N_3$ -Funktion **a** und zum anderen die [1+2]-Cycloaddition unter  $N_2$ -Eliminierung **b**.

Bei der Umsetzung von **I** mit n-Butylazid bildet sich bei  $0^\circ\text{C}$  in Pentan ein Addukt, welches sich in Form einer farblosen Flüssigkeit isolieren läßt. Das Addukt ist temperaturempfindlich und läßt sich nicht unzersetzt umkondensieren. Bei Raumtemperatur erfolgt Zersetzung; bei Temperaturerhöhung unter heftiger Verpuffung.

Das Addukt wurde kernresonanzspektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Danach handelt es sich bei dem Addukt um den in Gl. 4.16 beschriebenen Fünfringheterocyclus **XXXIV**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man für die Dimethylaminogruppe eine chemische Verschiebung von  $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 3.03$  ppm.

Die Bildung eines Adduktes der Form  $(\text{N}_2)\text{-N}(\text{R})\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$  kann somit ausgeschlossen werden, da man in diesem Fall eine chemische Verschiebung von  $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$  ca. 2.14 ppm beobachten müßte. Auch das Vorliegen der Edukte nebeneinander kann ausgeschlossen werden, da man in diesem Fall eine chemische Verschiebung von  $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 3.08$  ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und  $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 41.4$  ppm im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachten müßte.

Im Massenspektrum von **XXXIV** findet man das Schlüsselfragment  $[M-N_2]^+$ . Die nachfolgenden Fragmente bilden sich durch Abspaltung der Alkylgruppen und durch Abspaltung von  $CF_2$ - bzw.  $C_2F_5$ -Radikalen. Die Fragmente bei  $m/z = 285, 235$  und  $185$  muß man aufgrund des Bor-Isotopenmusters dem nachfolgend beschriebenen Hydrolyseprodukt **XXXV** zuordnen.

Offensichtlich sind die ausgebildeten Bindungen sehr schwach, da sich der gebildete Fünfringheterocyclus bei Erwärmung auf Raumtemperatur im Zuge der Umkehrung der Bildungsreaktion in die Edukte zersetzt. Bei Zutritt von geringsten Mengen Feuchtigkeit bildet sich aus **I** ein bislang unbekanntes Addukt  $I \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , für das die Konstitution  $[H(CH_3)_2NB(CF_3)_2]_2O$  **XXXV** aus einer Röntgenstrukturanalyse folgt. Dieses Addukt läßt sich durch gezielte Umsetzung von **I** mit  $H_2O$  nicht erhalten.

Um stabile Fünfringheterocyclen zu erhalten, wurde die Größe der Substituenten R in der Azidverbindung variiert. Bei der Umsetzung von **I** mit n-Heptylazid, Phenylazid, Benzylazid und Tosylazid ließen sich ebenfalls keine bei Raumtemperatur stabilen Fünfringheterocyclen isolieren. Raumerfüllende Substituenten wie der Trimethylsilyl- und der Adamantyl-Rest verhindern vollständig eine Reaktion mit **I**.

#### 4.3.3. NMR-Spektren

In den Tabellen 4.7 und 4.8 sind die kernresonanzspektroskopischen Daten von **XXXIV** und **XXXV** zusammengefaßt.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **XXXV** beobachtet man die Resonanzen für die Methylenprotonen bei  $\delta (H) = 2.76$  und  $2.78$  ppm. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum findet man die  $N(CH_3)_2$ -Resonanz aufgrund der magnetischen Äquivalenz bei  $\delta (C) = 38.46$  ppm. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum läßt sich das Signal des Boratoms bei  $\delta (B) = -6.89$  ppm beobachten.

| XXXIV   |       |
|---|-------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>  |       |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )                                 | 3.03  |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 3.48  |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 1.75  |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 1.41  |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 0.98  |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>   |       |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )                                 | 46.34 |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 47.71 |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 31.44 |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 19.81 |
| δ (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | 14.39 |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>   |       |
| δ B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | -64.4 |

Tabelle 4.7: NMR-Daten von XXXIV;  
Messungen in CDCl<sub>3</sub>

| XXXV                                  |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |           |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.76/2.78 |
| δ (NH)                                | 4.0 br.   |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |           |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 38.46     |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |           |
| δ B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | -68.04    |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |           |
| δ (B)                                 | -6.89     |

Tabelle 4.8: NMR-Daten von XXXV;  
Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm

CHDCl<sub>2</sub> δ = 5.35 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> δ = 53.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

## 4.3.4. Massenspektren

Das Massenspektrum von **XXXV** zeigt keinen Molpeak. Die massenhöchsten Fragmente werden auch durch die für  $\text{CF}_3$ -Bor-Verbindungen typische Abspaltung von  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CF}_2$ -Radikalen unter Bildung von trivalentem Bor mit B-F-Bindung gebildet. Die Fragmente bei  $m/z = 285$ ,  $235$  und  $185$  enthalten zwei Bor-Atome, was sich in der Isotopenverteilung von  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} : ^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  von  $2 : 1$  widerspiegelt. Die Fragmente  $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+$  und  $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+$  sind im Spektrum mit hoher Intensität zu beobachten. Sie enthalten nur ein Bor-Atom und zeigen daher die typische Isotopenverteilung von  $^{11}\text{B} / ^{10}\text{B} = 4 : 1$ . Der Basispeak wird durch das Fragment  $[\text{FBO}]^+$ ,  $m/z = 46$ , gebildet.

| <b>XXXIV</b><br>[Fragment] <sup>+</sup>                      | m/z | Int. |
|--|-----|------|
| $[\text{M-N}_2]^+$   | 264 | 3    |
| $[\text{M-CF}_2\text{-C}_2\text{H}_5]^+$                     | 213 | 7    |
| $[\text{CF}_3\text{-BFNC}_2\text{H}_5]^+$                    | 142 | 6    |
| $[\text{M-N}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{F}_5]^+$ | 116 | 4    |
| $[\text{F}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2\text{H}]^+$             | 94  | 25   |
| $[\text{F}_2\text{BN}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3]^+$           | 92  | 100  |
| $[\text{FBN}(\text{CH}_3)_2]^+$                              | 74  | 10   |
| $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$                                | 44  | 75   |

Tabelle 4.9: Charakteristische Fragmente von **XXXIV**; relative Intensität ( Int. ) in [%]

| <b>XXXV</b><br>[Fragment] <sup>+</sup>             | m/z | Int. |
|--|-----|------|
| $[\text{M-C}_2\text{F}_5]^+$                       | 285 | 5    |
| $[\text{M-C}_2\text{F}_5\text{-CF}_2]^+$           | 235 | 19   |
| $[\text{M-C}_2\text{F}_5\text{-C}_2\text{F}_4]^+$  | 185 | 71   |
| $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+$          | 94  | 37   |
| $[\text{F}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+$ | 92  | 16   |
| $[\text{FBO}]^+$                                   | 46  | 100  |
| $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$                      | 44  | 74   |

Tabelle 4.10: Charakteristische Fragmente von **XXXV**; relative Intensität ( Int. ) in [%]

## 4.3.5. Infrarotspektrum

Ausgewählte IR-Absorptionen von **XXXV** sind in Tabelle 4.11 aufgeführt.

Die NH-Valenzschwingung befindet sich bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Die CH-Streck- und die CH-Deformationsschwingungen sind bei  $2999\text{ cm}^{-1}$  und  $1277\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die CH-Streckschwingungen finden sich bei  $1117\text{ cm}^{-1}$  und  $1056\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{CF}_3$ -Deformationsschwingungen schließen sich bei  $711\text{ cm}^{-1}$  und  $688\text{ cm}^{-1}$  an. Alle diese Schwingungen liegen in den charakteristischen Wellenzahlbereichen.

|                              | <b>XXXV</b> |
|------------------------------|-------------|
| $\nu$ (N-H)                  | 3300 w      |
| $\nu_s$ (C-H)                | 2989 w      |
| $\delta$ ( $\text{CH}_3$ )   | 1277 s      |
| $\nu$ (C-F)                  | 1117 vs     |
| $\nu$ (C-F)                  | 1056 s      |
| $\delta_s$ ( $\text{CF}_3$ ) | 711 s       |
| $\delta_s$ ( $\text{CF}_3$ ) | 688 s       |

Tabelle 4.11: Ausgewählte IR-Banden von **XXXV** in [ $\text{cm}^{-1}$ ];

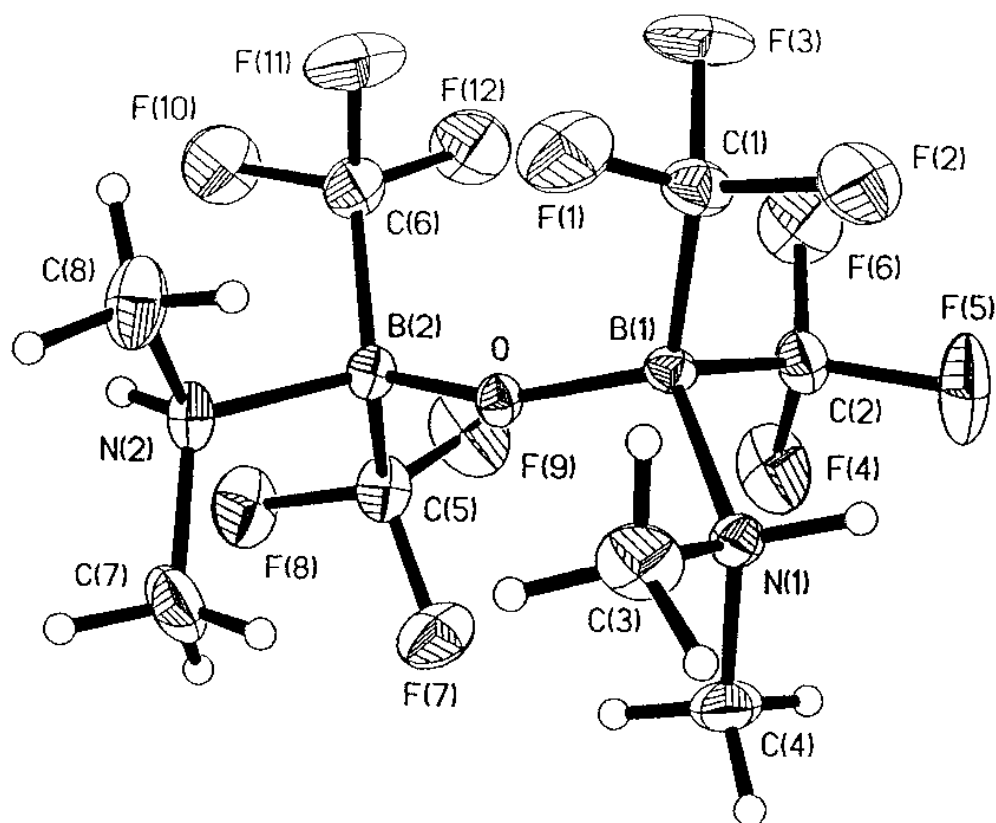
Messung als Preßling in KBr

## 4.3.6. Röntgenstruktur

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **XXXV** wurde von Herrn Prof. Dr. Brauer durchgeführt. Die daraus erhaltenen Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 4.12 zusammengefaßt. Abb. 4.6 gibt die Struktur graphisch wieder.

Der B(1)-O- bzw. B(2)-O-Abstand beträgt  $1.400(4)$  bzw.  $1.392(5)\text{ \AA}$ , der B(1)-O-B(2)-Winkel  $150.4(3)^\circ$ .

Literaturbekannte Durchschnittswerte für solche B-O-Abstände sind  $1.565(1)\text{ \AA}$ , für B-O-B-Winkel  $139.6(5)^\circ$  [94].



|                |          |           |          |
|----------------|----------|-----------|----------|
| C(1)-F(1)      | 1.348(6) | B(1)-O    | 1.400(4) |
| C(1)-F(2)      | 1.357(5) | B(2)-O    | 1.392(5) |
| C(1)-F(3)      | 1.341(5) | B(1)-N(1) | 1.636(5) |
| C(2)-F(4)      | 1.322(5) | B(2)-N(2) | 1.625(5) |
| C(2)-F(5)      | 1.339(5) | N(1)-C(4) | 1.482(5) |
| C(2)-F(6)      | 1.337(5) | N(1)-C(3) | 1.500(6) |
| C(5)-F(7)      | 1.335(5) | N(1)-H(1) | 0.959(4) |
| C(5)-F(8)      | 1.371(5) | N(2)-C(8) | 1.478(6) |
| C(5)-F(9)      | 1.353(5) | N(2)-C(7) | 1.517(6) |
| C(6)-F(10)     | 1.344(5) | N(2)-H(2) | 0.846(4) |
| C(6)-F(11)     | 1.334(6) |           |          |
| C(6)-F(12)     | 1.331(6) |           |          |
| B(1)-O-B(2)    |          | 150.4(3)  |          |
| N(1)-C(3)-C(4) |          | 110.1(4)  |          |
| N(2)-C(8)-C(7) |          | 108.7(4)  |          |
| N(1)-B(1)-C(3) |          | 113.6(4)  |          |
| N(1)-B(1)-C(4) |          | 112.7(3)  |          |
| N(2)-B(2)-C(7) |          | 112.9(4)  |          |
| N(2)-B(2)-C(8) |          | 113.8(3)  |          |
| N(1)-B(1)-O    |          | 107.5(3)  |          |
| N(2)-B(2)-O    |          | 107.7(3)  |          |

Abbildung 4.6: Struktur von **XXXV** im KristallTab. 4.12: Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **XXXV**

## 4.3.7. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei der Verbindung **XXXIV** handelt es sich um eine farblose Flüssigkeit, die sowohl chemisch wie thermisch äußerst instabil ist. Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich, hingegen in unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Pentan unlöslich. Bei Verbindung **XXXV** handelt es sich um einen farblosen und gut kristallisierenden Feststoff, der bei  $110^\circ\text{C}$  schmilzt. Die Substanz ist hydrolyse- und temperaturstabil. Sie ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Aceton, mäßig löslich in  $\text{CHCl}_3$  und nahezu unlöslich in Pentan.

## 4.3.8. Experimentelles und Elementaranalyse

Darstellung von **XXXIV**

0.01 mol n-Butylazid in 30 ml abs. Pentan werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter gutem Rühren tropfenweise mit 0.01 mol **I**, gelöst in 20 ml abs. Pentan, versetzt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt als farbloses Öl.

Darstellung von **XXXV**

0.01 mol **XXXIV** werden wenige Minuten unter Luftzutritt stehengelassen. Es bildet sich quantitativ das Produkt **XXXV** und das entsprechende Azid. Man erhält das Produkt als farblosen, gut kristallisierenden Feststoff.

| Verbindung   | Ausbeute [%] | Smp. [ $^\circ\text{C}$ ] | Elementaranalyse ber./gef. [%] |          |          |
|--|--------------|---------------------------|--------------------------------|----------|----------|
|  |              |                           | C                              | H        | N        |
| <b>XXXV</b> $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}$ | 89           | 110                       | 23.76/24.3                     | 3.47/3.4 | 6.93/7.1 |

Tabelle 4.13: Ausbeute, Schmelzpunkt und Elementaranalyse von **XXXV**

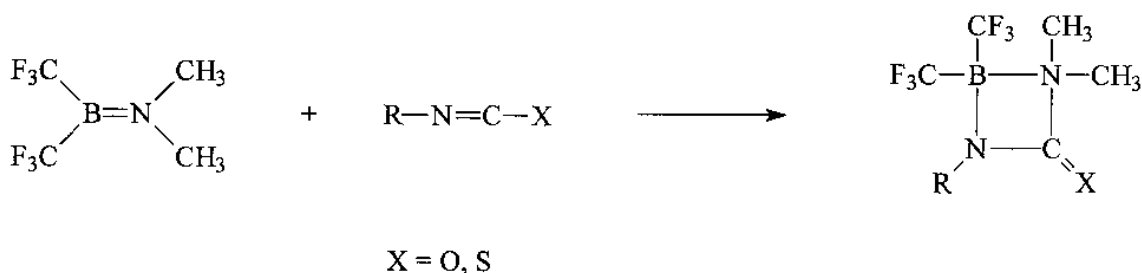
## 5. Reaktionen von I mit Heterocumulenen

Kohlendioxid ( 1 ) und dessen Heteroanaloga Schwefelkohlenstoff ( 2 ), Isothiocyanate ( 3 ), Carbodiimide ( 4 ) und Isocyanate ( 5 ) bezeichnet man als Heterocumulene.

|                |                |                  |                    |                  |
|----------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|
| O=C=O<br>( 1 ) | S=C=S<br>( 2 ) | R-N=C=S<br>( 3 ) | R-N=C=N-R<br>( 4 ) | R-N=C=O<br>( 5 ) |
|----------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|

Tabelle 5.1: Heterocumulene

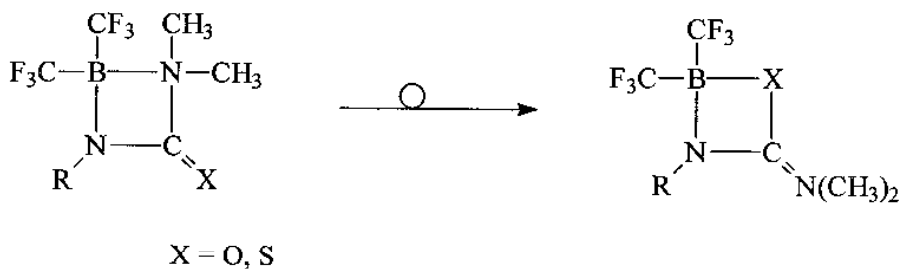
Bei der Umsetzung von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran I mit Isocyanaten und Isothiocyanaten  $R-N=C=X$  ( $X = O, S$ ) beobachtet man [2+2]-Cycloadditionen. Bei niedrigen Temperaturen addiert die N=C-Bindung direkt an die B=N-Doppelbindung und bildet Vierringe des Typs  $(CF_3)_2\overline{B-NMe_2-C(=X)-NR}$  ( Gl. 5.1 ) [29, 32].



( 5.1 )

Bei Raumtemperatur und darüber beobachtet man Isomerisierung einiger dieser Cycloadditions-Primärprodukte zu Vierringen des Typs  $(CF_3)_2\overline{B-X-C(=NMe_2)-NR}$  ( Gl. 5.2).





(5.2)

Die leichte Isomerisierung wird zum einen durch die Stärke der C=X-Doppelbindung im Vergleich zu der B-X-Einfachbindung und zum anderen durch den sterischen Anspruch des Substituenten R beeinflusst. Die C=S-Doppelbindung in den Vierringheterocyclen ist deutlich schwächer, daher besitzen diese Verbindungen eine deutlich stärkere Neigung zur Isomerisierung als die Vierringheterocyclen mit einer starken C=O-Bindung [32].

### 5.1. Carbodiimide

Obwohl auch Carbodiimide als Heterocumulene, ähnlich wie Isocyanate und Isothiocyanate, zu Cycloadditionsreaktionen befähigt sind, wurden bislang keine Reaktionen mit **I** untersucht.

Die Reaktionen von Carbodiimiden werden durch die Gleichwertigkeit der beiden Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des Cumulen-Systems vereinfacht. Dieses gilt in besonderem Maße für die symmetrisch substituierten Carbodiimide. Aufgrund der Polarität der C=N-Doppelbindung reagieren Carbodiimide leicht im Sinne von 1,2-, 1,3- und 1,4-Cycloadditionen [95].

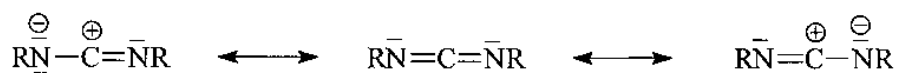


Abbildung 5.1: Polarität der C=N-Doppelbindung



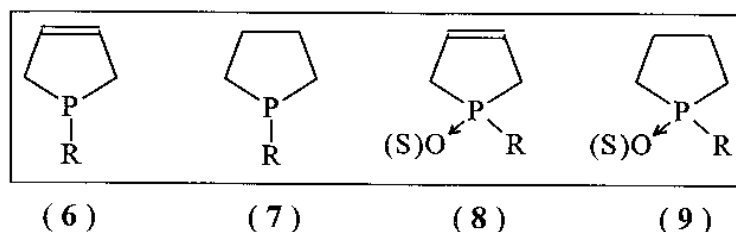
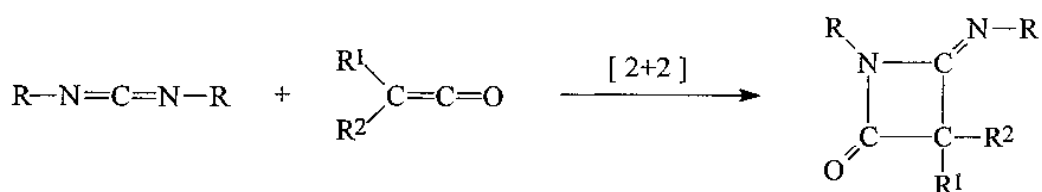


Abbildung 5.2: Katalysatoren, die die Darstellung von Carbo-diimiden gemäß Gl. ( 5.4 ) katalysieren

### 5. 1. 1. Reaktionen von Carbodiimiden an ausgewählten Beispielen

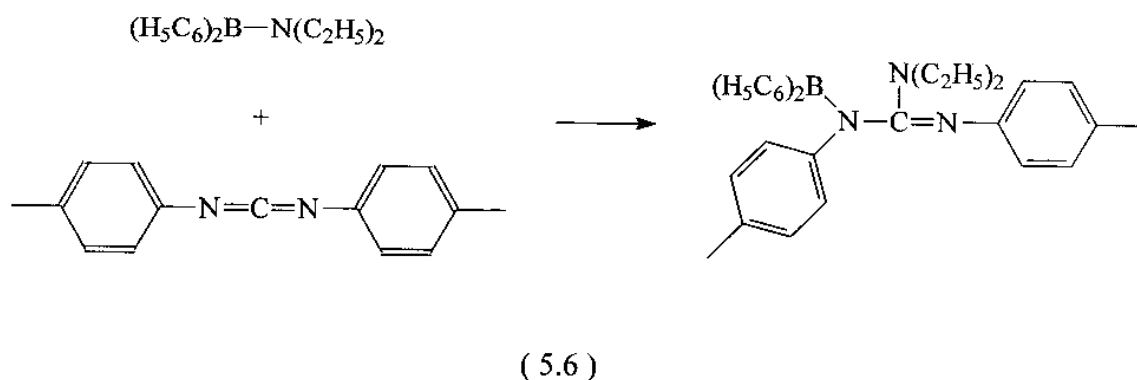
Carbodiimide gehen mit zahlreichen Verbindungen, die Doppelbindungen besitzen, Cycloadditionen ein. Der Mechanismus der Cycloadditionen variiert je nach Art der beteiligten Verbindungen. In manchen Fällen beschreibt man die Cycloadditionen über ein nicht-cyclisches dipolares Intermediat, in anderen Fällen als konzertierten Reaktionsmechanismus [101]. Carbodiimide reagieren mit Ketenen unter Bildung der entsprechenden  $\beta$ -Lactam-Verbindungen ( Gl. 5.5 ) [102].



( 5.5 )

Bei [2+2]-Cycloadditionen zeigen aliphatische Carbodiimide verglichen mit den aromatischen Analogon eine höhere Reaktivität. In aliphatisch-aromatischen Carbodiimiden reagiert bevorzugt die aliphatisch substituierte C=N-Bindung [102].

Reaktionen von Aminoboranen mit Carbodiimiden sind bekannt. So wurde bereits 1966 von *Lappert* und Mitarbeitern die Reaktion von Diethylamino-diphenylboran mit Bis(4-methylphenyl)carbodiimid beschrieben ( Gl. 5.6 ) [103].



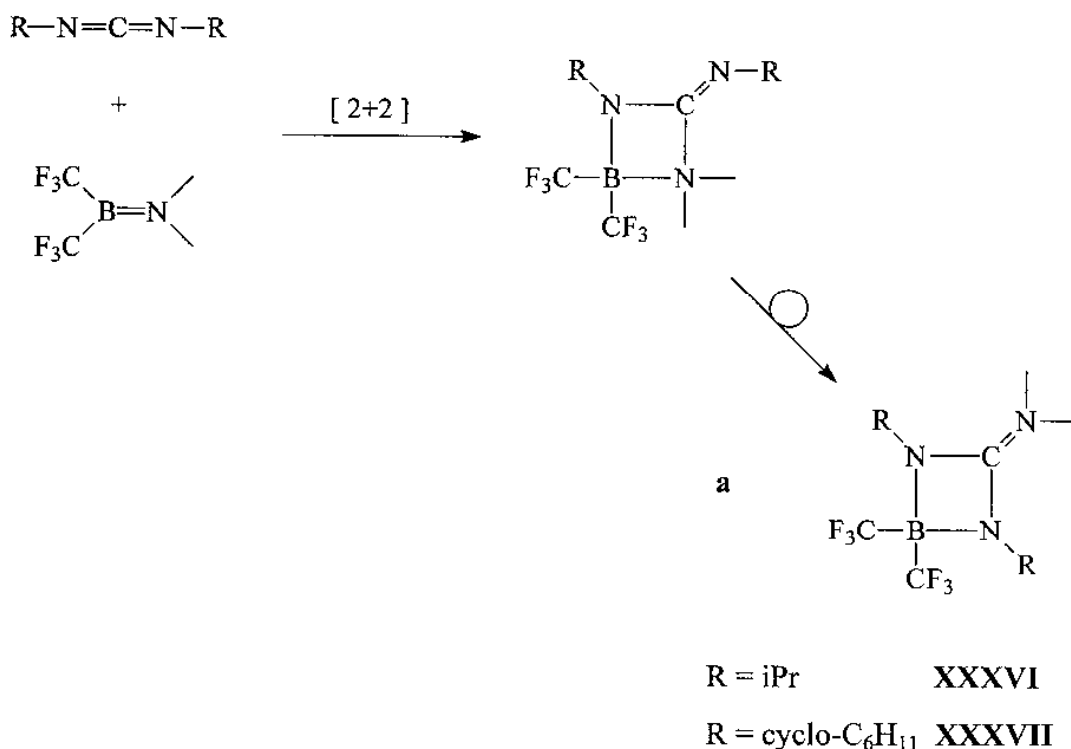
### 5. 1. 2. Reaktionen von **I** mit Carbodiimiden

Stellvertretend für die Stoffgruppe der Carbodiimide wurde das Reaktionsverhalten von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **I** gegenüber  $\text{N,N}'$ -Diisopropylcarbodiimid,  $\text{N,N}'$ -Di-tert.-butylcarbodiimid,  $\text{N,N}'$ -Dicyclohexylcarbodiimid, 1,3-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid,  $\text{N,N}'$ -Diphenylcarbodiimid,  $\text{N,N}'$ -Di-p-methoxyphenylcarbodiimid und 1,3-Di-p-tolylcarbodiimid untersucht.

Die Carbodiimide  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$  mit  $\text{R} = \text{tert. Butyl-}$  und  $\text{Trimethylsilylrest}$  reagieren nicht mit **I**. Die Derivate mit  $\text{R} = \text{iPr}$  und  $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$  reagieren bei  $60^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$  mit der  $\text{B}=\text{N}$ -Doppelbindung von **I** unter Bildung von [2+2]-Cycloaddukten. Diese Primäraddukte  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\text{NMe}_2-\text{C}(=\text{NR})-\text{NR}$  sind nicht als reine Substanzen isolierbar; ihre Existenz läßt sich jedoch kernresonanzspektroskopisch belegen. Bei Raumtemperatur isomerisieren die Primäraddukte zu den stabilen Vierringheterocyclen **XXXVI** und **XXXVII** ( Gl. 5.7 ).

Die untersuchten aromatischen Carbodiimide mit  $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) zeigen ein deutlich komplexeres Reaktionsverhalten. Zunächst bildet sich das Produkt der einfachen [2+2]-Cycloaddition, welches sich auf zwei verschiedene Arten um-

lagern kann. Zum einen beobachtet man die einfache Isomerisierung, die zu den bereits beschriebenen stabilen Vierringheterocyclen **a** führt. Zum anderen bilden sich bicyclische Heterocyclen vom Typ **b** (Gl. 5.8).

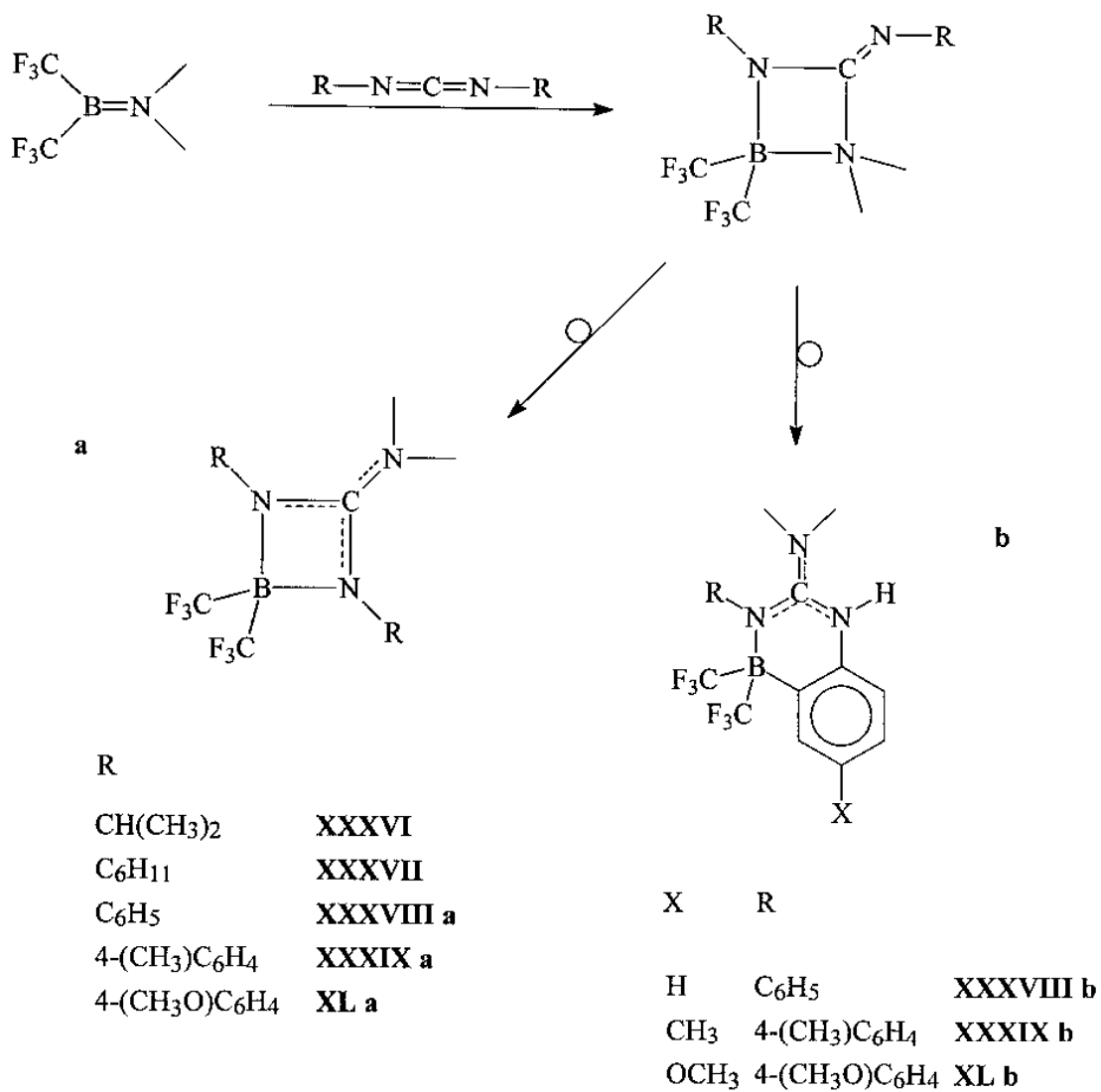


(5.7)

Es bilden sich Produktgemische aus Vier- und Sechsringsheterocyclen in den Verhältnissen X = H **XXXVIII a/b** 5 : 5, X = CH<sub>3</sub> **XXXIX a/b** 3 : 7 und X = OCH<sub>3</sub> **XL a/b** 2 : 8. Die Produktverhältnisse wurden kernresonanzspektroskopisch ermittelt. Die Produktgemische ließen sich aufgrund der sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften nicht quantitativ trennen.

Die Konstitution der Verbindungen wurde durch Kernresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalysen und Röntgenstrukturanalysen ermittelt. Die für die spektroskopischen Untersuchungen und die Röntgen-

strukturanalysen verwendeten Kristalle wurden aus dem Produktgemisch manuell ausgewählt.



( 5.8 )

Die Strukturen von **XXXVIII a** , **XXXIX b** und **XL b** wurden zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalysen belegt.

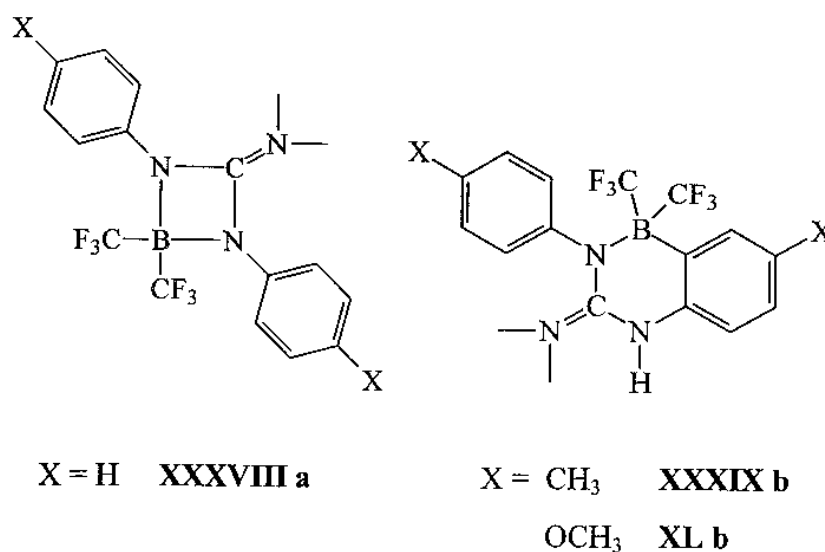
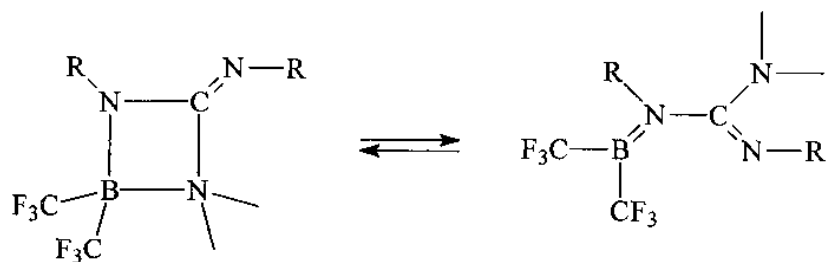


Abb. 5.3: Strukturen von **XXXVIII a**, **XXXIX b** und **XL b**

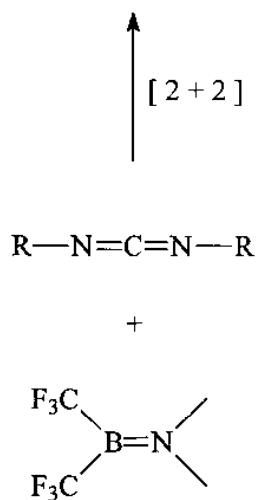
Die Entstehung der Isomergemische kann man sich mechanistisch wie folgt vorstellen:

Zunächst bildet sich das [2+2]-Cycloaddukt, welches mit seinem  $\text{B}^{\text{III}}\text{NR}_2$ -geöffnetem acyclischen Isomeren im Gleichgewicht steht. In diesem acyclischen Isomeren kann die Position der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und der  $\text{NR}$ -Gruppe durch Drehung um die  $\text{N-C}$ -Einfachbindung ausgetauscht werden. Der Ringschluß durch das elektronenreichere  $\text{N-R}$ -Stickstoffatom führt zur Bildung der stabilen Isomeren ( Gl. 5.9 ).

Wenn es sich bei dem Rest  $\text{R}$  um einen aromatischen Ring (  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $4\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_4$  ) handelt, kann, ausgehend von dem acyclischen Isomer, auch eine elektrophile aromatische Substitution durch das Boratom am Aromaten stattfinden. Die elektrophile aromatische Substitution und die nachfolgende Protonenwanderung führt zur Bildung der stabilen Isomeren **XXXVIII b**, **XXXIX b** und **XL b** ( Gl. 5.10 ).



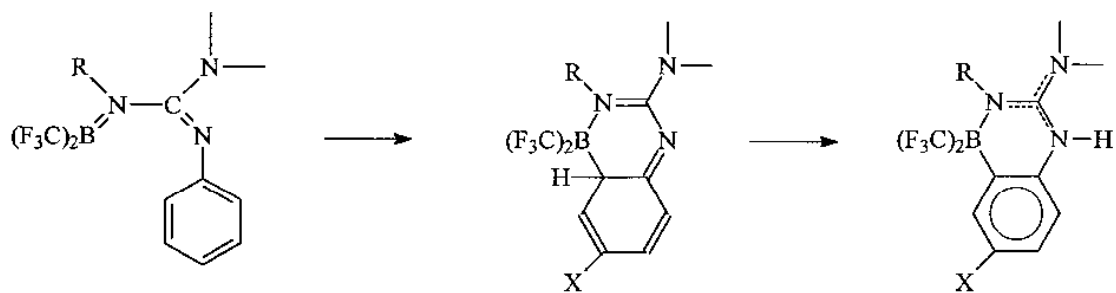
acyclisches Isomer



R

|  |           |
|--|-----------|
| CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | XXXVI     |
| C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                     | XXXVII    |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | XXXVIII a |
| 4-(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | XXXIX a   |
| 4-(CH <sub>3</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | XL a      |

(5.9)



X    R

|                  |  |           |
|------------------|--|-----------|
| H                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | XXXVIII b |
| CH <sub>3</sub>  | 4-(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | XXXIX b   |
| OCH <sub>3</sub> | 4-(CH <sub>3</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | XL b      |

(5.10)



## 5. 1. 3. NMR-Spektren

In den Tabellen 5.2, 5.3 und 5.4 sind die kernresonanzspektroskopischen Daten von **XXXVI** bis **XL** zusammengefaßt.

|                                       | <b>XXXVI</b> | <b>XXXVII</b> |
|---------------------------------------|--------------|---------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |              |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 3.01         | 3.01          |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  | 1.16         |               |
| δ (CH <sub>n</sub> )                  | 3.76         | 3.33          |
|                                       |              | 1.79          |
|                                       |              | 1.62          |
|                                       |              | 1.44          |
|                                       |              | 1.24          |
|                                       |              | 1.15          |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |              |               |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 38.7         | 39.1          |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  | 21.5         |               |
| δ (CH <sub>n</sub> )                  | 50.0         | 25.7          |
|                                       |              | 26.1          |
|                                       |              | 32.2          |
|                                       |              | 54.2          |
| δ (C=N)                               | 163.9        | 164.0         |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |              |               |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                 | -65.7        | -66.2         |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |              |               |
| δ (B)                                 | -7.4         | -9.2          |

Tabelle 5.2: NMR-Daten von **XXXVI** und **XXXVII** ; Messungen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard (CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFC<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

|                                       | XXXVIII a | XXXVIII b | XXXIX a | XXXIXb      |
|---------------------------------------|-----------|-----------|---------|-------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |           |           |         |             |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.92      | 2.75      | 2.80    | 2.64        |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  |           |           | 2.35    | 2.35        |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 7.20      | 7.11      | 7.00    | 6.77        |
|                                       | 7.40      | 7.26      | 7.15    | 7.07        |
|                                       |           | 7.34      |         | 7.13        |
|                                       |           | 7.71      |         | 7.64        |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |           |           |         |             |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 39.3      | 40.4      | 38.8    | 39.9        |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  |           |           | 20.9    | 21.0 / 21.3 |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 124.7     | 116.9     | 123.8   | 115.1       |
|                                       | 126.4     | 125.3     | 129.7   | 128.5       |
|                                       | 129.9     | 127.0     | 134.9   | 128.7       |
|                                       | 140.0     | 128.3     | 136.2   | 129.2       |
|                                       |           | 129.2     |         | 134.0       |
|                                       |           | 130.1     |         | 134.6       |
|                                       |           | 133.6     |         | 135.4       |
|                                       |           | 139.2     |         | 136.4       |
|                                       |           | 144.2     |         | 139.8       |
| δ (C=N)                               | 160.3     | 158.6     | 159.3   | 157.1       |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |           |           |         |             |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                 | -69.1     | -63.9     | -69.0   | -63.7       |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |           |           |         |             |
| δ (B)                                 | -5.0      | -10.9     | -5.0    | -10.8       |

Tabelle 5.3: NMR-Daten von **XXXVIII** bis **XXXIX**; Messungen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard (CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

|                                       | <b>XL a</b> | <b>XL b</b> |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>              |             |             |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 2.87        | 2.75        |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  | 3.80        | 3.75 / 3.80 |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 6.94        | 6.81        |
|                                       | 7.12        | 6.88        |
|                                       |             | 7.04        |
|                                       |             | 7.21        |
|                                       |             | 7.28        |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>             |             |             |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 40.1        | 40.3        |
| δ (CH <sub>3</sub> )                  | 55.7        | 55.5 / 55.6 |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>n</sub> )    | 115.0       | 113.6       |
|                                       | 126.3       | 114.2       |
|                                       |             | 117.8       |
|                                       |             | 118.8       |
|                                       |             | 131.0       |
|                                       |             | 132.8       |
|                                       |             | 136.9       |
|                                       |             | 157.9       |
| δ (C=N)                               |             | 158.5       |
|                                       |             | 158.7       |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>             |             |             |
| δ (BCF <sub>3</sub> )                 | -69.1       | -63.9       |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>             |             |             |
| δ (B)                                 | -5.0        | -10.9       |

Tabelle 5.4: NMR-Daten von **XL**; Messungen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interner Standard (CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interner Standard (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm]

## 5. 1. 4. Massenspektren

Alle charakteristischen Fragmente von **XXXVI** bis **XL** in den Massenspektren sind in den Tabellen 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 und 5.9 zusammengefaßt.

| [ Fragment ] <sup>+</sup>   | <b>XXXVI</b> |      |
|---|--------------|------|
|   | m/z          | Int. |
| [M] <sup>+</sup>  | 319          | 11   |
| [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>   | 304          | 20   |
| [M-CH <sub>3</sub> , -CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 254          | 5    |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>   | 250          | 1    |
| [M-CH <sub>3</sub> , -C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                            | 204          | 60   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>   | 200          | 30   |
| [F <sub>2</sub> B-N=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                         | 119          | 17   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N=C=N-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>       | 113          | 48   |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                             | 94           | 2    |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                | 92           | 5    |
| [FBN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 74           | 3    |
| [HN=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | 71           | 100  |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 44           | 18   |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> /[C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> | 43           | 42   |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | 42           | 10   |

Tabelle 5.5: Charakteristische Fragmente von **XXXVI** ;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [ Fragment ] <sup>+</sup>  | XXXVII |      |
|--|--------|------|
|  | m/z    | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   | 399    | 100  |
| [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | 384    | 3    |
| [M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>  | 356    | 45   |
| [M-CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 349    | 3    |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | 330    | 8    |
| [M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , -CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                             | 306    | 6    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | 299    | 7    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 280    | 25   |
| [M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , -C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>               | 256    | 52   |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N=C=N-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>+</sup>           | 153    | 44   |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>+</sup>                                | 146    | 7    |
| [F <sub>2</sub> B-N=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                          | 119    | 21   |
| [C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>+</sup>   | 83     | 71   |
| [HN=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 71     | 82   |
| [C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>  | 55     | 83   |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | 44     | 8    |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> / [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> | 43     | 8    |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>   | 42     | 5    |
| [C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 41     | 86   |

Tabelle 5.6: Charakteristische Fragmente von **XXXVII** ;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

Die Isomeren **XXXVIII a / b** , **XXXIX a / b** und **XXXL a / b** zeigen unabhängig von ihrer Struktur die gleiche Fragmentierung. Unabhängig vom Verhältnis der Isomeren im Produktgemisch beobachtet man die Bildung charakteristischer Ionen. Der Basis-Peak im Spektrum wird durch das Ion [XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( X = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ) gebildet. Ein einfacher Fragmentierungsweg führt zur Bildung der in Abb. ( 5.4 ) gezeigten Ionen.

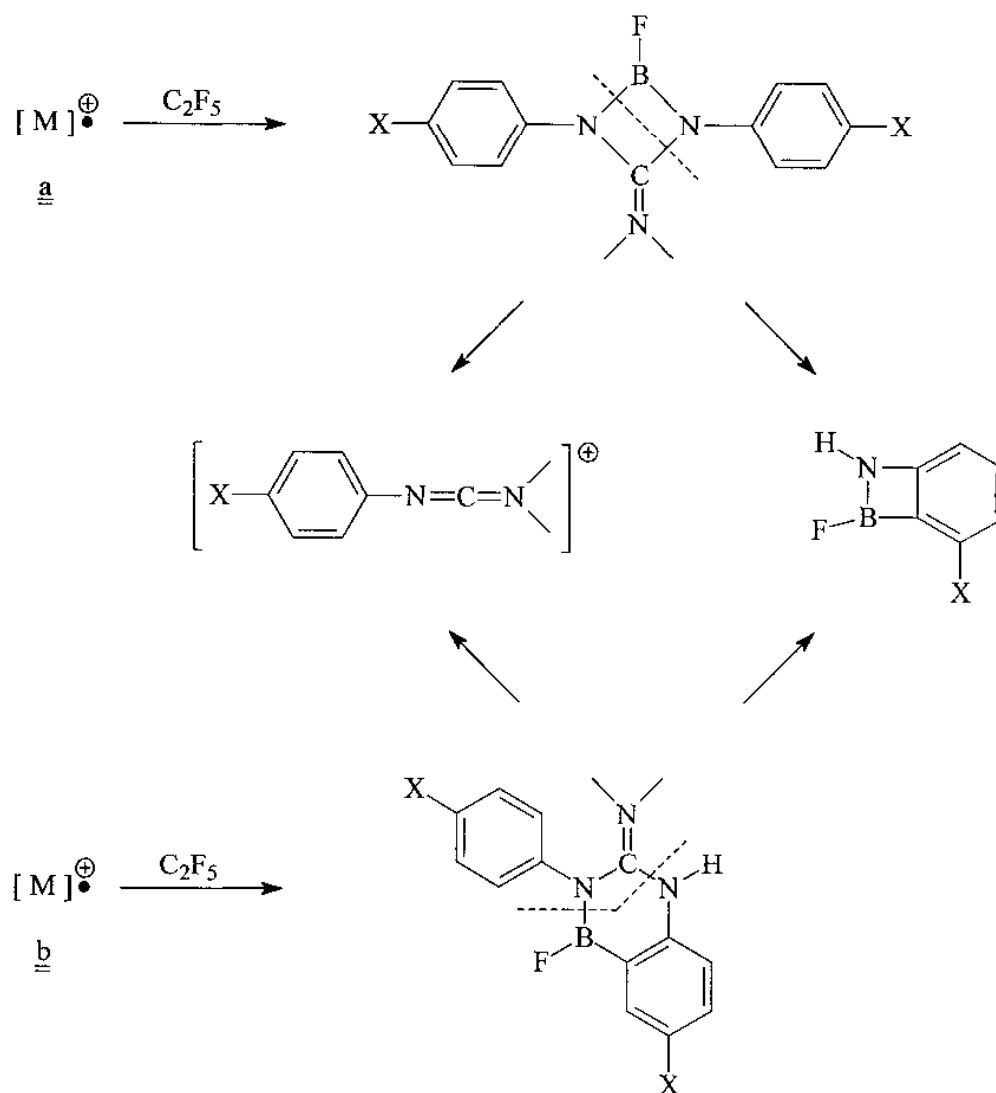


Abbildung 5.4: Fragmentierungsschema der Verbindungen **XXXVIII a / b**,  
**XXXIX a / b** und **XL a / b**

| [Fragment] <sup>+</sup>  | XXXVIII a / b |      |
|--|---------------|------|
|  | m/z           | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   | 387           | 18   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 287           | 9    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 268           | 12   |
| [C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> BN <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                     | 217           | 19   |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=C=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>   | 194           | 25   |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 147           | 100  |

Tabelle 5.7: Charakteristische Fragmente von **XXXVIII**;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>  | XXXIX a / b |      |
|--|-------------|------|
|  | m/z         | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   | 415         | 28   |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | 346         | 10   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | 315         | 9    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 296         | 44   |
| [C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | 245         | 21   |
| [H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=C=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | 222         | 39   |
| [H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>               | 161         | 100  |

Tabelle 5.8: Charakteristische Fragmente von **XXXIX** ;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>  | XL a / b |      |
|--|----------|------|
|  | m/z      | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   | 447      | 25   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | 347      | 11   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>  | 328      | 4    |
| [C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 277      | 15   |
| [H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=C=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | 254      | 42   |
| [H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                | 177      | 100  |

Tabelle 5.9: Charakteristische Fragmente von **XL**;  
relative Intensität ( Int. ) in [%]

## 5. 1. 5. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der Verbindungen **XXXVI** bis **XL** werden durch die sehr starke Absorption der Trifluormethylgruppen im Bereich zwischen 1040 und 1090  $\text{cm}^{-1}$  dominiert. Die Isomere **XXXIX b** und **XL b** rufen die  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung bei ca. 3430  $\text{cm}^{-1}$  hervor. Bei 1615  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet man die Absorption der C=N-Gruppe.

|                   | <b>XXXVI a</b> |    | <b>XXXVII a</b> |    |
|-------------------|----------------|----|-----------------|----|
| $\nu(\text{C=N})$ | 1624           | s  | 1617            | s  |
| $\nu(\text{C-F})$ | 1086           | vs | 1096            | vs |
| $\nu(\text{C-F})$ | 1050           | vs | 1042            | vs |

Tabelle 5.10: Ausgewählte IR-Banden von **XXXVI** und **XXXVII** in [ $\text{cm}^{-1}$ ];  
Messungen als Preßling in KBr

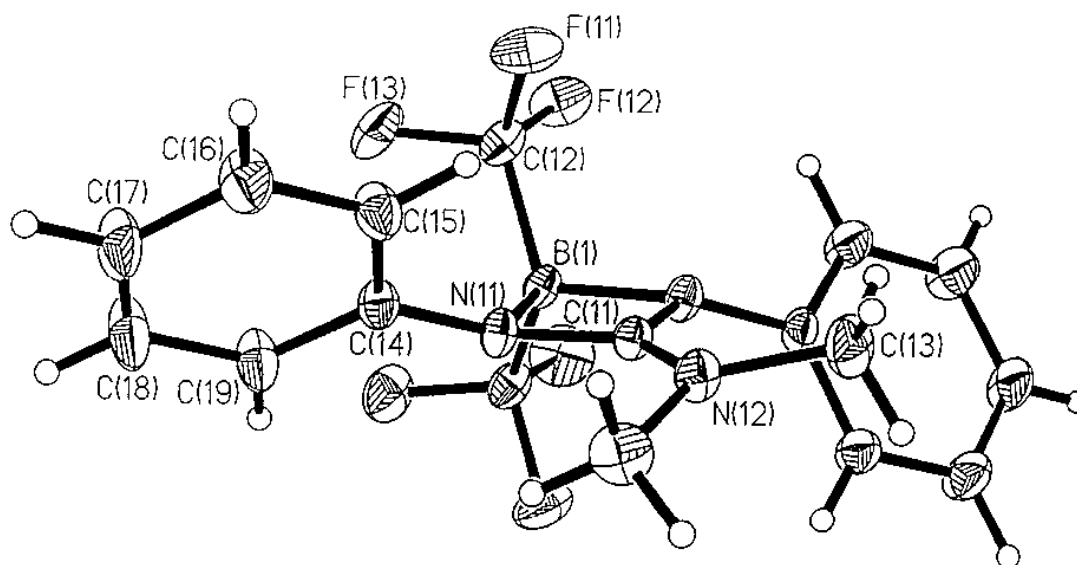
|                   | <b>XXXVIII a / b</b> |    | <b>XXXIX a / b</b> |    | <b>XL a / b</b> |    |
|-------------------|----------------------|----|--------------------|----|-----------------|----|
| $\nu(\text{N-H})$ |                      |    | 3425               | s  | 3431            | s  |
| $\nu(\text{C=N})$ | 1619                 | s  | 1615               | s  | 1600            | s  |
| $\nu(\text{C-F})$ | 1077                 | vs | 1087               | vs | 1080            | vs |
| $\nu(\text{C-F})$ | 1051                 | vs |                    |    |                 |    |

Tabelle 5.11: Ausgewählte IR-Banden von **XXXVIII** bis **XL** in [ $\text{cm}^{-1}$ ];  
Messungen als Preßling in KBr

5. 1. 6. Röntgenstrukturen von **XXXVIII a**, **XXXIX b** und **XL b**

Von den Verbindungen **XXXVIII a**, **XXXIX b** und **XL b** konnten Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Die daraus ermittelten Bindungsabstände und Winkel sind in den Tabellen 5.12, 5.13 und 5.14 zu entnehmen. Die Abbildungen 5.5 bis 5.7 geben die Molekülstrukturen der Verbindungen im Kristall graphisch wieder.





**(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-NPh-C(=NMe<sub>2</sub>)-NPh**

|  |          |  |          |
|--|----------|--|----------|
| B(1)-N(11)                                   | 1.553(3) | B(2)-N(21)                                   | 1.555(3) |
| B(1)-C(12)                                   | 1.604(3) | B(2)-C(22)                                   | 1.603(3) |
| C(11)-N(11)                                  | 1.356(2) | C(21)-N(21)                                  | 1.355(2) |
| C(11)-N(12)                                  | 1.315(3) | C(21)-N(22)                                  | 1.317(3) |
| C(13)-N(12)                                  | 1.456(3) | C(23)-N(22)                                  | 1.454(2) |
| C(14)-N(11)                                  | 1.422(2) | C(24)-N(21)                                  | 1.423(2) |
|  |          |  |          |
| N(11)-B(11)-N(11 <sup>⋀</sup> ) <sup>a</sup> | 83.9(2)  | N(21)-B(21)-N(21 <sup>⋀</sup> ) <sup>b</sup> | 83.7(2)  |
| N(11)-C(11)-N(11 <sup>⋀</sup> )              | 100.0(2) | N(21)-C(21)-N(21 <sup>⋀</sup> )              | 99.9(2)  |
| N(11)-C(11)-N(12)                            | 130.0(1) | N(21)-C(21)-N(22)                            | 130.0(1) |
| B(1)-N(11)-C(11)                             | 88.1(1)  | B(2)-N(21)-C(21)                             | 88.2(1)  |
| B(1)-N(11)-C(14)                             | 132.6(2) | B(2)-N(21)-C(24)                             | 133.3(1) |
| C(11)-N(11)-C(14)                            | 130.6(2) | C(21)-N(21)-C(24)                            | 130.2(2) |
| C(11)-N(12)-C(13)                            | 121.8(1) | C(21)-N(22)-C(23)                            | 121.5(1) |
| C(13)-N(12)-C(13 <sup>⋀</sup> )              | 116.4(3) | C(23)-N(22)-C(23 <sup>⋀</sup> )              | 117.1(2) |

<sup>a</sup>  $x', y', z' = -x+1, y, -z+1$ .

<sup>b</sup>  $x'', y'', z'' = -x+1, y, -z$ .

Abbildung 5.5: Molekülstruktur von **XXXVIII a** im Kristall

Tabelle 5.12: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **XXXVIII a**

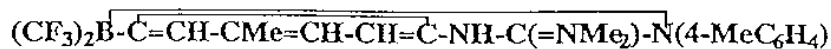
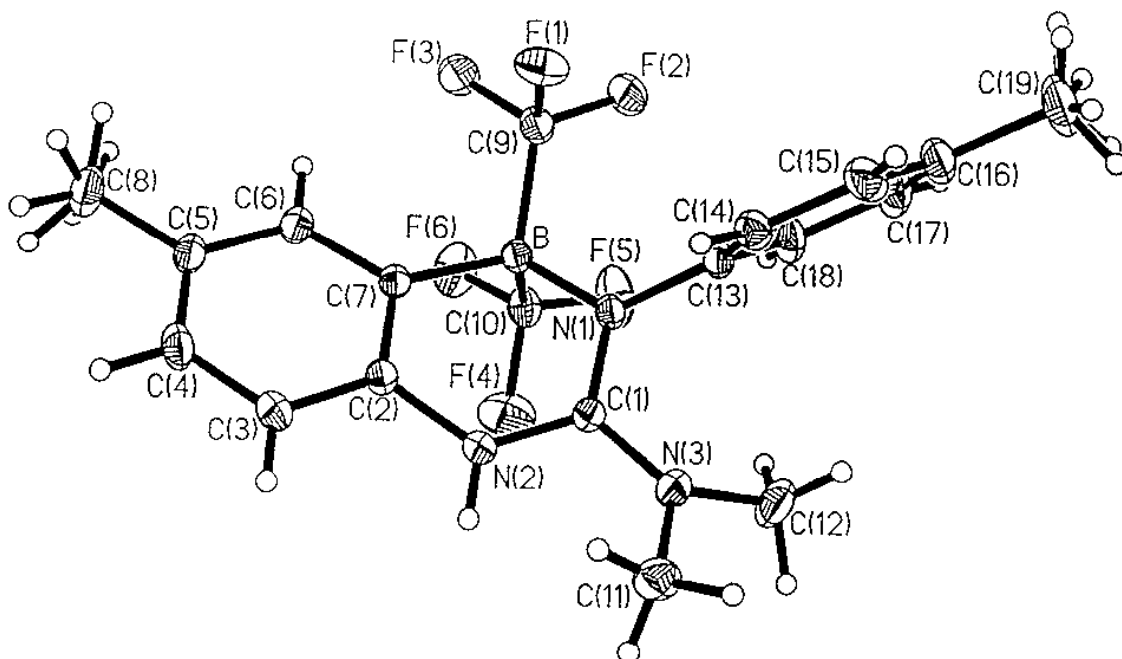
Der durch die Cycloaddition gebildete viergliedrige Heterocyclus **XXXVIII a**,  $(\text{CF}_3)_2\text{B}^-\text{NPh}-\text{C}^+(\text{NMe}_2)\text{NPh}$ , ist nahezu planar aufgebaut. Der kurze C(11)-N(11)-Bindungsabstand von 1.356(2) Å zeigt, daß die formale positive Ladung am C(11)-Atom über die  $\pi$ -Bindung zum Stickstoffatom hin delokalisiert ist.

Der B(1)-N(11)-Bindungsabstand von 1.553(3) Å ist durch diese C(11)-N(11)- $\pi$ -Bindung verlängert.

Die Strukturen von **XXXIX b** und **XL b** sind in den Abbildungen 5.6 und 5.7 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 5.13 und 5.14 aufgeführt.

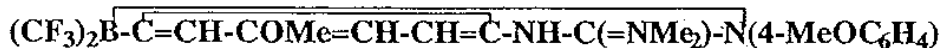
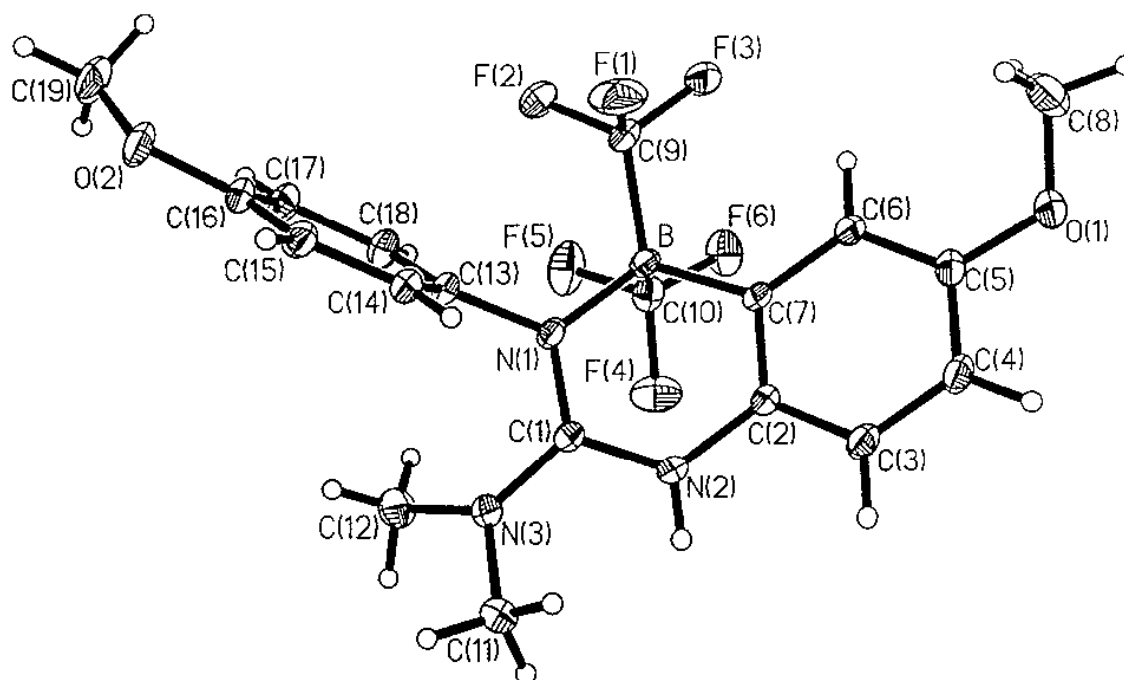
Die strukturellen Eigenschaften von **XXXIX b** und **XL b** sind sehr ähnlich. Die Sechsringsheterocyclen sind entlang der B $\cdots$ N(2)-Linie um 24.4(2)° in **XXXIX b** und 23.3(1)° in **XL b** gefaltet.

Die C(1)-Atome sind die Zentren der formalen positiven Ladungen in diesen zwitterionischen Verbindungen. Die Länge der C(1)-N-Bindung zeigt, daß die positive Ladung über die drei benachbarten Stickstoffatome über  $\pi$ -Bindungen delokalisiert ist.



|                |          |                  |          |
|----------------|----------|------------------|----------|
| B-N(1)         | 1.590(3) | C(1)-N(3)        | 1.346(3) |
| B-C(7)         | 1.610(3) | C(2)-N(2)        | 1.412(3) |
| B-C(9)         | 1.633(3) | C(2)-C(7)        | 1.392(3) |
| B-C(10)        | 1.620(3) | C(11)-N(3)       | 1.456(3) |
| C(1)-N(1)      | 1.340(3) | C(12)-N(3)       | 1.455(3) |
| C(1)-N(2)      | 1.337(3) | C(13)-N(1)       | 1.449(3) |
| N(1)-B-C(7)    | 108.6(2) | B-N(1)-C(13)     | 123.5(2) |
| N(1)-C(1)-N(2) | 119.9(2) | C(1)-N(1)-C(13)  | 116.3(2) |
| N(1)-C(1)-N(3) | 122.9(2) | C(1)-N(2)-C(2)   | 125.5(2) |
| N(2)-C(1)-N(3) | 117.2(2) | C(1)-N(3)-C(11)  | 121.3(2) |
| N(2)-C(2)-C(7) | 119.4(2) | C(1)-N(3)-C(12)  | 122.2(2) |
| B-C(7)-C(2)    | 117.9(2) | C(11)-N(3)-C(12) | 115.6(2) |
| B-N(1)-C(1)    | 119.9(2) |                  |          |

Abbildung 5.6: Molekülstruktur von **XXXIX b** im KristallTabelle 5.13: Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **XXXIX b**



|                |          |                  |          |
|----------------|----------|------------------|----------|
| B-N(1)         | 1.583(3) | C(1)-N(3)        | 1.350(3) |
| B-C(7)         | 1.612(3) | C(2)-N(2)        | 1.415(3) |
| B-C(9)         | 1.633(3) | C(2)-C(7)        | 1.382(3) |
| B-C(10)        | 1.626(3) | C(11)-N(3)       | 1.450(3) |
| C(1)-N(1)      | 1.344(3) | C(12)-N(3)       | 1.461(3) |
| C(1)-N(2)      | 1.340(3) | C(13)-N(1)       | 1.449(3) |
| N(1)-B-C(7)    | 108.2(2) | B-N(1)-C(13)     | 123.1(2) |
| N(1)-C(1)-N(2) | 120.0(2) | C(1)-N(1)-C(13)  | 116.7(2) |
| N(1)-C(1)-N(3) | 122.6(2) | C(1)-N(2)-C(2)   | 124.9(2) |
| N(2)-C(1)-N(3) | 117.3(2) | C(1)-N(3)-C(11)  | 121.6(2) |
| N(2)-C(2)-C(7) | 119.5(2) | C(1)-N(3)-C(12)  | 121.2(2) |
| B-C(7)-C(2)    | 118.0(2) | C(11)-N(3)-C(12) | 115.9(2) |
| B-N(1)-C(1)    | 119.8(2) |                  |          |

Abbildung 5.7: Molekülstruktur von **XL b** im KristallTabelle 5.14: Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **XL b**

## 5. 1. 7. Physikalische und chemische Eigenschaften

**XXXVI** bis **XL** sind farblose, kristalline Feststoffe. Sie sind in polaren Solventien wie Chloroform, Dichlormethan, Acetonitril und Aceton gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Pentan, hingegen nahezu unlöslich. Die Produkte sind luftstabil.

## 5. 1. 8. Experimentelles und Elementaranalysen

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit Carbodiimiden

0.01 mol Carbodiimid werden in 10 ml abs. Pentan gelöst. Dann wird mit Hilfe eines Trockeneis / Ethanol-Kältebades auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt, und die äquimolare Menge **I** unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Chloroform/Pentan umkristallisiert.

Darstellung von **XXXVI**

In einer Abschmelzampulle wird zu 0.01 mol Carbodiimid die äquimolare Menge **I** kondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle wird diese 2 Wochen im Trockenschrank auf  $60^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wobei **XXXVI** als farbloser Feststoff anfällt. Das Rohprodukt wird aus Chloroform / Pentan umkristallisiert.

|                | Verbindung  | Ausbeuten [%] | Smp. [ $^{\circ}\text{C}$ ] | Elementaranalysen; ber./gef. [%] |          |            |
|----------------|---|---------------|-----------------------------|----------------------------------|----------|------------|
|                |   |               |                             | C                                | H        | N          |
| <b>XXXVI</b>   | $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_3$           | 89            | 160                         | 41.40/40.7                       | 6.32/6.1 | 13.17/12.8 |
| <b>XXXVII</b>  | $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BF}_6\text{N}_3$           | 94            | 195                         | 51.15/51.3                       | 7.07/7.2 | 10.52/10.2 |
| <b>XXXVIII</b> | $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{N}_3$           | 91            | Z. >200                     | 52.74/52.4                       | 4.17/4.1 | 10.85/10.5 |
| <b>XXXIX</b>   | $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_3$           | 86            | Z. >206                     | 54.97/54.8                       | 4.86/4.9 | 10.12/ 9.9 |
| <b>XL</b>      | $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_3\text{O}_2$ | 96            | Z. >200                     | 51.03/50.7                       | 4.51/4.5 | 9.40/ 9.5  |

Tabelle 5.15: Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von **XXXVI** bis **XL**

## 5.2. Ketenimine

Ketenimine, (1-Alkenyliden)-amine [104], sind die Stickstoff-Analoga der Ketene. Im Folgenden soll der Verbindungsname Ketenimine weiter genutzt werden, der gemäß der Nomenklatur der Chemical Abstract Services der American Chemical Society zulässig ist.

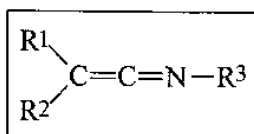


Abbildung 5.8: Ketenimin

Die Grundzustands-Elektronen-Verteilung in Keteniminen wird durch die Aza-allen- und durch die Nitrilium-Betain-Grenzformeln **a** und **b** am besten verdeutlicht [105, 106].

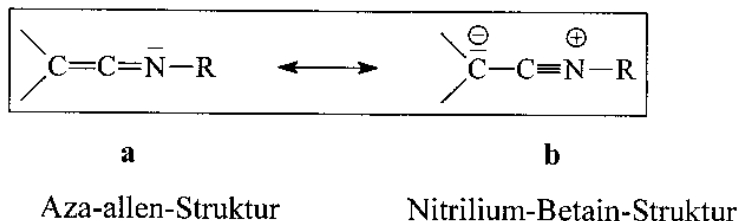


Abbildung 5.9: Mesomere Grenzformeln der Ketenimine

Damit wird der Erhöhung der Elektronendichte am terminalen C-Zentrum und der Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Heteroatom Rechnung getragen, was analog von Ketenen bekannt ist [107]. Aus Grenzformel **a** wird die Nucleophilie des N-Atoms deutlich. Wie für Aza-Analoga von Allenen zu erwarten ist, sind die Substituenten am terminalen C- und am N-Atom in zwei zueinander orthogonalen Ebenen orientiert [108].

Diese nicht ebene Molekülgeometrie mit einem Winkel  $\alpha$  zwischen  $121^\circ$  und  $129^\circ$  konnte für verschieden substituierte N-Aryl-ketenimine durch röntgenographische Strukturbestimmung belegt werden [109].

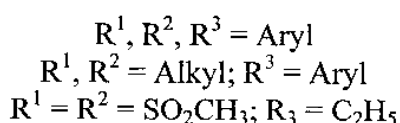
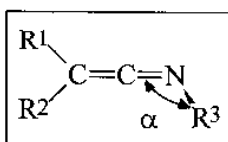
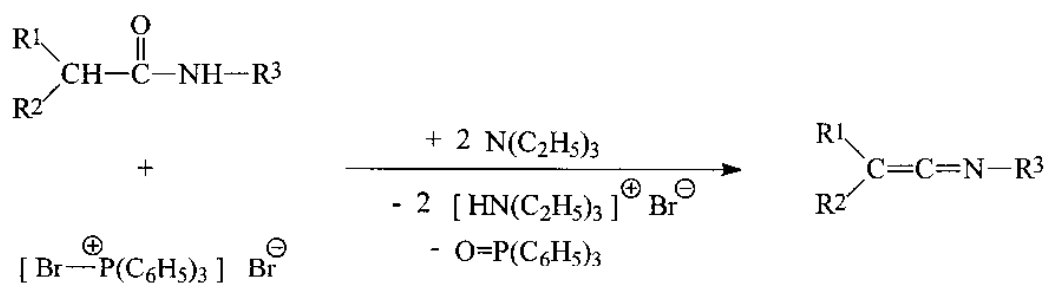


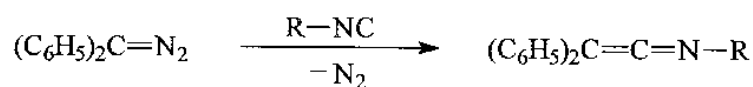
Abbildung 5.10: Ketenimin

Ketenimine wurden 1921 erstmals von *Staudinger* durch Reaktion von Phosphinimininen und Keten dargestellt. Obwohl es inzwischen zahlreiche Methoden zur Präparation dieser interessanten Verbindungen gibt, erfolgt die Darstellung von Ketenimininen am zweckmäßigsten durch Dehydratisierung von sekundären Carbonsäureamiden.



( 5.11 )

Das aus Triphenylphosphan mit Brom erhältliche Bromtriphenylphosphoniumbromid läßt sich in Anwesenheit von Triethylamin besonders vorteilhaft zur Dehydratisierung von sekundären Carbonsäureamiden einsetzen [96, 110]. Ketenimine können auch durch Pyrolyse von Diazomethanderivaten in Gegenwart von Isonitrilen dargestellt werden ( Gl. 5.12 ) [111].



- |    |  |         |
|----|--|---------|
| 1, | R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,    | 25-35 % |
| 2, | R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , | 40-50 % |

( 5.12 )

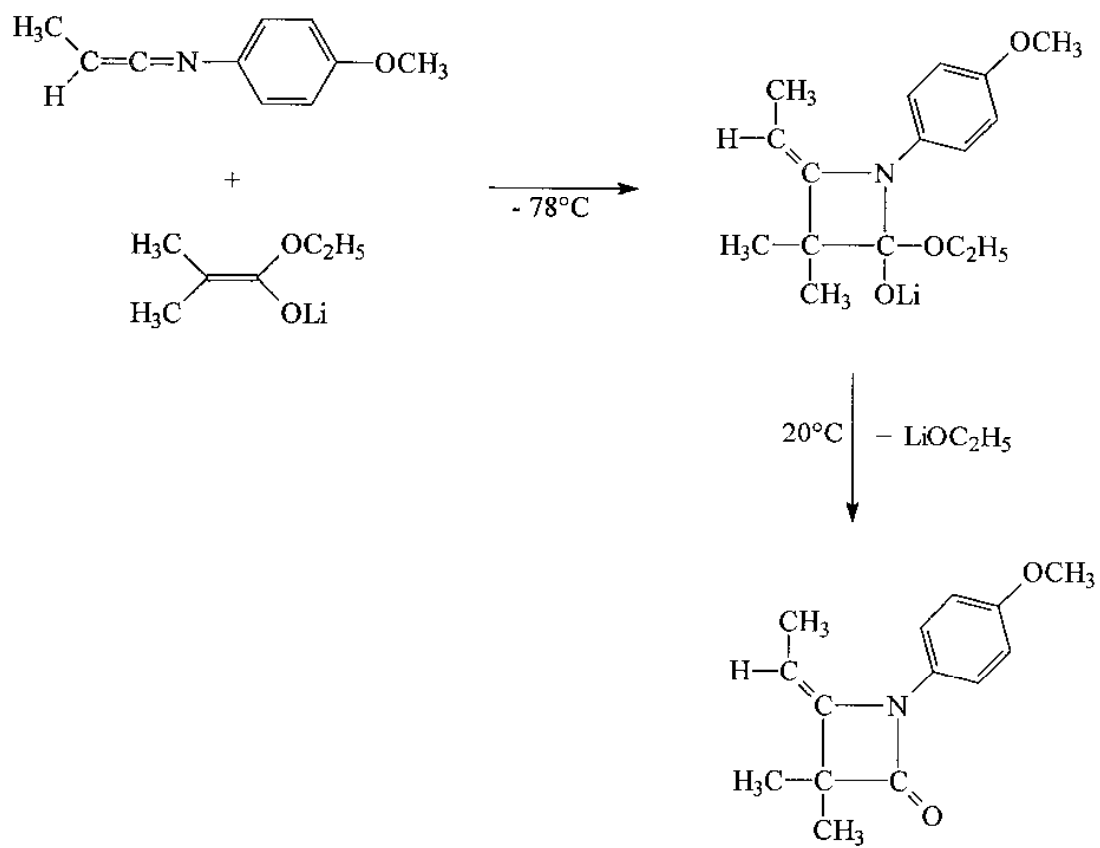
Aufgrund der mäßigen Ausbeuten und der aufwendigen Präparation bei dieser Synthesevariante wurden die benötigten Ketenimine ausschließlich durch Dehydratisierung von sekundären Carbonsäureamiden dargestellt. Die Isolierung monomerer Ketenimine ist aufgrund ihrer Neigung zur Polymerisation schwierig. Da die „In situ“-Generierung für Umsetzungen mit I aufgrund der erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, wurden ausschließlich Derivate mit sperrigen Substituenten synthetisiert, bei denen die Polymerisation sterisch behindert wird.

### 5. 2. 1. Reaktionen von Ketenimininen an ausgewählten Beispielen

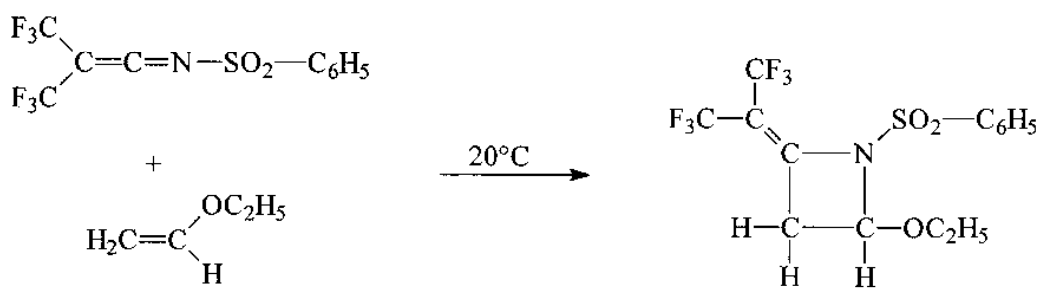
[ 2+2 ]-Cycloadditionen von Ketenimininen mit Alkenen erfolgen besonders glatt mit elektronenreichen  $\pi$ -Elektronensystemen wie z. B. Lithium-1-alkoxy-1-alken-1-olaten, Enolethern oder Inaminen ( Gl. 5.13 und 5.14 ) [112, 113].

Reaktionen von Ketenimininen mit Aminoboranen sind bislang nicht bekannt.





( 5. 13 )

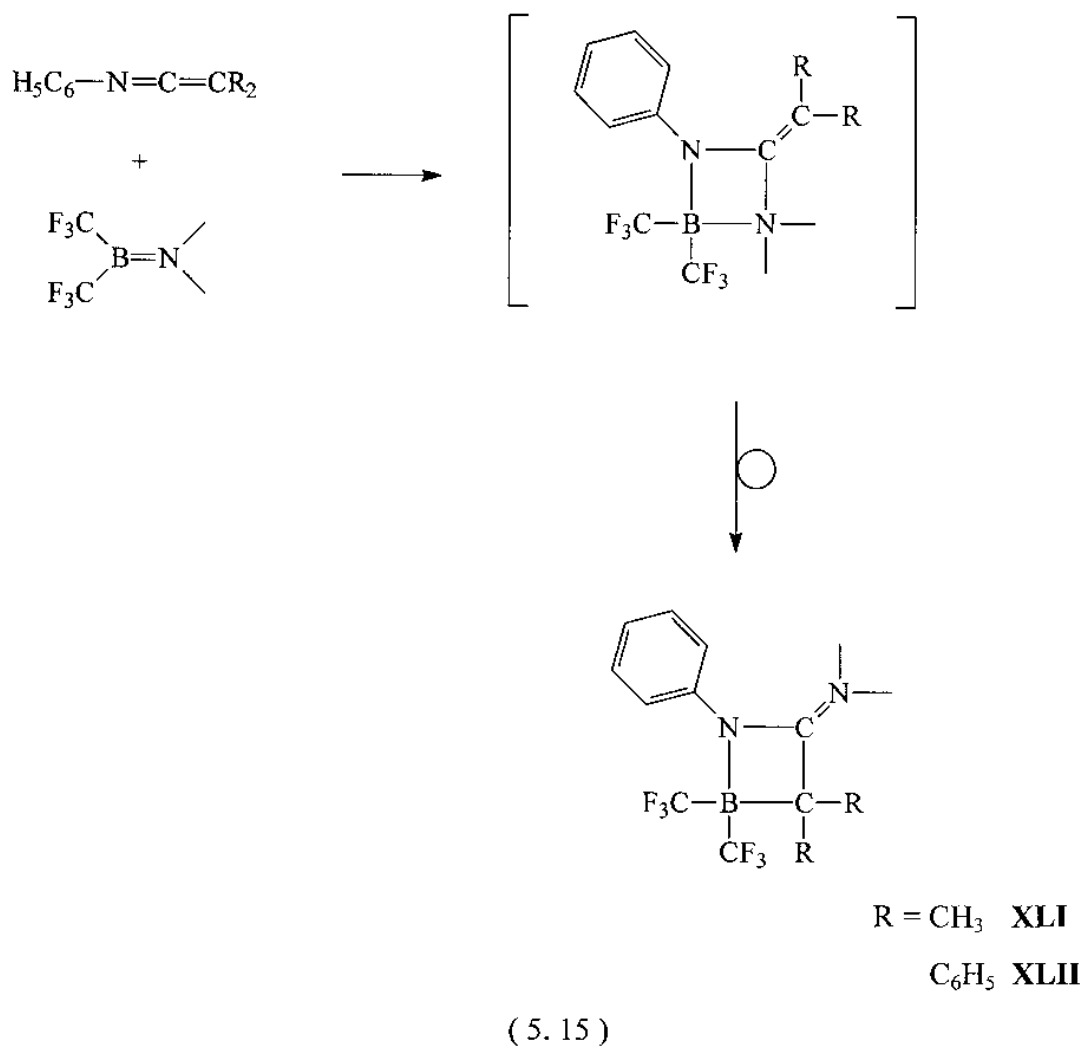


( 5. 14 )

## 5. 2. 2. Reaktionen von I mit Ketenimininen

(Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **I** reagiert mit Ketenimininen  $C_6H_5-N=C=CR_2$  ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) unter Bildung von Heterocyclobutanderivaten. Zunächst reagiert die  $N=C$ -Doppelbindung des Ketenimins mit der  $B=N$ -Doppelbindung im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zum Primäraddukt. Durch Umlagerung bildet sich das Sekundäraddukt (Gl. 5.15).

Die Struktur des Heterocyclobutans **XLI** konnte röntgenographisch gesichert werden.



## 5. 2. 3. NMR-Spektren

Die NMR-Daten der Cycloaddukte **XLI** und **XLII** sind in Tabelle 5.16 zusammengefaßt.

|  | <b>XLI</b>                       | <b>XLII</b> |
|--|----------------------------------|-------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>               |                                  |             |
| δ (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 1.44                             |             |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 2.73 / 3.24                      | 2.74 / 2.90 |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )     | 7.23 / 7.29 / 7.40               | 7.15 - 7.46 |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>              |                                  |             |
| δ (C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 21.3                             |             |
| δ (BC)                                 | 32.4                             |             |
| δ (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | 39.6 / 40.7                      | 40.4 / 43.2 |
| <sup>6</sup> J <sub>CF</sub>           | 1.5 / 2                          |             |
| δ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )     | 125.8<br>127.6<br>129.7<br>140.4 | 125 - 139   |
| δ (C=N)                                | 173.7                            | 165.4       |
| <b><sup>19</sup>F-NMR</b>              |                                  |             |
| δ (B(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | -63.15                           | -61.83      |
| <b><sup>11</sup>B-NMR</b>              |                                  |             |
| δ ( B )                                | -9.0                             | -4.4        |

Tabelle 5.16: NMR-Daten von **XLI** und **XLII** ; Messungen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**XLI**) und in CDCl<sub>3</sub> (**XLII**)

<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, interne Standards CHCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm,  
bzw. (CD<sub>3</sub>)(CD<sub>2</sub>H)CO δ = 2.05 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, interne Standards CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm,  
bzw. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO δ = 29.8 ppm

<sup>19</sup>F-NMR: 376.5 MHz, externer Standard CFCl<sub>3</sub>

<sup>11</sup>B-NMR: 80.25 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>

δ in [ppm], J in [Hz]

Die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Methylgruppen sind als Folge der gehinderten Rotation um die  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung nicht äquivalent. Die Nichtäquivalenz der Methylsubstituenten wird durch die  $^{13}\text{C}$ -Spektren bestätigt. Die Signale bei 173.7 bzw. 165.4 ppm belegen die Anwesenheit einer  $\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe.

#### 5. 2. 4. Massenspektren

Die Massenspektren von **XLI** und **XLII** zeigen die für  $\text{CF}_3$ -Bor-Verbindungen typische Abspaltung von  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CF}_2$ -Radikalen unter Ausbildung von B-F-Bindungen. Die Ausbildung eines trivalenten Bor-Atoms mit einer B-F-Bindung spielt nur eine untergeordnete Rolle. Nach zweimaliger  $\{\text{CF}_2\}$ -Eliminierung erfolgt die Fragmentierung des Vierring-Heterocyclus.

In beiden Fällen läßt sich der Molpeak mit einer hohen Intensität (11% und 7%) beobachten. Die charakteristischen Fragmente von **XLI** und **XLII** können mit ihren relativen Intensitäten und  $m/z$ -Werten den Tabellen 5.17 und 5.18 entnommen werden.

| [Fragment] <sup>+</sup>   | <b>XLI</b><br>$m/z$ | Int. |
|---|---------------------|------|
| [M] <sup>+</sup>  | 338                 | 11   |
| [M-CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 288                 | 22   |
| [M-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                                     | 269                 | 4    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                       | 238                 | 62   |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                       | 219                 | 8    |
| [Ph-N=C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>               | 145                 | 69   |
| [Ph-N=C=CCH <sub>3</sub> ]  | 130                 | 22   |
| [F <sub>2</sub> B-N=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 119                 | 100  |
| [Me <sub>2</sub> C=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 98                  | 87   |
| [F <sub>2</sub> BNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>     | 94                  | 4    |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>        | 92                  | 9    |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                         | 77                  | 43   |
| [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                         | 51                  | 7    |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                        | 44                  | 17   |

Tabelle 5.17: Charakteristische Fragmente von **XLI**; relative Intensität ( Int. ) in [%]

| [Fragment] <sup>+</sup>  | <b>XLII</b> |      |
|--|-------------|------|
|  | m/z         | Int. |
| [M] <sup>+</sup>   | 462         | 7    |
| [M-CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                    | 412         | 4    |
| [M-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                      | 362         | 35   |
| [Ph-N=C=CPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                              | 269         | 100  |
| [Ph <sub>2</sub> C=C=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | 222         | 5    |
| [F <sub>2</sub> BNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>       | 92          | 9    |
| [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>                        | 77          | 8    |
| [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>                        | 51          | 4    |
| [NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                       | 44          | 5    |

Tabelle 5.18: Charakteristische Fragmente von **XLII**; relative Intensität ( Int. ) in [%]

### 5. 2. 5. Infrarotspektren

In der Tabelle 5.19 sind die intensivsten IR-Absorptionen der Verbindungen **XLI** und **XLII** aufgeführt.

Für die Sekundäraddukte charakteristisch ist die Valenzschwingung der C=N-Doppelbindung. Sie ist die einzige Frequenz mit diagnostischem Wert, die eine [2+2]-Cycloaddition zwischen **I** und den Ketenimininen mit anschließender Umlagerung zum Sekundärprodukt nach Gl. 5.15 schwingungsspektroskopisch belegen kann. Die C=N-Valenzschwingung ist bei 1643 cm<sup>-1</sup> als intensive IR-Bande zu erkennen. Damit wird in Übereinstimmung mit den kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen die Anwesenheit eines C=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Molekülfragmentes belegt.

|                               | <b>XLI</b> |    | <b>XLII</b> |    |
|-------------------------------|------------|----|-------------|----|
| $\nu$ (C-H)                   | 2961       | w  | 3057        | w  |
| $\nu$ (C=N)                   | 1643       | vs | 1643        | s  |
| $\nu$ (C=C)                   | 1592       | s  | 1596        | w  |
| $\nu$ (C=C)                   | 1492       | s  | 1496        | w  |
| $\nu$ (C=C)                   | 1442       | s  | 1443        | vw |
| $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ) | 1279       | m  | 1273        | w  |
| $\nu$ (C-F)                   | 1078       | vs | 1073        | s  |
| $\nu$ (C-F)                   | 1040       | vs | 1034        | m  |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 726        | s  | 698         | m  |
| $\delta_s$ (CF <sub>3</sub> ) | 689        | s  | 675         | w  |

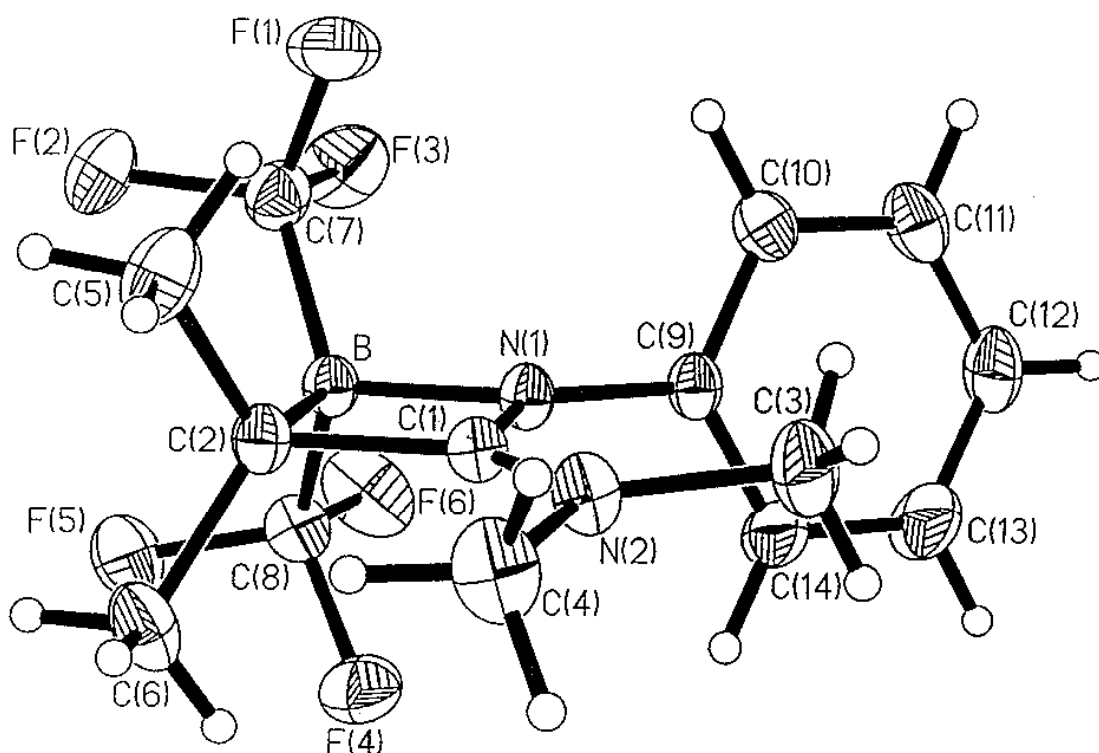
Tabelle 5.19: Ausgewählte IR-Banden von **XLI** und **XLII** in [cm<sup>-1</sup>];

Messungen als Preßling in KBr

5. 2. 6. Röntgenstruktur von **XLI**

Von der Verbindung **XLI** konnte von Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die daraus ermittelten Bindungsabstände und -winkel sind der Tabelle 5.20 zu entnehmen. Die Abbildung 5.11 gibt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall wieder.

Die Verbindung kann als Zwitterion  $(\text{CF}_3)_2\text{B}^- \text{---} \text{CMe}_2\text{-C}^+(\text{NMe}_2)\text{-NPh}$  formuliert werden. Die kurze C(1)-N(1)-Bindung ( 1.331(2) Å ) zeigt, daß auch hier die formale positive Ladung am C(1)-Atom über die  $\pi$ -Bindung über das Stickstoffatom delokalisiert ist. Diese Delokalisation führt zu einem fast planaren Vierring.



(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-CMe<sub>2</sub>-C(=NMe<sub>2</sub>)-NPh

|                |          |                |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| B-N(1)         | 1.559(3) | C(1)-C(2)      | 1.523(3) |
| B-C(2)         | 1.662(3) | C(2)-C(5)      | 1.535(3) |
| B-C(7)         | 1.610(3) | C(2)-C(6)      | 1.534(3) |
| B-C(8)         | 1.611(3) | C(3)-N(2)      | 1.460(3) |
| C(1)-N(1)      | 1.331(2) | C(4)-N(2)      | 1.466(3) |
| C(1)-N(2)      | 1.314(3) | C(9)-N(1)      | 1.433(2) |
| N(1)-B-C(2)    | 84.7(1)  | B-N(1)-C(1)    | 93.4(2)  |
| N(1)-C(1)-N(2) | 130.0(2) | C(1)-N(1)-C(9) | 132.5(2) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 98.8(2)  | C(1)-N(2)-C(3) | 124.3(2) |
| C(2)-C(1)-N(2) | 131.1(2) | C(1)-N(2)-C(4) | 121.0(2) |
| B-C(2)-C(1)    | 82.8(1)  | C(3)-N(2)-C(4) | 114.6(2) |
| B-N(1)-C(1)    | 133.3(2) |                |          |

Abbildung 5.11: Molekülstruktur von **XLI** im Kristall

Tabelle: 5.20: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]

in **XLI**

### 5. 2. 7. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei den Verbindungen **XLI** und **XLII** handelt es sich um farblose Feststoffe. Die Verbindungen sind unempfindlich gegenüber Hydrolyse. Sie sind gut löslich in polaren organischen Solventien, wie z. B. Chloroform und Aceton, jedoch nahezu unlöslich in unpolaren organischen Solventien, wie z. B. Pentan.

### 5. 2. 8. Experimentelles und Elementaranalysen

#### Darstellung von **XLI**

Unter Stickstoff-Begasung werden 1.20 g ( 8.3 mmol ) Dimethylketen-N-phenyl-imin in ca. 10 ml abs. Pentan gelöst und mit Hilfe eines Trockeneis-Kältebades auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 1.7 g ( 8.8 mmol ) **I** langsam hinzuge tropft. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 1 h gerührt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol/Aceton umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

#### Darstellung von **XLII**

Unter Stickstoff-Begasung wird zu einer Lösung von 1.7 g (6.3 mmol) Diphenylketen-N-phenyl-imin in einem 1:1-Gemisch Pentan/Dichlormethan unter Eiskühlung 1.2 g (6.3 mmol) **I** langsam hinzuge tropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird das Rohprodukt aus Pentan/Chloroform umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

---



|             | Verbindung            | Ausbeute [%] | Smp. [°C] | Elementaranalysen; ber./gef. [%] |          |          |
|-------------|-----------------------|--------------|-----------|----------------------------------|----------|----------|
|             |                       |              |           | C                                | H        | N        |
| <b>XLI</b>  | $C_{14}H_{17}BF_6N_2$ | 78           | Z.>130    | 49.73/49.6                       | 5.07/5.1 | 8.29/8.3 |
| <b>XLII</b> | $C_{24}H_{21}BF_6N_2$ | 94           | Z.>110    | 62.30/61.5                       | 4.50/4.7 | 6.10/5.9 |

Tabelle 5.21: Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen von **XLI** und **XLII**

### 5.3. Weitere Umsetzungen von **I** mit Heterocumulenen und Diphenylketen

Obwohl die Oxide und Sulfide des Kohlenstoffs ( $CS_2$ ,  $COS$ ,  $CO_2$ ) auch zur Gruppe der Heterocumulene zählen, sind sie im Gegensatz zu den meisten Vertretern dieser Substanzklasse relativ inerte Verbindungen. Dieses zeigt sich u. a. in der fehlenden Neigung zur Homopolymerisation. Kohlendisulfid ist ein häufig genutztes „inertes“ Lösungsmittel, Kohlendioxid ist Bestandteil unserer Atmosphäre.

Trotzdem reagieren sie mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate von nucleophilen Olefinen bis zu Organometallverbindungen. Mit (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)-boran **I** gehen die untersuchten Verbindungen ( $CS_2$ ,  $COS$ ,  $CO_2$ ) dagegen keine Reaktion ein.

Ebenfalls zur umfangreichen Gruppe der Heterocumulene zählen die Ketene. Ketene sind aufgrund ihrer Neigung zur Oxidation und zur Homopolymerisation, mit Ausnahme einiger disubstituierter Spezies wie z. B. Diphenylketen, instabil. Sie werden daher häufig aus stabilen Precursor-Verbindungen in situ generiert. Da die „In situ“-Generierung für Umsetzungen mit **I** aufgrund der erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, wurde das stabile Diphenylketen synthetisiert.

Aus den bekannten Reaktionen der Ketene lassen sich für die Umsetzungen mit **I** prinzipiell zwei Reaktionswege erwarten. Dies ist zum einen die [1+2]-Cycloaddition

an die B=N-Bindung von **I** unter Eliminierung von Kohlenmonoxid, ebenfalls möglich ist auch eine [2+2]-Cycloaddition.

Es läßt sich jedoch keine der möglichen Reaktionen beobachten. Auch unter photochemischen Bedingungen läßt sich mit **I** keine Reaktion erzwingen.

### 5.3.1. Experimentelles

#### Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit Kohlendisulfid

1.93 g ( 0.01 mol ) **I** in 30 ml Pentan werden bei 0°C tropfenweise mit der äquimolaren Menge Kohlendisulfid versetzt. Anschließend wird unter Stickstoff-Begasung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Es läßt sich keine Reaktion beobachten ( NMR-Kontrolle ).

#### Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit COS- bzw. CO<sub>2</sub>-Gas

Durch eine Lösung von 1.93 g ( 0.01 mol ) **I** in 30 ml Pentan wird 4 h COS- bzw. CO<sub>2</sub>-Gas durchgeleitet. Es läßt sich keine Reaktion beobachten ( NMR-Kontrolle ).

#### Vorschrift zur Umsetzung von **I** mit Diphenylketen

1.93 g ( 0.01 mol ) **I** in 30 ml Pentan werden bei 0°C tropfenweise mit der äquimolaren Menge Diphenylketen in 20 ml Pentan versetzt. Anschließend wird unter Stickstoff-Begasung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Es läßt sich keine Reaktion beobachten ( NMR-Kontrolle ).

#### Vorschrift zur photochemischen Umsetzung von **I** mit Diphenylketen

In einem Schlenck-Kolben werden 1.93 g ( 0.01 mol ) **I** in 30 ml Pentan bei 0°C tropfenweise mit der äquimolaren Menge Diphenylketen in 20 ml Pentan versetzt. Anschließend wird unter Stickstoff-Begasung auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgefäß 24 / 48 h mit Hilfe einer wassergekühlten Quecksilberdampflampe ( Wellenlänge 245 - 560 nm ) bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Gemäß NMR-Spektrum hat keine Reaktion stattgefunden.

---

## 6. Allgemeiner experimenteller Teil

In diesem Kapitel sind die Synthesen der Ausgangsverbindungen beschrieben, die entweder keine kommerziell erhältlichen Chemikalien sind oder nicht in ausreichenden Mengen kommerziell erhältlich waren. Alle übrigen Substanzen waren entweder handelsübliche Chemikalien oder wurden freundlicherweise von der organischen Chemie des FB 9 zur Verfügung gestellt.

Die verwendeten Ausgangssubstanzen und alle umgesetzten Edukte wurden vor ihrer Verwendung gereinigt bzw. getrocknet. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet [114, 115].

Die Arbeitsprozesse wurden an einer Standardhochvakuumapparatur oder unter Inertgasatmosphäre ( N<sub>2</sub> oder Argon ) durchgeführt. Fraktionierte Kondensationen, Hochvakuumdestillationen, Sublimationen und Vakuumpyrolysen wurden an einer Standardhochvakuumapparatur ( Diffusionspumpenvakuum,  $p = 10^{-2} - 10^{-3}$  mbar ) durchgeführt.

### 6. 1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

#### 6. 1. 1. (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran; $(CF_3)_2BN(CH_3)_2$

*Tris(diethylamino)phosphan;  $P(N(C_2H_5)_2)_3$*

In einem 10 l Reaktionskolben werden 3500 ml ( 33.7 mol ) Diethylamin in 4000 ml Pentan vorgelegt und bei -78°C 462 ml ( 5.3 mol ) PCl<sub>3</sub> innerhalb von 2 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 1 h nachgerührt. Durch Zugabe von 1500 ml Wasser werden die Ammoniumsalze gelöst, die organische Phase separiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum über eine 30 cm Vigreuxkolonne destilliert [116].

Ausbeute: 1089.0 g ( 88% ) farblose Flüssigkeit

Sdp.: 80°C / 0.1 Torr

---

*Tris(dimethylamino)boran; B(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>*

293.2 g ( 6.5 mol ) Dimethylamin werden in 1200 ml Pentan vorgelegt und bei -30°C 117.2 g ( 1.0 mol ) BCl<sub>3</sub> innerhalb von 2 h zugetropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur und Abfiltrieren des entstandenen Ammoniumsalzes wird das Lösungsmittel bei Normaldruck destillativ entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum über eine 20 cm Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert [117, 118].

Ausbeute: 105.7 g ( 83% ) farblose Flüssigkeit

Sdp.: 59°C / 33 Torr

*(Dimethylamino)dichlorboran; Cl<sub>2</sub>BN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

100.8 g ( 0.7 mol ) Tris(dimethylamino)boran werden in 500 ml Pentan gelöst und bei 0°C innerhalb von 2 h 165.8 g ( 1.4 mol ) Bortrichlorid zugetropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert [118, 119].

Ausbeute: 234.3 g ( 88% ) farblose Flüssigkeit

Sdp.: 37°C/50 Torr

*(Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

Zu einer Lösung von 54.9 g ( 0.44 mol ) (Dimethylamino)dichlorboran in 400 ml frisch destilliertem Sulfolan werden 237.5 g ( 0.96 mol ) Tris(diethylamino)phosphan bei 0°C zugetropft. Hierbei wird ständig CF<sub>3</sub>Br durch die Reaktionslösung geleitet. Die rötlich gefärbte Lösung wird so lange unter Eiskühlung gerührt, bis kein CF<sub>3</sub>Br mehr verbraucht wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 85-90°C erhitzt und im Hochvakuum fraktioniert kondensiert. (Dimethylamino)-bis(trifluormethyl)boran wird in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen, während überschüssiges CF<sub>3</sub>Br bei -196°C und mitgerissenes Sulfolan bei 0°C auskondensiert [120].

Ausbeute: 45.0 g ( 54% ) farblose Flüssigkeit

Sdp.: 25°C / 25 Torr

## 6. 1. 2. Diazomethanderivate

6. 1. 2. 1. Diazomethanderivate des Typs  $R^1R^2C=N_2$ *Tosylhydrazone*

Zu einer Lösung von 14.6 g ( 0.078 mol ) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 25 ml abs. Methanol werden 0.071 mol frisch destillierter Aldehyd gegeben. In einer schwach exothermen Reaktion bildet sich das Produkt, welches nach einigen Minuten auskristallisiert. Nach 15 min wird die Mischung mit Hilfe eines Eis-Bades gekühlt. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und anschließend an der Hochvakuumapparatur getrocknet. Das Tosylhydrazon fällt als farbloser Feststoff an.

| Aldehyd          | Tosylhydrazon       | Ausbeute         |
|------------------|---------------------|------------------|
| $(CH_3)_2CHCH=O$ | $(CH_3)_2CHCHNNTos$ | 15.68 g ( 92 % ) |
| $(CH_3)_3CCH=O$  | $(CH_3)_3CCHNNTos$  | 15.12 g ( 88 % ) |
| $C_6H_5CH=O$     | $C_6H_5CHNNTos$     | 18.09 g ( 93 % ) |
| 2- $FC_6H_4CH=O$ | 2- $FC_6H_4CHNNTos$ | 19.49 g ( 94 % ) |
| 3- $FC_6H_4CH=O$ | 3- $FC_6H_4CHNNTos$ | 19.07 g ( 92 % ) |
| 4- $FC_6H_4CH=O$ | 4- $FC_6H_4CHNNTos$ | 19.28 g ( 93 % ) |
| $C_6F_5CH=O$     | $C_6F_5CHNNTos$     | 16.80 g ( 65 % ) |

Tabelle 6.1: Ausbeuten für Tosylhydrazone

*Diazomethanderivate*

In einem 200 ml Einhalskolben werden 0.05 mol des entsprechenden Tosylhydrazons vorgelegt. Eine 1.0 M Lösung ( 51 ml ) von Natriummethanolat in Methanol ( 0.051 mol ) wird durch ein Septum mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Anschließend wird gerührt, bis das Tosylhydrazon vollständig gelöst ist. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird

das feste Natriumtosylhydrazonat fein gemörsert, in einen 50 ml Rundkolben übergeführt und an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Dann wird bei 90°C im Hochvakuum pyrolysiert. Bei dieser Temperatur beginnt die Entstehung der Diazoverbindung, welche in einer -78°C-Kühlfalle ( Trockeneis / Ethanol ) aufgefangen wird. Die Temperatur wird über einen Zeitraum von 1 h auf 220°C gesteigert. Während dieser Zeit sammelt sich das intensiv farbige Produkt in der Kühlfalle. Nachdem die Pyrolyse beendet ist, wird das Produkt mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine Zersetzung des Produktes zu verhindern [43].

| Diazomethanderivat                             | Farbe                 | Ausbeute        |
|--|-----------------------|-----------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{N}_2$        | hellgelbe Flüssigkeit | 3.15 g ( 75 % ) |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{N}_2$         | gelbe Flüssigkeit     | 3.66 g ( 85 % ) |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}_2$     | rote Flüssigkeit      | 3.66 g ( 62 % ) |
| 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}_2$ | rote Flüssigkeit      | 3.67 g ( 54 % ) |
| 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}_2$ | rote Flüssigkeit      | 5.71 g ( 85 % ) |
| 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}_2$ | rote Flüssigkeit      | 4.08 g ( 60 % ) |
| $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{N}_2$     | goldgelbe Flüssigkeit | 2.50 g ( 24 % ) |

Tabelle 6.2: Ausbeuten für Diazomethanderivate

#### 6. 1. 2. 2. 2,2,2-Trifluordiazoethan; $\text{CF}_3\text{CH}=\text{N}_2$

##### *Trifluorethylaminhydrochlorid*

Zu 1000 ml 0.1 N Salzsäure werden unter Eiskühlung 10.3 g ( 0.104 mol ) Trifluorethylamin zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende farblose Rückstand wird aus Diethylether / Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 13.5 g ( 96 % ) weißes Pulver

*2,2,2-Trifluordiazoethan*

Eine Lösung von 13.5 g ( 0.1 mol ) Trifluorethylaminhydrochlorid in 30 ml Wasser wird im Eisbad gekühlt und dann mit einer Lösung von 7.5 g ( 0.1 mol ) Natriumnitrit in 20 ml Wasser versetzt. Anschließend werden 75 ml n-Butylether zugegeben. Nach 5 min Rühren wird die gelbe etherische Phase abgetrennt und gekühlt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 75 ml n-Butylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit eiskalter 5%iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und mit 10 g wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt [42].

Ausbeute: 5.72 g ( 52 % ) intensiv gelbe Flüssigkeit

*6. 1. 2. 3. Fluorenyldiazomethan ( 9-Diazo-fluoren ); C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>C=N<sub>2</sub>*

5.80 g ( 0.025 mol ) Silberoxid werden in 25 ml abs. Pentan suspendiert. Dann werden unter Eiskühlung 4.9 g ( 0.025 mol ) Fluorenylhydrazon zugegeben. Die Produktbildung wird durch Rotfärbung der Lösung angezeigt. Nach 6 h Rühren unter Eiskühlung wird filtriert, das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers abgezogen und die erhaltene rote Kristallmasse zweimal aus Pentan umkristallisiert [45].

Ausbeute: 3.98 g ( 79 % ) leuchtendrote Kristallnadeln

Schmp.: 98°C

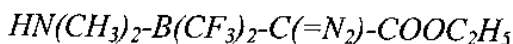
Zers.-P.: 100°C

*6. 1. 3. 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-fluorenyl-azoniaboratacyclopropan*

2.50 g ( 1.3 mol ) Fluorenyldiazomethan werden in 15 ml abs. Pentan gelöst und bei -20 °C tropfenweise mit 2.50 g ( 1.3 mol ) (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran versetzt. Nach circa 1 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird aus Chloroform / Pentan umkristallisiert [33].

Ausbeute.: 4.41 g ( 95 % ) hellgelbes Pulver

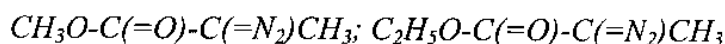
Schmp.: 110°C

6. 1. 4.  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen6. 1. 4. 1. *(Ethoxycarbonyl-diazo-methyl)-bis(trifluormethyl)boran-dimethylamin;*

Zu einer Lösung von 1.05 ml ( 1.14 g, 0.01 mol ) Diazoessigsäureethylester in 5 ml abs. Diethylether werden 1.93 g ( 0.01 mol ) (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  langsam zugetropft. Hierbei fällt das Produkt als hellgelber Feststoff an. Die Beendigung der Reaktion wird durch die Entfärbung der Diazokomponente angezeigt. Anschließend wird das Produkt vom Lösungsmittel befreit und aus Aceton / Pentan umkristallisiert [50].

Ausbeute: 2.92 g ( 95 % ) hellgelbe Kristalle

Schmp.:  $82^\circ\text{C}$

6. 1. 4. 2. *2-Diazo-propansäure-methylester und 2-Diazo-propansäure-ethylester;**Brenztraubensäure-methyl- und -ethyl-estertosylhydrazon*

Zu einer Lösung von 7.26 g ( 0.039 mol ) p-Toluolsulfonylhydrazin in 20 ml abs. Methanol wird die äquimolare Mengel Brenztraubensäure-methylester bzw. -ethylester gegeben. In einer schwach exothermen Reaktion bildet sich das entsprechende Tosylhydrazon, welches nach einigen Minuten auskristallisiert. Nach 15 min wird die Mischung mit Hilfe eines Eis-Bades gekühlt. Das Produkt wird abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen und anschließend über Nacht an der Hochvakuumapparatur getrocknet.

*2-Diazo-propansäure-methylester und -ethylester*

In einem Einhalskolben werden 0.039 mol Brenztraubensäure-methyl- bzw. -ethyl-estertosylhydrazon vorgelegt. Eine 1.0 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol wird durch ein Septum mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Anschließend wird gerührt, bis das Tosylhydrazon vollständig gelöst ist. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet.



Man erhält das Na-Tosylhydrazonat als gelben Feststoff. Anschließend wird bei 90°C im Hochvakuum pyrolysiert. Bei dieser Temperatur beginnt die Entstehung der orangegefärbten Diazoverbindung, die in einer Kühlfalle bei -78 °C aufgefangen wird. Die Pyrolysetemperatur wird über einen Zeitraum von 1 h auf circa 200 °C gesteigert. Während dieser Zeit sammelt sich das intensiv gefärbte Produkt in der Trockeneis-Kühlfalle. Nachdem die Pyrolyse abgeschlossen ist, wird das Produkt bei -196 °C aufbewahrt, um eine Zersetzung zu vermeiden [43].

|           |   |                                   |
|-----------|---|-----------------------------------|
| Ausbeute: | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{CH}_3$ :          | 4.22 g ( 95 % ) gelbe Flüssigkeit |
|           | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{CH}_3$ : | 4.59 g ( 92 % ) gelbe Flüssigkeit |

#### 6. 1. 4. 3. Diazoessigsäure-methyl-, -isopropyl- und -tert.-butylester

$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{HCO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{H}$

##### *Glycin-isopropylester*

Man sättigt ein Gemisch von 25 g ( 0.33 mol ) Glycin und 250 ml abs. Isopropylalkohol mit trockenem HCl-Gas, kocht 30 min unter Rückfluß und entfernt den Alkohol im Vakuum ( 50 - 60°C Badtemperatur ). Der Prozess wird nach Zusatz von 250 ml frischem Isopropylalkohol wiederholt. Der Rückstand wird mit einem Spatel aufgelockert, mit 100 ml Wasser und 250 ml Diethylether übergossen, das Gemisch auf -10°C abgekühlt und unter kräftigem Rühren und ständiger Kühlung mit 25%igem wäßrigen Ammoniak schwach phenolphthalein-alkalisch gestellt. Eine entstandene Fällung wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und verworfen. Man trennt das Filtrat im Scheidetrichter, extrahiert die wäßrige Phase nach Sättigung mit Natriumchlorid mehrmals mit frischem Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen und destilliert bei 30°C / 2 Torr [121].

##### *Diazoessigsäuremethyl-, -isopropyl- und -tert.-butylester*

Eine Lösung von 17 g ( 0.125 mol ) Natriumacetat · 3 H<sub>2</sub>O und 10 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser wird bei -5°C unter gutem Rühren in eine Lösung von 50 g ( 0.38 mol ) Glycinester und der äquimolaren Menge Natriumnitrit ( 26.25 g,

0.38 mol ) in 150 ml Wasser, die mit 250 ml Methylenchlorid unterschichtet ist, eingetroppt. Danach füllt man in einen Schütteltrichter um und läßt bei Raumtemperatur weiter reagieren. Von Zeit zu Zeit wird gut durchgeschüttelt und die organische Phase durch frisches Methylenchlorid ersetzt, bis sie bei erneutem Durchschütteln keine gelbe Farbe mehr annimmt ( Dauer ca. 8 - 9 h ). Die Methylenchloridphasen werden mit verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen, wenn notwendig filtriert und von dem Lösungsmittel befreit ( Badtemperatur  $< 50^\circ\text{C}$  ). Die letzten Spuren Lösungsmittel zieht man im Vakuum bei Raumtemperatur ab. Man erhält den rohen Diazoessigsäureester. Das Rohprodukt wird in Diethylether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert ( Badtemperatur  $< 60^\circ\text{C}$  ).

Man erhält das Produkt als gelbes Öl [122].

|            |   |                                      |
|------------|---|--------------------------------------|
| Ausbeuten: | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{H}$       | 27.36 g ( 72 % ) gelbe Flüssigkeit * |
|            | $(\text{CH}_3)_2\text{HCO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{H}$ | 34.11 g ( 68 % ) gelbe Flüssigkeit * |
|            | $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)\text{H}$  | 43.27 g ( 78 % ) gelbe Flüssigkeit   |
|            |   | Sdp. $51-53^\circ\text{C} / 12$ Torr |

\* Die Destillation erfolgte mit Hilfe einer speziell angefertigten Kurzwegdestillationsapparatur ohne Thermometer.

### 6. 1. 5. 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen

#### 6. 1. 5. 1. 4-Methyl-benzolsulfonylazid ( Tosylazid ); $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{N}_3$

Zu einer Lösung von 95.2 ( 0.50 mol ) 4-Methyl-benzolsulfonylchlorid ( frisch sublimiert ) in 150 ml Aceton tropft man unter Rühren eine Lösung von 35.7 g ( 0.55 mol ) Natriumazid in 100 ml Wasser, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches  $25^\circ\text{C}$  nicht überschreiten soll. Nach 1 h haben sich zwei Phasen gebildet. Die Phasen werden getrennt; die obere, organische Phase wird mit 250 ml Wasser versetzt, das abgeschiedene 4-Methyl-benzolsulfonylazid dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet und abgesaugt [123].

Ausbeute: 80 g ( 81% ) farbloses Öl

6. 1. 5. 2. *Diazoacetessigsäure-ethylester*;  $\text{CH}_3\text{-C(=O)-C(=N}_2\text{)-COOC}_2\text{H}_5$

11.7 g ( 0.09 mol ) Acetessigsäureethylester werden mit 150 ml abs. Acetonitril und 9.3 g ( 0.09 mol ) frisch destilliertem Triethylamin vermischt und bei 20°C auf einmal mit 18.0 g ( 0.09 mol ) Tosylazid versetzt, wobei die Temperatur unter Gelbfärbung auf etwa 35-40°C ansteigt. Nach 90 min wird das Lösungsmittel bei 35°C / 12 Torr entfernt, der teils ölige, teils kristalline Rückstand mit 150 ml Diethylether verrieben und einschließlich des nicht gelösten p-Toluolsulfonsäureamids in einen Scheidetrichter übergeführt. Man schüttelt mit 5.4 g Kaliumhydroxyd ( 0.10 mol ) in 150 ml Wasser, dann nochmals mit 1.5 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser aus. Die etherische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig bei 35°C / 12 Torr entfernt. Es verbleibt ein gelbes Öl. Die weitere Reinigung erfolgt durch Tieftemperaturkristallisation. Hierzu löst man das Rohprodukt in wenig abs. Diethylether, kühlt in Trockeneis / Aceton auf -50 bis -60°C, wobei Kristallisation einsetzt, und saugt rasch ab. Die hellgelben Kristalle werden mit wenig tiefgekühltem Diethylether gewaschen, in einen Kolben übergeführt und das Lösungsmittel bei 30°C / 12 Torr entfernt, wobei der reine Diazoester als hellgelbes Öl verbleibt [71].

Ausbeute: 11.8 g ( 84 % ) gelbes Öl

6. 1. 5. 3. *Diazoacetessigsäure-tert.-butylester*;  $\text{CH}_3\text{-C(=O)-C(=N}_2\text{)-COOC(CH}_3\text{)}_3$

7.9 g ( 0.05 mol ) Acetessigsäure-tert.-butylester in 90 ml abs. Acetonitril werden analog der vorhergegangenen Vorschrift mit 5.05 g ( 0.05 mol ) frisch detilliertem Triethylamin und 9.85 g ( 0.05 mol ) Tosylazid umgesetzt und nach 150 min aufgearbeitet. Die Extraktion des p-Toluolsulfonsäureamids aus der etherischen Phase erfolgt mit 3.0 g ( 0.05 mol ) Kaliumhydroxid in 90 ml Wasser bzw. mit 0.5 g Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser. Aus der etherischen Phase erhält man das Rohprodukt als gelbe Flüssigkeit. Bei -60°C in Diethylether erfolgt die Kristallisation erst bei längerem Stehenlassen und vorsichtigem Anreiben [71].

Ausbeute: 8.5 g ( 92 % ) gelbe Flüssigkeit

6. 1. 5. 4. *Diazomalonsäure-diethylester*;  $C_2H_5O-C(=O)-C(=N_2)-COOC_2H_5$ 

Ein Gemisch aus 14.4 g ( 0.09 mol ) Malonsäurediethylester, 150 ml abs. Acetonitril und 9.3 g ( 0.09 mol ) frisch destilliertem Triethylamin wird mit 18.0 g Tosylazid versetzt und die alsbald gelbe Lösung 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle leicht flüchtigen Anteile der nun orangefarbenen Lösung entfernt man im 35°C-Wasserbad bei 12 Torr, wobei ein mit p-Toluolsulfonsäureamid durchsetzter öliger Rückstand verbleibt. Dieser wird mit 200 ml Diethylether verrieben, das gesamte Gemisch in einem Scheidetrichter mit 5.4 g ( 0.10 mol ) Kaliumhydroxid in 200 ml Wasser gut ausgeschüttelt. Die wäßrige alkalische Phase wird mit Natriumsulfat gesättigt, mit 200 ml Diethylether ausgeschüttelt und mit dem ursprünglichen Etherextrakt vereinigt. Die etherische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert ( Filtrerrückstand sorgfältig mit Diethylether nachgewaschen ) und der Ether vollständig bei 25°C / 12 Torr entfernt. Es verbleibt ein Rückstand, der bei 0°C vollständig kristallisiert. Man löst das Rohprodukt in wenig abs. Diethylether, kühlt in Trockeneis / Aceton auf -50 bis -60°C, wobei Kristallisation einsetzt, und saugt dann rasch ab. Die erhaltenen farblosen Kristalle werden mit wenig tiefgekühltem Diethylether gewaschen und in einen Kolben übergeführt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 12 Torr entfernt, wobei der Diazoester als gelbes Öl verbleibt [73].

Ausbeute: 16.0 g ( 95 % ) gelbes Öl

6. 1. 5. 5. *2-Diazo-trifluoressigsäureethylester*;  $CF_3-C(=O)-C(=N_2)-COOC_2H_5$ 

Zu einer Lösung von Diazoessigsäureethylester ( 11.4 g, 0.1 mol ) und frisch destilliertem Pyridin ( 8.69 g, 1.1 Äquivalent ) in abs. Dichlormethan ( 100 ml ) wird unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von Trifluoressigsäureanhydrid ( 23.1 g, 1.1 Äquivalent ) in abs. Dichlormethan ( 25 ml ) zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die wäßrige Phase wird entfernt und die organische Phase mit wäßriger Oxalsäure-Lösung ( 1 g Oxalsäure in 25 ml Wasser ) geschüttelt, um übriggebliebenes Pyridin zu entfernen. Die organische Phase wird separiert und die wäßrige Phase

dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden mit Natriumcarbonat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Hochvakuum vorsichtig bei 75°C / 10 Torr destilliert [124].

Ausbeute: 18.9 g ( 90 % ) hellgelbes Öl

#### 6. 1. 6. $\alpha$ -Diazophosphorylverbindungen

##### 6. 1. 6. 1. *Diethylphosphono-phenyl-diazomethan*; $(H_5C_2O)_2P(=O)-C(=N_2)-C_6H_5$

###### *Benzoylphosphonsäure-diethylester*

Zu 13.7 g ( 0.1 mol; 11.3 ml ) Benzoylchlorid gibt man langsam 16.2 g ( 0.1 mol; 16.7 ml ) Phosphorigsäuretriethylester. Die Umsetzung verläuft unter Wärmeentwicklung. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 45 min auf dem siedenden Wasserbad und destilliert dann im Vakuum. Der Ester siedet bei 141°C / 2.5 Torr [125, 126].

Ausbeute: 20.6 g ( 85 % ) farblose Flüssigkeit

###### *Benzoylphosphonsäure-diethylester-p-toluolsulfonylhydrazon*

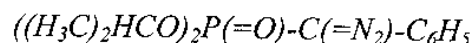
0.1 mol Benzoylphosphonsäure-diethylester und 18.6 g ( 0.1 mol ) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 100 ml Ethanol werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 35°C / 12 Torr [80].

Ausbeute: 34.5 g ( 89 % ) farblose Kristalle

###### *Diethylphosphono-phenyl-diazomethan*

36.49 g ( 0.089 mol ) Benzoylphosphonsäure-diethylester-p-toluolsulfonyl-hydrazon werden mit 10 g ( 0.178 mol ) Kaliumhydroxid in 250 ml Wasser 24 h bei Raumtemperatur gerührt ( Magnetrührer). Man extrahiert dreimal mit je 100 ml Diethylether, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum [80].

Ausbeute: 11.93 g ( 53 % ) orangefarbenes Öl

6. 1. 6. 2. *Diisopropylphosphono-phenyl-diazomethan;**Benzoylphosphonsäure-diisopropylester*

Unter Erwärmen tropft man im Stickstoffstrom 46.2 g ( 0.22 mol ) Triisopropylphosphit so zu 28.1g ( 0.2 mol ) Benzoylchlorid, daß die Temperatur sich zwischen 60 und 70°C bewegt und das entstehende Isopropylchlorid abdestilliert. Man erhitzt noch 45 min. auf dem siedenden Wasserbad und bei 128°C / 0.4 Torr fraktioniert [125, 126].

Ausbeute: 39.0 g ( 72 % d. Th. )

*Benzoylphosphonsäure-diisopropylester-p-toluolsulfonylhydrazon*

27.1 g ( 0.1 mol ) Benzoylphosphonsäure-diisopropylester und 18.6 g ( 0.1 mol ) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 100 ml Ethanol werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den öligen Rückstand in 200 ml Ether auf und beläßt über Nacht bei -20°C[80].

Ausbeute: 21.0 g ( 48 % d. Th. ) farblose Kristalle

*Diisopropylphosphono-phenyl-diazomethan*

37.0 g ( 0.084 mol ) Benzoylphosphonsäure-diisopropylester-p-toluolsulfonylhydrazon werden mit 8.5 g ( 0.15 mol ) Kaliumhydroxid in Wasser 24 h bei Raumtemperatur gerührt ( Magnetprüher ). Man extrahiert dreimal mit je 150 ml Ether, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der rote ölige Rückstand (19 g ) wird durch Tief-temperaturkristallisation aus Ether ( -70°C ) gereinigt [80].

Ausbeute: 15.3 g ( 54 % ) rotes Öl

Schmp.: 32-33°C

### 6. 1. 7. Carbene bzw. Carbenoide und organische Azidoverbindungen

#### 6. 1. 7. 1. *Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan; $Cp_2Ti(CH_3)_2$*

##### *Natrium-cyclopentadienyl*

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Inertgas-Atmosphäre 6.40 g ( 0.28 mol ) Natriumsand ( wird unter Inertgas-Atmosphäre durch schnelles mechanisches Rühren von Natrium in siedendem Toluol erhalten ) in 250 ml Dimethoxyethan vorgelegt.

Zu der Suspension werden 23 ml ( 0.28 mol ) frisch hergestelltes ( durch Destillation des Dimeren ) Cyclopentadien getropft. Die Mischung färbt sich leicht rosa und wird ohne weitere Aufarbeitung zur Darstellung von *Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan-dichlorid* eingesetzt [127].

##### *Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan-dichlorid; $Cp_2TiCl_2$*

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Inertgas-Atmosphäre 26.60 g ( 0.14 mol ) Titan(IV)-chlorid in 50 ml abs. Toluol vorgelegt und Natrium-cyclopentadienyl langsam zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 1 h nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand in einen Soxhlet-Extraktionsapparat übergeführt. Es wird 48 h mit 500 ml Methylenchlorid extrahiert, bis die anfangs tiefrote Extraktionsflüssigkeit fast farblos abläuft. Zur Kristallisation wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und die erhaltene Kristallmasse aus Methylenchlorid umkristallisiert.

Ausbeute: 7.8 g ( 22 % ) tiefrote Kristalle

##### *Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan; $Cp_2Ti(CH_3)_2$*

In einer 500-ml-Rührapparatur legt man unter Argon 11.5 g ( 0.046 mol ) frisch sublimiertes, gepulvertes *Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan-dichlorid* in 200 ml abs. Diethylether vor und läßt unter Rühren bei 10-15°C im Verlauf einer Stunde 100 ml einer 1.0 M Methyllithiumlösung in Diethylether zutropfen, wobei man Lichteinwirkung

vermeidet. Nach kurzem Nachrühren bei Raumtemperatur zersetzt man mit Eiswasser, trocknet die orangefarbene Lösung mit Natriumsulfat und filtriert über eine Umkehrfritte. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab. Hierbei wird Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan in schönen orangefarbenen Kristallen erhalten. Zur Reinigung löst man bei Raumtemperatur in ca. 200 ml abs. Pentan; durch langsames Kühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  erhält man das Produkt in langen, gelben Nadeln.

Da sich Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dimethyl-titan bei Raumtemperatur, insbesondere unter Lichteinwirkung, innerhalb weniger Stunden zersetzt, muß die Verbindung im Dunkeln bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (Trockeneis) aufbewahrt werden [86, 128].

Ausbeute: 7.41 g (90%) gelbe Nadeln

Zers.-T.:  $97^{\circ}\text{C}$

#### 6. 1. 7. 2. *Pentacarbonyl(methoxymethyl(methylen))wolfram(0)*;

*$[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$  und *Pentacarbonyl(methoxyphenyl(methylen))-wolfram(0)*,  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$*

Alle Operationen wurden unter Inertgas und unter Verwendung von mit Inertgas gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Eine Suspension von 15.0 g (0.0427 mol) gepulvertem  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 600 ml abs. Diethylether wird hergestellt. Zu der gut gerührten Suspension werden über einen Zeitraum von 3 h 0.0427 mol Methyl- bzw. Phenyllithium in 75 ml abs. Diethylether zugegeben. Während der Addition der Base färbt sich die Lösung gelb bzw. orangerot und Wolframhexacarbonyl geht vollständig in Lösung. Nachdem die Addition von Methyl- bzw. Phenyllithium beendet ist, wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 1000 ml Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und anschließend 200 ml abs. Pentan zugegeben. Anschließend werden 6.35 g (0.0427 mol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$  in kleinen Portionen zu der Lösung gegeben. Hierbei nimmt die Lösung eine leuchtend gelbe bzw. dunkelrote Farbe an.



Nach jeder Zugabe von  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$  muß das Reaktionsgefäß gut geschüttelt werden, um so den Carben-Komplex in die organische Phase zu extrahieren. Nach der Addition der letzten Portion Oxonium-Salz muß die wäßrige Phase leicht sauer sein. Die organische Phase wird separiert und die wäßrige Phase so lange mit Pentan ausgeschüttelt, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösung aufkonzentriert. Bei Kühlen auf  $-15^\circ\text{C}$  kristallisiert der Komplex in Form von hellgelben bzw. roten Kristallen aus [129].

Ausbeute:  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$  13.35 g ( 82 % ) hellgelbe Kristalle  
 $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$  14.76 g ( 78 % ) rote Kristalle

### 6. 1. 7. 3. Organische Azidoverbindungen

#### 6. 1. 7. 3. 1. *n*-Butylazid und *n*-Heptylazid; $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3$ und $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3$

Zu einer Lösung von 34.5 g ( 0.53 mol ) Natriumazid in 70 ml Wasser und 35 ml Methanol wird bei Raumtemperatur die äquimolare Menge Alkylbromid gegeben. Die erhaltene Mischung wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird die organische Phase abdekantiert und bei Raumtemperatur mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt, um letzte Reste Alkylbromid zu entfernen. Nachdem das ausgefallene Silberbromid durch Filtration entfernt wurde, wird das Filtrat mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und dann destilliert. Man erhält das Produkt als farbloses Öl [130, 131].

Ausbeute *n*-Butylazid: 47.22 g ( 90 % ); Sdp.:  $71.0^\circ\text{C} / 225$  Torr  
*n*-Heptylazid: 50.82 g ( 68 % ); Sdp.:  $70.0^\circ\text{C} / 13$  Torr

#### 6. 1. 7. 3. 2. Phenylazid; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$

93 g ( 1.0 mol ) frisch destilliertes Anilin werden in 500 ml Wasser und 100 ml 36%-iger HCl gelöst; die Lösung wird auf eine Mischung von 500 g Eis und 115 ml 36%ige HCl gegossen und mit einer Lösung von 69 g Natriumnitrit in 200 ml Wasser bei

0-5°C unter Eiskühlung diazotiert. Der Diazoniumsalzlösung werden 150 g Hydroxylaminhydrochlorid, in 500 ml Wasser gelöst, zugefügt und nach dem Verschwinden der Diazoverbindung ( 16 - 24 h ) wird das Phenylazid abgetrennt [93].

Ausbeute: 100 g ( 84 % ) farbloses Öl

Sdp.: 54-56°C / 12 Torr

#### 6. 1. 7. 3. 3. Benzylazid; $C_6H_5CH_2N_3$

14.95 g ( 0.23 mol ) Natriumazid und die äquimolare Menge Benzylchlorid werden in 45 ml abs. Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Hierbei scheidet sich Benzylazid als farbloses Öl ab. Anschließend wird über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet [132, 133].

Ausbeute: 23.86 g ( 78 % ) farbloses Öl

#### 6. 1. 8. Carbodiimide

##### 6. 1. 8. 1. Diphenylcarbodiimid; $C_6H_5-N=C=N-C_6H_5$

###### Variante 1

In 100 ml abs. Toluol wird aus 13.1 g ( 0.05 mol ) Triphenylphosphin und 8.0 g ( 0.05 mol ) Brom Bromtriphenylphosphoniumbromid hergestellt. Zu der gekühlten Suspension fügt man langsam 10.1 g ( 0.1 mol ) Triethylamin in wenig abs. Toluol, rührt 15 min bei Raumtemperatur und gibt dann portionsweise unter Feuchtigkeitsausschluß 10.6 g ( 0.05 mol ) N, N'-Diphenylharnstoff zu. Man erhitzt 90 min unter Rückfluß, saugt das Hydrobromid bei 5-10°C ab und dampft das Filtrat bei 40-50 Torr ein.

Der zähe Rückstand wird mit Diethylether versetzt und das abgeschiedene Triphenylphosphinoxid abgesaugt. Anschließend wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat abgezogen. Die verbleibende Flüssigkeit wird fraktioniert destilliert [96].

Ausbeute: 7.28 g ( 75% ) farbloses Öl

Sdp.: 164-165°C / 11 Torr

## Variante 2

Ein 250 ml Vier-Hals-Kolben wird mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr versehen. Anschließend wird die Apparatur mehrfach mit Stickstoff gespült und ausgeheizt. Es werden 100 ml ( 108 g; 0.91 mol ) Phenylisocyanat im Reaktionsgefäß vorgelegt. Dann wird 1 g ( 0.052 mol ) 3-Methyl-1-phenyl-3-phospholin-1-oxid hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h unter Stickstoffbegasung auf 50°C erhitzt. Man beobachtet bei dieser Temperatur die Entstehung von Kohlendioxid. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt und das Rohprodukt destillativ gereinigt [134].

Ausbeute: 72 g (82 %) farbloses Öl

Sdp.: 164-165°C / 11 Torr

6. 1. 8. 2. *N, N*-Di-*p*-methoxyphenylcarbodiimid;  $CH_3OC_6H_4N=C=N-C_6H_4OCH_3$ 

135.6 g ( 0.91 mol ) *p*-Methoxyphenylisocyanat werden in 80 ml abs. Xylol gelöst und 1.0 g ( 0.052 mol ) 3-Methyl-1-phenyl-3-phospholin hinzugegeben. Dann wird die Lösung 4 h bei Raumtemperatur unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Man erhält das Rohprodukt als hellgelbes Öl, welches bei längerem Stehenlassen kristallisiert. Das Rohprodukt wird in heißem Pentan aufgenommen und mit Aktivkohle unter Rühren mehrere Minuten gekocht. Anschließend wird filtriert und das Filtrat zur Kristallisation gekühlt. Man erhält das reine Produkt als farblose Nadeln.

Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels und Waschen der Kristalle mit wenig kaltem Pentan wird das Produkt an der Hochvakuumapparatur getrocknet [134].

Ausbeute: 97.08 g ( 84 % )

Schmp.: 52-53°C

## 6. 1. 9. Ketenimine und Ketene

6. 1. 9. 1. *Dimethylketen-N-phenyl-imin*;  $C_6H_5-N=C=C(CH_3)_2$ *Isobuttersäurechlorid*

0.5 mol Isobuttersäure und 0.2 mol Phosphortrichlorid werden in einem Rundkolben 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird von der als Bodensatz abgeschiedenen phosphorigen Säure dekantiert und fraktioniert destilliert. Das Produkt geht bei 91-93°C über.

Ausbeute: 45.7 g ( 86 % ) farblose Flüssigkeit

*Isobuttersäureanilid*

4.57 g ( 0.043 mol; 4.5 ml ) Isobuttersäurechlorid werden in wasserfreiem Dioxan gelöst. Man versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 8.07 g ( 0.086 mol, 8 ml ) frisch destilliertem Anilin in Dioxan und rührt kräftig. Nach circa 10 min gießt man in Eiswasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, saugt ab und wäscht mit Wasser neutral. Das entstandene Anilid wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form von weißen Kristallen [96, 135].

Ausbeute: 5.9 g ( 84 % ) weiße Kristalle

Schmp.: 102-104 °C

*Dimethylketen-N-phenyl-imin*

Unter Stickstoff werden nacheinander 5.24 g ( 0.02 mol ) Triphenylphosphin, 3.2 g ( 0.02 mol ) Brom, 15 ml abs. Triethylamin und 3.3 g ( 0.02 mol ) Isobuttersäureanilid in 100 ml abs. Methylenchlorid gelöst und 1 h unter Rückfluß gekocht. Darauf dampft man bei 40 Torr ein, digeriert den Rückstand mit Pentan und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat bleibt ein hellgelbes Öl zurück [96, 135].

Ausbeute: 1.3 g ( 45 % )

Sdp.: 99-100°C / 12 Torr

6. 1. 9. 2. *Diphenylketen-N-phenyl-imin*;  $C_6H_5-N=C=C(C_6H_5)_2$ *Diphenyllessigsäureanilid*

20 g (0.043 mol) Diphenyllessigsäurechlorid werden in wasserfreiem Dioxan gelöst. Man versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 8.07 g ( 0.086 mol; 8 ml ) frisch destilliertem Anilin in Dioxan und rührt kräftig. Nach circa 10 min gießt man in Eiswasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, saugt ab und wäscht mit Wasser neutral. Das entstandene Anilid wird aus Ethanol umkristallisiert [96, 135].

Ausbeute: 20.2 g ( 82 % ) weiße Kristalle

Schmp.: 179°C

*Diphenylketen-N-phenyl-imin*

5.24 g ( 0.02 mol) Triphenylphosphin, 3.2 g ( 0.02 mol) Brom, 15 ml Triethylamin und 5.74 g Diphenyllessigsäureanilid werden nacheinander in 100 ml abs. Methylenchlorid gelöst und 1 h unter Rückfluß gekocht. Darauf dampft man bei 40 Torr ein, digeriert den Rückstand mit Pentan und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat bleibt ein gelbes Öl zurück, das mit wenig Methanol kristallisiert [96, 135].

Ausbeute: 4.5 g ( 85% ) gelbe Kristalle

Schmp.: 55-56°C.

6. 1. 9. 3. *Diphenylketen*;  $(C_6H_5)_2C=C=O$ 

In einem 500 ml Dreihalskolben wird unter Inertgas eine Lösung aus 23.0 g ( 0.1 mol) Diphenylacetylchlorid in 200 ml abs. Diethylether vorgelegt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß im Eisbad gekühlt und 10.1 g ( 0.1 mol) Triethylamin innerhalb von 30 min unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Reaktion fällt Triethylaminhydrochlorid als farbloser Feststoff aus und der Diethylether nimmt eine gelbe Farbe an. Der Feststoff wird abgenutscht und mit abs. Diethylether gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das verbleibende rote Öl im Hochvakuum über eine verspiegelte 10cm Vigreux-Kolonnen destilliert.

Ausbeute: 10.3 g ( 53% d. Th. ) orangefarbenes Öl

Sdp.: 118-120°C / 1 Torr

## 7. Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit sollte das Reaktionsverhalten von  $(\text{CF}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  **I** gegenüber Carbenen, Carbenoiden und ausgewählten Heterocumulenen untersucht werden. Hierzu wurden zunächst aliphatische und aromatische Diazomethanderivate der allgemeinen Formel  $\text{H}(\text{R})\text{C}=\text{N}=\text{N}$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , 3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) als Carbenquellen mit **I** umgesetzt. Unter Abspaltung von  $\text{N}_2$  bildeten sich die entsprechenden Azoniaboratacyclopropanderivate (Abb. 7.1, a). Die intermediäre Bildung von [2+3]-Cycloadditionsprodukten konnte aus dem Reaktionsablauf ausgeschlossen werden.

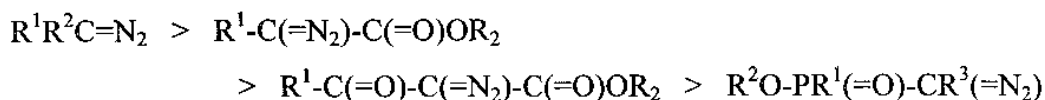
Die Azoniaboratacyclopropanderivate hydrolysierten unter Öffnung der B-N-Bindung zu den entsprechenden Hydroxyboraten  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{R})\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ . Die Struktur für  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$  konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

Nitrile, wie z. B. Acetonitril, oder Carbonylverbindungen, wie z. B. Aceton, insertierten in die B-N-Bindung der Heterocyclopropane unter Bildung von Fünfringheterocyclen. Dieses wurde exemplarisch für  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CHC}_6\text{H}_5\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-N}=\text{C}-\text{CH}_3}$  und  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CHC}_6\text{H}_5\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2}$  gezeigt. Die Umsetzung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff führte zu dem Ringöffnungsprodukt  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CHC}_6\text{H}_5\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ .

$\alpha$ -Diazocarbonsäureester  $\text{R}^1\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-C}(=\text{O})\text{OR}^2$  (außer Diazoessigsäureethylester) reagierten ebenfalls unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung zu den entsprechenden Dreiringderivaten (Abb. 7.1, b). Auch diese setzten sich bereitwillig zu den entsprechenden Hydrolyseprodukten  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CR}^1\text{C}(=\text{O})\text{OR}^2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  um. 2-Diazo-1,3-dioxoverbindungen,  $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-C}(=\text{O})\text{OR}$ , reagierten mit **I** unter Erhalt der Diazo-Gruppe im Sinne einer En-Reaktion zu  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}(=\text{O})\text{-C}(=\text{N}_2)\text{-COOR}$  (Abb. 7.1, c). Die durch En-Reaktion gebildeten borylierten Diazoverbindungen zeichneten sich durch eine bemerkenswerte chemische und thermische Stabilität aus.

$\alpha$ -Diazophosphonsäureester  $\text{R}^2\text{O-PR}^1(=\text{O})\text{-CR}^3(=\text{N}_2)$  reagierten nicht mit **I**.

Diazoverbindungen lassen sich bezüglich der Reaktivität gegenüber **I** wie folgt einordnen:



Trifluor(trifluormethyl)silan als  $\{CF_2\}$ -Quelle bildete mit **I** nicht den erwarteten Dreiringheterocyclus, sondern das thermodynamisch günstigere offenkettige Isomer  $(CH_3)_2N=CF-B(CF_3)_2F$  (Abb. 7.1, d). Der Procarbenkomplex  $Cp_2Ti(CH_3)_2$  reagierte mit **I** unter Übertragung einer  $CH_3$ -Gruppe und elektrophilem Angriff auf eine  $CF_3$ -Gruppe zu  $(CH_3)_2N=CF-B(CF_3)(CH_3)F$  (Abb. 7.1, e).

Reaktionen von **I** mit Organoaziden  $R-N_3$  ( $R = C_4H_9, C_7H_{15}, C_6H_5, C_7H_7, CH_3-C_6H_4-SO_2$ ) führten zu keinen stabilen Produkten. NMR- und MS-Untersuchungen gaben zwar eindeutige Hinweise auf die Bildung von [2+3]-Cycloaddukten des Typs  $\overline{N(CH_3)_2-B(CF_3)_2-NR-N=N}$ , diese waren jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil. Bei Zutritt von Feuchtigkeit fand eine Zersetzung in die Edukte statt, wobei **I** zum bislang unbekanntem  $HN(CH_3)_2-B(CF_3)_2-O-B(CF_3)_2-N(CH_3)_2H$  kondensierte (Abb. 7.1, f). Von dieser Verbindung konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das Reaktionsverhalten von **I** gegenüber Carbodiimiden der allgemeinen Form  $R-N=C=N-R$  wurde systematisch untersucht. Die Substituenten R nahmen entscheidend Einfluß auf den Reaktionsverlauf und die Stabilität der Produkte. So addierten Carbodiimide mit  $R = ^iPr$  und  $cyclo-C_6H_{11}$  bei Raumtemperatur schnell an die  $B=N$ -Doppelbindung von **I**. Die dabei gebildeten Primäraddukte  $(CF_3)_2\overline{B-N(CH_3)_2-C(=NR)-NR}$  isomerierten leicht zu  $(CF_3)_2\overline{B-NR-C(=N(CH_3)_2)-NR}$  (Abb. 7.1, g1).

Bei aromatischen Carbodiimiden mit  $R = 4-R^1C_6H_4$  ( $R^1 = H, CH_3, OCH_3$ ) erfolgte neben der Isomerisierung auch eine interne elektrophile aromatische Substitution. Bei diesen Umsetzungen bildeten sich Produktgemische aus Vierringheterocyclen des Typs  $(CF_3)_2\overline{B-NC_6H_4R^1-C(=N(CH_3)_2)-N(C_6H_4-R^1)}$  und Sechsringheterocyclen des Typs  $(CF_3)_2\overline{B-C=CH-C(R^1-C_6H_4)=CH-CH-CH=C-NH-C(=N(CH_3)_2)-N(C_6H_4-R^1)}$  (Abb. 7.1,

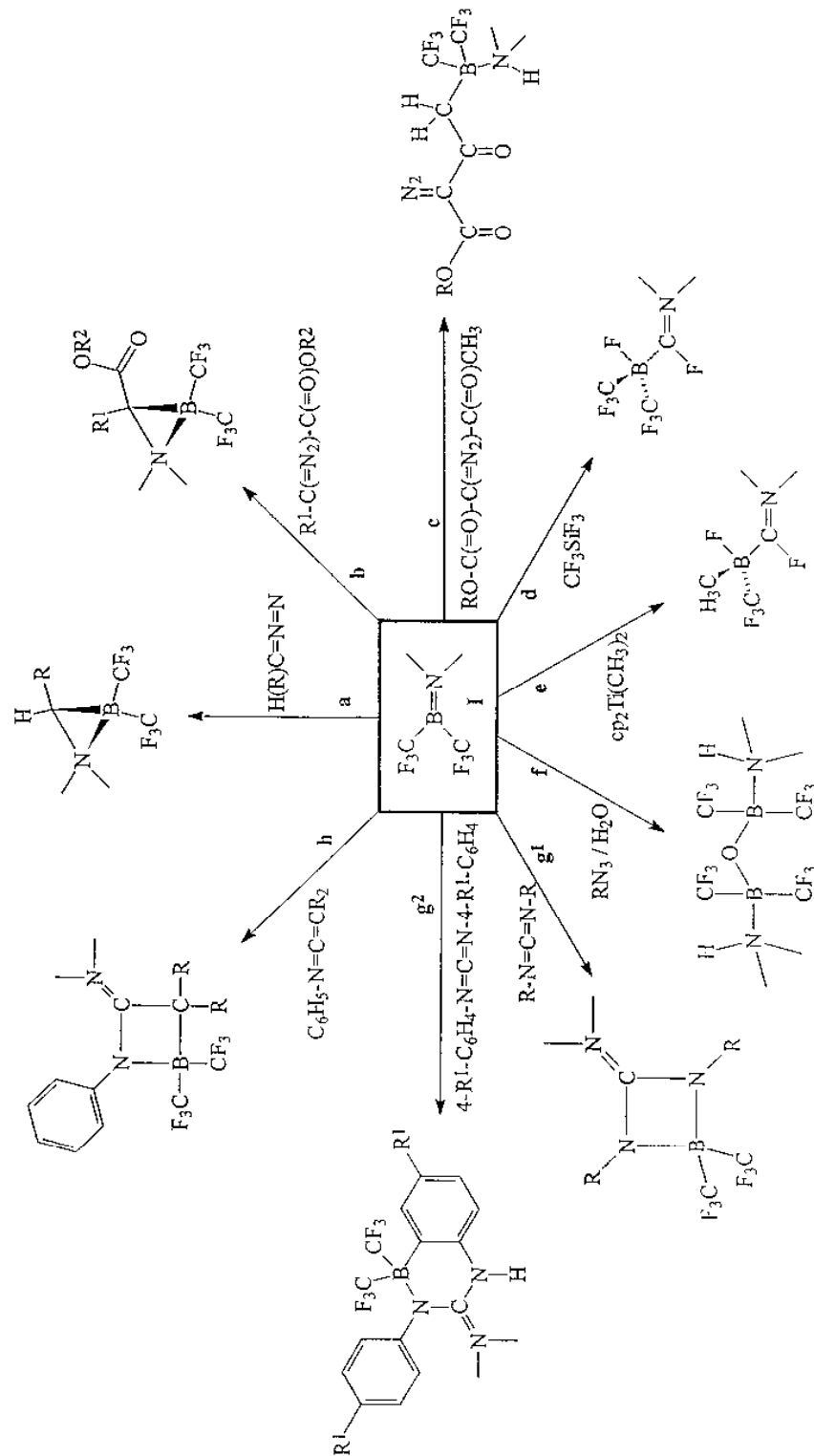
g2). Diese Gemische ließen sich aufgrund der sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften nur unvollständig trennen.

Von  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)}$   
 und  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3)}$  konnten die Strukturen röntgenographisch gesichert werden.

Ketenimine  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) reagierten mit **I** unter Bildung von Heterocyclobutanderivaten. Die vermutlich intermediär gebildeten [2+2]-Cycloadditionsprodukte  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{CR}_2)-\text{N}(\text{CH}_3)_2}$  isomerisierten sofort zu  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{CR}_2}$  (Abb. 7.1, h). Exemplarisch konnte die Struktur des Heterocyclobutans  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}(\text{CH}_3)_2}$  durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

Alle neu dargestellten Verbindungen wurden durch  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR, IR- und Massenspektren, sowie Elementaranalysen charakterisiert.



Abbildung 7.1: Reaktionen von **I** mit Carbenen, Carbenoiden und Heterocumulenen

## Anhang A

## Liste der durchnummerierten Verbindungen

- I**  $(\text{CF}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$   
(Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran
- II**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-isopropyl-azoniaborata-cyclopropan
- III**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-tert.butyl-azoniaborata-cyclopropan
- IV**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-phenyl-azoniaborata-cyclopropan
- V**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-(2-fluorphenyl)-azoniaborata-cyclopropan
- VI**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-(3-fluorphenyl)-azoniaborata-cyclopropan
- VII**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-(4-fluorphenyl)-azoniaborata-cyclopropan
- VIII**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1-dimethyl-3-(pentafluorphenyl)-azoniaborata-cyclopropan
- IX**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-isopropyl-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- X**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-tert.butyl-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- XI**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-phenyl-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- XII**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-(2-fluorphenyl)-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan

- XIII**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-(3-fluorphenyl)-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- XIV**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-(4-fluorphenyl)-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- XV**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-(pentafluorphenyl)-5,5,5-trifluor-4-trifluor-methyl-2-azonia-4-boratapentan
- XVI**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-(fluorenyl)-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- XVII**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-NH-C(=O)-CH}_3$   
4,4-Bis(trifluormethyl)-2-methyl-3-phenyl-5-aza-2-azonia-4-borata-heptan-6-on
- XVIII**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-O-C}(\text{CH}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-phenyl-1-oxa-4-azonia-2-borata-cyclopentan
- XIX**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{F}$   
4-Fluor-2-methyl-3-phenyl-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-boratapentan
- XX**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1,3-trimethyl-3-carboxymethyl-azoniaborata-cyclopropan
- XXI**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,1,3-trimethyl-3-carboxyethyl-azoniaborata-cyclopropan
- XXII**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{COOCH}_3)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-carboxymethyl-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-boratapentan
- XXIII**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-carboxyisopropyl-5,5,5-trifluor-4-trifluor-methyl-2-azonia-4-boratapentan
- XXIV**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2-methyl-3-carboxy-tert.butyl-5,5,5-trifluor-4-trifluor-methyl-2-azonia-4-boratapentan
- XXV**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
4-Hydroxy-2,3-dimethyl-3-carboxymethyl-5,5,5-trifluor-4-trifluor-methyl-2-azonia-4-boratapentan

- XXVI**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$   
 4-Hydroxy-2,3-dimethyl-3-carboxyethyl-5,5,5-trifluor-4-trifluormethyl-2-azonia-4-borata-pentan
- XXVII**  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-C}(\text{=N}_2)\text{-COOC}_2\text{H}_5$   
 2,2-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-4-diazo-4-carboxyethyl-2-azonia-3-borata-pentan
- XXVIII**  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-CHF-COOC}_2\text{H}_5$   
 2,2-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-4-fluor-4-carboxyethyl-2-azonia-3-borata-pentan
- XXIX**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-CHOH-COOC}_2\text{H}_5$   
 2-Methyl-3,3-bis(trifluormethyl)-4-hydroxy-4-carboxyethyl-2-azonia-3-borata-pentan
- XXX**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{=O})\text{-C}(\text{=N}_2)\text{-COOC}_2\text{H}_5$   
 2-Methyl-3,3-bis(trifluormethyl)-5-carbonyl-6-diaza-6-carboxyethyl-2-azonia-3-borata-heptan
- XXXI**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{=O})\text{-C}(\text{=N}_2)\text{-COOCH}_3$   
 2-Methyl-3,3-bis(trifluormethyl)-5-carbonyl-6-diaza-6-carboxymethyl-2-azonia-3-borata-heptan
- XXXII**  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{=CF-B}(\text{CF}_3)_2\text{F}$   
 3,4,5,5,5-Pentafluor-4-trifluormethyl-2-methyl-2-azonia-4-borata-pent-2-en
- XXXIII**  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{=CF-B}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{F}$   
 3,4-Difluor-4-trifluormethyl-2,4-dimethyl-2-azonia-4-borata-pent-2-en
- XXXIV**  $\overline{\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{-N}=\text{N}}$   
 4-Butyl-1,1-dimethyl-5-bis(trifluormethyl)-2,3,4-triaza-1-azonia-5-borata-cyclopentan
- XXXV**  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{-B}(\text{CF}_3)_2\text{-O-B}(\text{CF}_3)_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$   
 2,6-Dimethyl-3,3,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-2,6-diaza-3,5-diborata-4-oxa-heptan
- XXXVI**  $\overline{(\text{CF}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-C}(\text{=N}(\text{CH}_3)_2)\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)}$   
 2,2-Bis(trifluormethyl)-4-dimethyliminium-1,3-diisopropyl-1,3-diaza-2-borata-cyclobutan
- XXXVII**  $\overline{(\text{CF}_3)_2\text{B-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{-C}(\text{=N}(\text{CH}_3)_2)\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})}$   
 2,2-Bis(trifluormethyl)-1,3-dicyclohexyl-4-dimethyliminium-1,3-diaza-2-borata-cyclobutan
- XXXVIII a**  $\overline{(\text{CF}_3)_2\text{B-N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{=N}(\text{CH}_3)_2)\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_5)}$   
 2,2-Bis(trifluormethyl)-4-dimethyliminium-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-borata-cyclobutan

- XXXVIII b**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)}$   
1,1-Bis(trifluormethyl)-2-phenyl-2,4-diaza-3-dimethyliminium-1-borata-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen
- XXXIX a**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-4-dimethyliminium-1,3-di(4-methylphenyl)-1,3-diaza-2-borata-cyclobutan
- XXXIX b**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)}$   
1,1-Bis(trifluormethyl)-2-(4-methylphenyl)-7-methyl-2,4-diaza-3-dimethyliminium-1-borata-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen
- XL a**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-4-dimethyliminium-1,3-di(4-methoxyphenyl)-1,3-diaza-2-borata-cyclobutan
- XL b**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{N}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)}$   
1,1-Bis(trifluormethyl)-2-(4-methoxyphenyl)-7-methoxy-2,4-diaza-3-dimethyliminium-1-borata-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen
- XLI**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}(\text{CH}_3)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-3,3-dimethyl-4-dimethyliminium-1-phenyl-aza-2-borata-cyclobutan
- XLII**  $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\overline{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2}$   
2,2-Bis(trifluormethyl)-1,3,3-triphenyl-4-dimethyliminium-aza-2-borata-cyclobutan

## Anhang B

## Verwendete Analysengeräte und Abkürzungen

## B.1 Analysengeräte

|              |                     |               |                |
|--------------|---------------------|---------------|----------------|
| NMR-Spektren | <sup>1</sup> H-NMR  | Varian EM390  | bei 90.00 MHz  |
|              |                     | Bruker AC250  | bei 250.13 MHz |
|              | <sup>13</sup> C-NMR | Bruker ARX400 | bei 400.21 MHz |
|              |                     | Bruker AC250  | bei 62.90 MHz  |
|              | <sup>19</sup> F-NMR | Bruker ARX400 | bei 100.63 MHz |
|              |                     | Varian EM390  | bei 84.67 MHz  |
|              | <sup>11</sup> B-NMR | Bruker AC250  | bei 235.36 MHz |
|              |                     | Bruker ARX400 | bei 376.46 MHz |
|              | <sup>31</sup> P-NMR | Varian FT80A  | bei 25.52 MHz  |
|              |                     | Bruker AC250  | bei 80.25 MHz  |
|              |                     | Bruker ARX400 | bei 162.01 MHz |

## Lösungsmittel und Standards

|                     |                       |                                       |          |
|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------|
| <sup>1</sup> H-NMR  | 250.13 MHz, int. Std. | CHCl <sub>3</sub>                     | 7.27 ppm |
|                     |                       | CDHCl <sub>2</sub>                    | 5.35 ppm |
|                     |                       | CD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CN     | 1.95 ppm |
|                     |                       | (CD <sub>2</sub> H)CD <sub>3</sub> CO | 2.05 ppm |
| <sup>13</sup> C-NMR | 62.90 MHz, int. Std.  | CDCl <sub>3</sub>                     | 77.0 ppm |
|                     |                       | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 53.8 ppm |
|                     |                       | CD <sub>3</sub> CN                    | 1.3 ppm  |
|                     |                       | (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO    | 29.8 ppm |
| <sup>19</sup> F-NMR | 84.67 MHz, int. Std.  | CFCl <sub>3</sub>                     | 0 ppm    |
| <sup>11</sup> B-NMR | 25.52 MHz, ext. Std.  | BF <sub>3</sub> *OEt <sub>2</sub>     | 0 ppm    |
| <sup>31</sup> P-NMR | 32.20 MHz, ext. Std.  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>        | 0 ppm    |

|                   |  |
|-------------------|--|
| IR-Spektren       | Bruker IFS 25 im Bereich von 4000 - 400 cm <sup>-1</sup><br>Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge untersucht |
| UV-Spektren       | Shimadzu UV-160A   |
| Massenspektren    | Varian MAT 311A; 70 eV Ionisierungsenergie   |
| Schmelzpunkte     | Schmelzpunktapparat der Firma Gallenkamp   |
| Elementaranalysen | Analytische Chemie, BUGH Wuppertal   |

## B.2 Abkürzungen

|                   |                                   |                  |                              |
|-------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------------|
| E                 | Element                           | m/z              | Masse/Ladungsverhältnis (MS) |
| R                 | Substituent                       |                  |                              |
| Me                | Methyl                            | Int.             | relative Intensität (MS)     |
| Et                | Ethyl                             | [M] <sup>+</sup> | Molekülion (MS)              |
| <sup>i</sup> Pr   | iso Propyl                        | δ                | chemische Verschiebung (NMR) |
| Bu                | Butyl                             |                  |                              |
| <sup>i</sup> Bu   | iso Butyl                         | J                | Kopplungskonstante (NMR)     |
| <sup>t</sup> Bu   | tertiär Butyl                     | ppm              | parts per million (NMR)      |
| SiMe <sub>3</sub> | Trimethylsilyl                    | Hz               | Hertz (NMR)                  |
| Cp                | Cyclopentadienyl                  | w                | schwach (IR)                 |
| Ph                | Phenyl                            | m                | mittel (IR)                  |
| Tosyl             | Toluolsulfonyl                    | s                | stark (IR)                   |
| Sulfolan          | Tetrahydrothiophen-<br>1,1-dioxid | v<br>br          | sehr (IR)<br>breit (IR)      |
| Ausb.             | Ausbeute                          | s                | symmetrisch (IR)             |
| Smp.              | Schmelzpunkt                      | as               | asymmetrisch (IR)            |
| Sdp.              | Siedepunkt                        | ber.             | berechnet (EA)               |
| Zers.             | Zersetzungstemperatur             | gef.             | gefunden (EA)                |
| Abb.              | Abbildung                         | Z.               | Zersetzung                   |
| min               | Minute(n)                         | d.Th.            | der Theorie                  |
| h                 | Stunde(n)                         | Gl.              | Gleichung                    |
| Tab.              | Tabelle                           | EN               | Elektronegativität           |

**Literaturverzeichnis**

- [1] K. I. The und R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **16**, 1463 (1977)
- [2] A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3653 (1975)
- [3] J. J. Lagowski, *Chem. Soc.* **13**, 233 (1959)
- [4] J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **69**, 3284 (1965)
- [5] H. C. Clark, *Adv. Fluor. Chem.* **3**, 28 (1963)
- [6] R. E. Banks und R. N. Haszeldine, *Adv. Inorg. Radiochem.* **3**, 338 (1961)
- [7] T. M. Gilbert, *Organometallics* **17**, 5513 (1998)
- [8] R. Boese, N. Niederprüm und D. Blaeser, *Struct. Chem.* **3**, 399 (1992)
- [9] R. Hausser-Wallis, H. Oberhammer, H. Bürger und G. Pawelke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1839 (1987)
- [10] D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke und W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **378**, 125 (1989)
- [11] H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **28**, 349 (1975)
- [12] H. Beckers, Dissertation, Wuppertal (1987)
- [13] A. Haas und H. Marsmann, „Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppen-Elemente“ in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie Nr. 5* (Herausgegeben von D. Koschel), Bd.25/4, Springer Verlag (1975)
- [14] A. Haas, „Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente“ in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie Nr. 5* (Herausgegeben von D. Koschel), Bd. Suppl. Vol. 1, Springer Verlag (1984)
- [15] G. Fishwick, R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson und R. F. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 382 (1965)
- [16] M. Grunwald, Dissertation, Wuppertal (1985)
- [17] R. D. Chambers, H. C. Clark und C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5298(1960)
- [18] R. D. Chambers, H. C. Clark und C. J. Willis, *Proc. Chem. Soc.* 114 (1960)
- [19] G. Pawelke, F. Heyder und H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1**, 178 (1979)
- [20] G. Pawelke, *J. Fluor. Chem.* **42**, 429 (1989)
-



- 
- [21] I. Ruppert, K. Schlich und W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2195 (1984)
- [22] E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **35**, 182; 212 (1948)
- [23] J. Goubeau und H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **268**, 133 (1952)
- [24] R. F. Gould, *Boron-Nitrogen-Chemistry, Advanc. Chem. Ser.* **42**, American Chemical Society (1964)
- [25] G. E. Ryschkewitsch, W. S. Brey und A. Saji, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1010 (1961)
- [26] P. A. Barfield, M. F. Lappert und J. Lee, *Proc. Chem. Soc.* **421** (1961)
- [27] K. Niedenzu und J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4223 (1960)
- [28] W. Weuter, Dissertation, Wuppertal (1989)
- [29] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke und W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **407**, 283 (1991)
- [30] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen und G. Pawelke und W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **396**, 253 (1990)
- [31] J. Rothe, Dissertation, Wuppertal (1995)
- [32] G. Pawelke und H. Bürger, *Applied Organometallic Chemistry* **10**, 147 (1996)
- [33] S. Buchheim-Spiegel, Diplomarbeit, Wuppertal (1993)
- [34] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen und G. Pawelke, *Angew. Chem.* **105**, 429 (1993)
- [35] A. Ansorge, D. J. Brauer, S. Buchheim-Spiegel, H. Bürger, T. Hagen und G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **501**, 347 (1995)
- [36a] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 30, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977)
- [36b] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 99, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36c] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 163, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36d] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 96, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36e] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 78, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36f] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 115, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36g] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 40, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36h] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 11, Georg Thieme Verlag (1977)
-

- [36i] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 174, Georg Thieme Verlag (1977)
- [36j] M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 42, Georg Thieme Verlag (1977)
- [37] W. Bartz und M. Regitz, *Chem. Ber.* **103**, 1463 (1970)
- [38] W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* **25**, 969 (1969)
- [39] A. Melzer und E. F. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **43**, 4503 (1968)
- [40a] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, „Aliphatische Diazo-  
verbindungen“ in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*,  
Bd. 10/4, S. 486, Georg Thieme Verlag (1968)
- [40b] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall „Aliphatische Diazo-  
verbindungen“ in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*  
Bd. 10/4, S. 473, Georg Thieme Verlag (1968)
- [41] G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Van der Stouw und H. Shechter,  
*J. Am. Chem. Soc.* **87**, 935 (1965)
- [42] H. Gilman und R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1458 (1943)
- [43] X. Creary, *Org. Synth.* **64**, 207 (1984)
- [44] G. G. Van der Stouw, A. R. Kraska und H. Shechter  
*J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1655 (1972)
- [45] H. Staudinger und O. Knupfer, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **44**, 2197 (1911)
- [46] A. G. Brook und R. F. Jones, *Canad. J. Chem.* **47**, 4353
- [47] H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **97**, 3493 (1964)
- [48] A. Armbrrecht, J. Grobe und D. LeVan, Universität Münster, 4. Arbeitstagung  
der Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie NW, 4./5. Nov. 1994  
[ mündl. Mitteilung ]
- [49] A. Armbrrecht, J. Grobe und D. LeVan, Universität Münster, Fluortag  
Bommerholz 1995, [ mündl. Mitteilung ]
- [50] T. Hagen, Dissertation, Wuppertal (1993)
- [51] R. Boese, P. Paetzold und A. Tapper, *Chem. Ber.* **120**, 1069 (1987)
- [52] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie,  
Georg Thieme Verlag ( 1984 )
-

- [53] D. J. Brauer, H. Bürger, S. Buchheim-Spiegel und G. Pawelke  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, 255 (1999)
- [54] F. Weygand und H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **72**, 538 (1960)
- [55] T. Curtius, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **16**, 2230 (1883)
- [56] T. Curtius, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **17**, 953 (1884)
- [57] J. M. Muchowski, *Tetrahedron Lett.* **16**, 1773 (1966)
- [58] E. Vogel und R. Erb, *Angew. Chem.* **74**, 76 (1962)
- [59] J. Warkentin, E. Singleton und J. E. Edgar, *Canad. J. Chem.* **43**, 3456 (1956)
- [60] M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **97**, 71 (1981)
- [61] S. Patai, „The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups“  
Wiley, New York (1978)
- [62] A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **122**, 595 (1989)
- [63] U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Frasnelli, R. Meyer und H. Beckhaus,  
*Liebigs Ann. Chem.* 1767 (1974)
- [64] J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **21**, 716 (1982)
- [65] E. Müller und D. Ludsteck, *Chem. Ber.* **87**, 1887 (1954)
- [66] M.-P. Arthur, A. Baceiredo und G. Bertrand,  
*J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5856 (1991)
- [67] B. Eistert, *Angew. Chem.* **54**, 130 (1941)
- [68] P. Yates, B. L. Shapiro, N. Yoda und J. Fugger, *J. Am. Chem. Soc.* **79**,  
5756 (1957)
- [69] E. Wolf, *Z. Phys. Chem.* **17**, 46 (1932)
- [70] E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **30**, 4366 (1965)
- [71] M. Regitz und A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **99**, 3128 (1966)
- [72] H. Ledon, *Synthesis* **347** (1974)
- [73] M. Jones, W. Ando, M. E. Hendrich, A. Kulczycki, P. M. Howley,  
K. F. Hummel und D. S. Malament. , *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7469 (1972)
- [74] F. Weygand, W. Schwenke und H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **70**, 506 (1958)
- [75] H. Dworschak und F. Weygand, *Chem. Ber.* **101**, 289 (1968)
-

- 
- [76] W. R. Bamford und R. S. Stevens, *J. Chem Soc.* 4735 (1952)
- [77] A. Arbusov, *J. russ. phys. chem. Ges.* **38**, 687 (1906)
- [78] A. Arbusov, *J. russ. phys. chem. Ges.* **42**, 395 (1910)
- [79] A. Michaelis und R. Koehne, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **31**, 1048 (1898)
- [80] H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und M. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972)
- [81] D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971)
- [82] R. Müller und W. Müller, *Chem. Ber.* **98**, 2916 (1965)
- [83] H. Bürger, R. Eujen und P. Moritz, *J. Organomet. Chem.* **401**, 249 (1991)
- [84] E. V. Dehmlow, „Halogen-Carbene“ in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E 19 b, S. 1461, Georg Thieme Verlag (1989)
- [85] Hyperchem, Molecular Modeling System for Windows, Hypercube Inc. (1993)
- [86] K. Clauss und H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 8 (1962)
- [87] R. Aumann und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968)
- [88] H. Nöth und H. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120**, 863 (1987)
- [89] H. Braunschweig, P. Paetzold und R. Boese, *Chem. Ber.* **123**, 485 (1990)
- [90] X. Yang, C. L. Stern und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 16015 (1994)
- [91] C. Janiak und L. Braun, Institut f. Anorg, Chem., TU Berlin,  
9<sup>th</sup> Intern. Meeting on Boron Chemistry, July 14-18, 1996, Heidelberg
- [92] S. Patai „The Chemistry of the Azido Group“, Interscience, London (1971)
- [93] C. Grundmann, „Organische Azidverbindungen“ in  
*Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. 10/3, S. 807,  
Georg Thieme Verlag (1965)
- [94] A. A. Danopoulos, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, S. Cafferkey,  
L. H. Doerrer und M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* 2529 (1998)
- [95] H. Ulrich, „Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes“, S. 254  
Academic Press, ( 1967 )
- [96] H. J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 24 (1968)
- [97] H. G. Khorana, *Chem. Reviews* **53**, 145 (1953)
-

- [98] A. W. Hofmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **18**, 765 (1985)
- [99] T. W. Campbell und J. J. Verbanc, „US-Patent 2853473“ (1956/1958)
- [100] W. Neumann und P. Fischer, *Angew. Chem.* **74**, 801 (1962)
- [101] M. Nikolajczyk und P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **37**, 233 (1981)
- [102] C. Metzger und J. Kurz, *Chem. Ber.* **104**, 50 (1971)
- [103] R. Jefferson, M. F. Lappert, B. Prokai und B. P. Tilley,  
*J. Chem. Soc. [A]* 1584 (1966)
- [104] H. Perst, „Ketenimine“ in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*,  
Bd. E 15 / 3, S. 2531, Georg-Thieme-Verlag (1993)
- [105] J. Firl, W. Runge, W. Hartmann und P. H. Utikal, *Chem. Lett.* **51** (1975)
- [106] K. Eberl und J. D. Roberts, *Org. Magn. Reson.* **17**, 180 (1981)
- [107] J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch.* **29b**, 393 (1974)
- [108] D. Borrmann, „Ketene und deren Derivate“ in *Methoden der organischen  
Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. VII/4, S. 323, Georg Thieme Verlag (1968)
- [109] W. Runge in „The chemistry of functional groups: The chemistry of ketenes,  
allenes and related compounds“, (Herausgegeben von S. Patai),  
Bd. 1, S. 45, Wiley, (1980)
- [110] G. R. Know, *Angew. Chem.* **83**, 455 (1971)
- [111] J. A. Green und L. A. Singer, *Tetrahedron Lett.* **58**, 5093 (1969)
- [112] A. Battaglia, G. Cainelli, D. Giacomini, G. Martelli und M. Panunzio,  
*Tetrahedron Lett.* **28**, 4347 (1987)
- [113] L. Ghosez und C. du Perez, *Angew. Chem.* **83**, 171 (1971)
- [114] Autorenkollektiv, *Organikum*, S.638,  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. Aufl. (1986)
- [115] W. Runge, „Eigenschaften und Reinigung der wichtigsten organischen  
Lösungsmittel“ in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*,  
Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag (1959)
- [116] W. Volbach, Dissertation, Bonn (1984)
- [117] K. Niedenzu und J. W. Dawson, *Inorg. Syn.* **17**, 159 (1977)
-

- [118] A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker,  
*J. Chem. Soc.* **995** (1964)
- [119] N. N. Greenwood und J. Walker, *J. Chem. Soc. A*, 959 (1967)
- [120] T. Hagen, Diplomarbeit, Wuppertal (1990)
- [121] M. Brenner und V. Kocher, *Helv. Chim. Acta* **32**, 333 (1949)
- [122] E. Müller und H. Huber-Emden, *Angew. Chem.* **66**, 54 (1962)
- [123] L. F. Tietze,  
„Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum“,  
(Herausgegeben von T. Eicher) S. 236, Georg Thieme Verlag (1981)
- [124] M. Giullaume, Z. Janousek, H. G. Viehe, C. Wynarts, J.-P. Declerq und  
B. Trinant, *J. Fluor. Chem.* **69**, 253 (1994)
- [125] B. C. Saunders, G. J. Stacy, F. Wild und J. G. F. Wilding, *J. Chem. Soc.* **699**  
(1948)
- [126] M. J. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, *Bull. Acad. Sci. URSS*,  
*Ser. Chim.* 364, (1945); C.A. 40,46887 (1946)
- [127] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorg. Chemie*, Bd. II, S. 1395  
Ferdinand Enke Verlag (1978)
- [128] G. Wilkinson und J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4281 (1954)
- [129] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine und H. Fischer, *Inorg. Synth.* **19**, 164  
(1979)
- [130] K. Henkel und F. Weygand, *Chem. Ber.* **76**, 812 (1943)
- [131] E. Lieber, T. S. Chao und C. N. Ramachandra Rao, *J. Org. Chem.* **22**, 238  
(1957)
- [132] T. H. Boyer und J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 951 (1955)
- [133] T. Curtius und G. Ehrhart, *Chem. Ber.* **55**, 1559 (1922)
- [134] T. W. Campbell und J. J. Moncyle, *Org. Synth.* **43**, 31
- [135] H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **4**, 887 (1921)
- [136] E. C. Taylor, A. McKillop und G. H. Hawks, *Org. Synth.* **52**, 36 (1972)

## Lebenslauf

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Name                  | Buchheim-Spiegel, geb. Buchheim  |
| Vorname               | Silke  |
| Geburtsdaten          | 02. Juni 1968 in Wuppertal   |
| Familienstand         | verheiratet seit dem 29. Mai 1992 mit<br>Dr. Gerd-Uwe Spiegel  |
| Kinder                | Pia Angela, geb. am 09. Juli 1998  |
| Eltern                | Manfred und Gudrun Buchheim  |
| Staatsangehörigkeit   | deutsch  |
| Schulbildung          |  |
| Aug. 1974 - Jun. 1978 | Städt. Grundschule Distelbeck, Wuppertal   |
| Aug. 1978 - Mai 1987  | Städt. Gymnasium Vohwinkel, Wuppertal  |
| Studium               |  |
| Okt. 1987             | Immatrikulation an der Bergischen Universität-GH<br>Wuppertal im Fach Chemie   |
| Jun. 1990             | Diplomvorprüfung   |
| Mrz. 1993             | Diplomhauptprüfung   |
| Mai 1993 - Nov. 1993  | Diplomarbeit im Fach Anorganische Chemie bei<br>Prof. Dr. H. Bürger<br>Thema: Carben-Reaktionen an (Dimethylamino)bis<br>(trifluormethyl)boran |
| ab Jan. 1994          | Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. Bürger   |

## Berufstätigkeit

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Feb. 1990 - Mrz. 1990 | Werksstudentin bei der Bayer AG, Leverkusen  |
| Jul. 1990 - Dez. 1991 | Studentische Hilfskraft im Fach Theoretische Chemie,<br>Universität-GH Wuppertal       |
| Jan. 1992 - Feb. 1992 | Studentische Hilfskraft im Fach Organische Chemie,<br>Universität-GH Wuppertal         |
| Sep. 1992 - Nov. 1993 | Studentische Hilfskraft im Fach Anorganische Chemie,<br>Universität-GH Wuppertal       |
| Dez. 1993 - Dez. 1994 | Wissenschaftliche Hilfskraft im Fach Anorganische<br>Chemie, Universität-GH Wuppertal  |
| Jan. 1995 - Jul. 1997 | Wissenschaftliche Angestellte im Fach Anorganische<br>Chemie, Universität-GH Wuppertal |
| Sep. 1997 - Mai 1998  | Mitarbeiterin bei Firma G. Bruch, Kopier-Center<br>und Lichtpauserei, Wuppertal        |
| seit Jun. 1998        | Erziehungsurlaub   |



